



第三章

纯流体的热力学性质



本章目的

导出可以直接测量热力学函数与其他不能直接测量热力学函数之间的基本微分方程，并应用其进行热力学性质（焓、熵和逸度）的计算，同时介绍一些常用的热力学数据和热力学图表。



本章基本要求

- 1、利用微分能量方程和Maxwell关系式导出H、S的计算式；
- 2、正确熟练地用普遍化关系式计算真实气体的焓变、熵变；
- 3、正确熟练地用普遍化关系式计算气体和液体的逸度；
- 4、熟练运用T-S图和水蒸气表。



本章重点：

- 1、Maxwell关系式的应用；
- 2、用普遍化关系式计算真实气体的焓变和熵变；
- 3、用普遍化关系式气体和液体的逸度；
- 4、T-S图和水蒸气表的运用。

本章难点：

Maxwell关系式；T-S图。



3 流体的热力学性质

3.1 热力学性质间的关系

3.2 热力学性质的计算

3.3 逸度与逸度系数

3.4 两相系统的热力学性质及热力学图表



3.1 热力学性质间的关系

一 热力学性质分类

■ 1. 按性质与物质质量间的关系分类

广度性质：表现出系统量的特性，与物质的量有关，具有加和性。如
 V, U, H, G, A, S 等。

强度性质：表现出系统质的特性，与物质的量无关，没有加和性。如 P, T 等。



2. 按其来源分类

可直接测量的：**P,V,T**等。

不能直接测量的：**U,H,S,A,G**等。

可直接测量也可推算：**C_p,C_v,K,Z**等。

在这里我们再复习一下有关函数的定义：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad Z = \frac{PV}{RT}, \quad \mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$



二、热力学性质的基本关系式

- 四大微分方程：

$$dU = TdS - pdV \quad (3-1)$$

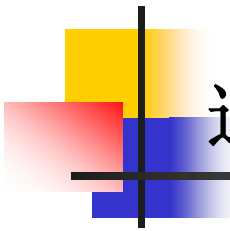
$$dH = TdS + Vdp \quad (3-2)$$

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

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-4)$$

- 基本定义式：

$$H = U + pV \quad A = U - TS \quad G = H - TS$$



四大微分方程式是将热一律和热二律与这些性质的定义式相结合推导出来的。

如 (3-1) 式:

$$\text{由热一律知: } dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV$$

$$\text{由热二律知: } \delta Q = TdS$$

$$\text{由上述二式推出: } dU = TdS - PdV$$

式(3-2) : 由 $H = U + PV$ 知:

$$dH = dU + d(PV)$$

$$= dU + VdP + PdV$$

$$= TdS - PdV + VdP + PdV$$

$$= TdS + VdP$$



注意以下几点

- 四大微分方程的应用：
 - 恒组成，恒质量体系——封闭体系
 - 均相体系（单相）
 - 平衡态间的变化
 - 只有体积功



三.Maxwell关系式

- (一) 点函数间的数学关系

- 点函数

点函数就是函数能够通过自变量在图上用点表示出来的函数.

- 点函数的数学关系式

(1) 基本关系式

$$Z=f(x, y) \quad \textcircled{1}$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x dy \quad \textcircled{2}$$

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

$$dz = Mdx + Ndy \quad (3-5)$$

在x不变时，M对y求偏微分：

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

在y不变时，N对x求偏微分：

$$\left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y$$

对于连续函数：

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad \longrightarrow \quad \underline{\underline{\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y}} \quad (3-6)$$


(2) 变量关系式

通过点函数的隐函数形式推出： $\varphi(x, y, z) = 0$

$$d\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)dz = 0$$

若x不变，则dx=0 $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)(dy)_x + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)(dz)_x = 0$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\frac{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)}{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)} \quad \text{同理可得:} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)}$$

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

(二) 麦克斯韦尔 (Maxwell I) 关系式

1. Maxwell I 第一关系式

$$\begin{array}{l} \mathbf{dU = TdS - pdV} \\ \mathbf{dH = TdS + Vdp} \\ \mathbf{dA = -SdT - pdV} \\ \mathbf{dG = -SdT + Vdp} \\ \hline \mathbf{dZ = Mdx + Ndy} \end{array} \quad \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{array} \quad \begin{array}{l} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \\ \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \\ \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \end{array}$$



2. Maxwell I 第二关系式

Maxwell第二关系式，可由四大微分方程式直接取得

如： $dU = TdS - pdV$

- 当 $dV=0$ 时
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$
- 当 $dS=0$ 时
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

同理，可以得到其他Maxwell第二关系式。



Maxwell 第二关系式也可以通过函数关系式得到。

如：若 $U=f(S, V)$

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

与式 (3-1) 比较, $dU = TdS - pdV$

系数相等, 故有

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



3.2 热力学性质的计算

一. Maxwell 关系式的应用

Maxwell 关系式的作用就在于应用它所能够推求出各热力学变量。在工程上，应用较多的函数是 H, S ，而且多为 H, S 的变化量. H, S 的基本计算式的推导原则：

- 均相，单组份；
- 以 16 个 Maxwell 关系式为基础；
- 最终结果是以 PVT, C_p 或 C_v 表示的。



1. H的基本关系式

- 对于单相，定组成体系，据相律 $F=N-\pi+2$ 知，
- 自由度 $F=2-1+1=2$ ；
- 对于热力学函数可以用任意两个其他的热力学函数来表示，一般选择容易测量的函数作为变量，如：
 - $H=f(T, p)$
 - $H=f(T, V)$
 - $H=f(p, V)$

若选用T, p作为变量, 则有 $H=f(T, p)$, 对此式求微分:

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

$$\therefore C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Cp的定义})$$

$$\text{又} \therefore dH = TdS + Vdp \quad (3-2)$$

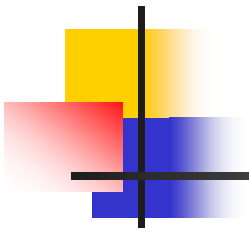
若T一定, 用dp除上式, 得: $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$

$$\text{又} \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{Maxwell's Equation})$$

$$\therefore dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3-18)$$

H的基本关系式

在特定条件下, 可以将此式简化:



▪ $T = \text{const}$ $dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$

▪ $P = \text{const}$ $dH = C_p dT$

▪ 理想气体 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$ $V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V - T \frac{R}{p} = 0$

$\therefore dH^* = C_p^* dT$, 说明 $H^* = f(T)$

▪ 对液体 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

$\therefore \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - \beta VT = (1 - \beta T)V$

2. S的基本关系式

$$S=f(T, p) \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial H} \cdot \frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \quad (\text{定义, 马氏第二关系})$$

$$\text{又} \because \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\therefore \underline{dS = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dP} \quad (3-15a)$$



在特定条件下, 可以对此进行相应的简化:

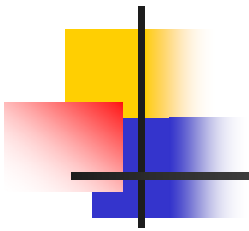
■ T不变,
$$dS = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

■ p不变,
$$dS = \frac{c_p}{T} dT$$

■ 对理想气体,
$$dS^* = \frac{c_p^*}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = \frac{c_p^*}{T} dT - \frac{R}{P} dp$$

■ 对液体,
$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

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

- 
-
- 有了H, S的基本计算式就可以解决热力学其它函数的计算问题。
 - 如:
 - $U=H-PV$
 - $A=U-TdS=H-PV-TS$
 - $G=H-TS$



计算原理及方法

- 式(3-15a)

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dP$$

- 式(3-18)

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



但必须解决真实气体与等压热容的关系。

对理想气体 $c_p = f(T)$

对真实气体 $c_p = f(T, p)$

为了解决真实气体一定状态下H，S值的计算，我们必须引入一个**新的概念**——**剩余性质**。



(一) 计算原理

- 1. 剩余性质 (M^R) (Residual properties)
- 定义：在相同的T, P下真实气体的热力学性质与理想气体的热力学性质的差值
- 数学定义式： $M^R = M - M^*$ (3-31)

要注意：

- ① M^R 引入是为了计算真实气体的热力学性质服务的；
- ② M^* 和 M 分别为体系处于理想状态和真实状态，且具有相同的压力与温度时每Kmol (或mol) 的广度性质的数值。



由此可知:对真实气体的热力学性质

$$\mathbf{M} = M^R + M^*$$

理想

$$V^*$$

$$H^*$$

$$S^*$$

剩余

$$V^R$$

$$H^R$$

$$S^R$$



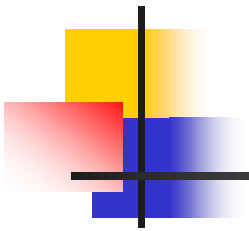
2. H^* S^* 的计算式

■ 基准态问题

基准态的选择是任意的，常常出于方便，但通常多选择物质的某些特征状态作为基准。

如：水，是以三相点为基准，令三相点的饱和水 $H=0$ ， $S=0$ 。

对于气体，大多选取 1atm (101325Pa)， 25°C (298K) 为基准态，实际上，无论基准态的温度选取多少，其压力应该是足够低，这样才可视为理想气体。



$$dH^* = c_p^* dT$$

$$\int_{H_0^*}^{H^*} dH^* = \int_{T_0}^T C_p^* dT \quad \Rightarrow \quad H^* - H_0^* = \int C_p^* dT$$

同理：

$$S^* - S_0^* = \int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0}$$

H^*, S^* — 所求状态 (T, p) 的 H 和 S, 理想气体;

H_0^*, S_0^* — 任意选择的基准态 (T_0, P_0) 所对应 H 和 S。



3. H^R 和 S^R 的计算式

■ 由 $M^R = M - M^*$ (3-31)

$$H^R = H - H^* \quad S^R = S - S^*$$

微分 $dH^R = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial H^*}{\partial P} \right)_T \right] dP$ (恒T)

积分 $\int_{H_0^R}^{H^R} dH^R = \int_{P_0}^P \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial H^*}{\partial P} \right)_T \right] dP$



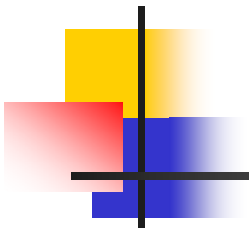
当 $P_0 \rightarrow 0$ 时 真气行为. \rightarrow 理气行为

$$H_0^R = 0$$

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

$$\therefore \left(\frac{\partial H^*}{\partial P} \right)_T = 0$$

$$\therefore H^R = \int_0^P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$



由前知 $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

$\therefore H^R = \int_0^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (\text{恒}T) \quad (3-36)$

同理

$$S^R = \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \quad (\text{恒}T) \quad (3-37)$$



4. H, S的计算式

$$H = H^* + H^R = H_0^* + \int_{T_0}^T C_p^* dT + \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

(3-44)

$$S = S^* + S^R = S_0^* + \int_{T_0}^T \frac{C_p^*}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} + \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

(3-45)

由上述式子知，要计算一定状态 (T, P) 下，真实气体的 H, S 值，需要有：

- ① 基准态的 H_0^* S_0^* 值
- ② 理想气体 $c_p = f(T)$ (查手册或文献)
- ③ 真实气体 PVT 关系：
 - PVT 实测数据
 - 真实气体 EOS
 - 普遍化压缩因子 Z

因此真实气体热力学性质的计算也分为三种方法，关键是解决

$$H^R \quad S^R$$



(二) H^R 和 S^R 的计算方法

- 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
- 根据所用参数不同，可以有三种类型的图解积分

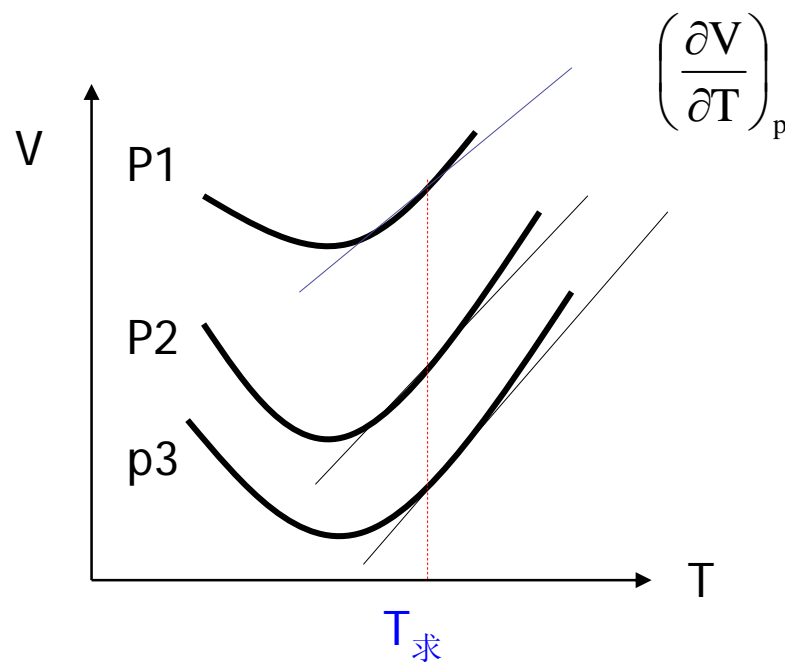
I 直接利用式 (3-36) 或 (3-37) 图解积分

- 如用式 (3-36)

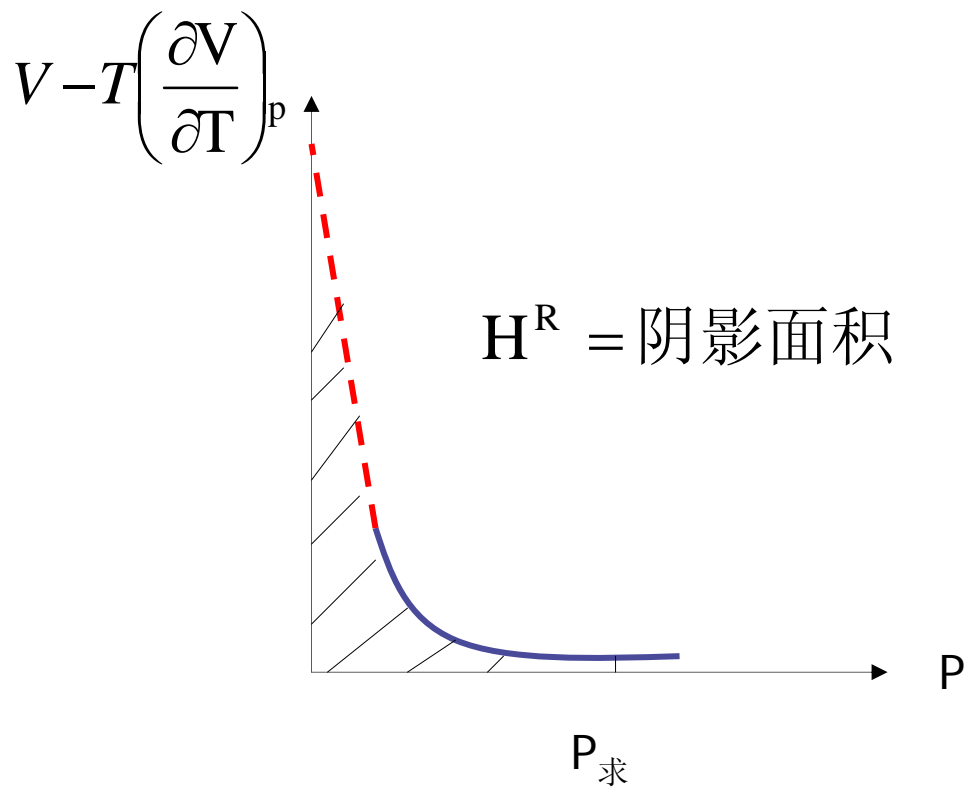
$$H^R = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

(恒T)

- 作V—T的等压线，并计算给定T下的等压线斜率



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





II. 利用图解积分法

- 积分式的求取

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

微分：
$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \left(\frac{\partial V^R}{\partial T}\right)_P$$

将上式代入式(3-36)或(3-37)，得：

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

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



III. 利用Z图解积分法

- 见P36式 (3-38) 和式 (3-39)

以及P37例3-4。

2. 状态方程法

(1) 以T、P为自变量的状态方程

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$$

$$H^R = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{等温}) \quad (3-36)$$

$$V = \frac{RT}{P} + B \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{dB}{dT}$$

$$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{P} + B - T \left(\frac{R}{P} + \frac{dB}{dT} \right) = B - T \frac{dB}{dT}$$

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

$$S^R = \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{等温}) \quad (3-37)$$

$$S^R = \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \frac{R}{P} - \frac{dB}{dT} \right] dP = -\frac{dB}{dT} P$$

- 例 计算1.013MPa、453K的饱和苯蒸气的 H^R 和 S^R ，已知

$$B = -78 \left(\frac{1000}{T} \right)^{2.4} \text{ cm}^3 / \text{ mol}$$

解

$$H^R = \left[B - T \frac{dB}{dT} \right] P = \left[-78 \left(\frac{1000}{T} \right)^{2.4} - T(-78)1000^{2.4} \left(-2.4 \frac{1}{T^{3.4}} \right) \right] P$$

$$H^R = -78 \left(\frac{1000}{T} \right)^{2.4} \times 3.4 P = -78 \left(\frac{1000}{453} \right)^{2.4} \times 3.4 \times 1.013 = 1797 \text{ J} / \text{ mol}$$

$$S^R = -\frac{dB}{dT} P = (-78)1000^{2.4} \left(-2.4 \frac{1}{T^{3.4}} \right) P = 2.80 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

(2) 以T、V为自变量的状态方程

$$H^R = PV - RT + \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (3-53a)$$

$$S^R = \int_0^P \frac{R}{P} dP + \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (3-53b)$$

RK方程

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \frac{1.5a}{bRT^{1.5}} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln \frac{P(V-b)}{RT} - \frac{a}{2bRT^{1.5}} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$



■ SRK方程

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{bRT} \left[a - T \left(\frac{da}{dT} \right) \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln \frac{P(V-b)}{RT} + \frac{1}{bR} \left(\frac{da}{dT} \right) \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

PR方程

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2\sqrt{2}bRT} \left[a - T \left(\frac{da}{dT} \right) \right] \ln \frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b}$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln \frac{P(V-b)}{RT} - \frac{1}{2\sqrt{2}bRT^{1.5}} \left(\frac{da}{dT} \right) \ln \frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b}$$



3. 普遍化关系式法

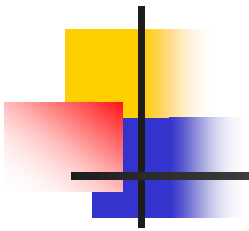
- 指导思想：是以压缩因子提出的。
- (1) 理论基础：
- 其基础，仍然是我们前边推导出的式(3-36)和(3-37)

式(3-36)：

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

式(3-37)：

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



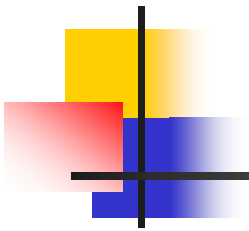
欲使这两个式子普遍化，关键在于把他们与Z联系起来，为此我们考虑一下压缩因子的定义式：

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad V = \frac{ZRT}{P}$$

考虑在P一定时，将体积V对温度T求导

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \left[\frac{\partial(ZT)}{\partial T} \right]_P = \frac{R}{P} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \right]$$

将此式代入式(3-36)，(3-37)，就得到了用Z表示的剩余焓和剩余熵的表达式式



$$H^R = RT^2 \int_0^P - \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{恒}T) \quad (3-38)$$

$$S^R = R \int_0^P \left[-(Z-1) - T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{P} \quad (\text{恒}T) \quad (3-39)$$



由此可见

$$\left. \begin{matrix} H^R \\ S^R \end{matrix} \right\} f(T, P, Z) \xrightarrow{\text{代入对比参数}} f(T_r, P_r, Z) \left\{ \begin{matrix} Z = f(T_r, P_r) \\ Z = f(T_r, P_r, \omega) \end{matrix} \right.$$

把压缩因子的普遍化式子代入到剩余焓和剩余熵普遍化后的式子，就可得到：

$$H^R = f(T_r, P_r, \omega)$$

$$S^R = f(T_r, P_r, \omega)$$



(2) 计算方法

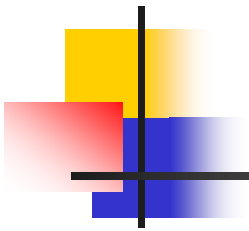
- 两种方法——普遍化B法和普遍化Z法

- 1) 普遍化B法

是以两项维里方程为基础计算 $Z = 1 + \frac{BP}{RT}$

在恒压下对T求导:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{R} \left[\frac{\partial \left(\frac{B}{T}\right)}{\partial T} \right]_P = \frac{P}{R} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_P - \frac{B}{T^2} \right] \because B = f(T) \underline{\underline{\frac{P}{R} \left[\frac{1}{T} \frac{dB}{dT} - \frac{B}{T^2} \right]}}$$



将上式代入式（3-38）和（3-39），并在恒T下积分，整理得到：

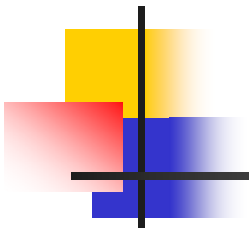
$$H^R = TP \left[\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right]$$

为了便于处理，我们把这个式子变形为：
（同除以RT）

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R} \left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right) \quad (3-61')$$

同理

$$\frac{S^R}{R} = - \frac{P}{R} \frac{dB}{dT} \quad (3-62')$$

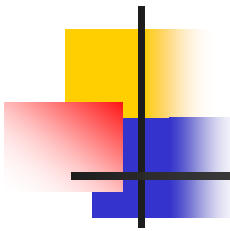

$$\frac{dB}{dT} = ?$$

- 用Pitzer提出的关系式来解决

$$\frac{BP_C}{RT_C} = B^0 + \omega B^1$$

$$B = \frac{RT_C}{P_C} (B^0 + \omega B^1) \quad (\text{A})$$

$$\frac{dB}{dT} = \frac{RT_C}{P_C} \left(\frac{dB^0}{dT} + \omega \frac{dB^1}{dT} \right) \quad (\text{B})$$



将 (A)、(B) 二式代入式 (3-61') 和式 (3-62') ,
再普遍化, 就得到

$$\frac{H^R}{RT_C} = -P_r T_r \left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r} \right) + \omega \left(\frac{dB'}{dT_r} - \frac{B'}{T_r} \right) \right] \quad (3-61)$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left[\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB'}{dT_r} \right] \quad (3-62)$$



式中：

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B' = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

$$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$$

$$\frac{dB'}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$

代入 (3-61) , (3-62)

式, 整理, 即微分后, 得到

普遍化B法计算剩余焓和剩

余熵的关系式.



应用条件:

- 1) 用于图2-9中曲线上方体系.
- 2) 高极性物质及缔合物质不能用.

若状态点落在图2-9中曲线的下方要用普遍化Z法.

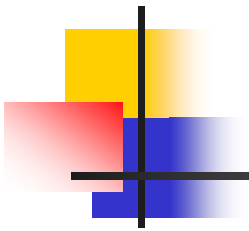


② 普遍化Z法

- 此法要点是将式（3-38），（3-39）变化成普遍化形式，为此用

$$T = T_c T_r \quad P = P_c P_r \quad Z = Z^0 + \omega Z'$$

- 经普遍化，整理后，得到.

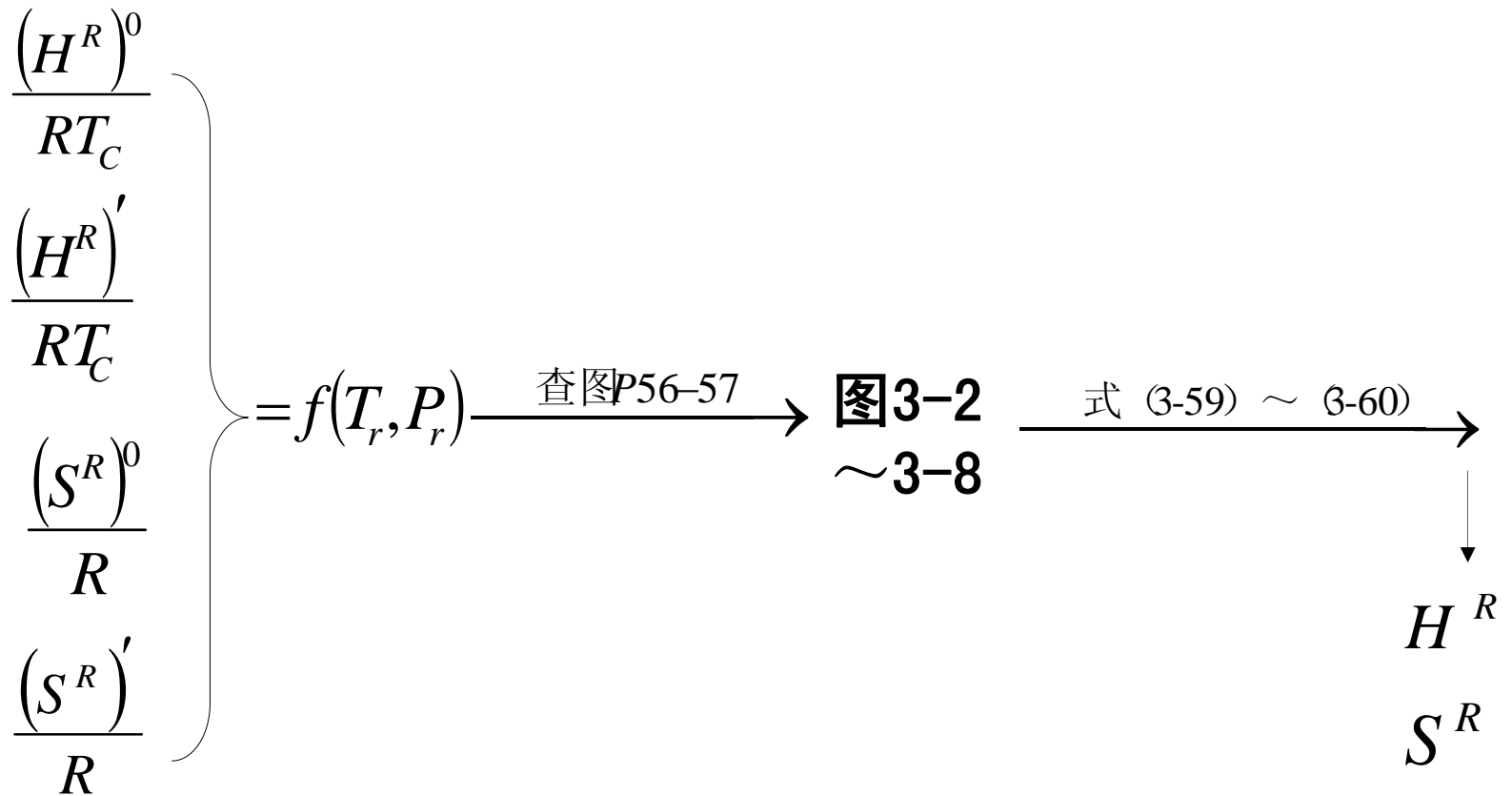


$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)'}{RT_c} \quad (3-59)$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)'}{R} \quad (3-60)$$

具体推导过程见讲义P41.

普遍化Z法 —— 查图





(3) 注意

- 1) 普遍化关系式（普遍化B法，普遍化Z法）仅适用于极性较弱，非缔合物质，不适用于强极性和缔合性物质。
- 2) 选择式之前，一定要进行判据，图2-9中曲线上方或 $V_r \geq 2$ 用普遍化B法。否则，要用普遍化Z法。



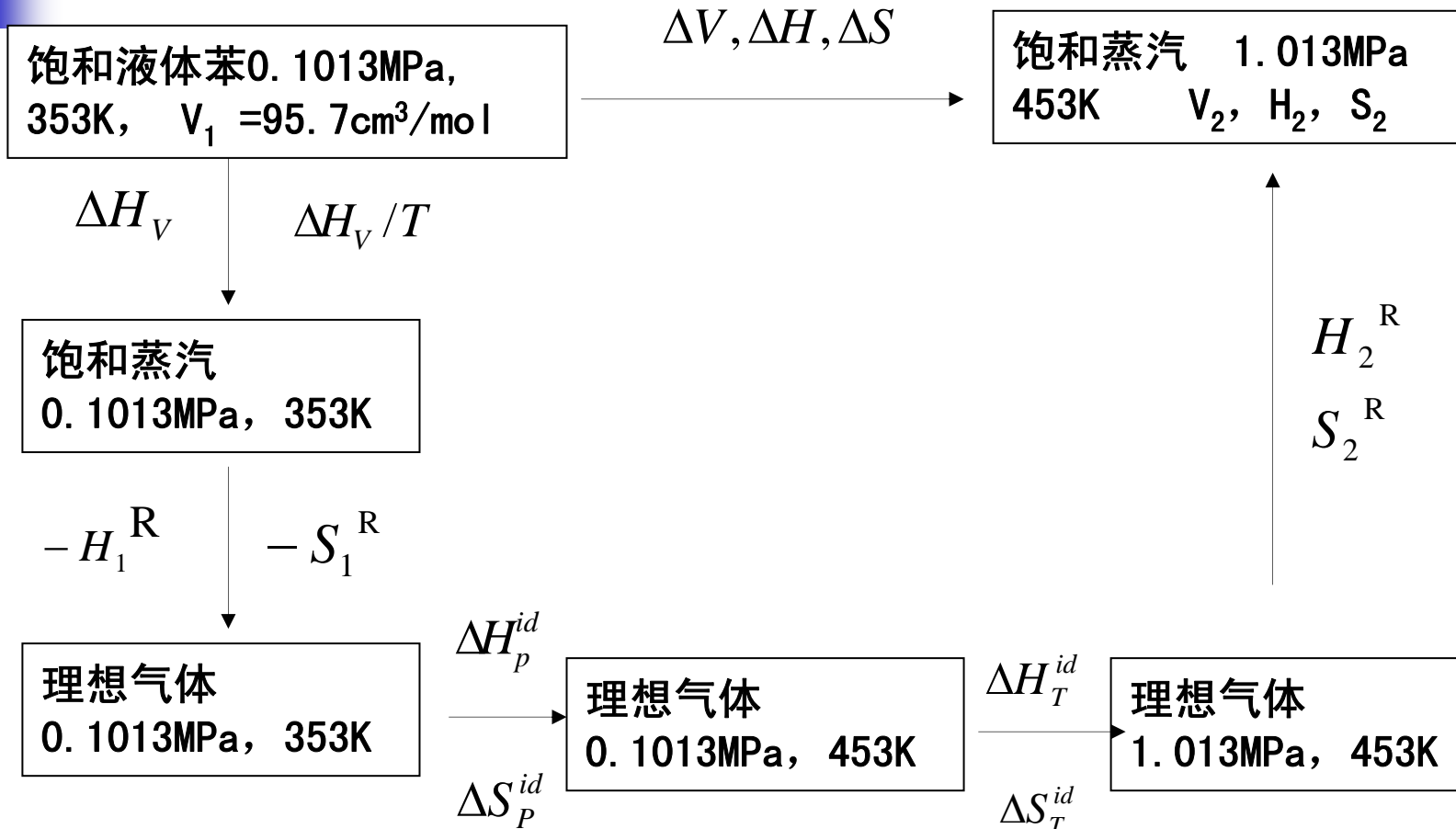
(4) 应用举例 (P40-47 例3-5~3-6) 自看

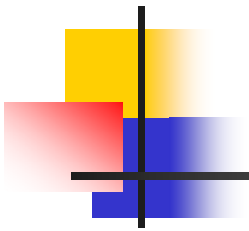
例：纯苯由 0.1013 MPa , 353K 的饱和液体变为 1.013 MPa , 453K 的饱和蒸汽，试估算该过程的 $\Delta V, \Delta H, \Delta S$ 。已知：正常沸点时的汽化潜热为 30733 J/mol ，饱和液体在正常沸点下的体积为 $95.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ，第二维里系数 $B = -78 \left(\frac{1}{T} \times 10^3 \right)^{2.4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ 定压摩尔热容 $C_p^{id} = 16.036 + 0.2357T \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

求： $\Delta V, \Delta H, \Delta S$

分析:

具体过程




$$\Delta H = \Delta H_V + (-H_1^R) + \Delta H_P^{id} + \Delta H_T^{id} + (H_2^R)$$

$$\Delta S = \Delta S_V + (-S_1^R) + \Delta S_P^{id} + \Delta S_T^{id} + (S_2^R)$$

$$\Delta V = V_1 - V_2$$

解： 1.查苯的物性参数： $T_c=562.1\text{K}$ $P_c=4.894\text{MPa}$ $\omega =0.271$

2.求 ΔV

由两项维里方程

$$Z_2 = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{P}{RT} \left[-78 \left(\frac{1}{T} \times 10^3 \right)^{2.4} \right]$$
$$= 1 + \frac{1.013 \times 10^6}{8.314 \times 10^6 \times 453} \left[-78 \left(\frac{1}{453} \times 10^3 \right)^{2.4} \right] = 0.8597$$

$$V_2 = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.8597 \times 8.314 \times 453}{1.013} = 3196.16 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 3196.16 - 95.7 = 3100.5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

3.计算每一过程的焓变和熵变

(1) 饱和液体 $\xrightarrow{\text{恒T, P 汽化}}$ 饱和蒸汽

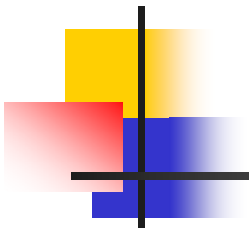
$$\Delta H_V = 30733 \text{ KJ/Kmol}$$

$$\Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T} = \frac{30733}{353} = 87.1 \text{ KJ/Kmol} \cdot \text{K}$$

(2) 饱和蒸汽 353K, 0.1013MPa $\xrightarrow{\text{恒T, P}}$ 理想气体

$$\therefore T_r = \frac{T}{T_C} = \frac{353}{562.1} = 0.628 \quad P_r = \frac{P}{P_C} = \frac{0.1013}{4.894} = 0.0207$$

点 (T_r, P_r) 落在图2-9曲线上方, 用普遍化B法计算



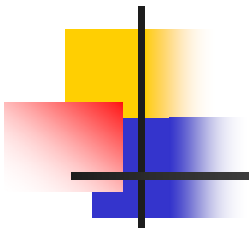
由式 (3-61) , (3-62) 计算

$$\begin{aligned}\frac{H_1^R}{RT_C} &= -P_r T_r \left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r} \right) + \omega \left(\frac{dB'}{dT_r} - \frac{B'}{T_r} \right) \right] \\ &= -0.0207 \times 0.628 \times [(2.2626 + 1.2824) + 0.271(8.1124 + 1.7112)] = -0.0807\end{aligned}$$

$$\frac{S_1^R}{R} = -P_r \left[\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB'}{dT_r} \right] = -0.0207(2.2626 + 0.271 \times 8.1124) = -0.09234$$

$$\therefore H_1^R = -0.0807 \times 8.314 \times 5621 = -377.13 \text{ KJ/Kmol}$$

$$S_1^R = -0.09234 \times 8.314 = 0.7677 \text{ KJ/Kmol} \cdot K$$



恒P, 变T

(3) 理想气体353K, 0.1013MPa \longrightarrow 理想气体453K, 0.1013MPa

$$\Delta H_P^{id} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{id} dT$$

$$= \int_{353}^{453} (16.036 + 0.2357T) dT = 16.036(453 - 353) + \frac{0.2357}{2}(453^2 - 353^2)$$

$$= 1110231 \text{ KJ/Kmol}$$

$$\Delta S_P^{id} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P^{id}}{T} dT$$

$$= \int_{353}^{453} \left(\frac{16.036}{T} + 0.2357 \right) dT = 16.036 \ln \frac{453}{353} + 0.2357(453 - 353)$$

$$= 27.57 \text{ KJ/Kmol} \cdot \text{K}$$



(4) 理想气体 453K, 0.1013MPa $\xrightarrow{\text{恒T, 变P}}$ 理想气体 453K, 1.013MPa

$$\therefore H^{id} = f(T)$$

$$\therefore \Delta H_T^{id} = 0$$

$$\Delta S_T^{id} = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = -8.314 \text{ J/Kmol} \cdot \ln \frac{1.013}{0.1013} = -19.1 \text{ KJ/Kmol} \cdot \text{K}$$

恒T, P

(5)理想气体453K, 1.013MPa $\xrightarrow{\quad}$ 真实气体453K, 1.013MPa

$$T_r = \frac{453}{562.1} = 0.806$$

$$P_r = \frac{1.013}{4.894} = 0.2070$$

点落在图2-9中曲线上方，用普遍化B法计算：

$$\begin{aligned} \frac{H^R}{RT_c} &= -T_r P_r \left[\left(\frac{dB^0}{dT_r} - \frac{B^0}{T_r} \right) + \omega \left(\frac{dB'}{dT_r} - \frac{B'}{T_r} \right) \right] \\ &= -0.806 \times 0.2070 [1.1826 + 0.5129 + 0.271(2.2161 + 0.2863)] = -0.3961 \end{aligned}$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left[\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB'}{dT_r} \right] = -0.2070 [1.1826 + 0.271 \times 2.2161] = -0.3691$$



由此得:

$$(H_2^R) = 1850.73 \text{ KJ/Kmol}$$

$$(S_2^R) = 3.0687 \text{ KJ/Kmol} \cdot \text{K}$$

4.求 $\Delta H, \Delta S$

$$\Delta H = \Delta H_V + (-H_1^R) + \Delta H_P^{id} + \Delta H_T^{id} + (H_2^R) = 40361.7 \text{ KJ/Kmol}$$

$$\Delta S = \Delta S_V + (-S_1^R) + \Delta S_P^{id} + \Delta S_T^{id} + (S_2^R) = 93.269 \text{ KJ/Kmol} \cdot \text{K}$$



三. 热容的关系式

- 1. 理想气体的 C_p

由物化知：理想气体

$$C_p^{id} = a + bT$$

$$\underline{\underline{C_p^{id} = a + bT + cT^2}}$$

$$C_p^{id} = a + bT + cT^2 + dT^3$$

} 温度适应范围小

$$\underline{\underline{C_p^{id} = a + bT + c'T^{-2}}} \quad \text{温度适应范围大}$$



对理想气体的热容，要注意以下几点：

- ① a, b, c, d ，—物性常数，实测，查手册。
- ②理想气体的 $C_p \sim T$ 关联式，可用于低压下的真实气体，不能用于压力较高的真实气体。
- ③ 通常用三项式，要注意单位和温度范围。



2. 真实气体的 C_p

$$C_p = f(T, P)$$

$$C_p - C_p^{id} = \Delta C_p' \quad (\text{热容差})$$

$$\Delta C_p' = f(T_r, P_r)$$

有关等压热容的热力学关系式，在热力学有关参考书上具有较详细讨论。

3.3 逸度与逸度系数

3.3.1 逸度(Fugacity)及逸度系数的定义

$$dG = VdP - SdT$$

- 在恒温下. 将此关系式应用于1摩尔纯流体*i*时, 得

$$dG_i = V_i dP \quad (\text{等温})$$

对于理想气体, $V=RT/P$, 则

$$dG_i = RT \frac{dP}{P} \quad (\text{等温})$$

$$dG_i = RT d \ln P \quad (\text{等温})$$

- 对于真实气体，定义逸度 f_i

$$dG_i = RTd \ln f_i \quad (\text{等温})$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{P} = 1$$

逸度系数的定义

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

逸度与压力具有相同的单位，逸度系数是无因次的。

逸度的物理意义： 表征该物质的逃逸趋势 或逃逸能力。

3.3.2 气体的逸度

(1) 逸度系数和P、V、T间的关系

$$RTd \ln f_i = V_i dP$$

- 对 ϕ_i 的定义表达式取对数并微分得：

$$d \ln \phi_i = d \ln f_i - d \ln P = d \ln f_i - \frac{dP}{P}$$

$$d \ln \phi_i = \frac{V_i dP}{RT} - \frac{dP}{P}$$

将上式从压力为零的状态积分到压力为P的状态，并考虑到当 $P \rightarrow 0$ 时， $\phi_i = 1$ ，得

$$\ln \phi_i = \int_0^P \left(\frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (\text{等温})$$

(2) 从实验数据计算逸度和逸度系数

$$\ln \phi_i = \int_0^P \left(\frac{V_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

- 将**PVT**的实验数据代入上式进行数值积分或图解积分可求出逸度系数。

(2) 从焓值和熵值计算逸度和逸度系数

$$d \ln f_i = \frac{1}{RT} dG_i$$

- 在相同的温度下，从基准态压力 P^* 积分到压力 P

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \frac{1}{RT} (G_i - G_i^*)$$

如果基准态的压力 P^* 足够低 $f_i^* \approx P^*$

根据定义: $G_i = H_i - TS_i$ $G_i^* = H_i^* - TS_i^*$

可得

$$\ln \frac{f_i}{P^*} = \frac{1}{R} \left[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*) \right]$$



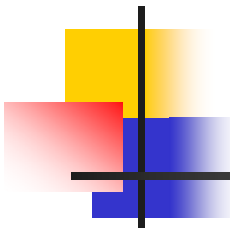
例3-7确定过热水蒸气在473.15K和 $9.807 \times 10^5 \text{Pa}$ 时的逸度和逸度系数

- 解 附表4中**473.15K**时的最低压力为**6kPa**， 假设蒸气处于此状态时是理想气体， 则从蒸气表中查出如下的基准态值：

$$P^* = 6kPa$$

$$H_i^* = 2879.7kJ / kg$$

$$S_i^* = 9.1398kJ / (kg \cdot K)$$



P kPa	H kJ/kg	S kJ/(kg•K)
700	2844.8	6.8865
980.7	H_i	S_i
1000	2827.9	6.6940

$$\frac{980.7 - 700}{1000 - 700} = \frac{H_i - 2844.8}{2827.9 - 2844.8}$$

$$H_i = 2829.0$$

$$\frac{980.7 - 700}{1000 - 700} = \frac{S_i - 6.8865}{6.6940 - 6.8865}$$

$$S_i = 6.7064$$

$$\ln \frac{f_1}{6} = \frac{18.016}{8.314} \left[\frac{2829.0 - 2879.7}{473.15} - (6.7064 - 9.1398) \right] = 5.0409$$

$$f_i = 927.7 \text{ kPa}_a$$

$$\phi_i = \frac{927.7}{980.7} = 0.9460$$

(3) 用状态方程计算逸度和逸度系数

① 以 T 、 P 为自变量的状态方程

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

■ 维里方程 $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B P}{RT}$

$$\frac{V}{RT} - \frac{1}{P} = \frac{B}{RT}$$

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{B}{RT} dP = \frac{B P}{RT}$$

② 以T、V为自变量的状态方程

RK方程
$$\ln \frac{f}{P} = \frac{PV}{RT} - 1 - \ln \frac{P(V-b)}{RT} + \frac{a}{bRT^{1.5}} \ln \frac{V}{V+b}$$

SRK方程
$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln \frac{P(V-b)}{RT} - \frac{a}{bRT} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$$

PR方程
$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln \frac{P(V-b)}{RT} - \frac{1}{2\sqrt{2}bRT} \ln \frac{V + (\sqrt{2}+1)b}{V - (\sqrt{2}-1)b}$$



(4) 用普遍化关系式计算逸度和逸度系数

■ 普遍化图表 $\phi = (\phi^0)(\phi^1)^\omega$

普遍化维里系数（适用于 $V_r \geq 2$ 或图2-9曲线上方）

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} = \frac{BP_c P_r}{RT_c T_r}$$

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

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$\ln \phi = \frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1)$$

$$B^1 = 0.039 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

例3-8 计算1-丁烯蒸气在473.15K，7MPa下的 f 和 ϕ

$$T_r = 1.13 \quad P_r = 1.74 \quad \omega = 0.187$$

查图 $\phi^0 = 0.620 \quad \phi^1 = 1.095$

$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^\omega = 0.620(1.095)^{0.187} = 0.631$$

$$f = \phi P = 0.631 \times 7 = 4.42 \text{ MPa}$$

例3-9 用下列方法计算407K, 10.203MPa
下丙烷的逸度 (a) 理想气体 (b) RK 方程。
(c) 普遍化三参数法

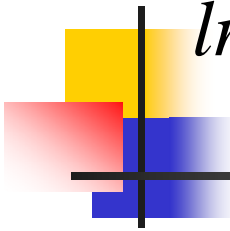
■ (a) 理想气体 $f=P=10.203\text{MPa}$

(b) 查表 $T_c = 369.8\text{K}$ $P_c = 4.246\text{MPa}$ $\omega = 0.152$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} = 1.830 \times 10^7 \text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{K}^{0.5} / \text{mol}^2$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} = 62.74 \text{cm}^3 / \text{mol}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad \text{迭代解得 } V=151.45\text{cm}^3/\text{mol}$$

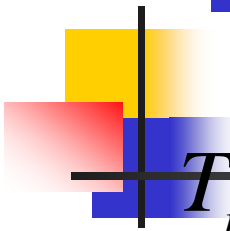

$$\ln \phi = \frac{PV}{RT} - 1 + \ln \frac{P(V-b)}{RT} + \frac{a}{bRT^{1.5}} \ln \frac{V}{V+b}$$

$$\begin{aligned} \ln \phi &= \frac{10.203 \times 151.45}{8.317 \times 407} - 1 + \ln \frac{10.203(151.45 - 62.74)}{8.314 \times 407} \\ &\quad + \frac{1.830 \times 10^7}{62.74 \times 8.314 \times 407^{1.5}} \ln \frac{151.45}{151.45 + 62.74} \\ &= 0.6970 \end{aligned}$$

$$\phi = 0.4981$$

$$f = \phi P = 0.4981 \times 10.203 = 5.082 \text{ MP}_a$$

■ (c) 普遍化三参数法


$$T_r = \frac{407}{369.8} = 1.101 \quad P_r = \frac{10.203}{4.246} = 2.403$$

查图 $\phi^0 = 0.489$ $\phi^1 = 1.06$

$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^\omega = 0.489(1.06)^{0.152} = 0.4938$$

$$f = \phi P = 0.4938 \times 10.203 = 5.038 MP_a$$

3.3.3 液体的逸度

饱和液体的逸度 $f_i^l = f_i^s = P_i^s \phi_i^s$

未饱和液体（压缩液体）的逸度

$$f_i^l = P_i^s \phi_i^s \exp \int_{P_i^s}^P \frac{V_i^l}{RT} dP$$

- 液体的摩尔体积 V_i 可当作常数时

$$f_i^l = P_i^s \phi_i^s \exp \left[\frac{V_i^l (P - P_i^s)}{RT} \right]$$

压力不高时 $f_i^l = P_i^s \phi_i^s$



3.4 两相系统的热力学性质及图表

- 人们将某些常用物质（如水蒸汽，空气，氨，氟里昂等）的 H, S, V 与 T, P 的关系制成专用的图或表。
- 常用的有水和水蒸气热力学性质表（附录五），温熵图（ $T-S$ 图），压—焓（ $\ln P-H$ ）图，焓—熵（ $H-S$ ）图。
- 这些热力学性质图表使用极为方便。在同一张图上，已知 T, P 就可以查出各种热力学性质参数。
- 这些图表是如何制作的，又什么共性的东西，如何用？

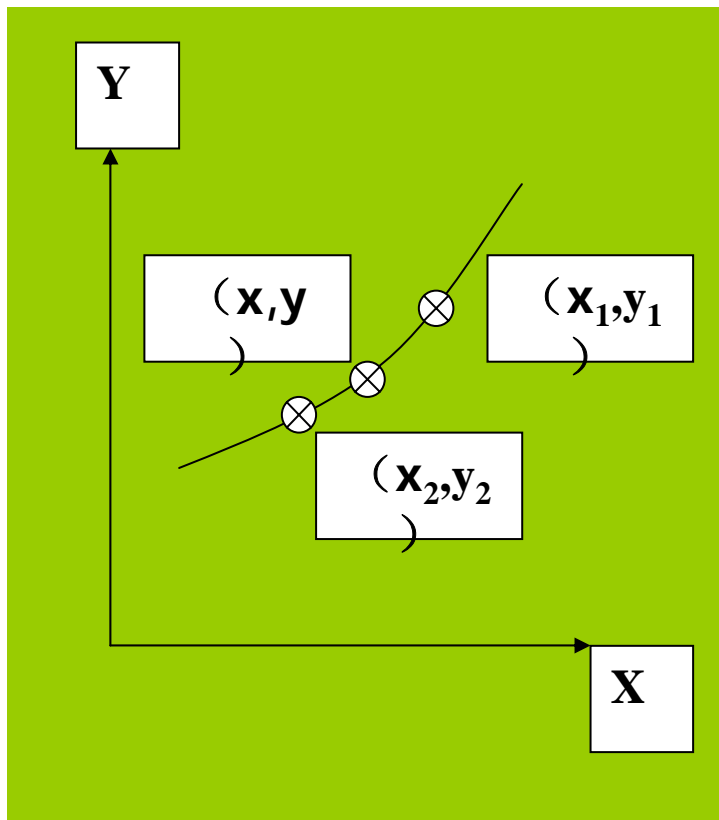


一. 热力学性质表

- 热力学性质表很简单，它是把热力学性质以一一对应的表格形式表示出来，其特点表现在：

特点：

对确定点数据准确，但对非确定点需要内插计算，一般用直线内插。



$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

$$y = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1) + y_1$$

目前，有关物质的热力学性质图表还不多见，常见的表为水蒸汽表（附录四）



二. 热力学性质图

- 热力学性质图在工程当中经常见到，如空气，氨，氟里昂等物质的热力学性质都已制作成图，以便工程计算需要。
- 热力学性质图其特点表现在：
 - 使用方便；
 - 易看出变化趋势，易分析问题；
 - 读数不如表格准确。

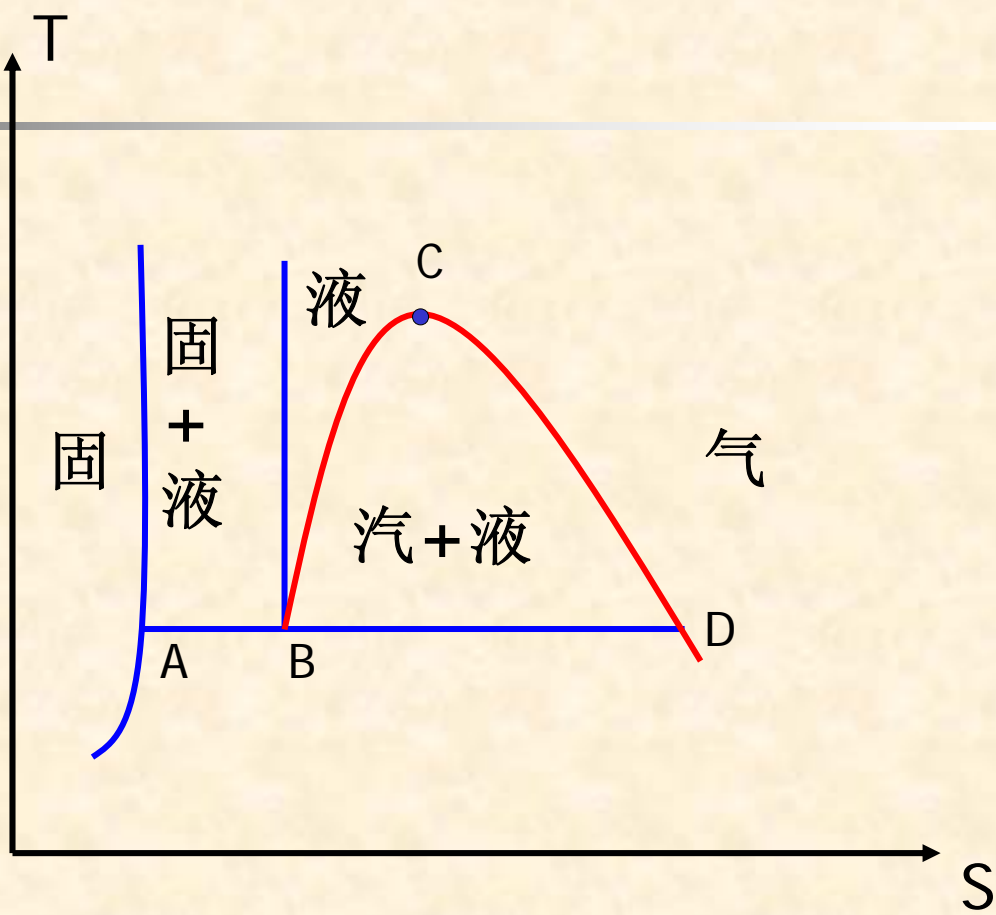
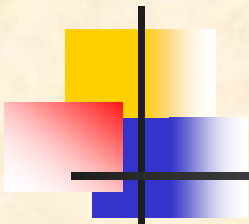


工程上常用的几种类型图

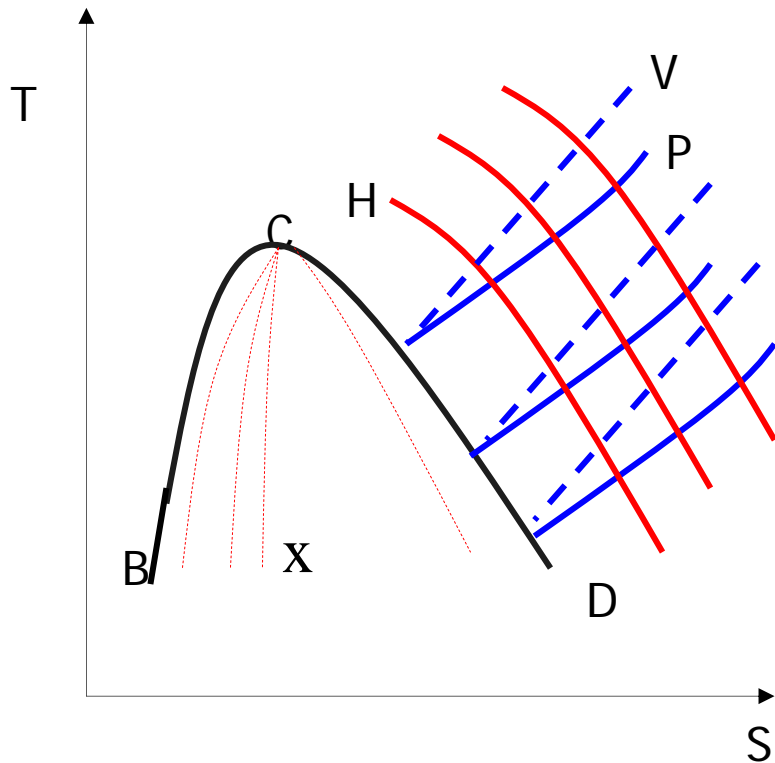
■ (一) T-S图

讲义P59, 给出了水的T-S图, 其他物质的T-S图也具有相似的图形

- 1.作用: 帮助解决热功效率问题
- 2.图形



完整的 T - S 图具有以下曲线



(1) 饱和曲线 B C D

BC—饱和液体线

CD—饱和蒸汽线

(2) 等压线以 P 表示

(3) 等 H 线，以红线表示

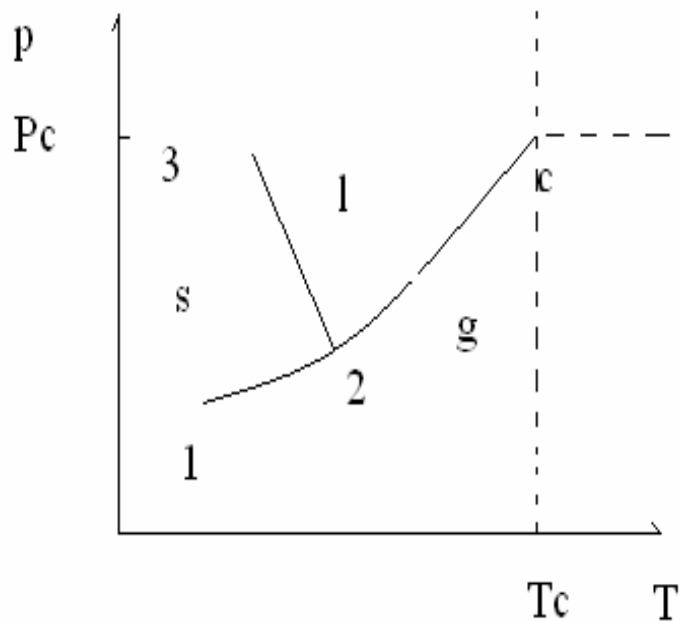
(4) 等容线，以虚线表示

(5) 等干度线，以红虚线表示

干度：汽相的重量分率或摩尔分率

(6) 等 T 线，平行于横坐标

■(7) 等 S 线，平行于纵坐标



- 不同点:
- ① 三相点在P-T图上是
一个点，在T-S图上则是一
条线。
- ② 在 P-T图上是
一条线，在T-S图上表示一
个面。
- 为什么同一体系在不同的
图上，就表示出不同的
点，线，面性质呢？



4.二者差别的原因

- 造成这一差别的根本原因，就在于气液固的熵值不同。
- 实验证明：在同一温度下， $S_{\text{汽}} > S_{\text{液}} > S_{\text{固}}$ ，因熵的微观性质就是混乱度的体现，气体的混乱度最大，固体的混乱度最小，因此就表现出气体的熵在同一温度下大于液体和固体的熵值。



汽液平衡

- 在P-T图上，一个T仅仅对应一个P，T变化P也随着变化，所以在P-T图上就出现了汽-液平衡线。
- 在同一P，T下，饱和蒸汽的熵不同于饱和液体的熵，且 $S_{\text{汽}} > S_{\text{液}}$ ，所以在T-S图上饱和蒸汽线位于饱和液体线的右边，二线中间所谓的平面就是汽液平衡区。

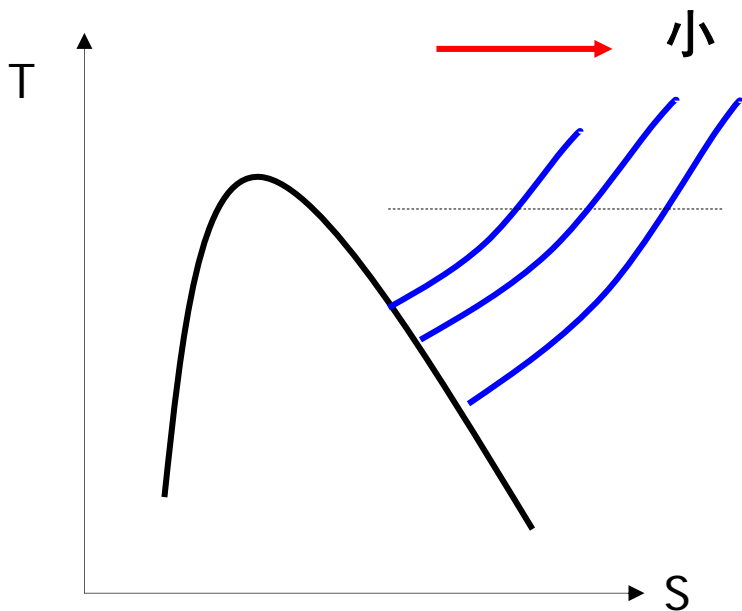


三相点:

- P-T图上三相点意味着在此T, P下, 气液固三相共存, 但由于在同一T, P下, 气液固三相的熵不同, $S_{\text{汽}} > S_{\text{液}} > S_{\text{固}}$ 。
- \therefore 在T-S图上三相共存就以ABD一条线来表示。

5.T-S图线组成的意义

■ 等压线变化规律



用数学表示
为： $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

由Maxwell I 关系式知：

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

P一定 $\begin{cases} T \nearrow & V \nearrow \\ T \searrow & V \searrow \end{cases}$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0 \quad \text{亦即：} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T < 0$$

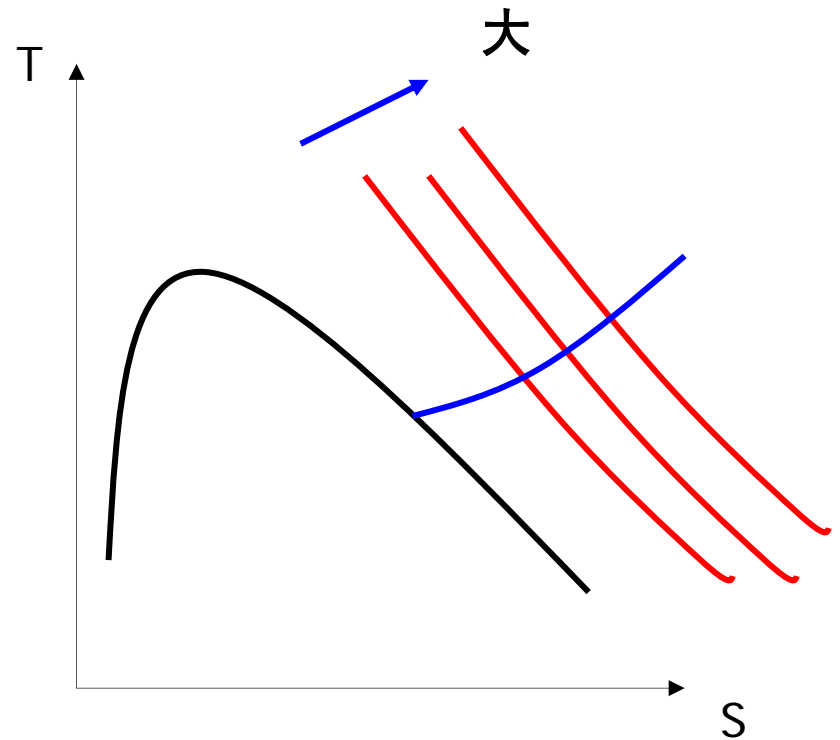
等焓线变化规律

- 在P一定时

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P > 0$$

∴ $T \nearrow$, $H \nearrow$

焓值大的等H线在上边



■ 等容线变化规律

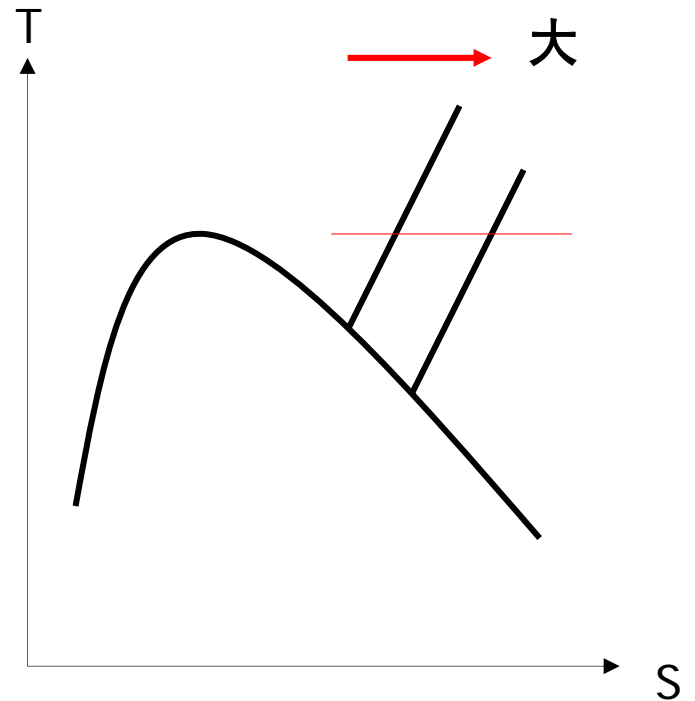
- 在等T下，由Maxwell式知：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

对任何气体，在V一定时， $T \nearrow$ ， $P \nearrow$

它说明了在T一定时，随 $V \nearrow$ ， $S \nearrow$

∴较大的等容线位于熵值较大的一边。





6. 单组份两相区的V, H, S计算

- 单组份体系平衡的两相混合物的性质，与每相的性质和每相的相对量有关。
- 由于V, H, S都是容量性质，故两相数值之和就为两相混合物的相应值。

- **汽液两相平衡:**

$$V = xV_g + (1-x)V_l$$

$$H = xH_g + (1-x)H_l$$

$$S = xS_g + (1-x)S_l$$

式中：g—气相

l—液相

x—气相的重量分率或摩尔分率，在工程上，常称为干度

➤ **T-S**图概括了物质性质的变化规律。

➤ 当物质状态确定后，其热力学性质均可以在**T-S**图上查得。

➤ 对于单组分物系，依据相律，给定两个参数后，其性质就完全确定，该状态在**T-S**图中的位置亦就确定。

➤ 对于单组份两相共存区，自由度是**1**，确定状态只需确定一个参数，它是饱和曲线上的一点，若还要确定两相共存物系中汽液相对量，还需要规定一个容量性质的独立参数。因为在两相区，强度性质**T**和**P**二者之间只有一个为独立参数。

➤ 若已知某物系在两相区的位置，则该物系在**T-S**图中的位置随之确定。反之，若已知某物系在两相区的位置，则可以利用**T-S**图求出汽液相对量。

6.利用T—S图表示过程

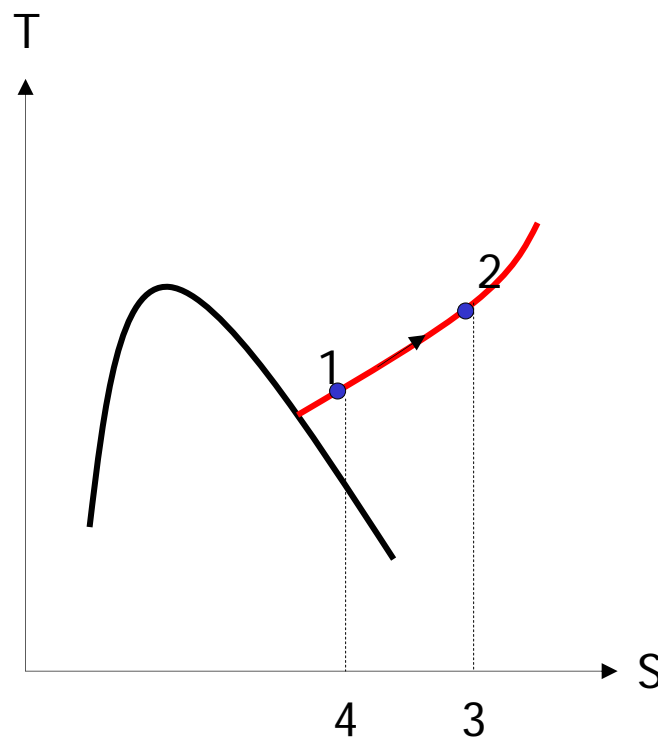
- (1)等压加热过程和冷却过程

- 恒P下 $T_1 \xrightarrow{\text{等压}} T_2$

物系与外界所交换的能量

$$Q_p = \Delta H = \int_{S_1}^{S_2} TdS$$

=面积12341





(2) 节流膨胀过程

- 节流膨胀是等焓过程，
- 节流过程可在等焓线上表示出来，状态1 (T_1 , P_1) 的高压气体节流至低压时，沿等焓线进行，直至与等压线相交。
- 膨胀后气体的温度降至 T_2 ，可直接从图上读出。由于节流过程与外界无热和功的交换， $\Delta S_{\text{环}}=0$

据热力学第二定律

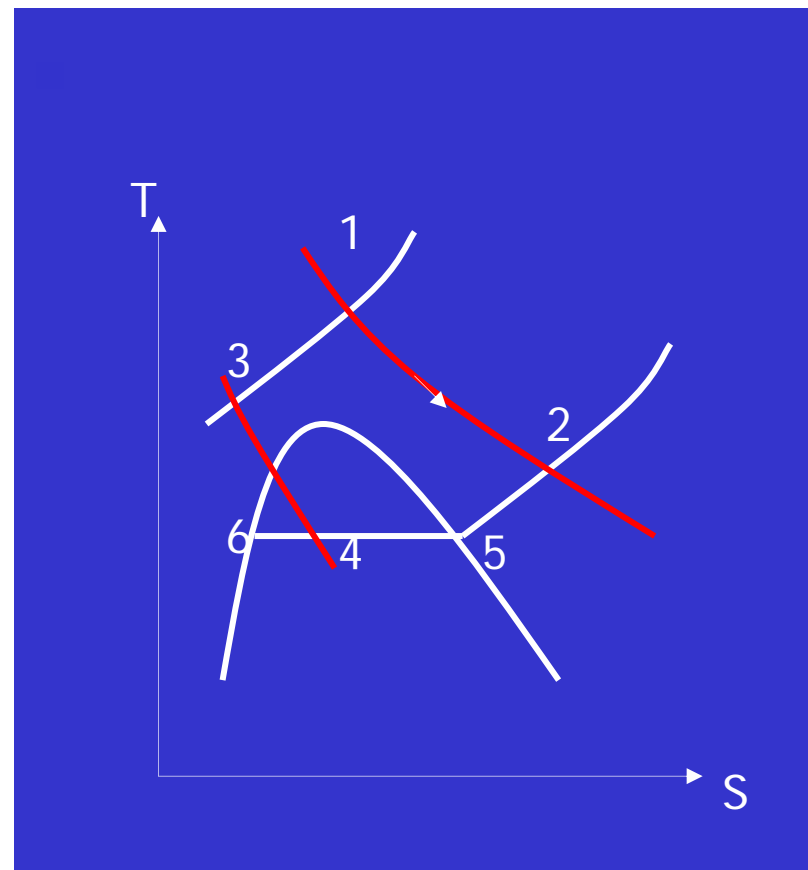
$$\Delta S_t = \Delta S_{\text{环}} + \Delta S_{\text{体}}$$

$$\therefore \Delta S_t = \Delta S_{\text{体}} = S_2 - S_1$$

由图可见

- 节流后, $S_2 > S_1$.
 - 说明了节流过程是一个不可逆过程
 - 若膨胀前物流温度较低(3点), 等焓膨胀后(4点), 进入两相区, 这时它就自动分为汽液两相.
 - 汽液比可按杠杆规则求得, 亦即:

$$\text{汽/液} = \frac{4\bar{6}}{5\bar{4}}$$



(3) 绝热膨胀或压缩过程

- ① 可逆绝热膨胀过程
- 为等熵过程 (线段1→2)

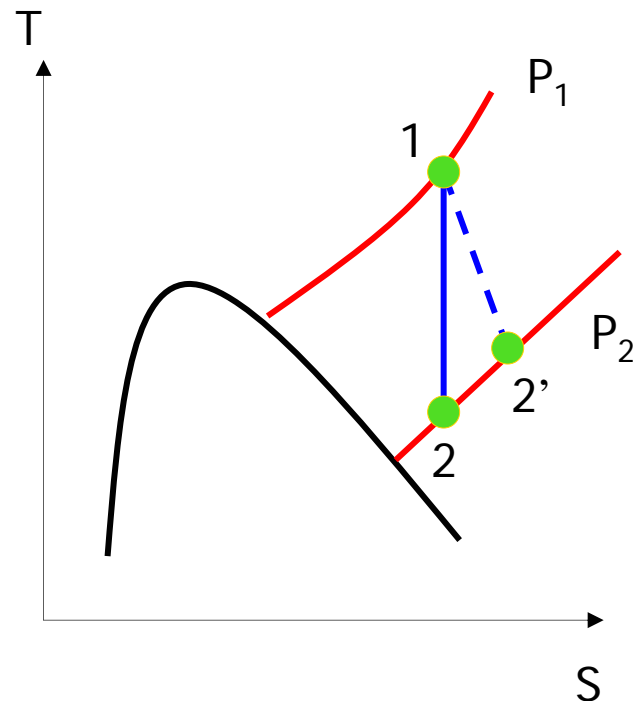
据热力学第一定律

$$W_{SR} = -(\Delta H)_S = H_1 - H_2$$

- ② 不可逆绝热膨胀过程

➤ 不可逆绝热过程是熵增加的过程

➤ 不可逆绝热膨胀功为 $W_S = H_1 - H_{2'}$



等熵膨胀效率

定义:

$$\eta_s = \frac{W_S}{W_{SR}} = \frac{-\Delta H_{(1-2')}}{-\Delta H_{(1-2)}} = \frac{H_1 - H_{2'}}{H_1 - H_2}$$

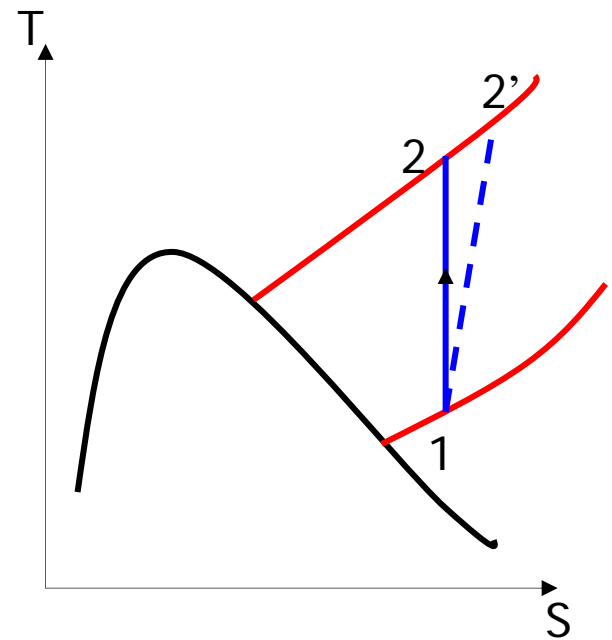
- η_s 值可由实验测定, 一般在0.6~0.8之间。这样已知 W_{SR} 和 η_s 就可以求出 W_s 。
- 由于绝热膨胀过程是不可逆的, 一部分机械功耗散为热, 并被流体本身吸收, 因此膨胀后流体的温度 $T_{2'} > T_2$, 熵 $S_{2'} > S_2$

③绝热压缩过程

- 等熵压缩与等熵膨胀类似，同样用等熵线来表示，但其方向相反。

压缩过程的等熵效率为：

$$\eta_S = \frac{W_{SR}}{W_S} = \frac{H_1 - H_2}{H_1 - H_2'}$$





(二) H-S图

- 图3-18
- 这种图主要用于热机，压缩机，冷冻机中工质状态变化有关问题。



(三) $\ln P-H$ 图

- 图3-17
- 这种图主要用于计算制冷系数, 制冷机的循环量及物流所作的功。



(四) $H \sim x$ 图

- 图3-19
- 有关 $H-S$, $\ln P-H$, $H-x$ 图就其制作原理与 $T-S$ 图的制作原理是相同的, 在这里我们不再一一详细介绍, 只要掌握了 $T-S$ 图, 其他几个图就很容易理解。



三. 热力学性质图的共性

- 1. 制作原理及步骤相同, 仅适用于特定物质.
- 2. 图形中内容基本相同, P, V, T, H, S 都有.



四. 热力学图表与普遍化热力学图表的区别：

- 主要区别表现在两个方面：
 - 其一是制作原理不同；
 - 其二是应用范围不同。



1. 制作原理不同

- 热力学图：以实验数据为基础
- 普遍化图：以对比参数作为独立变量作出的

2. 应用范围不同

- 热力学图：只适应于特定的物质
- 普遍化图：对物质没有限制，可适用于任一物质