

GAODENGXUEXIAOJIAOXUEYONGSHU

高等学校教学用书



化工热力学 例题与习题

陈钟秀 顾飞燕 编

PWT

化学工业出版社

高等学校教学用书

化工热力学例题与习题

陈钟秀 顾飞燕 编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学例题与习题/陈钟秀 顾飞燕编. —北京:化学工业出版社,1998(1999.5 重印)
高等学校教学用书
ISBN 7-5025-2038-4

I. 化… II. 陈… III. 化工-热力学-习题 IV. TQ013.1

-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 29721 号

高等学校教学用书
化工热力学例题与习题
陈钟秀 顾飞燕 编
责任编辑:梁虹
责任校对:马燕珠
封面设计:宫历

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
新华书店北京发行所经销
北京市管庄永胜印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 13 字数 324 千字
1998 年 5 月第 1 版 1999 年 5 月北京第 2 次印刷
印数:5001—9000
ISBN 7-5025-2038-4/G·600
定 价:18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

本书是根据高等学校教材《化工热力学》(陈钟秀、顾飞燕合编,化学工业出版社,1993年11月)的内容而编写的。目的是加深学生对化工热力学基本概念与热力学理论的理解,熟练地掌握工程中常用的计算方法以及应用计算机解决热力学问题的能力。

全书共八章,为便于读者使用,在编写方式上,每章内容都包含基本概念和公式、例题、习题三部分。附录中列出常用物质的物性数据、热力学图表以及FORTRAN程序。书中例题与习题共348题,其内容和数量配合教材而定。编写中注意到题型的多样化,安排上由浅入深。力求通过例题的解答与习题的练习使读者巩固热力学知识,掌握解题的技巧和方法。

全国高等学校化工工艺类专业教学指导委员会对本书的编写给予了大力支持和鼓励。四川联合大学苏裕光教授担任了本书的主审,给予了认真审阅和热情指导。浙江大学吴兆立教授对本书提出了宝贵意见,化工热力学教研室全体同志提供了许多方便。在此一并深表谢意。

本书的第一、五、七章由顾飞燕编写,其余由陈钟秀编写。由于编者水平有限,书中缺点与错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1996年9月于浙江大学

内 容 提 要

本书是配合《化工热力学》教材(陈钟秀、顾飞燕合编,化学工业出版社,1993年11月)而编写的解题指导书。共八章,各章内容都包含基本概念和公式、例题、习题三部分。例题与习题共118题。通过例题的解答及习题的练习培养学生解题的思路和方法,加深学生对化工热力学原理的理解。同时也提高学生使用计算机解决热力学问题的能力。

附录中列出了常用物质的物性数据、热力学图表以及FORTRAN程序。

本书适合于大专院校化工类专业师生及从事科研、设计与生产的技术人员参考。

目 录

第一章	绪论	1
第二章	流体的 p - V - T 关系	4
第三章	流体的热力学性质	22
第四章	化工过程的能量分析	41
第五章	蒸气动力循环与制冷循环	59
第六章	溶液的热力学性质	81
第七章	相平衡	106
第八章	化学反应平衡	128
	习题答案	146
	附录	157
	主要符号表	199
	主要参考书	201

第一章 绪 论

一、基本概念和公式

阐明化工热力学中常用的名词如体系、平衡状态、状态函数、可逆过程以及一些基本物理量如内能、焓、熵、温度、热、功等,需明确上述名词的确切含义。

热力学中人为划定的研究对象称为体系。选定体系后,需精心确定体系与外界的相互作用以及体系本身的能量与性质的变化。

温度是描述和判别体系与其他体系或外界是否处于热平衡的状态函数。

温度常用 $T(K)$ 或 $t(^{\circ}C)$ 表示。两者之间的关系:

$$t(^{\circ}C) = T(K) - 273.15$$

热和功为能量传递的形式。热和功都是非状态函数,其数值与经历的途径有关。其符号正、负有习惯的规定。通常约定:体系吸热为正、体系对外界做功为正,反之为负值。

功的通用表达式 $\delta W = \sum Y_i dX_i$

式中 Y_i —— 普遍化力;

dX_i —— 普遍化位移。

热力学中用到的体积功,表达为 $\delta W = p dV$

式中 p —— 体系的压力;

V —— 体系的体积。

二、例 题

例 1-1 某气体起初被一无摩擦的活塞封闭在体积为 $0.04m^3$ 的气缸内。活塞由一个插销固定。如果拔去插销,活塞的内表面受到内压力而对外作用,气体体积膨胀。当气体体积膨胀到 $0.05m^3$ 时,活塞处于平衡位置。假定一恒定的外压力 p 为 $120kPa$ 作用于活塞的外表面上(取活塞气缸与气体为体系)。试计算体系所作的功。

解

$$\begin{aligned} W &= \int p dV = p(V_2 - V_1) \\ &= 120 \times 10^3 (0.05 - 0.04) = 1200J \end{aligned}$$

例 1-2 一个坚硬和绝热良好的贮槽,体积为 $3.5m^3$,用隔膜分成相等的两部分 A 与 B 。在膜的两边都装有氢。一边 A 为 $150^{\circ}C$ 和 $0.506 \times 10^5 Pa$ (绝对压力),另一边 B 是 $35^{\circ}C$ 和 $1.52 \times 10^5 Pa$ (绝对压力)。如果膜突然破裂,使气体全部混合,试求:(1) 贮槽最终的平衡压力与平衡温度;(2) 将贮槽内所有的气体取作体系,计算体系所作的功。

假定贮槽内的氢作理想气体处理,其 $C_p = 29.2 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $C_v = 20.9 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

解 由于是刚性贮槽,容器内气体的压力使贮槽不产生形变

$$dV = 0 \text{ 故 } W = 0$$

由于过程绝热, $Q = 0$, 则 $\Delta U = 0$

也即

$$\Delta U_A + \Delta U_B = 0$$

式中 $\Delta U_A, \Delta U_B$ 为 A, B 两部分的初始内能。

设 A 部分中氢的摩尔数为 n_A , 初始温度 T_A ;

B 部分中氢的摩尔数为 n_B , 初始温度 T_B ;

贮槽最终的平衡温度为 T , 平衡压力为 p 。

$$n_A C_V (T - T_A) + n_B C_V (T - T_B) = 0$$

$$n_A (T - T_A) + n_B (T - T_B) = 0$$

而 $n_A = \frac{p_A V_A}{RT_A}$, $n_B = \frac{p_B V_B}{RT_B}$ 代入上式得

$$\begin{aligned} T &= T_A T_B \left(\frac{p_A V_A + p_B V_B}{p_A V_A T_B + p_B V_B T_A} \right) \\ &= \frac{(150 + 273.15)(35 + 273.15)(0.506 + 1.52) \times 10^5 \times 1.75}{(0.506 \times 308.15 + 1.52 \times 423.15) \times 10^5 \times 1.75} = 330.5 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{(n_A + n_B)RT}{(V_A + V_B)} = \frac{p_A V_A + p_B V_B}{V_A + V_B} \\ &= \frac{(0.506 + 1.52) \times 10^5 \times 1.75}{3.5} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

气体混合后, 贮槽的最终平衡压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 最终平衡温度为 330.5 K 。

将贮槽内所有的气体取作体系, 体系所作功为 0。

三、习 题

1-1 现有一杯有盖子的饱和盐水, 一只恒温槽以及一只绝热、封闭的箱子。请你用不同的组合, 分别构成孤立体系、封闭体系与敞开体系。

1-2 “平衡体系”与“均匀体系”有什么区别? 实现热力学平衡的条件是什么?

1-3 某金属棒, 一端与高温热源(T_1)接触, 另一端与低温热源(T_2)接触。金属棒表面与外界绝热, 经历一段时间后, 金属棒内各处的温度不随时间而变化。试问此金属棒是否处于平衡状态? 为什么?

1-4 判断下列过程, 哪些是(a)可逆过程; (b)不可逆过程; (c)可以认为可逆, 也可以认为不可逆。

- (1) 对刚性容器内水加热, 使其在恒温下蒸发;
- (2) 对刚性容器内水进行搅拌做功, 使其在恒温下蒸发;
- (3) 刚性容器内水缓慢加热, 使其从 50°C 升温到 100°C ;
- (4) 定质量的空气在无摩擦、不导热的气缸中被缓慢的压缩;

(5) 气体作绝热自由膨胀, 体积从 V_1 变化到 V_2 ($V_2 > V_1$);

V_1);

(6) 气体藉焦耳-汤姆逊过程作绝热膨胀, 压力从 p_1 变化到 p_2 ($p_1 > p_2$)。

在 pV 图上示出一可逆过程 1231, (见图 1-1) 数据见图 1-1 所示。试计算在 12, 23, 31 三个步骤以及整个过程 1231 中体系所作的功。

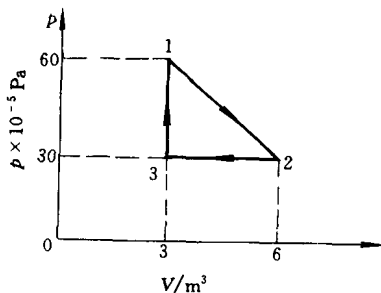


图 1-1 习题 1-4 示意图

1-5 (a) 某气体遵从如下的状态方程, $p = \frac{RT}{V-b}$ 式中 R 是

通用气体常数, b 是一个常数 ($0 < b < V$), 对于 1 mol 该气体, 试推导出其由初始体积 V_1 可逆等温膨胀到终体积 V_2 所作的功的表达式;

(b) 如果问题(a)中的气体是理想气体,那么作出的功是少了还是多了?

1-6 理想气体在活塞-气缸中作等温(300K)可逆膨胀,计算从 1000kPa 膨胀到终压(100kPa)所作的功(1mol 理想气体)。

第二章 流体的 p - V - T 关系

一、基本概念和公式

(一) 纯物质的 p - V - T 关系

平衡状态下,任何单相纯流体的压力、温度和比容的关系在数学上用函数方程式可表示为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2-1)$$

在临界点上,纯物质的临界等温线的斜率和曲率都等于零,即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-2)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (2-3)$$

(二) 气体的状态方程式

1. 理想气体方程

$$pV = nRT \quad (2-4)$$

式中 n 为摩尔数; R 是通用气体常数,其单位必须和 p 、 V 、 T 的单位相适应。

2. Virial 方程

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (2-5)$$

或

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (2-6)$$

式中 Z 称为压缩因子。 $B(B')$ 、 $C(C')$ 、 $D(D')$ 、……分别称为第二、第三、第四、……维里系数。对一定的物质来说,维里系数只是温度的函数,与表征分子间势能函数的参数有关,不受压力和密度的影响。且

$$B' = \frac{B}{RT} \quad C' = \frac{C - B^2}{CRT^2}$$
$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

3. 立方型状态方程

Van der Waals 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2-7)$$

式中 a 、 b 分别为方程的引力和斥力参数,其值最好由 p - V - T 实验数据采取最小二乘法求取;也可以通过临界条件求算

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

Redlich-Kwong 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (2-8)$$

式中

$$a = \frac{0.4278R^2T_c^{2.5}}{p_c} \quad (2-9a)$$

$$b = \frac{0.0867RT_c}{p_c} \quad (2-9b)$$

为便于使用计算机迭代求解, R-K 方程可表示成另一种形式:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (2-10a)$$

$$h = \frac{b}{V} = \frac{Bp}{Z} \quad (2-10b)$$

式中 $B = b/RT, A/B = a/bRT^{1.5}$

4. SRK 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2-11)$$

式中

$$a(T) = a_c \alpha(T) = 0.42748 \frac{R^2T_c^2}{p_c} \alpha(T) \quad (2-12a)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

$$[\alpha(T)]^{0.5} = 1 + m'(1 - T_r^{0.5}) \quad (2-12b)$$

$$m' = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2-12c)$$

Peng-Robinson 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (2-13)$$

式中

$$b = b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c}$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega)$$

其中

$$a(T_c) = 0.45727 \frac{R^2T_c^2}{p_c}$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + k(1 - T_r^{0.5})]^2$$

式中 k 为每一物质所固有的特征常数, 其关联式为

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

使用上面各式, 即可计算气体的 p - V - T 数据。

5. Patel-Teja 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (2-14)$$

式中

$$a(T) = \Omega_a (R^2T_c^2/p_c) \alpha(T_r)$$

$$b = \Omega_b (RT_c/p_c)$$

$$c = \Omega_c (RT_c/p_c)$$

其中

$$\Omega_c = 1 - 3\xi_c$$

Ω_b 是下式中最小的正根

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\xi_c)\Omega_b^2 + 3\xi_c^2\Omega_b - \xi_c^3 = 0$$

$$\Omega_a = 3\xi_c^2 + 3(1 - 2\xi_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\xi_c$$

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

上述诸式中 F 和 ζ_c 为两个经验参数,由纯物质的饱和性质求得。

上述 V 三次方的状态方程,对应一个 p_r, T_r 可能得到三个 V 值,其中最大的 V 值为蒸气的比容,最小的 V 值为液体的比容。中间的根无物理意义。

6. Cubic Chain-of-Rotators (CCOR) 方程(略)

7. 多参数状态方程(略)

(三) 普遍化关联式与偏心因子

偏心因子 ω 按下式计算

$$\omega = -\lg(p_r^s)_{T_r=0.7} - 1.00 \quad (2-15)$$

式中 p_r^s 是在对比温度 T_r 为 0.7 时的对比饱和蒸气压值。

以 Pitzer 提出的偏心因子 ω 作为第三参数整理出的普遍化维里方程是

$$Z = 1 + \left(\frac{Bp_c}{RT_c} \right) \frac{p_r}{T_r} \quad (2-16)$$

式中

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 \quad (2-17)$$

B^0 和 B^1 只是对比温度的函数

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (2-17a)$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (2-17b)$$

Tsonopoulos 将 Pitzer 关联式修改为

$$B^0 = 0.1445 - 0.330T_r^{-1} - 0.1385T_r^{-2} - 0.0121T_r^{-3} - 0.000607T_r^{-8}$$

$$B^1 = 0.0637 + 0.331T_r^{-2} - 0.423T_r^{-3} - 0.008T_r^{-8}$$

普遍化压缩因子关联式为

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \quad (2-18)$$

式中 Z^0 及 Z^1 可根据 T_r 及 p_r 值,由图 2-2 及图 2-3 查出。

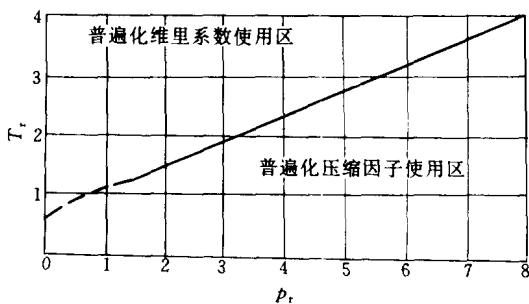


图 2-1 普遍化第二维里系数使用区域
 $T_r = 1.2$ 以上与 $V_r \approx 2$ 一致

上述两个普遍化关联式的适用范围由图 2-1 给定;或用 V_r 值判断,当 $V_r \geq 2$ 时,使用普遍化维里方程较合适,当 $T_r > 4$ 时,压力不受任何限制。

Lee 和 Kesler 推广 Pitzer 等提出的关联方法而提出的三参数对应态原理的解析表达式为

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (2-19)$$

式中 Z 为压缩因子, $Z^{(0)}$ 、 $Z^{(r)}$ 分别为简单流体及参考流体的压缩因子,其值都可用修正的 BWR 对比态方程求得,只是系数不同而已。

(四) 真实气体混合物的 p - V - T 关系

1. 虚拟临界参数法

$$T_{pc} = \sum y_i T_{ci} \quad p_{pc} = \sum y_i p_{ci}$$

式中 T_{pc} 为虚拟临界温度; p_{pc} 为虚拟临界压力; y_i 为组分 i 的摩尔分率。求得虚拟临界参数后, 混合物即可作为单一的组分进行计算。

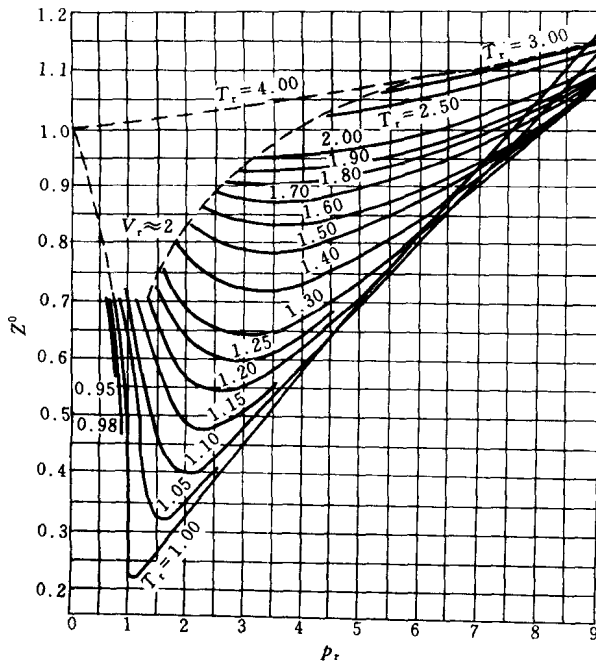


图 2-2 Z^0 的普遍化关系

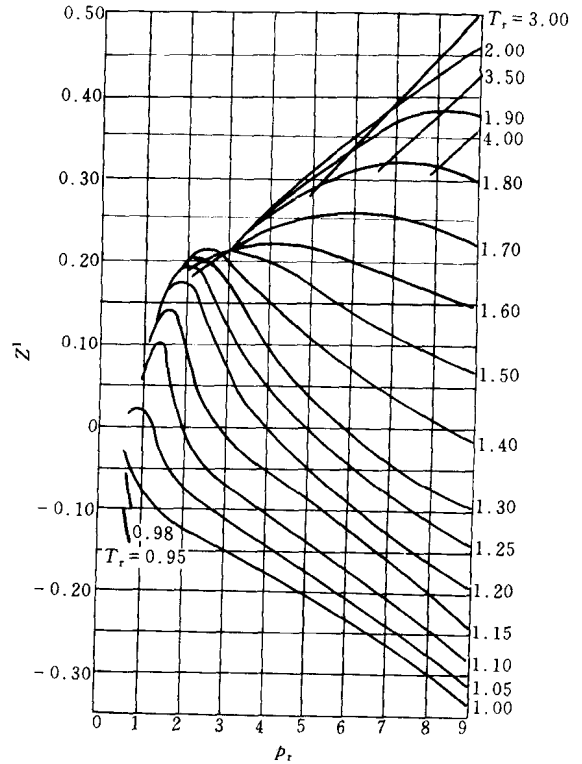


图 2-3 Z^1 的普遍化关系

2. Dalton 分压定律和普遍化压缩因子图联合应用

假设 Dalton 分压定律适用于真实气体混合物, 则混合气体的总压力

$$p = \sum p_i = \frac{Z_m n R T}{V} \quad (2-20)$$

式中 p_i 是混合气体中 i 纯组分的压力 (注意对于真实气体而言, p_i 常常不等于分压 \bar{p}_i)

$$p_i = \frac{Z_i n_i R T}{V} \quad (2-21)$$

式中 Z_i 为 i 组分的压缩因子, 它代表 n_i 摩尔的组分 i 在与混合气体同样温度下占有整个体积 V 时的压缩因子。

3. 混合物的压缩因子

$$Z_m = \sum y_i Z_i \quad (2-22)$$

Amagat 定律和普遍化压缩因子图联合应用

若 Amagat 分体积定律适用于真实气体混合物, 则混合气体的体积

$$V = \sum V_i = \frac{Z_m n R T}{p} \quad (2-23)$$

式中 V_i 为纯组分体积

$$V_i = \frac{Z_i n_i R T}{p} \quad (2-24)$$

式中 Z_i 是 i 组分的压缩因子, 是在混合气体的压力和温度下进行测定或计算的。

4. 混合物的压缩因子

$$Z_m = \sum y_i Z_i \quad (2-25)$$

Dalton 定律和普遍化压缩因子图相结合使用在低压时比较精确, 而 Amagat 定律和普遍化压缩因子图相结合适用于高压。

上述公式中的压缩因子 Z_i 值可根据该状态下的 T_r, p_r 值查图 2-4~图 2-6 求得。

5. 混合规则与混合物的状态方程

6. 维里方程

气体混合物的第二交叉维里系数

$$B = \sum_i \sum_j (y_i y_j B_{ij}) \quad (2-26)$$

式中 y 代表气体混合物中组分的摩尔分数, 下角标 i, j 表示组分, 而且两者都可代表混合物中的任一组分。

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{p_{cij}} (B^0 + \omega_{ij} B^1) \quad (2-27)$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2-28)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (2-29)$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad (2-30)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (2-31)$$

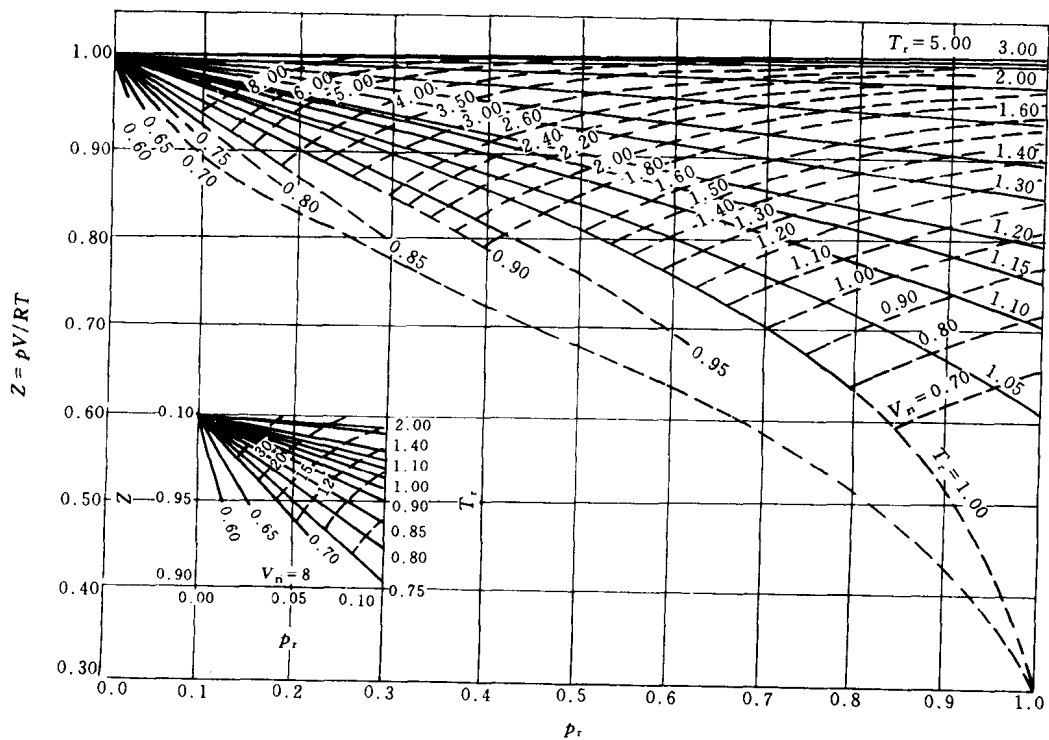


图 2-4 普遍化压缩因子图(低压段)

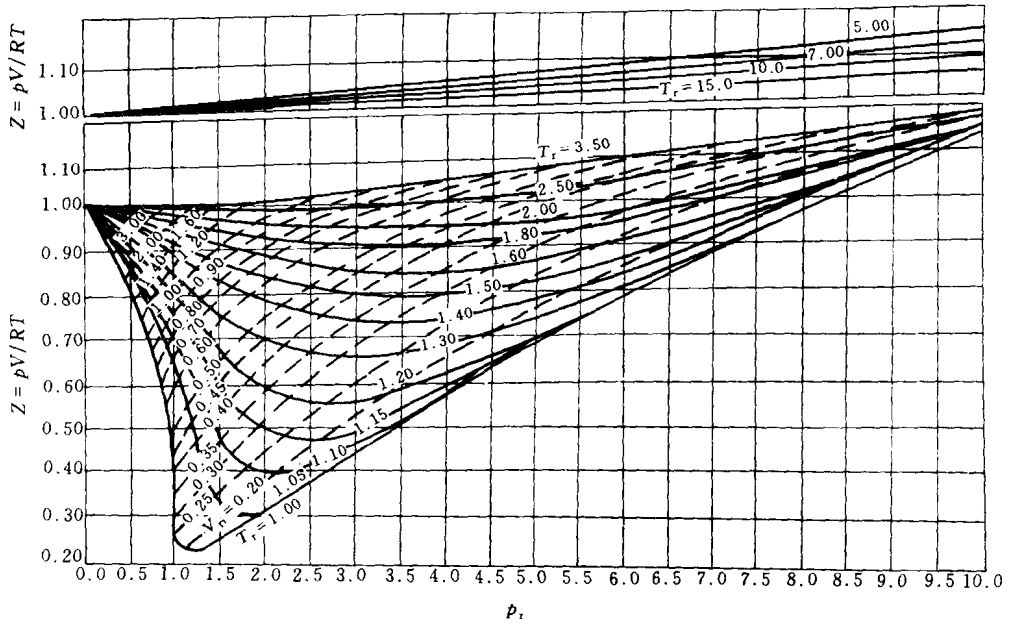


图 2-5 普遍化压缩因子图(中压段)

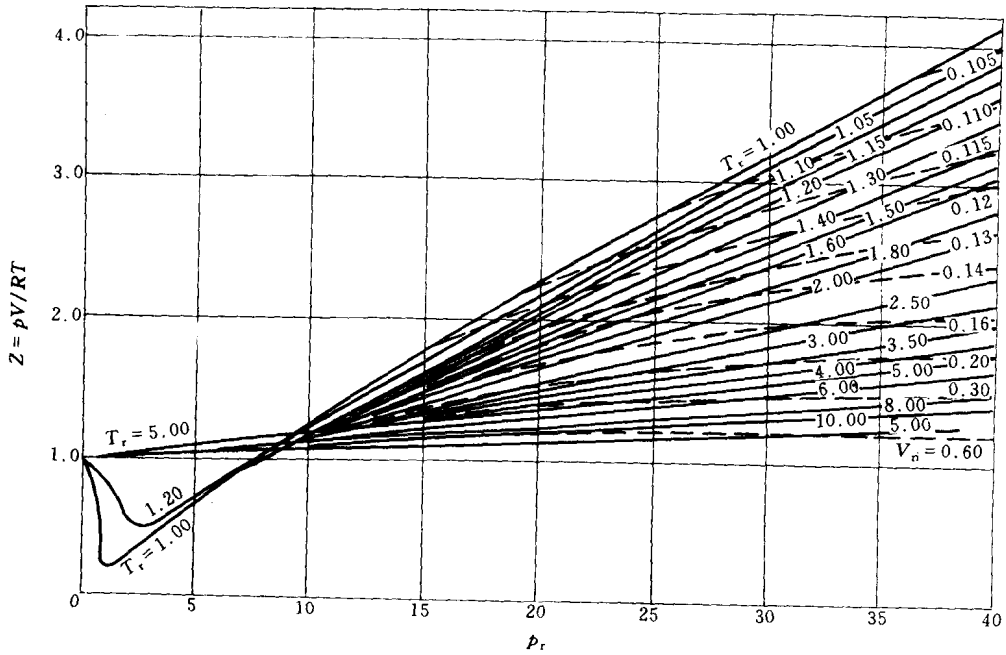


图 2-6 普遍化压缩因子图(高压段)

$$p_{cij} = \frac{Z_{cij}RT_{cij}}{V_{cij}} \quad (2-32)$$

在近似计算中 k_j 可取为零。若分子对内含 H_2 、 H_e 和 N_e 量子气体时, 建议应用改进的临界常数。

7. Redlich-Kwong 方程

气体混合物的 R-K 方程中的常数项与组成的关系为

$$b_m = \sum_i (y_i b_i) \quad (2-33)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j (y_i y_j a_{ij}) \quad (2-34)$$

b_i 是纯组分的常数, 没有 b 的交叉系数, a_{ij} 既包括 a 的纯组分系数 ($i=j$ 时), 也包括交叉系数 ($i \neq j$ 时)。 b_i 和 a_{ij} 的计算式如下

$$b_i = \frac{0.0867RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (2-35)$$

$$a_{ij} = \frac{0.4278R^2T_{cij}^{2.5}}{p_{cij}} \quad (2-36)$$

式中 T_{cij} 和 p_{cij} 分别用式 (2-28) 及式 (2-32) 计算。

(五) 液体的 p - V - T 性质

液体的摩尔体积和密度的估算方法有图表法、结构加和法、状态方程式法和普遍化法等。工程计算上常用的状态方程有以下几种。

1. Tait 方程

$$V^L = V_0^L - D \ln \left(\frac{p+E}{p_0+E} \right) \quad (2-37)$$

式中 D 、 E 在给定温度下为常数。 V_0^L 和 p_0 为指定温度下, 该液体在参比态时的体积和压力。

2. Chueh-Prausnitz 方程

$$\rho = \rho^{\text{sat}} \left[1 + \frac{qZ_c N}{p_c} (p - p^{\text{sat}}) \right]^{1/9} \quad (2-38)$$

式中 $N = (1 - 0.89\omega) \exp(6.9547 - 76.2853T_r + 191.3060T_r^2 - 203.5472T_r^3 + 82.7631T_r^4)$

其中 ω 为偏心因子。

3. Rackett 方程

$$V^{\text{sat}} = V_c Z_c^{(1-Tr)^{0.2857}} \quad (2-39)$$

Yamade 和 Gunn 对 Rackett 方程的修正式:

$$V^{\text{sat}} = V^R (0.29056 - 0.08775\omega) \exp[(1-Tr)^{0.2857} - (1-Tr_r)^{0.2857}] \quad (2-40)$$

式中 V^R 为参比(对比)温度 T_r^R 下的液体摩尔体积, ω 为偏心因子。该式误差在 1% 以内。

4. 普遍化关联式

当已知 T_r 、 p_r 时, 可利用液体的普遍化密度关系(图 2-7)求出对比密度 ρ_r 。

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{V_c}{V} \quad (2-41)$$

式中 ρ_c 、 V_c 分别为临界点的密度、体积。

如果已知某一条件下液体的摩尔体积, 则可以通过下式求出另一条件下的摩尔体积

$$V_2 = V_1 \frac{\rho_{r1}}{\rho_{r2}} \quad (2-42)$$

式中 V_2 为待求的液体体积; V_1 是已知的液体体积; ρ_{r1} 、 ρ_{r2} 根据条件 1 和 2 从图 2-7

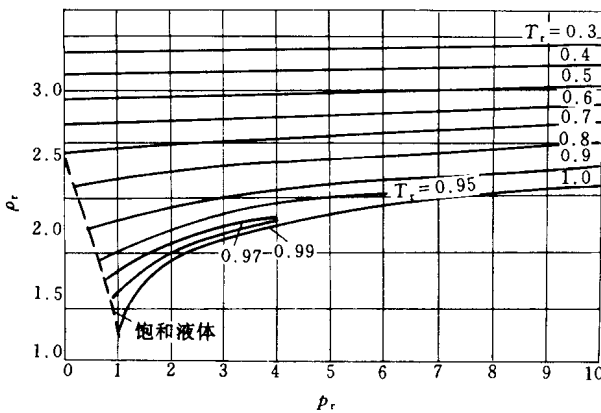


图 2-7 液体的普遍化密度关系

查得的对比密度,也可查阅附录四 Hougen 等人制作的 ρ_r 作为 ρ_r 、 T_r 和 Z_c 函数表格。

二、例 题

例 2-1 试用下述三种方法计算 673K, 4.053MPa 下甲烷气体的摩尔体积, 并比较其结果。(1) 用理想气体方程; (2) 用 R-K 方程; (3) 用普遍化关系式。

解 (1) 用理想气体方程(2-4)

$$V = \frac{RT}{p} = \frac{8.314 \times 673}{4.053 \times 10^6} = 1.381 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 用 R-K 方程(2-8)

从附录二查得甲烷的临界参数和偏心率因子为

$$T_c = 190.6\text{K} \quad p_c = 4.600\text{MPa} \quad \omega = 0.008$$

将 T_c 、 p_c 值代入式(2-9a), 式(2-9b)

$$a = \frac{0.4278R^2T_c^{2.5}}{p_c} = \frac{0.4278 \times (8.314)^2 \times (190.6)^{2.5}}{4.6 \times 10^6} \\ = 3.224 \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = \frac{0.0867RT_c}{p_c} = \frac{0.0867 \times 8.314 \times 190.6}{4.6 \times 10^6} \\ = 2.987 \times 10^{-5} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将有关的已知值代入式(2-8)

$$4.053 \times 10^6 = \frac{8.314 \times 673}{V - 2.987 \times 10^{-5}} - \frac{3.224}{(673)^{1/2}V(V + 2.987 \times 10^{-5})}$$

迭代解得

$$V = 1.390 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 用普遍化关系式

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{673}{190.6} = 3.53 \quad p_r = \frac{4.053 \times 10^6}{4.6 \times 10^6} = 0.881$$

该状态点落在图 2-1 曲线上方, 故采用普遍化第二维里系数法。由式(2-17a)、式(2-17b)求出 B^0 和 B^1

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} = 0.083 - \frac{0.422}{(3.53)^{1.6}} = 0.0269$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} = 0.139 - \frac{0.172}{(3.53)^{4.2}} = 0.138$$

代入式(2-17)

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = 0.0269 + 0.008 \times 0.138 = 0.0281$$

由式(2-16)得

$$Z = 1 + \left(\frac{Bp_c}{RT_c} \right) \left(\frac{p_r}{T_r} \right) = 1 + (0.0281) \times \frac{0.881}{3.53} = 1.007$$

$$V = 1.390 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

可见在这种情况下按理想气体方程与 R-K 方程和普遍化关系式计算, 结果极为接近。

例 2-2 试用下列方法计算 200°C, 1.013MPa 的异丙醇蒸气的 V 与 Z 值。已知异丙醇的维里系数实验值 $B = -388 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $C = -26000 \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。