

3 流体的热力学性质

流体的热力学性质包括气体、液体的热性质和热力学性质。除了第2章中讨论的流体压力、体积、温度以外,还包括热容、内能、焓、亥姆霍兹自由能、吉布斯自由能和逸度等函数。这些基础数据在化工装置设计和过程分析中都是不可缺少的,例如在气体的压缩和膨胀,流体的加热和冷却过程中,系统的温度、压力和体积都会变化,而且它们的内能、焓、熵等其他热力学性质也随之变化。所以计算这些状态函数在某一特定过程中的变化量是流体热力学性质研究的一个重要方面。

在物理化学中,已对各种基本的热力学函数做了比较详尽的讨论。在这些热力学函数中,有些是可以直接测量的,如 p, V, T ;有些是不能直接测量的,如 U, H, S 等,但这些不能直接测量的性质可以通过一定的数学关系根据可测量的 p - V - T 数据计算得到。这种数学关系也就是我们在本章中所要讨论的热力学关系。

3.1 热力学关系

3.1.1 麦克斯韦关系式

在正式讨论之前,先复习一下高等数学中有关偏微分的两个重要关系。

首先设 z 为 x, y 的连续函数,则

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy \quad (3-1)$$

如果 x, y, z 都是点函数(即状态函数),那么, $Mdx + Ndy$ 是函数 $z(x, y)$ 的全微分所需满足的条件为

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad (3-2)$$

式(3-2)称为全微分的必要充分条件。

第二个重要关系,也称欧拉连锁式,即

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (3-3)$$

根据热力学第一定律和热力学第二定律,对于组成固定不变的均相封闭体系,可写出如下四个基本方程:

$$dU = TdS - pdV \quad (3-4)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (3-5)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (3-6)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-7)$$

这四个式子是热力学第一定律与第二定律的综合式,它们是完全等价的,可以从其中任一个推导出其他三个。这一方程组有时称为微分能量表达式。

对于一定质量的流体,可以写出

$$U = f(S, V) \quad (3-8)$$

$$H = f(S, p) \quad (3-9)$$

$$A = f(V, T) \quad (3-10)$$

$$G = f(p, T) \quad (3-11)$$

由于 U, H, A, G 都是状态函数,它们的微分都是全微分,应用全微分数学式可得

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (3-12)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (3-13)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \quad (3-14)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \quad (3-15)$$

将它们与前面给出的四个微分能量表达式相比较,即可得到能量函数的一阶偏导数:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad (3-16)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad (3-17)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (3-18)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad (3-19)$$

再应用 $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$ 关系式,即可得到能量函数的二阶偏导数:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad (3-20)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \quad (3-21)$$

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \quad (3-22)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \quad (3-23)$$

这组方程通称为麦克斯韦(Maxwell)关系式。该组方程式的重要性在于它们将 S 与其他基本参数 p, V, T 联系起来。麦克斯韦关系式对于计算热力学函数有着重要意义。

3.1.2 热力学函数的一阶导数间的普遍关系

内能、熵等热力学函数都是不能直接测量的,但它们可以通过状态方程和热容的实验数据计算得到。利用麦克斯韦关系式可将这些热力学函数用 p - V - T 数据和热容表示出来。

1. 熵的普遍式

以 T 和 V 作为自变量,则熵的微分式:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (3-24)$$

等式两边乘以 T ,即可得

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (3-25)$$

因为

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (3-26)$$

应用 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$,于是得

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \quad (3-27)$$

同理,若把 S 表示成 T 和 p 的函数,可得

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (3-28)$$

以上式(3-27)和式(3-28),其右边的量只有热容和 p - V - T 性质。它们是熵的计算式,可应用于许多的热力学计算式中。

2. 内能的普遍式

在计算内能时,用 T 和 V 作为自变量比较方便。已知

$$dU = TdS - pdV \quad (3-4)$$

将式(3-27)代入上式,即得

$$dU = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] dV \quad (3-29)$$

此式的右边只包含热容和 p - V - T 关系诸量。这就是内能的计算式。另外,已知

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

将上式与式(3-29)比较,即可得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (3-30)$$

上述方程中每一项均有明确的物理意义,左边一项称为内压力, $p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$; 右边第一项称为热压力, $p_t = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 。其中 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 称为热压力系数,它是恒容下压力随温度的变化率。

例 3-1 试应用范德华状态方程求范德华气体的热压力系数、热压力和内压力。

解 已知范德华状态方程为

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

即可求得热压力系数为

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

因此,热压力为

$$p_t = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{RT}{V-b} \quad (\text{c})$$

应用式(3-30),即可求得内压力为

$$p_i = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{RT}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}$$

例 3-2 试证明下列关系式:

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_p$$

式中 β 和 κ 分别为体积膨胀系数和等温压缩系数,即

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

解 如果对一系统, V 是 T 和 p 的函数,则

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{a})$$

该式中的两个偏微分系数与纯物质的两个热系数 β 和 κ 有直接关系; 将它们的定义式代入式(a)中,即得

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dp \quad (\text{b})$$

再将全微分判别式,即式(3-2)应用于式(b)中,则得

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_p$$

对于理想气体这一特殊情况, $pV=RT$, 对其微分可得

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad \kappa = \frac{1}{p}$$

在此情况下,上述式(b)成为

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \quad (\text{c})$$

例 3-3 Charles 定律可以这样表述: 恒压下, 低压缩体的体积与温度成正比; 而 Boyle 定律则可表达为: 恒温下, 低压缩体的压力与体积成反比。试应用此两定律推导理想气体定律。

解 根据 Charles 定律, 在恒压下, $V=C_1 T$, 其中 C_1 为常数, 因此

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_1 = \frac{V}{T} \quad (\text{a})$$

根据 Boyle 定律, 在恒温下, $p=C_2/V$, 其中 C_2 为常数, 因此

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{C_2}{p^2} = -\frac{V}{p} \quad (\text{b})$$

对于定组成的系统, 若 V 是 p 和 T 的函数, 则有

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{c})$$

将前面推得的 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 的表达式代入该微分方程,得

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

这和例 3-2 中式(c)是相同的。对其积分,可得

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

式中 R 是摩尔气体常数。

3. 焓的普遍式

当计算焓时,用 T 和 p 作为自变量比较方便。已知

$$dH = TdS + Vdp \quad (3-5)$$

将式(3-28)代入上式,即得

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3-31)$$

这就是焓的计算式。另外,已知

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ &= C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned}$$

将它与式(3-31)相比较,即得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3-32)$$

4. 热容的普遍式

利用内能和焓的计算式,即式(3-29)和式(3-31),可进一步得到热容的计算式

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad (3-33)$$

将全微分判据式(3-2)应用于式(3-27)和式(3-28),即可得到只与 p - V - T 数据有关的热容偏导数:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v \quad (3-34)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (3-35)$$

3.2 热力学性质的计算

从以上的讨论可知,要计算流体的热力学性质,首先必须具备下列两类数据:

(1) 理想气体状态的热容数据。很多气体和液体的热容均在 1atm(101 325Pa)下测定的,在实际应用中可视作理想气体状态。

(2) p - V - T 数据,包括气体、饱和蒸汽和饱和液体的 p - V - T 关系。这些数据可以列表,

也可以表示成状态方程或绘成压缩因子图。除了密度很低的气体的 p - V - T 数据可稍做外推外,一般最好不要外推,因外推所得数据往往不甚可靠。为了要计算蒸发潜热,饱和气体和液体的 p - V - T 实验数据是必须具备的。

有了热力学关系式,就可以从热容和 p - V - T 实验数据来计算体系的热力学性质,从而构成做出图或表,供工程设计和科学研究之用。

3.2.1 参比态的选择和理想气体的热力学性质

经典热力学只能关联平衡态下的体系的热力学性质,而且它不能告诉人们在某一温度和压力下该热力学函数的绝对值。为此,必须选定一个参比态。

参比态的选择完全是随意的,并假定在参比态下物质的焓和熵等于零。例如在水蒸汽表中,以 0°C 的纯饱和水为参比态,其所受压力等于 0°C 时水的饱和蒸汽压。当参比态选定以后, U , H 和 S 的数值就等于自参比态(初态)到终态时该过程的内能、焓和熵的变化值。

在习惯上,参比态的选择有其一般规则,通常以该物质(如轻烃类)在熔点时的饱和液体(如水)或以正常沸点时的饱和液体作参比态。不管温度如何选择,参比态的压力 p_0 应足够低,这样才可能将理想气体状态的热容 C_p 用于过热蒸汽的计算中。在参比压力和任意温度 T 条件下理想气体的焓和熵用下列方程表达:

$$H'_{T,p_0} = H'_{T_0,p_0} + \int_{T_0}^T C'_p dT = \int_{T_0}^T C'_p dT \quad (3-36)$$

$$S'_{T,p_0} = S'_{T_0,p_0} + \int_{T_0}^T \frac{C'_p}{T} dT = \int_{T_0}^T \frac{C'_p}{T} dT \quad (3-37)$$

式中, H'_{T,p_0} 和 S'_{T,p_0} 分别是在参比压力 p_0 (即理想气体状态)下,温度为 T 时理想气体的摩尔焓和摩尔熵; H'_{T_0,p_0} 和 S'_{T_0,p_0} 分别为在参比态 T_0, p_0 下的理想气体摩尔焓和摩尔熵,有已知值。为简便计,将 H'_{T,p_0} 和 S'_{T,p_0} 改写成 H'_T 和 S'_T 。

在热力学性质的计算中,首先总是考虑在理想气体状态下温度对热力学性质的影响求出 H'_T 和 S'_T ,然后再在等温条件下,考虑压力对焓、熵的影响。由于焓、熵等热力学性质是状态函数,因此,经综合考虑后,即可求出该物质在任意压力和温度下的焓、熵等热力学性质。

3.2.2 真实气体的热力学性质

真实气体热力学性质的计算,关键在于考虑压力对这些热力学函数的影响。若从热力学函数的导数关系式中获得所需的计算热力学函数与压力变化的关系式,那么可用不同方法进行求算。

1. 焓变化的计算

从式(3-32)可得

$$H_T - H'_T = \int_{p_0}^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp = (H - H')_T \quad (3-38)$$

式中, H_T 是温度 T 和压力 p 下的摩尔焓; H'_T 是温度 T 和压力 p_0 下的摩尔焓, 可由式(3-36)算得。若已知流体的 p - V - T 数据, 则可运用式(3-38)计算在温度 T 和压力 p 下的焓变化。至于求式(3-38)中的积分值可采用下面各种方法进行。

(1) p - V - T 数据的图解微分与积分法

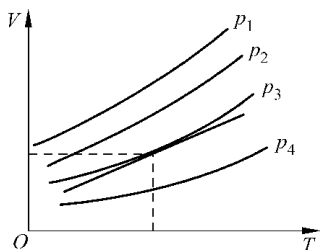


图 3-1 从斜率求 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 的示意图

现以 V 为纵坐标, T 为横坐标, 做一组 V - T 的曲线。每一条曲线均为等压线(图 3-1)。再对某一等压线, 在温度 T 处做一切线, 其斜率为 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 从切点画一平行横轴的直线, 并在纵坐标上找到相对应的 V 值, 就求得在不同压力 p 时的 $\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$ 值。然后以该值为纵坐标, p 为横坐标做图, 并用图解积分法从 p_0 积分到 p , 所得面积就是式(3-37)中的积分值, 即焓变化。

(2) 剩余体积的图解微分与积分法

剩余体积的定义是在相同 p, T 下的理想气体体积减去真实气体的体积的差值, 如以 α 表示, 则

$$\alpha = \frac{RT}{p} - V \quad (3-39)$$

式(3-39)代入式(3-38), 得

$$\begin{aligned} (H - H')_T &= \int_{p_0}^p \left\{ V - T \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right] \right\} dp \\ &= \int_{p_0}^p \left[T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p - \alpha \right] dp \end{aligned} \quad (3-40)$$

求解上式时, 先将 α 由 p - V - T 数据求出, 再由微分图解法求得 $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p$, 然后以 $\left[T\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p - \alpha\right]$ 为纵坐标, p 为横坐标, 用图解积分法从 p_0 积分到 p , 所得面积即为式(3-40)的积分值。一般来说, 此法的计算结果是相当准确的。

(3) 压缩因子数据的图解微分与积分法

如果以 $pV = ZRT$ 代入式(3-38), 则得

$$(H - H')_T = \int_{p_0}^p \left\{ \frac{ZRT}{p} - T \left[\frac{RZ}{p} + \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right] \right\} dp$$

或者

$$(H - H')_T = - \int_{p_0}^p \frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p dp \quad (3-41)$$

自上式可先用图解微分求得 $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$, 然后以 $\frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$ 为纵坐标, p 为横坐标做图; 用图解积分法从 p_0 积分到 p , 所得面积即为式(3-41)中的积分值。

(4) 用 RK 状态方程计算

如果把状态方程表示成 V 是 p 和 T 的函数, 则式(3-38)很容易积分。但常用的状态方程中均把 p 表示成 V, T 的函数, 如立方型状态方程就是明显的例子, 故求解式(3-38)之前必须先以下式代入:

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

或

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV \quad (3-42)$$

从微积分学可以得到

$$pV - p_0V_0 = \int_{p_0}^p V dp + \int_{V_0}^V p dV \quad (3-43)$$

上式中 p_0V_0 等于 RT , 将式(3-42)和式(3-43)代入式(3-38), 即得

$$(H - H')_T = PV - RT - \int_{V_0}^V p dV + T \int_{V_0}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV \quad (3-44)$$

如果以 RK 方程代入式(3-44), 则结果为

$$\frac{(H - H')_T}{RT} = Z - 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{a}{bRT^{1.5}} \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right) \quad (3-45)$$

Redlich 和 Kwong 当初把 $\frac{a}{R^2T^{2.5}}$ 和 $\frac{b}{RT}$ 分别表示为 A^2 和 B , 代入上式可得

$$\frac{b}{V} = \frac{Bp}{Z}, \quad \frac{a}{bRT^{1.5}} = \frac{A^2}{B}$$

故

$$\frac{(H - H')_T}{RT} = Z - 1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{A^2}{B} \ln\left(1 + \frac{Bp}{Z}\right) \quad (3-46)$$

由 RK 方程求得 Z , 再用式(3-46)求出等温焓变。为了计算简便, 已制成图 3-2 和图 3-3 可供查用^[1]。此法是一种分析计算法, 只要有合适的状态方程, 就可利用上述方法进行计算。状态方程法的计算结果也比其他方法准确。

例 3-4 从文献[2]得知在 633.15K, 98.06kPa 时水的焓为 $5.75 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试应用 RK 方程求解在 633.15K, 9806kPa 下水的焓。

解 从附录 B 查得 $T_c = 647.1 \text{ K}$, $p_c = 22048.3 \text{ kPa}$ 。由于水是极性物质, 如果按照原始的 RK 方程中所用的参数计算会有较大的偏差。最近曾有把 RK 方程用于极性物质的报道^[3], 当 $T_r = \frac{633.15}{647.1} = 0.978$ 时, 从文献[3]中查得 $\Omega_a = 0.43808$, $\Omega_b = 0.08143$ 。

$$\begin{aligned} a &= \Omega_a \cdot \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c} = 0.4381 \frac{8314.73^2 \times 647.1^{2.5}}{22048} \\ &= 1.463 \times 10^{10} \text{ kPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-2} \\ b &= \Omega_b \frac{RT_c}{p_c} = 0.0814 \times \frac{8314.73 \times 647.1}{22048} = 19.864 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

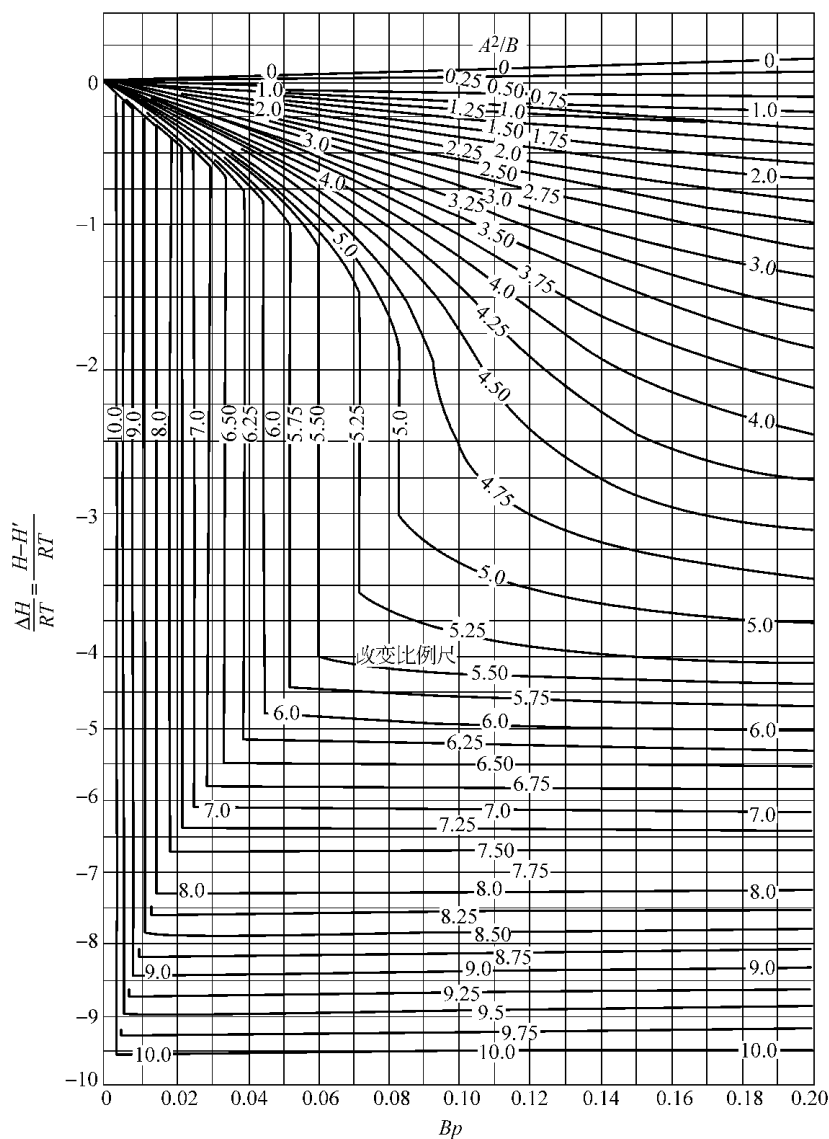
$$\text{代入 } p = 9806.0 = \frac{633.15 \times 8314.73}{V - 19.864} - \frac{1.463 \times 10^{10}}{633.15^{0.5} V(V + 19.864)}$$

解得 $V = 431.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

从文献中查得 $V = 432 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{误差} = \frac{432 - 431.2}{432} \times 100\% = 0.18\%$$

故其压缩因子为


 图 3-2 等温焓差和 RK 方程参数 $\frac{A^2}{B}$ 和 Bp (低数值) 的关系

$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{9806.0 \times 431.2}{8314.73 \times 633.15} = 0.803$$

从式(3-46)

$$\frac{(H-H')_T}{RT} = (Z-1) - \frac{3}{2} \cdot \frac{A^2}{B} \ln\left(1 + \frac{Bp}{Z}\right)$$

$$\frac{b}{V} = \frac{Bp}{Z} = \frac{bp}{ZRT} = \frac{19.864 \times 9806.23}{0.803 \times 8314.73 \times 633.15} = 0.0461$$

$$\frac{A^2}{B} = \frac{a}{bRT^{1.5}} = \frac{1.463 \times 10^{10}}{19.864 \times 8314.73 \times 633.15^{1.5}} = 5.56$$

故

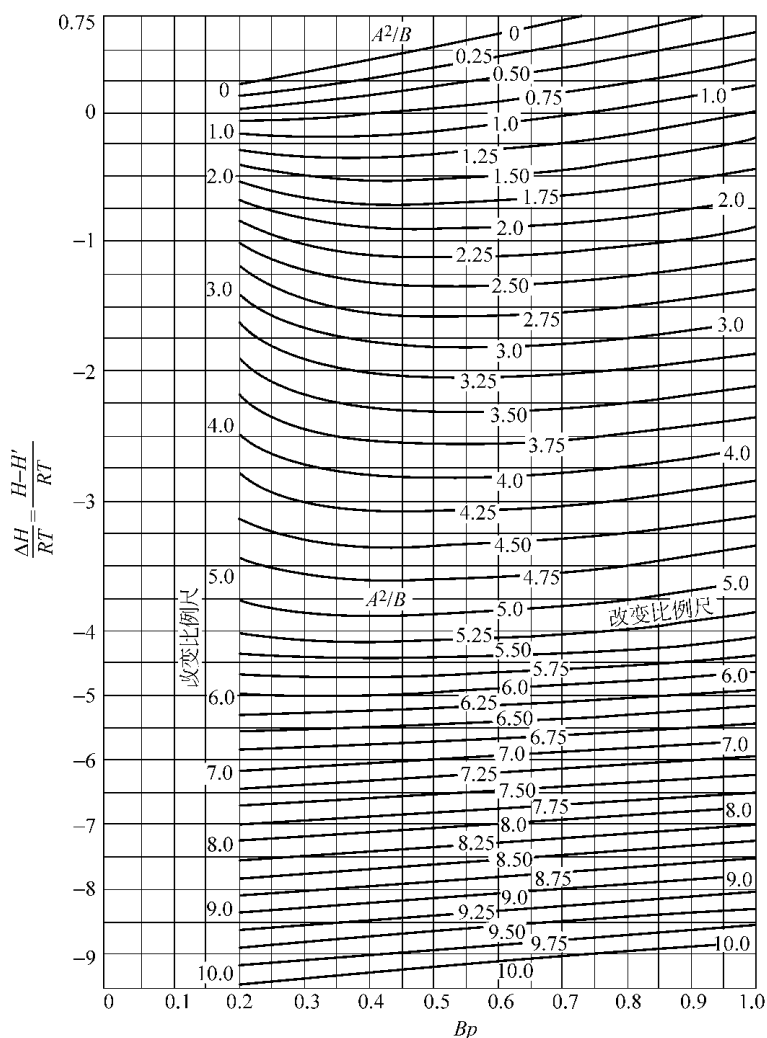


图 3-3 等温焓差和 RK 方程参数 $\frac{A^2}{B}$ 和 Bp (高数值) 的关系

$$\frac{(H-H')_T}{RT} = \left(0.803 - 1 - \frac{3}{2} \times 5.56\right) \ln(1 + 0.0461) = -0.571$$

$$(H-H')_T = -0.571 \times 8.3196 \times 633.15 = -3007.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H = H' - 3007.76 = 57496.72 - 3007.76 = 5.449 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从文献[2]查得 $H = 5.345 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{误差} = \frac{5.449 \times 10^4 - 5.345 \times 10^4}{5.345 \times 10^4} \times 100\% = 1.95\%$$

2. 熵变化的计算

为了计算在一定温度和任意压力下真实气体的熵值,可由式(3-28)推导得如下方程:

$$S_{T,p} = S'_{T,p_0} - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (3-47)$$