

例 1.5.1 应用压缩因子图求80 °C， 1 kg体积
为10 dm³ 的乙烷气体的压力

解： 乙烷的 $t_c=32.18$ °C , $p_c=4.872$ MPa

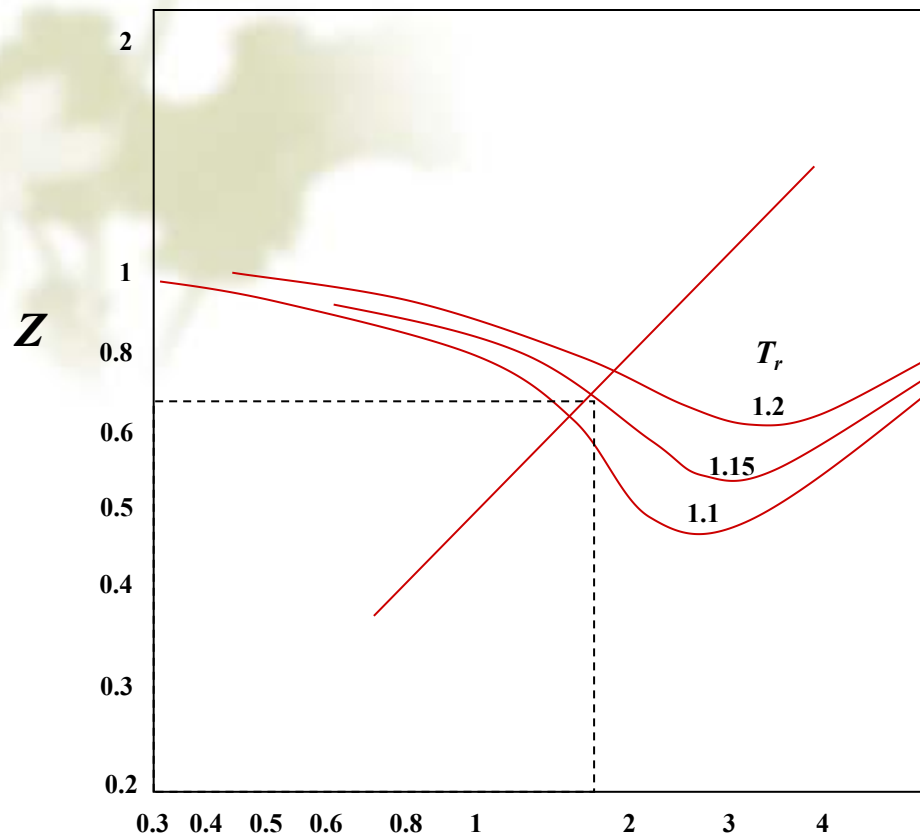
摩尔质量 $M=30.07 \times 10^{-3}$ kg·mol⁻¹

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m/M} = \frac{10}{1/30.07 \times 10^{-3}} = 0.3007 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{(273.15 + 80)}{(273.15 + 32.18)} = 1.157$$

$$Z = \frac{p_c V_m}{RT} p_r = \frac{4.872 \times 10^6 \times 0.3007 \times 10^{-3}}{8.315 \times 353.15} \cdot p_r$$
$$= 0.4989 p_r$$

在压缩因子图上作 $Z \sim p_r$ 辅助线



估计 $T_r = 1.157$ 与
 $Z \sim p_r$ 线

交点处:

$$Z = 0.64$$

$$p_r = 1.28$$

$$\therefore p = p_r p_c \stackrel{p_r}{=} (1.28 \times 4.872) \text{ MPa} = 6.24 \text{ MPa}$$

$$\text{或 } p = \frac{ZRT}{V_m} = \frac{0.64 \times 8.315 \times 353.15}{0.3007 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 6.26_{62} \text{ Pa}$$

(3) 已知 p 、 V_m 求 Z 和 T_r

需作辅助图

$\because p$ 、 V_m 已知

$$\therefore \text{有: } Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV_m}{RT_c} \cdot \frac{1}{T}$$

式中 pV_m / RT_c 为常数

画出 $\begin{cases} Z = (pV_m/RT)/T_r \\ Z = f(T_r) \quad (p_r \text{ 固定}) \end{cases}$ 两条曲线

由两线交点可求出 Z 、 T_r

例 1.5.2 已知甲烷在 $p = 14.186 \text{ Mpa}$ 下的浓度 $C = 6.02 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，试用普遍化压缩因子图其求温度。

解： 甲烷 $t_c = -82.62 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $p_c = 4.596 \text{ Mpa}$

$$\therefore V_m = 1/C$$

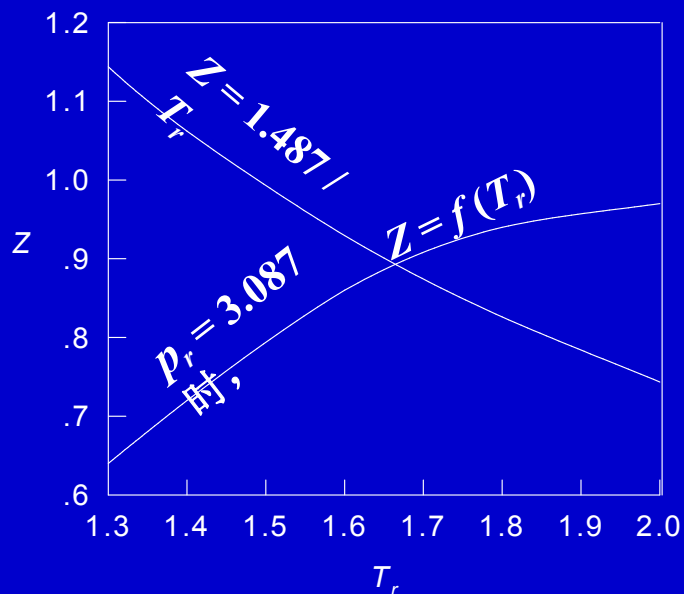
$$\begin{aligned} \therefore Z &= \frac{pV_m}{RT_c} \cdot \frac{1}{T_r} = \frac{p}{cRT_c} \cdot \frac{1}{T_r} \\ &= \frac{14.186 \times 10^6}{6.02 \times 10^3 \times 8.315 \times 190.53} \cdot \frac{1}{T_r} = 1.487 / T_r \end{aligned}$$

$$p_r = p/p_c = 14.186/4.596 = 3.087$$

从压缩因子图上查得 $p_r=3.087$ 时:

Z	0.64	0.72	0.86	0.94	0.97
T_r	1.3	1.4	1.6	1.8	2

作 $Z \sim T_r$ 图

$$\left\{ \begin{array}{l} Z = 1.487 / T_r \\ Z = f(T_r) \quad (p_r = 3.087) \end{array} \right.$$


两线交点处

$$\left\{ \begin{array}{l} Z = 0.89 \\ T_r = 1.67 \end{array} \right.$$

两线交点处 $\begin{cases} Z=0.89 \\ T_r=1.67 \end{cases}$

于是得： $T = T_r \cdot T_c = 1.67 \times 190.53 = 318.2 \text{ K}$

或：
$$T = \frac{pV_m}{ZR} = \frac{p}{ZRc} = \frac{14.186 \times 10^6}{0.89 \times 8.314 \times 6.02 \times 10^3}$$
$$= 318.3 \text{ K}$$

第一章 小结

1.理想气体

$$pV = nRT$$

道尔顿定律

$$p = \sum_B p_B = \sum_B n_B \frac{RT}{V}$$

阿马加定律

$$V = \sum_B V_B = \sum_B \frac{n_B RT}{p}$$

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

2. 实际气体

范德华 (J.D.Vander Waals) 方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

维里方程

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right)$$

或
$$pV_m = RT (1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$$

压缩因子

$$pV = ZnRT$$

或
$$pV_m = ZRT$$

第一章 小结

1.理想气体

$$pV = nRT$$

道尔顿定律

$$p = \sum_B p_B = \sum_B n_B \frac{RT}{V}$$

阿马加定律

$$V = \sum_B V_B = \sum_B \frac{n_B RT}{p}$$

$$\frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} = \frac{n_B}{n} = y_B$$

2. 实际气体

范德华方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

维里方程

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right)$$

$$\text{或 } pV_m = RT (1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots)$$

压缩因子

$$pV = ZnRT$$

$$\text{或 } pV_m = ZRT$$

第二章

热力学第一定律

(The First Law of Thermodynamics)

热力学的研究对象

- 研究热、功和其他形式能量之间的相互转换及其转换过程中所遵循的规律；
- 研究各种物理变化和化学变化过程中所发生的能量效应；
- 研究化学变化的方向和限度。

热力学的方法和局限性

热力学方法

- 研究对象是大数量分子的集合体，研究宏观性质，所得结论具有统计意义。
- 只考虑变化前后的净结果，不考虑物质的微观结构和反应机理。
- 能判断变化能否发生以及进行到什么程度，但不考虑变化所需要的时间。

局限性

不知道反应的机理、速率和微观性质，只讲可能性，不讲现实性。

基本内容

热力学基本概念与术语

热力学第一定律表达式

焓的导出

热容与过程热的计算

功的计算

热力学第一定律的应用

热化学

§ 2-1 热力学基本概念和术语

1. 热力学系统与环境

系统：我们所研究的那部分物质世界；

环境：系统以外且与系统相关的部分。

系统与环境间有界面(假想的或真实的)分开，可以有物质和能量的交换。

系统分为：封闭系统、敞开系统和隔离系统。

封闭、隔离、敞开系统

封闭系统(closed system):

与环境间有能量交换而无物质交换的系统。

隔离系统(isolated system):

与环境间既没有物质交换，又没有能量交换的系统，又称孤立系统。

敞开系统(open system):

与环境间既有物质交换又有能量交换的系统，又称开放系统。

2.系统的状态与状态函数

热力学研究的都是**平衡状态**（热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡）。

系统的热力学性质又称为状态函数。与之对应，还有途径函数。

(1) 状态与状态函数

the state and state function

仅与过程的始末状态相关的热力学性质称为**状态函数**。如 U 、 H 、 p 、 V 、 T 等。

与所经历的途径相关的性质，如 W 、 Q 等称为**途径函数**。

状态函数是系统状态的单值函数，它们的数值仅取决于系统所处的状态，而与此状态是如何到达的无关。

例如：1杯水 ($t=25^{\circ}\text{C}$, $p=101.325\text{kPa}$, $\rho=997\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,
 $C=4177\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\sigma=72\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)

在计算系统状态函数的改变量时，可在的初、末态之间任意设计方便的途径去计算，完全不必拘泥于实际变化过程，这是热力学研究中一个极其重要的方法——**状态函数法**。

关于状态函数的口 决：

状态一定值一定；
殊途同归变化等；
周而复始变化零。

在数学上，状态函数的微分是全微分

例： $U = f(T, V)$

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

体系状态函数之间的定量关系式称为**状态方程** (state equation) 。

对于一定量的单组分均匀体系，状态函数 T, p, V 之间有一定量的联系。经验证明，只有**两个**是独立的，它们的函数关系可表示为：

$$T=f(p, V)$$

$$p=f(T, V)$$

$$V=f(p, T)$$

例如，理想气体的状态方程可表示为：

$$pV=nRT$$