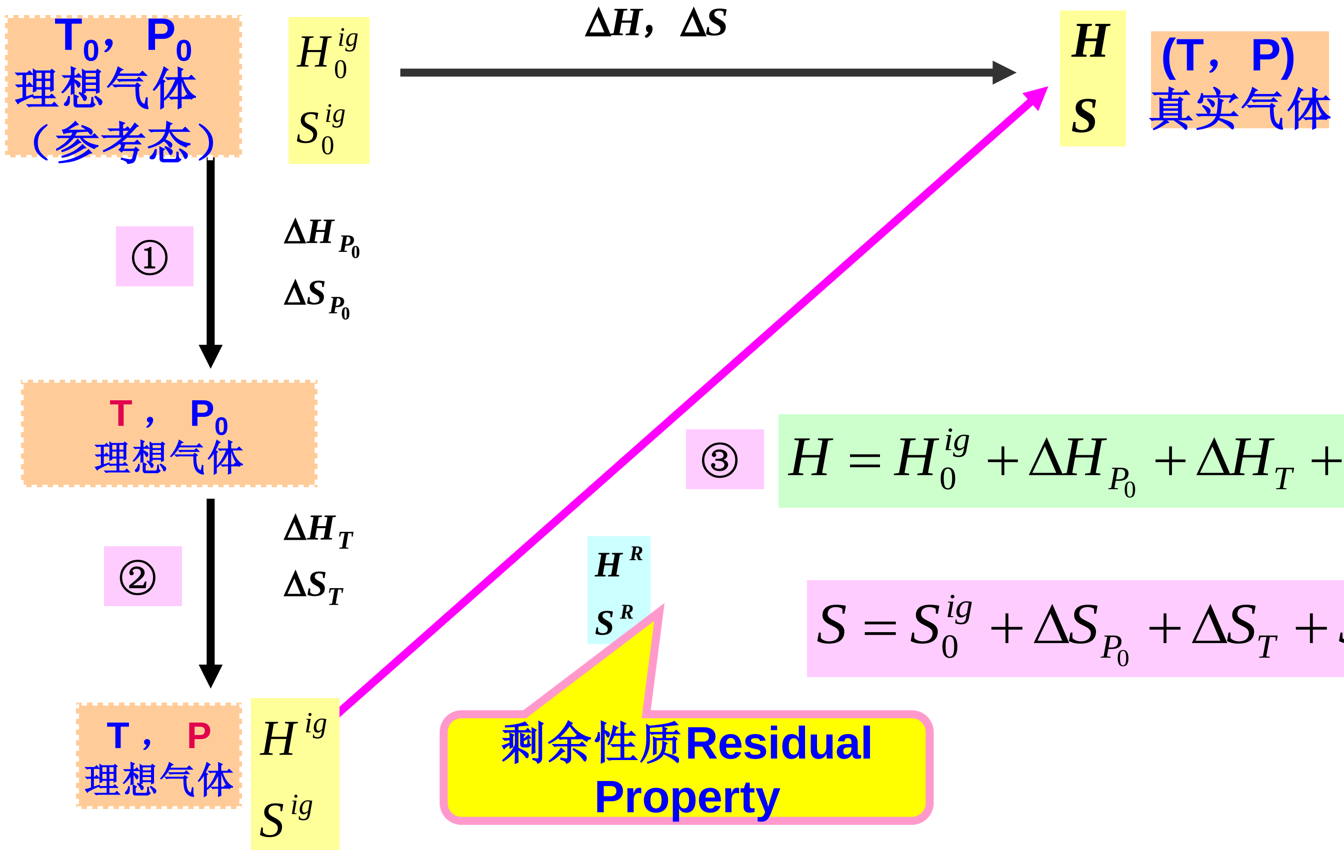
3.2.2.2　剩余性质的计算

学习目标

- 计算的基本方程
- 实验数据法
- 状态方程法
- 普遍化方法



$$H = H_0^{ig} + \Delta H_{P_0} + \Delta H_T + H^R$$

$$S = S_0^{ig} + \Delta S_{P_0} + \Delta S_T + S^R$$

剩余性质的计算

1、计算的基本方程

1） $V^R = V - V^{ig} = V - \frac{RT}{P}$

2） $H^R = H - H^{ig}$

T一定下，对 P 求导

$$\left(\frac{\partial H^R}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial H^{ig}}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\int_{H_0^R}^{H^R} dH^R = \int_{P_0}^{P} [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

当$P_0 \to 0$，状态 → 理想气体

$H_0^R \to 0$

$$H^R = \int_0^P [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

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

$$S^R = \int_0^p [\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p]dP$$

2. H^R和S^R压缩因子表达式

用压缩因子表示

$$V=\frac{ZRT}{P};$$

所以 $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{ZR}{P}+\frac{RT}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$$

$$H^R=\int_0^P\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP \Rightarrow H^R=-RT^2\int_0^P\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\frac{dP}{P}$$

$$S^R=\int_0^P\left[\frac{R}{P}-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP \Rightarrow \frac{S^R}{R}=-\int_0^P\left[(Z-1)+T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P\right]\frac{dP}{P}$$

$$H^R = \int_0^P [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P]dP$$

$$= -RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P}$$

$$S^R = \int_0^p [\frac{R}{p} - (\frac{\partial V}{\partial T})_p]dp$$

$$= -R\int_0^p [(Z-1) + T(\frac{\partial Z}{\partial T})_p]\frac{dp}{P}$$

1、实验数据（繁琐）

利用式子3-36,37,38,39图解积分

2、状态方程法

*Virial*方程，*RK*, *SRK*, *PR*

3、普遍化方法

①普遍化压缩因子法

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

②普遍化维里系数法

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$

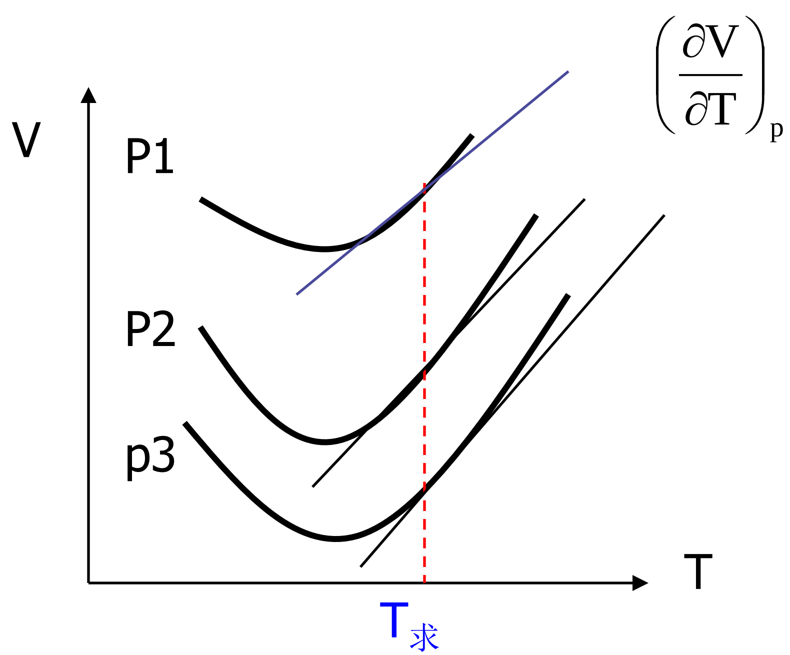
1.由气体PVT实验数据计算——图解积分法

- 要点：
  - 要有PVT实验数据
  - 作图量面积

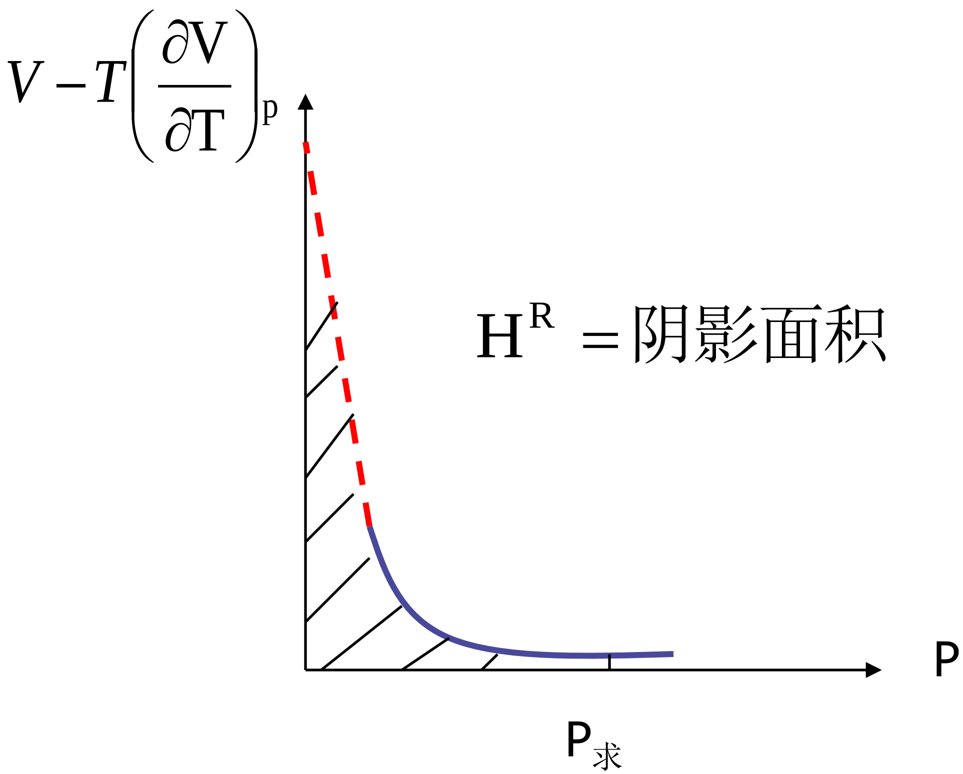
$$H^R = \int_0^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

（恒T）

- **作V—T的等压线，并计算给定T下的等压线斜率**



作 $\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]$ ～P的曲线，曲线下的面积为 H^R 的值



利用剩余体积V^R图解积分法

- 积分式的求取

$$V^R = V - V^*$$

$$V = V^* + V^R = \frac{RT}{P} + V^R$$

微分：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \left(\frac{\partial V^R}{\partial T}\right)_P$$

将上式代入用PVT表示的剩余焓和剩余熵的计算式中，得：

$$H^R = \int_0^p V^R dp + T\int_0^P \left(\frac{\partial V^R}{\partial T}\right)_P dP$$ **（恒T）**

$$S^R = \int_0^P \left(\frac{\partial V^R}{\partial T}\right)_P dP$$ **（恒T）**