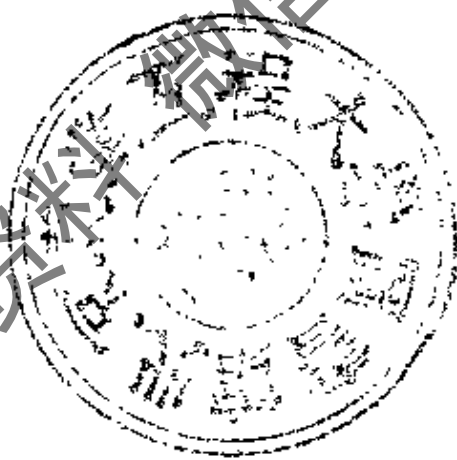


高等学校教学参考书

高等工程热力学

苏长荪 主编

苏长荪 谭连城 刘桂玉 编著



获取更多资料 微信搜索 蓝领星球

高等教育出版社

内 容 简 介

本书是作者在多年教学、科研的基础上写成的。具有独特的见解。

本书是介乎大学工程热力学教材和专题文献之间的教学参考书，以平衡态、可逆过程的宏观理论为主，为加深理解，在某些章节也辅以微观热力学理论。此外，第十二章也简单介绍了不可逆过程热力学的基本知识。书中概念的说明、原理的论证、公式的推导比较严密，并重视分析问题的科学方法。

全书共十二章，章末有习题或思考题，书末有附录、参考文献。全书采用我国法定计量单位。

本书可作为动力工程、工程热物理、制冷、低温及能源工程等有关专业的研究生及高年级大学生选修课的教材，也可作为相应专业的教师、研究生及有关科技人员的参考书。

高等学校教学参考书

高等工程热力学

苏长荪 主编

苏长荪 谭连城 刘桂玉 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 22.5 插页 1 字数 540 000

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

印数 00 001—5,600

书号 15010·0869 定价 5.05元

序

本书是介乎大学工程热力学教材和专题文献之间的参考书，以从事动力工程、工程热物理、制冷、低温及能源工程等工作的教师与研究生为对象，也可供有关科技人员参考。书中各部分内容自成体系，可视需要选取相应部分作为研究生教材或高年级大学生选修课教材。

本书以平衡态、可逆过程的宏观理论为主，但为了扩大眼界，加深对主要内容的理解，也辅以微观热力学理论。另外，书中还简单介绍了不可逆过程热力学的基本知识。

本书是作者在多年教学、科研的基础上写成的。在编写过程中，对概念的说明、原理的论证、公式的推导都力求严谨，对于某些易于混淆的问题也作了较详尽的论述。本书侧重于工程应用的观点，重视分析处理问题的科学方法，并注意内容的近代化。

全书共十二章。前五章属于基本概念与基本理论部分，接着五章讲述无化学反应时有关流体的热力性质与热力过程，而把化学反应过程与不可逆过程热力学置于最后两章。

第一章阐明热力学研究对象的特殊性，并把热力学基本理论归纳为能量转换的量和质的变化规律及能量转换的内外条件等四个方面，最后举例说明热力学研究问题的一般方法。第二章重点讲述温度、平衡、准静态与可逆过程等热力学中最基本的几个概念。第三、第四两章阐述热力学的两个基本定律，把可逆与不可逆过程热力学第二定律加以区分，用改进的喀喇氏法导出熵函数，然后在附加条件下得到熵增定理。第五章是统计力学在经典热力学中的应用，讲述热力参数的统计计算和一些热现象的微观本质，对热力学宏观理论加以引伸。第六章从热力学观点论述了气体在变

目 录

主要符号表	1
序	1
第一章 绪论	1
1-1 宏观热力学和微观热力学	1
1-2 热力学研究对象的特殊性	2
1-3 能量转换的内外条件	5
1-4 能量损失分析	7
1-5 热力分析中简化实际现象的一般方法	8
思考题	13
第二章 基本概念	14
2-1 温度的热力学定义	14
2-2 温标	16
2-3 国际实用温标(IPTS)	21
2-4 平衡态	23
2-5 实现平衡的条件	25
2-6 平衡的稳定性	30
2-7 准静态过程(准平衡过程)	32
2-8 可逆过程	33
习题	37
第三章 能量与热力学第一定律	39
3-1 热力学第一定律和系统的储存能	39
3-2 功	42
3-3 热量	45
3-4 闭口系和开口系 闭口系能量平衡一般方程	47
3-5 开口系能量平衡一般方程 稳态稳流能量平衡方程	50
3-6 瞬变流动分析	52
习题	61
第四章 熵与热力学第二定律	63

4-1	热力学第二定律	61
4-2	熵函数 可逆过程热力学第二定律表达式	67
4-3	熵增原理 不可逆过程热力学第二定律表达式	74
4-4	熵的性质和计算	77
4-5	能量的可用性	83
4-6	稳定气流能量的可用性	90
4-7	不可逆损失与绝热系熵增 不可逆过程举例	96
	习题	101
第五章 量子统计力学在热力学中的应用		103
5-1	基本概念	104
5-2	玻尔兹曼关系式	119
5-3	熵和最可几宏态	123
5-4	功和热的微观含义	128
5-5	三种统计学	132
5-6	MB, BE 和 FD 分布律	137
5-7	拉格朗日乘数 α 和 β	141
5-8	配分函数	147
5-9	理想气体热力性质的统计计算	157
5-10	气体摩尔热容的量子理论	168
5-11	辐射和光子气体	175
5-12	电子气体	181
5-13	固体摩尔热容的量子理论	187
	习题	191
第六章 管内气体流动的热力学		193
6-1	基本概念与基本方程	194
6-2	理想气体的定常等熵流	204
6-3	实际工作中的喷管	211
6-4	等截面摩擦管流	233
6-5	等截面管道中有热交换的流动	248
	习题	257
第七章 实际气体状态方程		259

7-1	气体分子间的相互作用力 实际 ^h 气体的区分	259
7-2	实际气体与理想气体偏差的宏观特性	268
7-3	维里状态方程	273
7-4	二常数半经验方程	282
7-5	多常数半经验方程	291
7-6	对比态原理及气体对比态状态方程	298
7-7	实际气体混合物	312
	习题	323
第八章 实际气体的热力性质与过程		325
8-1	导出热力性质关系式的条件和基本方法	325
8-2	热力性质的一般表达式	328
8-3	余函数方程	338
8-4	导数压缩因子 Z_p 、 Z_T 及其在推算热力性质中的应用	359
8-5	实际气体热力过程分析方法	366
8-6	实际气体多变过程和多变过程指数	369
8-7	几种实际气体典型热力过程的计算	376
	习题	388
第九章 溶液的热力性质		392
9-1	基本概念及定义	392
9-2	变成分系统的基本方程组 化学势	395
9-3	广延热力性质与偏摩尔热力性质	401
9-4	偏摩尔热力性质的计算	410
9-5	混合过程热力性质的变化	416
9-6	溶液的化学势、逸度与逸度系数	422
9-7	理想溶液	435
9-8	活度、活度系数与非理想溶液	445
9-9	过量热力性质	449
	习题	457
第十章 汽液相平衡		461
10-1	平衡与稳定性	461
10-2	相平衡条件	469
10-3	相律	474

10-4	纯质相变时的克劳修斯-克拉贝龙方程及蒸气压方程	475
10-5	相压不等时的相变	484
10-6	有曲界面时的相平衡	187
10-7	汽相及液相的亚稳平衡	498
10-8	蒸汽膨胀过程的亚稳态及威尔逊线	503
10-9	二元汽液平衡系统	506
10-10	利用状态方程推算溶液的汽液平衡	516
10-11	利用活度系数推算溶液的汽液平衡	520
10-12	稀溶液中溶质对溶液沸点及凝固点的影响	529
10-13	高阶相变	533
	习题	534
第十一章	化学热力学	538
11-1	化学计量与离解	538
11-2	化学反应的热力学第一定律分析	540
11-3	化学反应方向的判据与平衡条件	546
11-4	化学反应的平衡常数及平衡成分	555
11-5	最大可用功 反应热效应与平衡常数的关系 平衡转移原理	564
11-6	热力学第三定律	571
11-7	平衡常数的计算	575
11-8	绝热燃烧温度与平衡火焰温度	588
11-9	燃料的化学焓与燃烧的焓损	595
11-10	燃料电池	604
	习题	608
第十二章	不可逆过程热力学	613
12-1	概述	613
12-2	流和力的适当选择	615
12-3	热传导和电传导中流与力的选择	617
12-4	昂色格倒易关系	619
12-5	确定唯象系数的一般方法	620
附录		
	附录一 不同单位制常用互换常数及物理常数表	625

表 1	工程热力学中不同单位制间的常用换算关系	625
表 2	常用能量单位的互换常数表	626
表 3	通用气体常数	628
表 4	常用物理常数表(用我国法定计量单位表示)	628
附录二	实际流体计算用图表	629
图 1.1	通用压缩因子图(超低压区段)	629
图 1.2	通用压缩因子图(低压区段)	630
图 1.3	通用压缩因子图(中压区段)	631
图 1.4	通用压缩因子图(高压区段)	632
图 2	$Z_c=0.27$ 的通用压缩因子图	633
表 1.1	$L-K$ 方程压缩因子 $Z^{(0)}$ 值	634
表 1.2	$L-K$ 方程压缩因子 $Z^{(1)}$ 值	636
表 1.3	$L-K$ 方程余焓 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c}\right)^{(0)}$ 值	638
表 1.4	$L-K$ 方程余焓 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c}\right)^{(1)}$ 值	640
表 1.5	$L-K$ 方程余熵 $\left(\frac{S_m^* - S_m}{R_m}\right)^{(0)}$ 值	642
表 1.6	$L-K$ 方程余熵 $\left(\frac{S_m^* - S_m}{R_m}\right)^{(1)}$ 值	644
表 1.7	$L-K$ 方程逸度系数 $[\lg(f/p)]^{(0)}$ 值	646
表 1.8	$L-K$ 方程逸度系数 $[\lg(f/p)]^{(1)}$ 值	648
表 1.9	$L-K$ 方程 $\left(\frac{C_{p,m} - C_{p,m}^*}{R_m}\right)^{(0)}$ 值	650
表 1.10	$L-K$ 方程 $\left(\frac{C_{p,m} - C_{p,m}^*}{R_m}\right)^{(1)}$ 值	652
表 2.1	$L-K$ 方程导数压缩因子 $Z_p^{(0)}$ 值	654
表 2.2	$L-K$ 方程导数压缩因子 $Z_p^{(1)}$ 值	656
表 2.3	$L-K$ 方程导数压缩因子 $Z_T^{(0)}$ 值	658
表 2.4	$L-K$ 方程导数压缩因子 $Z_T^{(1)}$ 值	660
表 3	九种量子流体的 T_c^0, p_c^0, v_c^0 值	662
表 4	RKS 方程的 \bar{k}_{ij} 值	662
表 5	$L-K$ 方程余函数公式	663
附录三	一些物质的物性数据表	664
附录四	勃里奇曼热力偏导数关系式	668
附录五		670

表 1	安东尼(Antonine)蒸气压方程常数	670
图 1	过饱和水蒸气焓-熵图(见书末插页)	
附录六	热化学数据表	671
表 1	理想气体双原子 N_2 的焓、内能和绝对熵	671
表 2	理想气体双原子 O_2 的焓、内能和绝对熵	673
表 3	理想气体双原子 CO 的焓、内能和绝对熵	675
表 4	理想气体 CO_2 的焓、内能和绝对熵	677
表 5	理想气体 H_2O 的焓、内能和绝对熵	679
表 6	理想气体双原子 H_2 的焓、内能和绝对熵	681
表 7	$25^\circ C$ 、 1 atm 时的生成焓、生成自由焓和绝对熵	682
表 8	$25^\circ C$ 、 1 atm 时的燃烧焓 ΔH_c° 和汽化焓 H_{fg}	683
表 9	定压热效应 $Q_p [J/mol]$	684
表 10	平衡常数 K_p	688
附录七	数学基础	692
主要参考文献		701

获取更多资料 微信搜索蓝领星球

第一章 绪 论

研究对象的特殊性是学科区分的依据。对热力学研究的特殊矛盾如无清晰的认识,学习将会迷失方向。实际现象总是错综复杂的,离开了科学的简化实际问题的方法必将会束手无策,寸步难行。因此,热力学研究对象的特殊性和工程热力学的研究方法将是本章讨论的主要内容。

1-1 宏观热力学和微观热力学

热力学是研究与热现象有关的能量转换规律的科学。

能量是物质运动的量度。能量和物质不可分割,能量转换必须以物质为媒介。如何看待物质是研究的出发点,系统状态的描写方法和研究系统性质的理论依据都与如何看待物质有关。

宏观观点和微观观点从不同角度看待物质。前者把物质看成连续介质,后者认为物质是由大量分子、原子等微观粒子所组成,因而有宏观热力学和微观热力学之分。

众所周知,在无外界作用时,处于平衡态的物系的状态不随时间变化,但常见的物系都是非平衡态的。无论是处于平衡态或非平衡态的物系都可用宏观或微观两种不同的观点进行研究,因此又有平衡态热力学和非平衡态热力学的区别。

以宏观方法研究平衡态物系的热力学称为平衡态热力学,又称为经典热力学;用宏观方法研究偏离平衡态不远的非平衡态物系的热力学,称为非平衡态热力学或不可逆过程热力学。用微观方法研究热现象的科学统称为统计物理学。统计物理学用于平衡态物系时叫做统计热力学,又称统计力学。

用宏观观点研究热现象时,是以总结经验而来的基本定律为依据的,而统计热力学则以粒子运动遵守的经典力学或量子力学原理为依据。可见,二者的理论依据是不同的。

宏观方法的优点是简单、可靠,只要少数几个宏观物理量就可描写系统的状态。同时,所依据的基本定律已为大量实践所证实,具有极大的普遍性和可靠性,用以进行各种推演时,只要不作其它任意的假定,所得的结论同样是极为可靠的。然而,因此法未涉及物质的内部结构,因而不能解释现象的微观本质,同时也不能用以得出具体物质的性质。经典热力学的不足之处可用统计热力学弥补。后者基于物质的内部结构,不但可以解释宏观现象的本质,而且当对物质的结构作出一些合理的假设后,甚至还可得出具体的物性。但因微观粒子为数众多,要用统计的方法才能进行研究,因此计算麻烦,不如宏观方法简单。又因统计热力学有赖于对物质结构所作的假设,因而所得结论的可靠性也较差。总之,两种方法相互补充,相辅相成,不能说一种绝对优于另一种。

就工程应用而言,简单可靠是首先要考虑的问题,因此本书的内容以宏观平衡的经典热力学为主。为了解释某些宏观现象的实质和扩大眼界,以利于对主要内容的理解,本书也安排了统计热力学和不可逆过程方面的内容(见第五章量子统计力学的应用及第十二章不可逆过程热力学简介)。

1-2 热力学研究对象的特殊性

每门学科都是研究一定过程在一定范围内的特殊运动和特殊矛盾的。力学研究机械运动中的特殊矛盾,电学研究电运动中的特殊矛盾,热力学研究的则是涉及物系热运动时热能和机械能转换的特殊矛盾。研究对象的特殊性是区分学科的依据,特殊运动和特殊矛盾也正是各学科研究的核心问题。

经验指出,当对一辆疾驶的自行车刹车时,人和车的动能通过摩擦变成热而散失到环境中去,自行车也随之停止前进。反之,对车轮加热,补偿其所散失的热能,自行车却不能回复到原来飞速行驶的状态。由此可知,机械能可以自发地变为热能,而热能变为机械能的过程则是非自发的,亦即机械能和热能之间的转换是有方向的。能量是物质运动的量度,热能和机械能都是能量,但二者反映的运动形式不同。组成物系的分子作无序的热运动时,物系所具有的相应能量称为热能;物系作宏观运动时,组成物系的分子作同向的有序运动,此时物系所具有的相应能量称为机械能。有序运动变为无序运动易,反之则难。这一现象是不难理解的。例如,行进中的队列要有统一指挥,才能步伐整齐,否则队伍就会不齐。换言之,要在一定的束缚条件下,无序运动才能变为有序运动。使热能变为机械能,通常通过对气缸中的气体加热,使其膨胀来实现的。由于受活塞运动的束缚,从而使气体的无序能部分地变为有序能,并通过活塞向外传出。

综上所述,能量转换(或物系的状态变化)所以会有方向性,根本原因是物系运动的形态有无序运动和有序运动的差别。热能是相应于分子无序热运动的能量,除此之外,其它诸如电能、机械能等能量都属有序运动的能量。无序和有序正是热能和其它形式能量的区别所在。不涉及热现象的能量转换,如动能与位能、机械能与电能等的转换就不存在方向性问题。热力学研究的正是由于作为无序能的热能与其它有序能的能量之间的转换所产生的特殊矛盾。

一定数量的能量,如果是机械能,就可全部转变为热能,而如果是热能,即使在人为的条件下也只能部分地转为机械能。从而可知,能量除数量外还有转换能力的大小或质的差异。和自然界一切事物一样,能量也同时具有量和质的双重属性。能量转换时,

在量和质两方面遵循不同的客观规律。这就是人类长期观察大量自然现象总结而来的热力学第一及第二两个基本定律。第一定律指出,转换中能量的总量是守恒的,而第二定律则从能量质的属性指出,转换时能的质要贬降,因而有时又把第二定律称为“能质贬降定理”。这两个定律从量到质全面地揭示了能量转换的客观规律,从而奠定了研究热现象的基本理论基础。热力学中还有称之为第零定律和第三定律的两个定律。前者又名热平衡定理,是温度测量的理论根据;后者是能斯特(W. Nernst)研究各种化学反应在低温时的性质时得到的结果,又称为能斯特热定理,应用于低温学和化学热力学中。就工程热力学而言,应用最广的还是热力学第一、第二这两个基本定律。

热力学第一定律的实质是能量转换及守恒定律。能量转换时,无论有无热运动参与其中,能量守恒及转换定律总是正确的,它普遍适用于包括热力学在内的各科学领域。能量守恒及转换定律用于研究热现象时,由于热能与其它能量在质的方面存在着无序与有序的区别,虽同属系统和外界交换的能量,但要以热量与功分别给出,系统内部贮存的能量也要将有关热能部分独立写成一项。热力学第一定律的表达式虽然有这些特点,但并未改变能量守恒及转换的实质。如把第一定律表达式中有关热的各项删去,同样可用于分析与热现象无关的其它现象。热力学第一定律仅从能量的数量方面揭示了能量转换的客观规律,但因能量守恒及转换普遍存在于各种现象中,因此热力学第一定律就其性质而言是一普遍规律,而不是热现象的特殊规律。第二定律和第一定律不同,它从能量质的方面揭示与热现象有关的能量转换的客观规律性。这个规律正是热力学这门科学研究的特殊运动和特殊矛盾,与热无关的能量转换,这一规律并非必要。因此,热力学第二定律是用于研究热现象的特殊规律。可以说,如无热力学第二定律揭示的自然

规律,热力学就没有独立成为一门科学的必要,也没有建立热力学这门科学的可能。就全面研究能量转换的规律而言,热力学第一及第二定律具有相同的地位,但作为一门独立的科学而言,第二定律在热力学中无疑应居主导地位,热力学的研究是围绕着第二定律提出的问题逐步展开的。总之,热力学是一门研究能量转换的科学,而且是着眼于能量的质而进行研究的科学。如不意识到这一点,将无法弄清热力学各部分内容的内在联系,更不能把全部内容联成一体。

1-3 能量转换的内外条件

如前所述,热力学第一及第二定律是热力学研究的理论依据,这两个基本定律是人们长期经验的高度概括,适用于任何条件下的能量转换过程。但应看到,和自然界发生的一切事物一样,能量转换不能孤立地进行,总是在一定的内部条件和外部条件下发生和发展的。基本定律的普遍性并不能指出具体的内、外条件对能量转换的影响。能量转换的普遍规律是不以人们的意志为转移的,人们只能认识它,运用它,而不能违反或加以任意改变。而转换的内外条件,在不违反客观规律的前提下,人们却可以使之变化,甚至可以创造,以使能量转换朝着有利于改造客观世界的方向发展。因此,实现能量转换的内、外条件应是热力学研究的主要内容。

能量和物质不可分割,能量转换离不开物质(工质),工质不同,能量转换的效果也不一样。工质是能量转换的媒介,是实现能量转换的内部条件,工质的性质影响能量转换的效果。前已指出,热能变为机械能的转换通常是靠工质体积的膨胀来实现的,因此受热后体积不易膨胀的物质就不宜作为热功转换的工质。热机之所以要以气相物质为工质是容易理解的。气相物质种类繁多,不

同的气相物质热功转换的效果也不同。热力学中对物性(工质的性质)的研究,其实质就是研究能量转换的内部条件。

仅有内部条件尚不足以实现能量转换,还必须有适当的外部条件,外部条件有时甚至是关键的。例如,在热功转换时,如把气缸的活塞卡住,不许它移动,或把工质置于一容积不变的刚性容器中,此时即使有了气相工质,但因工质的体积不能改变,热变功的转换过程仍然无法实现。如欲使之实现,必须要有允许工质体积变化的外部条件。热力学中又是如何研究能量转换的外部条件的呢?大家知道,外因是通过内因起作用的,在不同的外部条件下,工质的状态变化过程不同,能量转换的结果也随之而异,工质状态的变化过程是外部作用的结果。在热力学中,我们并不管外界的具体条件如何,更不描写外界的状态变化,而是通过外界对工质的作用,亦即通过工质状态变化的热力过程来分析外部条件的影响的。就一封闭系而言,外界对工质的作用不外是传热和作功两种方式。既不传热又不作功,或者说外界对工质没有热和力的作用时,工质的状态就不会变化,也就形成不了过程。不论是把活塞卡死,或者把工质置于刚性容器中,工质的体积都不能改变,工质发生的是定容过程。定容过程对外作的功为零。但是,既然是过程,外界对工质热的作用是不可少的。同样道理,活塞和气缸可能是用理想绝热材料制成的,也可能因为过程进行极为迅速,工质与外界来不及进行热交换,此时工质的状态按绝热过程的规律变化,外界对工质没有热的作用($Q=0$),但不能没有力的作用($W \neq 0$)。定容和绝热是两种特殊过程,其它过程中外界对工质的力与热的作用均不为零,不同数量的功和热的比值 $\left(\frac{dW}{dQ}\right)$ 构成了种种不同性质的过程,表征着形形色色的外部条件。由此可见,热力学中研究工质的热力过程,其实质就是研究外部条件对能量转换的影响。

综上所述,客观规律是不能违反的,但条件是可以选择的。在热力学中,就是立足于两个基本定律,并通过工质和过程的选择来实现人们期望的能量转换的。因此,热力学第一及第二定律、物性和过程这四方面的内容组成了热力学的理论基础。除此以外,工程热力学的其它内容,性质上都属理论基础在工程实际问题中的应用。

1-4 能量损失分析

提高能量利用的经济性(亦即节约能量)是工程热力学的主要任务。节约能量也就是减少能量的损失。为了做到有的放矢,对能量损失的性质和产生损失的原因应先加以分析。

如前所述,能量有量和质的双重属性,能量的损失因此也有纯数量的损失和能的质量贬值两种不同的性质。前者能量的质不变,纯属数量的减少。工程热力学中通常把容器和管路的漏气漏液、汽阀漏汽等看作这类损失。后者包括温差传热,摩擦生热、自由膨胀以及节流等等。为避免混淆,热力学中把能质贬值的损失统称为不可逆损失。产生不可逆损失时,能量的数量未变,但能的作功能力降低即能的质量贬值。

减少能量损失所用方法随损失的性质而异。对于漏液漏气等纯数量的损失,通常以改善设备结构、提高密封性等手段加以改进。但所有这些方法都不属热力学研究的范畴,也不是用热力学的方法解决得了的。

热力学是研究有关能的质量的科学,减少不可逆损失以节约能量才是我们努力的方向。但应看到,不可逆损失是各种能质贬值的统称,并不是所有的不可逆损失都在热力学研究之列。研究损失的目的在于减少损失,热力学中对不可逆损失的研究,归根到底取决于某种损失能否用热力学的方法加以改善。前已指出,热力

学力所能及的手段仅是工质和过程的合理选择、安排而已，换言之，凡是与工质和过程无关的不可逆损失，不能用热力学的方法使之减少，也就不在我们研究的范围之内。举例来说，摩擦生热视其产生的原因可分为机械摩擦和粘性摩擦两类。发生于刚体与刚体之间，例如活塞与气缸、轴与轴承间的摩擦叫做机械摩擦，这类摩擦生热的损失，因和工质无关，因此，在热力学中是不研究的，仅在热力计算中以机械效率(η_m)作为已知条件给出。至于粘性摩擦，产生于流体(工质)的流动，它和流体的粘性(工质性质)及流速的大小(过程)有关，有可能用热力学的方法使之减少。因此粘性摩擦的不可逆损失才是热力学要研究的摩擦生热损失。除粘性摩擦不可逆损失外，还应指出，工质的过程是在外界热或力的作用下发生的，如果传热和膨胀做功是在工质和外界存在着一定的温差与压差下进行的，则也会产生不可逆损失。温差传热所传递的能量数量不变，但温度降低了。绝热自由膨胀中，工质能量的总量并未减少，但压力下降而做功的能力变小了。这类不可逆损失都与工质和过程有关，因此也在热力学研究之列。例如，可合理安排过程(如回热循环)和选择恰当的工质(如双工质循环等)以减少温差传热的不可逆损失。工程热力学中主要研究的就是粘性摩擦生热和因势差(温差、压差等)而出现的这两类不可逆损失。

综上所述，能量损失的种类虽然很多，但凡是不属热力学研究的特殊问题(与能量的质无关的问题)和无法用热力学方法(工质的选择和过程的安排)改进的损失都不是热力学分析研究的对象。进行热力学分析研究时，研究能量损失的取舍原则很重要，否则徒使问题复杂化。

1-5 热力分析中简化实际现象的一般方法

实际现象总是错综复杂的，要从实际现象抽象概括出理论，然

后再用理论指导实际,没有科学的处理问题的方法是难以想象的。热力学理论的建立固然要用到抓住主要矛盾,略去次要因素的一套分析解决问题的方法,将理论付之实际应用同样也离不开这一方法。事实上,简化实际现象的方法自始至终贯穿在热力学的全部内容之中,对此如无认识,就不能深刻理解内容的实质,更不会把学到的知识付之实际应用。

分析研究问题的方法也体现在以上各节的内容中。我们知道,为了撇开时间变化的因素,并能用少数几个参数描写物系的状态,工程热力学以宏观、平衡为研究的前提。这一前提,也给工程热力学带来了不能解答有关时间问题的局限性。一般来说,科学研究总是在一定的前提下进行的,有了前提必然会有局限性。分析研究热力现象时,既要掌握正确建立前提的方法,也要看到所得结论的局限性。前面还提到,外因通过内因起作用。热力学中是通过工质的状态变化来考虑外部条件的,这也是一种简化问题的方法。经此处理后,就可简化对外部状态描写的复杂性,而以热与功代表外界的作用,余下来的工作只要描写工质的状态就可以了。顺便指出,热力学中用以描写物系状态的参数,如 p 、 T 、 u 、 h 、 s 等都是针对工质而引出的。此外,由于热力学是研究能量转换的科学,所有参数都直接或间接与能量转换有关,例如 u 、 h 表征能量的数量, s 相应于能量的质, p 与 T 则是驱使能量(或状态)改变的力(又称势)。外界的作用和工质状态的变化相互联系,两者间的关系可用公式表示。如是可逆过程,功与热可以表达为

$$w_{re} = \int p dv$$

$$q_{re} = \int T ds$$

以上两式中,等号右边相应于工质的状态变化,左边则为外界的作用

用。当工质的状态变化规律(过程的性质)确立后,就可根据工质的初终态算出外界的作用—— q 与 w 之值。

下面再以内燃机为例,说明应用热力学理论分析研究工程实际问题的思路和方法。

在着手研究之前,首先要明确热力学研究内燃机的目的是节约燃料,而不是提高公升功率、节约金属等其它问题。其次还要看到,热力学用以实现节能的手段,除合理选择工质与安排过程外别无其它办法。内燃机实际工作虽然极为复杂,然而围绕研究目的,注意力应集中于工质、过程和能量损失等三方面。研究时,针对实际现象的复杂性,联系研究的目的、任务,先要找出简化的方法,然后应用热力学基本理论进行分析,最后就可找到有利于节约燃料的方向与方法。

内燃机工作的复杂性可用实测的示功图说明。示功图给出了内燃机运行时工质的压力 p 和气缸容积 V 的关系,如图1-1上虚线所示。其中 $o''-o'-a$ 是进气冲程, $a-a'-b'$ 为压缩冲程, $b'-c-d-d'$ 是膨胀冲程, $d'-a'-o''$ 是排气冲程。为便于比较,另将简化后的

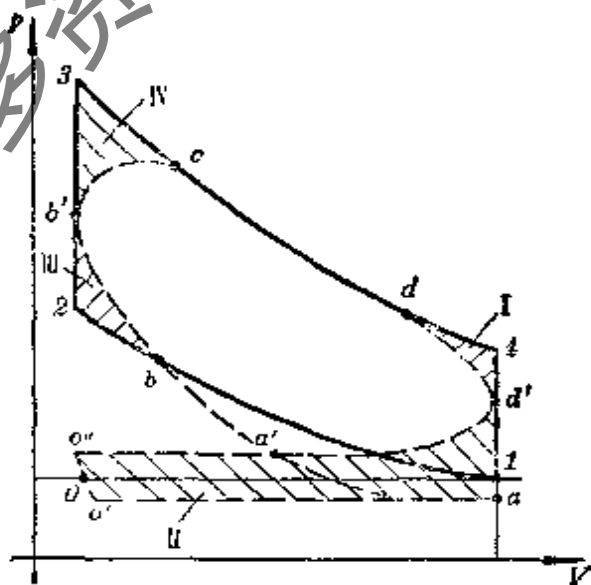


图 1-1

理论循环 1-2-3-4-1 以实线示于同一图上。

内燃机工作时，就工质而言，无论是数量或成分都在不断变化，进气和排气中工质的数量固然在变，即使在压缩与膨胀过程中，因漏气是难免的，工质的数量也在变。至于工质的成分，燃烧前后会有剧烈的变化，这是不言而喻的，甚至到膨胀后期，因气缸内温度、压力的变化，化合与分解反应的继续存在，成分仍然要变。

内燃机内进行的过程也很复杂。应指出：进气与排气这两个冲程是气缸内外物质的交换，不属热力学研究的热力过程；压缩和膨胀虽是热力过程，但过程的性质前后不同。以压缩为例，开始时工质的温度低于外界温度（气缸壁），是吸热过程，及至压缩后期，工质的温度高于外界时又变成了放热过程。

至于内燃机能量损失的实际情况就更复杂了，既有能量数量的损失，又有能量的不可逆损失。前者如活塞与气缸壁间的漏气，后者如进气的流阻（粘性摩擦）、燃烧不能瞬时完成等损失。流动有阻力，排气阀必须提早在下死点前（图 1-1 中 d 点）打开，同时排气的压力应高于外界，进气时的压力又必须低于外界。进排气时流阻带来功的损失（又称换气损失）可用图上面积 I、II 表示。燃烧需要时间，应在活塞到这上死点前（图 1-1 中 b 点）点火，增加压缩所需的功（图上面积 III）；活塞离开上死点后，燃烧仍在进行，又将损失图上面积 IV 这部分功。III 与 IV 合称为燃烧的时间损失。

以上介绍的还不是全部的复杂性，例如膨胀时工质会进行分解和化合，分解是吸热反应而化合是放热反应，这也是膨胀过程情况复杂的原因之一。

实际情况虽极为复杂，但联系研究的目的任务，总可找出简化的途径。应看到，气缸内发生的既有物理过程又有化学过程。燃料的燃烧就属一种剧烈的化学反应，许多复杂问题就因燃烧而产生。

研究时首先要考虑的是，如何简化燃烧这一化学反应而又能达到研究的目的。所用的方法是：以一外界对成分不变的工质加热的物理过程，代替实际的燃烧化学过程，然后按纯物理过程进行能量转换的分析，找出提高节约燃料的方向，最后用所得结论指导加热（亦即如何燃烧）而实现节约燃料的目的。

燃烧简化后，与之有关的各项复杂性也随之消失。此时工质的成分不因化学反应而变；由燃烧需要一定时间而引起的不可逆损失也不复存在，外界的热量可看作在气缸的容积不变的条件下加入，如图上所示的定容加热过程 $2-3$ 。顺便指出，燃烧时间损失一般用改进混合和点火等方法使之减少，这不是热力学的范畴。

内燃机的流阻不可逆损失主要来自进、排气冲程。前已指出，这两个冲程纯属气缸内外的物质迁移，并不是热力过程，而且进、排气的阻力通常采用增大流通截面（如加大进、排气阀面积）和缩短进、排气管管长等非热力学的方法使之改善。因此，在我们的研究中完全有理由不考虑进、排气的流阻损失，认为工质进、出气缸均无阻力，进、排气线重合于大气压力线 $0-1$ ，进、排气的功互相抵消，图 $1-1$ 上不再有 I, II 两块面积出现。从能量分析的观点，完全可以忽略 $0-1$ 这根线，认为工质封闭于气缸之内，并不流进流出，以闭口系代替开口系，原来的排气放热也可用定容放热的热力过程 $4-1$ 替代，而将图上的热力循环 $1-2-3-4-1$ 作为分析研究的对象。经如此处理后，加上热力学并不研究漏气损失，前面所讲的工质数量变化这一复杂性也不存在了。

压缩与膨胀这两个过程的前后性质所以不一致，主要是为了保证活塞与气缸壁的润滑，在气缸外采取了人为的冷却（水冷或风冷）之故。否则的话，活塞移动极快，工质与外界来不及换热，过程是接近绝热的。润滑冷却是非热力学的问题，因此在探讨节约燃料的方法时可视作绝热压缩与绝热膨胀。

通过以上一系列的简化后，最后得出众所周知的内燃机定容加热理论循环，如图 1-1 中实线所示。对此应用热力学基本理论进行分析，可得理论热效率 η_i 为

$$\eta_i = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\kappa-1}}$$

上式中的 κ 与 ε 分别为绝热指数与压缩比。 κ 与工质的性质有关， κ 值大的工质对 η_i 有利。事实上，内燃机的工质取决于燃料，选择的余地不大。提高 η_i 的主要途径是合理选用较大的压缩比 ε 。 ε 大，意即加热的起点温度高。内燃机所需热量实际上来自燃料的燃烧，因此燃烧的起点温度高时对内燃机能量利用的经济性有利。增大 ε 实际上就是把定容加热(或燃烧)过程安排在温度较高的范围内进行。

思考题

1. 经典热力学以平衡态为研究的前提，是否说对非平衡态的过程在经典热力学中就完全不能研究了？
2. 工程热力学中研究气体的热力过程的目的何在？研究时作了哪些假设？
3. 试从热力学第二定律在热力学中居主导地位，说明工程热力学各部分内容的内在联系。
4. 在工程热力学中，我们是怎样应用热力学基本理论研究喷管流动和压缩过程的？所得结论有何实际意义？

第二章 基本概念

热力学引用的概念很多，但是所有的概念无不与能量及其转换有关。能量和物质不可分割，因此首先引入和物质有关的概念，如理想气体和理想气体混合物，实际气体和蒸气等；能量的转换有赖于物质状态的改变，所以又需引入平衡态、准静态过程与可逆过程等一系列和描写的状态与过程有关的概念；能量具有量和质的双重属性，随之又有能量和熵、热能与机械能、热量与功等对应概念的出现。另外，工程热力学是一门应用科学，围绕工程应用还将引进焓及熵、热效率和熵效率、制冷系数和供热系数等，以及表征能量利用经济性的概念。热力学中的概念有些是建立热力学基本理论必不可少的，例如温度、平衡态、可逆过程、能量、熵、热量与功等，称为基本概念，除此之外的其它概念称为一般概念。基本概念中，温度是为研究热现象专门引用的物理量。弄清这一概念，热力学是责无旁贷的，而且也不是其它学科所能越俎代庖的；另外，平衡态与可逆过程是经典热力学的研究前提，因此这三个基本概念尤其重要，本章将予以专门论述，其余概念在以后相应的内容中再陆续介绍。

2-1 温度的热力学定义

一般把温度定义为：温度是物体冷热程度的标志。热物体的温度高，冷物体的温度低，冷热程度一样的物体温度相等。这种建立在人体器官感觉上的定义，用于日常生活等一般场合有其简单直观的优点。然而，人的器官感觉并不十分可靠，用物体的冷热程度定义温度也欠确切，尤其是温度的这种一般性定义和热力学研

究的热平衡问题并无直接联系。因此,在热力学中对何谓温度还有重新定义的必要。

大家知道,处于平衡态下的简单气相物系,只需要两个独立参数(如压力 p 和比容 v)就可确定它的状态。盛于固定容器的定量气体, V 为定值,但其压力 p 视气体的具体状态可为任意值。设有定量的 A 、 B 两种气体分置于二绝热刚性容器中,它们的状态分别为 p_a, V_a 及 p_b, V_b 。此时两物系间并无热、力或其它任何作用。若用透热壁连接二容器,使 A 、 B 气体发生热的相互作用,因是刚性容器, V_a, V_b 保持不变。至于它们的压力,如两气体原来不处于热平衡状态,经验指出,此时将按一定规律改变, p_a 增加时 p_b 必然下降,反之亦然,而绝不会两者同时上升或同时下降。只要时间足够长,两物系的压力最终分别变到某一确定值 p'_a 与 p'_b 后将不再改变,此时两物系间热的作用消失而达热平衡。由此可知,处于热平衡的两物系的状态间存在着一定的制约关系。这样,就有理由找出一个状态参数作为物系间是否处于热平衡的判据,这个状态参数称之为温度。

温度的热力学定义叙述为:物系的温度是用以判别它与其它物系是否处于热平衡状态的参数。

温度确定于物系的状态,是状态参数。它和别的状态参数的区别在于,只有温度才是热平衡的判据。两物系只要温度相同,它们间就处于热平衡,而与其它状态参数如压力、容积等的数值是否相同无关。温度和热平衡概念直接联系。温度的热力学定义也明确给出了温度的物理意义。

上述温度的定义,只是定性地说明了温度的性质,还应进一步由定性而及定量,标定温度的数值,满足科学研究的需要。为此,要建立温标。

2-2 温 标

众所周知,物体的温度是用温度计测量的,温度测量的理论依据是热力学第零定律。这个定律指出: A 、 B 两物体如分别与另一 C 物体处于热平衡,则 A 、 B 物体间也处于热平衡。根据这个定律,我们可把 C 物体作为温度计,无需 A 、 B 直接接触,就可比较它们的温度了。测温时先使温度计与被测物体达到热平衡,然后通过测温物质标志温度的物理量读出物体的温度。酒精和水银温度计液柱的高度,各种不同金属组合成的热电偶冷热接点间的电动势,气体温度计气体的压力或容积都属标志温度的物理量。经验指出,实际测温物质标志温度的物理量(x)和温度(θ)的关系,严格地讲都是非线性的, $\theta = f(x)$ 这一函数随测温物质的性质而定。如温度计均匀刻度,则同一物体用不同测温物质测得的温度数值是不会相同的。处于确定状态下的任意物体只能有一个温度,为了人为地规定物体的温度,于是就提出建立温标(温度数值的标定)的问题。

建立温标时,首先要规定标志温度的物理量和温度的函数关系,这一关系不受具体测温物质性质的限制,可以任意规定。为使温度和测温物理量成正比,通常取成线性关系:

$$\theta(x) = ax \quad (2-1)$$

式中, a 为一待定常数, $\theta(x)$ 是相应物理量 x 尚待标定的温度。

为了确定待定常数 a , 建立温标的第二步工作就是要选定温标的标准点,并规定标准点的温度数值。确定待定常数 a 实质上就是规定温度计量单位的大小和温度的计数起点。

1954年以前,国际上都按摄氏(Andrews Celsius)在1742年的规定,选取水的冰点(一个标准大气压下,在空气中饱和的纯水与纯冰达到平衡的状态)和水的汽点(纯水和水蒸气在蒸汽压等于

一个标准大气压时达到平衡的状态)这两点为标准点,并规定冰点的温度为 0°C ,汽点的温度为 100°C 。不难看出,这里的冰点是温度计数的起点。规定汽点的温度为 100°C 后,因有线性关系的假定,温度计量单位的大小也随之而定。如标准点不变,仍为水的汽点与冰点,但把这两个温度定为 212°F 及 32°F (华氏温标),则温度的计数起点改为冰点以下的 32°F ,此时温度的计量单位也变小了。华氏温标的一度只相当 $5/9$ 摄氏度。

式(2-1)用于冰点时

$$\theta(x_{\text{ice}}) = ax_{\text{ice}} \quad (a)$$

式(2-1)用于汽点时

$$\theta(x_{\text{vap}}) = ax_{\text{vap}} \quad (b)$$

由式(b)减去式(a)可得待定常数 a 为

$$a = \frac{\theta(x_{\text{vap}}) - \theta(x_{\text{ice}})}{x_{\text{vap}} - x_{\text{ice}}} = \frac{100}{x_{\text{vap}} - x_{\text{ice}}}$$

将此式代入式(2-1)得到

$$\theta(x) = \frac{100}{x_{\text{vap}} - x_{\text{ice}}} x \quad (2-2)$$

冰点与汽点的温度已经规定,其余各状态的温度可根据相应的 x 值用上式标定。

1954年后,国际上改用水的汽、液、固共存的三相点为标准点,并规定三相点的温度为 273.16 K 。为了纪念开尔文在建立温标上的贡献,国际单位制(SI)中特地把温度的计量单位称为“开尔文”(简称为“开”,用 K 表示)。

就三相点而言,式(2-1)可写成

$$\theta(x_{\text{T.P}}) = 273.16 = ax_{\text{T.P}} \quad \text{K}$$

或

$$a = \frac{273.16}{x_{\text{T.P}}}$$

代入式(2-1)可得标定温度的公式如下:

$$\{T\}_K = 273.16 \frac{x}{x_{T.P}} \quad (2-3)$$

上式中 $x_{T.P}$ 是某种标志温度的物理量相应于三相点状态之值。式(2-3)可用于任何热力状态物体温度的标定。

上面以水的三相点为标准点,并规定其温度为 273.16 K 而建立的温标称为国际温标(又称开尔文温标),温度读数用 T 表示,单位为 K。如标准点和温度计量单位的大小保持不变,而把标准点三相点的温度规定为 0.01°C 时,所得温标称为摄氏温标,温度表示为 $t[^\circ\text{C}]$ 。不难看出,国际温标与摄氏温标的关系是

$$\{t\}_C = \{T\}_K - 273.15 \quad (2-4)$$

在国际温标中,为什么要把三相点的温度定为 273.16 K 呢?简单地讲,如此规定后可使国际单位制的温度单位“开尔文”和 1954 年前采用的单位“摄氏度”具有同等的大小。过去规定冰点和汽点相差 100°C ,按此一度大小,则冰点和汽点的温度将分别是 273.15 K 及 373.15 K。已知水三相点的温度比冰点高 0.01 K。因此,规定三相点的温度为 273.16 K 后,两种单位的大小就一致了。

国际温标选水的三相点为标准点,原因是这一状态在相图上仅是一个点,状态确定可靠,表述简单,使之复现也不难。例如,只要用一个像热水瓶胆那样的容器,如图 2-1 所示,并在胆的夹层内注入部分蒸馏水,然后抽出水上的空气并加密封,就可得到纯水的汽液两相共存物。再在胆的空腔内放进冷冻剂,胆夹层邻近冷冻剂的水将结冰,出现汽、液、固三相共存物。最后倒出冷冻剂,邻近胆内壁的冰开始融化,一直到

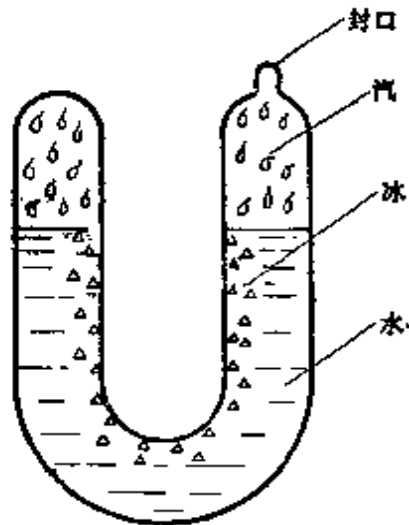


图 2-1

冰全部融化完之前，容器都处于三相点的热力状态。若以水的冰点或汽点为标准点，因它们都与压力有关，就不及三相点的确定可靠和易于复现了。

建立温标时，对标定温度的物理量仅要求它和温度的变化成线性关系，除此以外，不受其它的限制。因此，标温的物理量可以和物质的性质有关，也可以和物质的性质无关，甚至实际中是否真正有这种性质的物理量存在也无关紧要。假定有某种气体具有这样的特性，当容积不变时，它的压力和温度成线性变化，即

$$\theta(p) = ap$$

我们就可将这种气体当作标温物质，而把压力作为标温物理量，如仍以水的三相点为标准点，温度规定为 273.16 K，仿照式 (2-3) 可得

$$\{T\}_K = 273.16 \frac{p}{p_{T.P}}$$

我们知道，对于实际气体， $p \rightarrow 0$ 时可认为是理想气体，当容积不变时即具有上述特性，因此可得理想气体温标公式如下：

$$\{T\}_K = 273.16 \lim_{p_{T.P} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{T.P}} \quad (2-5)$$

除理想气体外，还可以根据热力学原理，以与物性无关的热量 Q 作为标温物理量。众所周知，由两个可逆等温和两个可逆绝热过程组成的卡诺循环，其热效率 η_0 为

$$\eta_0 = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{\theta(Q)_L}{\theta(Q)_H}$$

由此可得

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{\theta(Q)_L}{\theta(Q)_H}$$

式中，下标 H, L 代表高、低温热源， $\theta(Q)$ 是以热量为标温物理量尚待标定的温度。从而可知，卡诺循环热源放出或吸入的热量与

热源的温度成正比,亦即

$$\theta(Q) = aQ$$

上式满足建立温标的要求,仿前可得

$$\{T\}_K = 273.16 \frac{Q}{Q_{T.P}} \quad (2-6)$$

这种应用热力学原理建立的温标称为热力学温标。

因为开尔文温标、理想气体温标和热力学温标三者都以标温物理量和温度线性变化为共同的前提,而且温标的标准点及标准点的温度都作了相同的规定,因而无论用哪种温标,标定的温度都是一样的。

顺便指出,分子运动理论中把绝对零度(0K)理解为相应分子运动停止时的温度,这种说法是错误的。分子运动理论认为,分子的行为服从经典力学的规律。近代发现,微观粒子的行为遵循的是量子力学的规律。从式(2-6)可知,当 $Q=0$ 时 $T[\text{K}]=0$,因此近代将绝对零度按热力学温标定义为:如系统在两根等熵线间进行一可逆等温过程而传出的热量为零时,则产生此过程的温度称为绝对零度。

最后还应强调,温度的标定和温度的测量是有区别的。测量所得的并不是物体标定的温度。当用定容气体温度计测量物系的温度时,因实际用的测温物质并非理想气体,测得的压力和温度不成线性关系,首先要根据实际气体相对于理想气体的偏差,修正实际测量所得的压力,然后代入式(2-5)才能得出物系应有的标定温度。具体的修正方法可参考有关文献。由于人类对气体状态方程的研究历史最为悠久,积累的资料很丰富,应用气体温度计可以得到极为满意的结果,因此其它型式的温度计都以气体温度计为标准进行校核。

2-3 国际实用温标(IPTS)

如前所述,温度测量要用气体温度计进行校核,但用气体温度计获得应有的标定温度本身是很麻烦的。首先遇到的是测量精度问题。测量时气体温度计的容积将随温度改变,严格地讲,测到的并非定容下的压力。再说,要精确测定气体的压力也是不容易的。其次,修正实际气体与理想气体间的压力偏差,要进行繁复的计算。总之,测量和修正都是极为精细而繁重的工作,为了获得某物体某一确定状态的热力学温度,例如氧在氧的蒸气压为1个标准大气压(101325 Pa)下液、气两相的平衡温度(称为氧的沸点),或锌在1个标准大气压下液、固两相的平衡温度(锌的凝固点),往往要化费很多的时间和劳力,显然这是不利于实际应用的,因此提出了国际实用温标。

国际实用温标指定包括水的三相点在内的若干固定点的温度,如表2-1所示。表中所列固定点的温度是经过许多科学工作

表2-1 国际实用温标的固定点

平衡状态	国际实用温标指定值		平衡状态	国际实用温标指定值	
	T, K	$t, ^\circ C$		T, K	$t, ^\circ C$
平衡氢三相点	13.81	-253.34	水三相点	273.16	0.01
平衡氢沸点	20.28	-252.87	水沸点	373.15	100.0
氮沸点	20.102	-246.048	锌凝固点	692.73	419.58
氧三相点	54.361	-218.789	银凝固点	1235.08	961.93
氧冷凝点	90.183	-181.962	金凝固点	1337.58	1064.43

者多年反复测定修正的结果,并且被国际公认为该点的热力学温度。在国际实用温标中,又把平衡氢三相点以上的温度分为三个区间,详尽规定了各区间测量所用温度计的型式、规格,并给出了以下相应的温度计算公式。

1. 13.81 K ~ 630.74°C——用铂电阻温度计测量,电阻丝应

是无应力的和退火的。在测试温度范围内，铂电阻丝的电阻与 273.15 K 时的电阻比值 $W(t) = \frac{R(T)}{R(273.15)}$ 不应小于 1.39250。0°C

以下电阻与温度的关系由一参考函数与一些特定的偏差方程给出 (从略); 0°C 以上 (指 0°C ~ 630.74°C) 由下列二个多项式表示:

$$t = t' + 0.045 \frac{t'}{100} \left(\frac{t'}{100} - 1 \right) \left(\frac{t'}{419.58} - 1 \right) \left(\frac{t'}{630.74} - 1 \right) \quad ^\circ\text{C}$$

$$t' = \left\{ \frac{1}{\alpha} [W(t') - 1] + \delta \frac{t'}{100} \left(\frac{t'}{100} - 1 \right) \right\} \quad ^\circ\text{C}$$

式中 $W(t') = \frac{R(t')}{R(0)}$ 。常数 $R(0)$ 、 α 和 δ 根据水三相点、水沸点和锌凝固点的电阻测定值来确定。

2. 630.74 ~ 1064.43°C —— 用铂铑 (10%) 铂热电偶测量, 一端置于 0°C。热电偶用直径为 0.35 ~ 0.65 mm 的均匀丝材制成, 且必须彻底退火。其电动势与温度的关系为

$$E(t) = a + bt + ct^2$$

式中, 常数 a 、 b 、 c 由 630.74 ± 0.2°C (用铂电阻温度计精确测定)、银凝固点温度与金凝固点温度的测量确定^①。

3. 1064.43°C 以上 —— 由普朗克辐射定律定义, 用 1064.43°C 作参考温度, 取 $C_2 = 0.014388 \text{ m} \cdot \text{K}$ 。

国际实用温标是第七届国际计量委员会引入的, 并于 1927 年采用。目的在于提供一种容易实现和准确复现, 而且接近于当时能测量的热力学温度的实用温标。随着测温范围的延伸、测量精度的提高和对测温物质物性研究的深入, 国际实用温标也日趋完善。目前采用的是 1975 年第十五届国际计量大会通过的 1968 年国际实用温标的修订版。

^① 常数 a 、 b 、 c 的确切数值, 见 E. R. G. Eckert, *Measurement in Heat Transfer*, p. 123, 1976。

应指出,国际实用温标并不能代替热力学温标。但按上述规定的温度计及温度计算公式所得固定点间的温度偏离热力学温度极小,在允许范围内,因此就不必再用气体温度计进行校核了。通常,国际实用温标用于校核科研或工业用的温度计。

2-4 平 衡 态

在没有外界影响的条件下,物系各部分在长时间内不发生变化时,物系所处的状态称为平衡态。

平衡态是研究热现象时为简化物体状态随时间变化的复杂性而专门引用的基本概念。应注意,热力学中的平衡是指物系的宏观状态而言,至于微观状态,因组成物系的粒子总在永恒不息的运动中,是不能不变的。平衡态物系的温度不随时间变化,意指分子的平均移动动能为恒值,而不是分子的状态不变。就单个分子而言,在频繁地相互碰撞下它的状态随时都在变化。热力学的平衡和力学所说的绝对静止的平衡是有区别的,热平衡是建立在物系内部分子运动的基础上,确切地讲应是热动平衡。处于平衡状态下的物系,其宏观状态不随时间变化,但其分子仍可以任何方式自由地相互作用。还应指出,所谓平衡都是相对的,热动平衡的概念在时间和空间上都是有限度的,不能加以无限地推广。

物系状态变化的原因可以是外界引起的,也可以是内部自发的。在没有外界影响的条件下,物系的状态还不一定是平衡态。就孤立系而言,外界对系统是没有影响的,但系统内各部分间如有温差、压差等驱使状态变化的不平衡势差存在时,就不是平衡态。然而我们知道,孤立系内不平衡趋向平衡的过程是自发的,只要时间充分,最终会达到平衡态,但也仅在内部不平衡势都消失时才是平衡态。因此,在没有外界的影响下,平衡物系应是没有内部势差的。

平衡物系在外界的作用或影响下，平衡被破坏，状态就要改变。对闭口系来说，外界的作用不外是热的或力的两种。当系统与外界的温度或压力不等，亦即系统与外界之间存在着不平衡势差时，系统与外界将有热量或功的交换，系统的总能量不断变化，平衡态就实现不了。若外界的温度压力变化不止，系统与外界之间的不平衡势差无法消除，实现平衡也是不可能的。但在温度、压力保持恒定不变的外界条件下，系统达到平衡态是有可能的。此时因系统与外界的温度、压力不同，而具有外部不平衡势差，系统的状态要变化。经验指出，这种变化总是朝着削弱外界作用的方向进行。如外界的温度、压力保持不变，系统的外部势差将会逐渐减少，以至最终完全消失，外界的影响也就没有了。此时的系统和孤立系无异，因此有达到平衡态的可能。

综上所述可知，无论是系统孤立于外界(孤立系)，或处于一个温度、压力不变的外界条件下，系统与外界势差消失时系统都不受外界的影响，因而就有实现平衡的可能。在这种情况下，如系统又无内部势差存在，它就处于平衡态。总之，平衡物系应既无外部势差又无内部势差，亦即不存在任何驱使状态变化的不平衡势差。在没有任何势差的情况下，系统的总能量保持不变，同时系统也不会有能量的转换或转移的发生。

不平衡势是驱使状态变化的原因，而平衡物系的状态不随时间而变是不存在不平衡势差的结果。就平衡而言，没有势差是其本质，而状态不变仅是现象。物系是否处于平衡态，应从本质而不能从现象来判别。例如稳态导热中，物系的状态也不随时间而变，但此时在外界的作用下物系有内外势差存在，因此该物系的状态只能称为稳态，而不是平衡态。

另外，平衡和均匀是两种不同性质的概念。处于平衡态的物系状态不随时间改变，平衡和时间的概念联系在一起。而均匀则

指物系内部空间各点的状态参数均匀一致，均匀是相对空间而言的。平衡和均匀二者不能混淆。不平衡系是不均匀系，但不等于说，处于平衡态的物系一定是均匀的。众所周知，处于重力场中的气体或液体平衡时上部和下部的密度不同，不能称为均匀系。但在我们的研究中所遇到的物体高度有限，重力场对气体密度的影响甚微，可以忽略不计，从而把处于平衡态的单相物系看作均匀系。至于两相平衡下的水和水蒸气，即使略去重力场的影响，汽液两相的密度相差甚大，此复相平衡态就不能看作均匀系了。

2-5 实现平衡的条件

如前所述，只有在不受外界影响时，系统才有平衡的可能，而系统是否达到平衡应视其本身有无自发变化而定。今以孤立系为例，分析可能发生的自发变化，从而得出实现平衡的条件。

众所周知，系统内部温度不等时，将有高温部分向低温部分传热的自发变化，系统内部的温度将趋于均匀一致，因此系统具有热平衡是实现平衡的条件之一。当系统内部各处的压力不等时，高压部分将自发地压缩低压部分而产生能量的转移，因此系统具有力平衡将是实现平衡的另一条件。一个具备了热和力的平衡的两相系统，仍有自发相变的可能，相变的结果会改变系统的状态，所以相平衡是实现平衡的第三个条件。最后，处于热、力平衡下的化学反应系统，反应物与生成物的互变也会使系统的状态产生变化，只有反应物和生成物的数量都不变时，系统的状态才停止变化，因此，化学平衡是实现平衡的第四个条件。

综上所述，实现平衡的条件，除热和力的平衡外还包括相平衡和化学平衡。如果把处于不同相下的纯物质看作不同的物质，例如把水和水蒸气视为两种物质，那么相变和化学反应都属物质的变化而无区别，即相变可作为化学反应的特例看待。因此，实现平

衡的条件最后可以归结为热平衡、力平衡和化学平衡等三条。

满足完全平衡所需的条件应视系统的具体情况而定。例如，系统内部有压差存在，但高压和低压部分间有固定的透热壁隔开，此时系统具备了热平衡和化学平衡也就满足了完全平衡。同理，如系统内各处温度不同，但有可移动的绝热壁隔开，此时只要有了力平衡和化学平衡也就实现了完全平衡。一个没有化学反应的系统，有了热、力平衡就处于完全平衡。处于热、力平衡下的化学系统达到了化学平衡也实现了完全平衡。这里有一点应加以说明，在外界温度、压力不变的条件下，一个热、力平衡下的化学系统在达到化学平衡之前，由于化学反应的吸热或放热，将改变外界或系统的温度，系统怎样保持和外界的热平衡呢？此时可设想为化学系统随时对外界吸热或放热以保持其温度不变，而外界的热容量为无穷大，不因系统的传热而改变它的温度。

在没有外界影响的条件下，一个系统是否平衡，完全由其本身的状态确定，这样就有理由用系统的某种状态函数作为平衡的判据。平衡判据随系统的约束条件而异，下面以不同约束条件得出简单可压缩系统的几种平衡判据。

导出平衡判据时应注意，平衡条件包括化学平衡。一个总质量恒定的化学系统，在达到化学平衡前各组成的质量并非恒量，因而系统的内能、焓及容积等只能用广延量 U, H, V ，而不可用强度量 u, h, v 表示。另外，只有孤立系或处于温度、压力不变的外界条件下系统才有平衡的可能，因此要在这两种情况下进行讨论。最后，平衡与非平衡是热力学第二定律范畴的问题，应以这个定律为讨论问题的理论依据和出发点。

用于孤立系时第二定律可以表达为

$$ds_{i,s} \geq 0 \quad (2-7)$$

上式指出：孤立系的熵只能增大而不会减少，未达平衡前系统一

定向熵增加的方向变化；当熵为最大值时，系统的状态不再改变而达到平衡态。熵增定理指出了孤立系自发变化的方向($ds_{iso} > 0$)和实现平衡的条件($ds_{iso} = 0$)。孤立系和外界既无质量又无能量的交换，变化中系统的能量 E 为定值，因而 $E = \text{常数}$ 是孤立系变化的约束条件。此时上式也可写成

$$ds_g \geq 0$$

系统和外界交换的能量不是功就是热量。对于只有膨胀功一种模式功的简单可压缩系统，和外界没有功交换时系统的容积不应改变。如又无热交换，系统的内能也不变。因此，此孤立系的状态只能在 $V = \text{常数}$ 及 $U = \text{常数}$ 两约束条件下变化，从而上式又可写成

$$ds_{v,u} \geq 0 \quad (2-7a)$$

熵增定理具有极大的概括性，在热力学中占有重要的地位，但要把所有发生变化的有关物体取成孤立系，这对实际应用是不方便的。

用于非孤立系时，第二定律的表达式是

$$dS \geq \frac{dQ}{T_{sur}} \quad (2-8)$$

式中， S 是系统的熵，但 T_{sur} 是外界热源的温度而不是系统的温度 T 。如果除环境外别无其它热源， T_{sur} 就是环境温度 T_w 。 dQ 是系统和外界交换的热量，无论过程是否可逆，就系统而言，均应是

$$dQ = dU + dW_{tot}$$

式中， dU 是系统内能的恰当微分， dW_{tot} 是包括膨胀功在内的系统对外作功的总和。简单可压缩系统仅有膨胀功， $dW_{tot} = dW$ 。将上式代入式(2-8)，得

$$dS \geq \frac{dU + dW}{T_{sur}} \quad (2-8a)$$

如规定系统变化的约束条件为 $T = \text{常数}$, 为满足这一条件, 系统与外热源必须随时保持热平衡, 二者温度相等, $T = T_{\text{sur}} = \text{常数}$ 。此时

$$dS \geq \frac{dU - \delta W}{T}$$

上式左右双方均为系统的参数, 换言之, 在规定 $T = \text{常数}$ 为约束条件后, 就可以撇开外界, 完全从系统的变化得出过程进行的方向和实现平衡的条件。移项后上式又可写成

$$dU - d(TS) = d(U - TS) \leq -\delta W$$

如以自由能(又称亥姆霍兹函数) $A = U - TS$ 代入上式, 有

$$dA_T \leq -\delta W \quad (2-9)$$

如规定系统另一约束条件为 $V = \text{常数}$, 则 $\delta W = 0$, 可得

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (2-10)$$

从而可知, 对定温定容系统可用自由能判别过程进行的方向 ($dA_{T,V} < 0$) 和实现平衡的条件 ($dA_{T,V} = 0$)。

如约束条件改为 $T = \text{常数}$ 及 $p = \text{常数}$, 此时 $\delta W = pdV - d(pV)$, 代入式(2-9), 移项后得到

$$dU - d(pV) - d(TS) = d(U + pV - TS) \leq 0$$

以自由焓(又称吉布斯函数) $G = H - TS = U + pV - TS$ 代入上式, 最后可得

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (2-11)$$

因此, 一个定温定压系统可用自由焓指出过程的方向 ($dG_{T,p} < 0$) 及平衡的条件 ($dG_{T,p} = 0$)。

不言而喻, 定温定压或定温定容系统是热力学平衡系。热力学平衡的闭口系的状态所以会变化, 其原因是其内部有化学反应存在。闭口系的总质量是不变的, 但其各组成的质量可以改变。驱使物质改变的势叫化学势 μ 。只有在系统内部所有的化学势差都消失

时,热力平衡下的系统才能实现完全平衡。驱使传热的势是温度,驱使作膨胀功的势是压力,那么化学势又是什么呢?以自由焓为例导出化学势如下。

一个由 r 种物质组成的化学系统,它的自由焓函数应是

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

式中, n 代表各成分的摩尔数。上式的恰当微分是

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

上式等号右边前两项的下标 n , 表示 T 或 p 变化时任一组分的摩尔数都不变,这两项是系统热力不平衡所产生的 G 的变化;第三项的下标 $n_j (j \neq i)$ 表示除第 i 种组分外,其余所有组分的质量均为常数,这一项是因化学不平衡而产生的 G 的变化。对于一个热力平衡系统前两项均为零。此时

$$dG_{T, p} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

其中 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}$ 是驱使第 i 种组分变化的化学势 μ_i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \quad (2-12)$$

同样可用自由能得出 μ_i , 为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} \quad (2-12a)$$

以后可看到,改变约束条件 μ_i 还可有其它的表达式,但是无论如何表示,其实质都相同,故

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} \quad (2-12b)$$

采用化学势后,式(2-10)、(2-11)也可写成

$$dA_{T,V} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j(j \neq i)} dn_i \leq 0 \quad (2-10a)$$

$$dG_{T,P} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} dn_i \leq 0 \quad (2-11a)$$

2-6 平衡的稳定性

孤立系处于平衡时熵值为极大值。平衡态下的定温定压系统所具有的自由焓为极小值。在给定的约束条件下,相应的平衡判据有极大值或极小值,这是实现平衡的必要与充分条件。处于平衡态的物系状态是不会改变的。为了判别系统是否平衡,可以假想系统偏离原有状态发生一虚变化 δ 。孤立系如已处于平衡,发生此虚变化后系统熵的一阶变化应等于零($\delta^1 S_{u,v} = 0$)。但是,一阶变化为零仅说明此时系统的熵为极值,尚不足判明其为极大值或极小值。为了保证它是极大值,其二阶变化应为负($\delta^2 S_{u,v} < 0$)。因此,孤立系实现平衡的必要与充分条件应是

$$\delta^1 S_{u,v} = 0 \quad (2-13a)$$

$$\delta^2 S_{u,v} < 0 \quad (2-13b)$$

$\delta^1 S_{u,v}$ 等于零时为平衡,不等于零时为非平衡,式(2-13a)只能用以说明平衡的必要条件。但在满足式(2-13a)的平衡态中,有些状态是难以观察到的($\delta^2 S_{u,v} > 0$),只有符合式(2-13b)的平衡态才是可以观察到的。因此可以说,式(2-13a)是平衡的条件,式(2-13b)是稳定平衡的条件。前者用以判别是平衡或是非平衡,后者用以确定平衡是否稳定。难以观察到的平衡态($\delta^1 S_{u,v} = 0, \delta^2 S_{u,v} > 0$)叫做不稳定平衡,能观察到的称为稳定平衡($\delta^1 S_{u,v} = 0, \delta^2 S_{u,v} < 0$)。经验指出,同属稳定平衡,有些容易出现,有些不容易出现,稳定的程

度有所不同，因此又有稳定与亚稳定平衡之分。例如，饱和蒸气和饱和液体是很容易产生的，它们都属稳定平衡态。但是温度高于饱和温度的液体(过热液)和低于饱和温度的蒸气(过冷蒸气)只有在仔细的实验中方可观察到。如有凝结核心形成，过冷蒸气会迅速消失而成饱和液体。过热液和过冷蒸气都是亚稳定平衡态。

稳定平衡条件还可用其它形式表示，例如处于平衡态下的简单可压缩闭口系，就可用热稳定与力稳定表示为

$$C_v > 0 \quad (2-14)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \quad (2-15)$$

以上两式的含意在 2-4 节中已提到，即在不变的外界条件下，如系统与外界有势差存在，系统的状态必然朝削弱外界作用的方向变化。式(2-14)表明，定容系统如与外界有温差存在，外界对系统加热时，系统的内能增加 $\delta U > 0$ ，其温度必然上升， $\delta T > 0$ ，以削弱外界对系统加热的作用，因而 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v > 0$ 。式(2-15)指出，定温系统如与外界有压差存在，系统被压缩而容积减少时， $\delta V < 0$ ，其压力必定增加， $\delta p > 0$ ，以削弱外界力的作用。不然的话，在不变的外界条件下，外界对系统的作用将越来越大，平衡也就不可能实现了。这两个式子和式(2-13b)的实质相同，仅是把热稳定和力稳定分别以两个公式表示而已。

式(2-13)是从孤立系得到的。对于定温定容系统，平衡与稳定的条件应是

$$\delta^1 A_{T,v} = 0 \quad (2-16a)$$

$$\delta^2 A_{T,v} > 0 \quad (2-16b)$$

至于定温定压系统，平衡与稳定的条件是

$$\delta^1 G_{T,p} = 0 \quad (2-17a)$$

$$\delta^2 G_{T,p} > 0$$

$$(2-17b)$$

2-7 准静态过程(准平衡过程)

能量转换有赖于物系状态的变化, 尚待解决的是怎样描写变化中物系的状态。平衡物系的状态只要用少数几个独立变量就可确定, 但是要以不变的外界为条件。而变化中的物系, 外界条件不能不变。因此, 妥善处理外界条件变与不变的矛盾, 是变化中物系的状态描写的关键。通过具体分析, 可以看到这一矛盾在一定条件下是可以得到统一的。

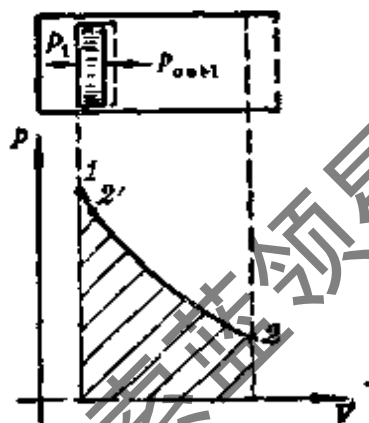


图 2-2

气缸内的气体(图 2-2)起初处于平衡(点 1), 内部各处的压力均匀一致为 p_1 , 并与外界的压力 p_{out1} 相同。如将外界压力减小一个有限量 δp , 而且保持 $p_{out2'} = p_{out1} - \delta p$ 不变。此时平衡被破坏, 活塞向右移动, 邻近活塞的气体先膨胀, 压力低于其它部分, 压力波由左向右传播。当活塞停止移动, 两侧的压力最终相等时, 气体在另一不变的外界条件下建立了新的平衡(点 2')。应指出, 这里新平衡的建立是有条件的, 如外界条件不是保持在 $p_{out2'}$ 不变, 而是继续变化, 并且变得极快, 在新平衡得以建立之前, 外界条件又变了, 新平衡就无法建立。物系由平衡被破坏到建立新平衡所需时间称为弛豫时间。弛豫时间和物性有关, 气体的弛豫时间比液体短, 粘性大的流体又比粘性小的流体长。弛豫时间短, 平衡的恢复率大, 二者成倒数关系。只有当平衡的恢复率大于外界条件的变化率时, 新平衡才能建立。如平衡的恢复率远大于外界条件的变化率, 平衡一旦破坏, 新平衡随即建立, 过程中将有为时极短的

非平衡态出现,但仍可认为物系近似地按平衡态作连续变化,此时物系的状态变化称为准平衡过程。外界条件变与不变的矛盾在准平衡过程中获得了辩证的统一。

准平衡过程中,物系随时具有力的、热的和化学的平衡,即处于完全平衡中,因而状态变化的轨迹可用热力性质图上的过程曲线表示,如图 2-2 上曲线 1-2 所示。过程曲线上各点的压力 p 都能根据状态方程写成其它两个独立变量的函数,如 $p=p(T, v)$ 。至于曲线的函数形式应视过程的性质而定。

外界条件变化率的大小,即过程进行快慢的程度。准平衡过程的条件只要求物系平衡恢复的速度远远大于过程进行的速度,至于过程进行的快慢并无明确的限制。但是,如过程进行极为缓慢,即使是弛豫时间较长,平衡恢复很慢的物系,仍可实现准平衡过程。为了撇开物体性质对准平衡过程的影响,也可把实现准平衡过程的条件简单地说成是要求过程进行得无限缓慢。过程进行无限慢不等于静止不动,因而又把准平衡过程称为准静态过程。

最后应指出,准静态过程是着眼于如何描写变化中的物系状态而引出的一个概念,并未涉及到物系和外界能量交换的问题。因此, $p-v$ 图上准静态过程曲线下的面积 $\int p dv$ 并不代表功,有人把它称为准静态过程的功是没有意义的。如这块面积代表功,则仅有准静态过程的条件是不充分的,还要补充其它条件,对此将在下节详细讨论。

2-8 可逆过程

提出一个概念总有它的目的。为能描写过程中物系的状态上节研究了准静态过程,那么为什么要提出可逆过程呢?顾名思义,可逆过程应是没有任何不可逆损失的过程。为了弄清引入这一概

念的目的，应先对不可逆性进行分析，找出产生不可逆损失的原因。

不可逆损失即有效能变为无效能或能量质的损失。就其产生的原因，总的来说，可以分为与物系状态有关的非平衡损失和与物性有关的耗散损失两大类。

非平衡损失是因物系的非平衡态引起的，其中包括力的、热的和化学的三种非平衡损失。不平衡会自发地变为平衡，而所有自发过程都是不可逆的，因此当物系由不平衡变到平衡时便有了不可逆损失。热和力的不平衡损失大家比较熟悉。当物系内某一部分的温度或压力高于其它部分时，理论上可以利用这种热和力的不平衡势差使系统给出有效能而作功。但是，如任其自发地由不平衡达到平衡，那么本来可以作功的有效能就转化成无效能留在系统中而形成了系统能量质的损失。物系内部有化学不平衡势差存在时，将有化学组成、密度等自发变化。一切化学反应，包括不同气体或液体的混合、过热液体或过冷蒸气的突然汽化或凝结，以及渗透和溶解中的物质迁移等等，都是化学不平衡的自发过程。物系原可利用化学不平衡释出有效能对外作功，但在自发过程中这部分有效能并未释出，而是转化成无效能降低了系统能量的质。总之，系统内的不平衡势如任其自然消失就有不可逆损失。不言而喻，平衡下的物系是不会有非平衡损失的。有无这种不可逆损失取决于过程中系统是否处于平衡态。准静态过程中，系统的状态都认为是平衡态，因此就没有非平衡损失。

耗散损失是因为机械摩擦阻力、流体的粘性阻力以及电阻、磁阻等的作用而产生的不可逆损失。对于不涉及电磁等其它现象的热功转换而言，最重要的不可逆损失是物系作宏观运动时产生的粘性摩擦生热。化学纯的气体在喷管内作绝热稳定流动时，垂直于流动方向的各截面上气体的压力与温度均匀一致，过程中气体

状态随时处于平衡,此时流动是准静态过程,不会有非平衡损失出现。但是,同一截面上气体的流速并不相等,流束中心的流速大于邻近管壁处的流速,因而会有宏观相对运动。由于流体的粘性作用,将使气体的宏观动能的一部分变为热能而产生粘性摩擦生热的损失。这种损失和流态(层流、紊流)及流体的性质(粘性)有关。前者不是我们研究的范围。就热力学而言,耗散损失是一种和物质的性质有关的不可逆损失。粘性大的流体耗散损失大,无粘性的理想流体没有粘性摩擦损失。有无非平衡损失取决于系统的状态是否平衡,而有无耗散损失,损失的大小则视物性而定,这是两者区别所在。

综上所述,如既无非平衡损失又无耗散损失,过程就是可逆的。准静态是没有非平衡损失的,因此实现可逆过程的条件,第一要是准静态过程,第二要没有耗散。准静态过程与可逆过程的差别就在有无耗散损失。一个非平衡的过程(如绝热节流)肯定是不可逆的,但是准静态过程也并不一定是可逆过程。

关于可逆过程的定义,一般文献中文字叙述虽不同,但内容并无出入,可以基南(J. H. Keenan)的叙述为代表。其叙述为:过程发生后,如果物系及与其有关的外界所有物体均能完全恢复到各自的原始状态,那么这一过程就称之为可逆过程。

不难看出,只有在过程中不产生任何不可逆损失时,上述定义才能满足,可见和我们上面的讨论是一致的。

弄清了产生不可逆损失的原因和实现可逆过程的条件后,下面来回答热力学为什么要引用可逆过程的概念。在绪论(1-3节)中曾提到,研究内外条件和能量转换的关系是热力学的主要内容,并指出,研究过程的实质就是分析外部条件对能量转换的影响。通过下面的例子可以看到,不引入可逆过程的概念,这一任务是难以完成的。

在相同的绝热外部条件下,物系的状态可作三种不同变化,或者说有三种绝热过程,现以理想气体从同一初态出发的各种绝热膨胀为例。第一种是非准静态过程,如绝热节流或绝热自由膨胀过程,因是非准静态过程,系统的状态无法描写,但初终态各自处于平衡态,它们的温度必定相同,应落在同一条等温线上(图 2-3 上 1 及 2' 两点)。第二种是准静态过程,但有耗散损失,例如不可逆绝热稳流过程(图 2-3 上曲线 1-2'')。第三种既是准静态过程又无耗散损失,即可逆绝热稳流过程(图 2-3 中过程 1-2)。后两种过程因都是准静态过程可在热力性质图上表示。但有耗散损失时,物系的部分机械能变为内能,终态温度较高($T_2'' > T_2$)。对比之下,在相同的绝热条件下,物系从同一初态膨胀到相同终压,系统给出的功不同, $W_{1-2} > W_{1-2}'' > W_{1-2}' = 0$ 。产生如此不同结果的原因在于,物系是否自始至终处于准静态,有无粘性摩阻损失,换言之,是内因而不是外因引起的。在分析外因对能量转换的影响时,如不把内因孤立起来,徒使问题复杂化而得出不正确的结论。要撇开内因

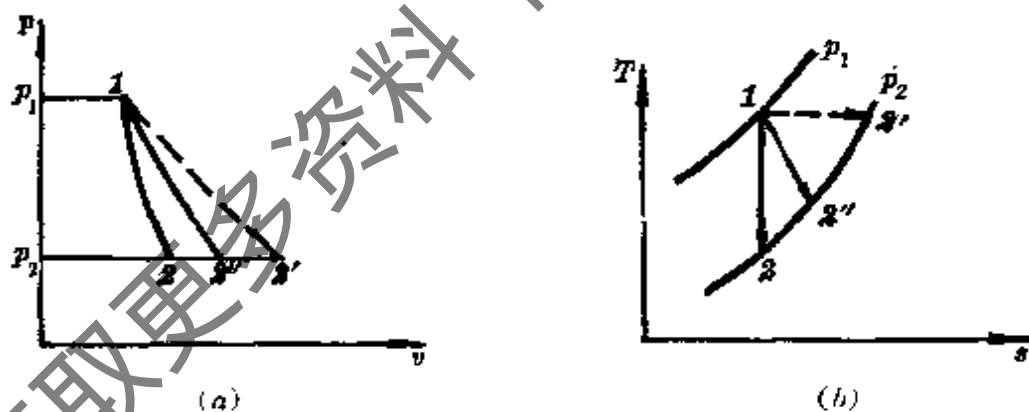


图 2-3

的影响就必须按可逆过程进行分析,这就是热力学中为什么要引用可逆过程概念的原因。

凡是准静态过程都可在热力图上表示,但 $p-v$ 图上过程曲线下的面积 $\int pdv$ 并不恒等于功。图 2-3 上不可逆绝热稳流 1-2''

的 $\int_1^{2'} p dv$ 比可逆绝热稳流 1-2 的 $\int_1^2 p dv$ 为大, 但应该是 $W_{1-2'} < W_{1-2}$ 。倘若认为不论什么情况下, 准静态过程下的 $\int p dv$ 都是功, 这一矛盾就无法解释了。应看到, 准静态过程和可逆过程是两个不同的概念, 前者用于描写过程, 引入时并未涉及热功的转换, 而后者用于分析外部条件对能量转换的影响, 这时才有热和功的计算问题。热功转换有赖于工质的状态变化, 而实际中物系的状态变化总离不开功的损失, 因此要抽象为物系内部没有不可逆损失时, 计算所得的功才能真正说明外部条件和能量转换的关系。因此 $w = \int p dv$ 只有对可逆过程才能成立。对于不可逆过程的功, 因不知物系变化时内部不可逆性的大小, 除某些特殊情况外, 一般是不能计算的。在绝热的条件下, 不可逆过程 1-2' 的膨胀功可以用初终状态的内能差值求得, $w_{1-2'} = u_1 - u_{2'} = \Delta u$, 但 $w_{1-2'} \neq \int p dv$ 。对于不流动或流动极微的物系, 如活塞式气缸内的气体, 因耗散损失甚小, 此时准静态过程就是可逆过程, 其功可用过程曲线下的面积表示为 $w = \int p dv$, 但其本质仍是可逆功而不是准静态过程的功。

习 题

2-1. 温度测量和温度的标定有什么差别? 实际测量到的是否就是物体的标定温度? 在什么情况下这两种温度才能一致?

2-2. 试述建立温标的程序和方法。自行设计一种温标, 然后和国际温标进行比较。

2-3. 怎样理解国际温标温度计量单位的大小和温度的计算起点?

2-4. 为什么按国际实用温标规定测到的温度, 并不都是物体应有的标定温度?

2-5. 试述平衡、均匀与稳定三者的差别。

- 2-6. 熵增定理用 $dS_E \geq 0$ 和 $dS_{C,V} \geq 0$ 表示有何不同?
- 2-7. 平衡和稳定平衡有什么不同? 为什么在讨论平衡的稳定时要引入虚变化 δ 这一抽象概念?
- 2-8. 式(2-14)、(2-15)是如何得到的? 写出推导的步骤和公式。
- 2-9. 准静态过程与可逆过程这两个概念有何不同? 二者有何联系?
- 2-10. 耗散损失是不是不可逆损失? 热力学中为什么要提出这个概念?
- 2-11. “准静态过程的功”这样的说法对吗?
- 2-12. 华氏温标中, 计量单位为华氏度($^{\circ}\text{F}$), 规定冰点的温度为 32°F , 已知 $\{1\}_{^{\circ}\text{F}} = \left\{ \frac{5}{9} \right\}_{^{\circ}\text{C}}$ 。(a) 求华氏温度 $t_F [^{\circ}\text{F}]$ 和摄氏温度 $t_C [^{\circ}\text{C}]$ 之间的换算关系式; (b) 是否存在一个摄氏温标和华氏温标的数值相同的温度?
- 2-13. 1kg 空气从初态 $T_1 = 400\text{K}$, $p_1 = 3\text{bar}$ 经由以下三种绝热过程到达 $p_2 = 1\text{bar}$: (a) 绝热节流过程; (b) 准静态绝热过程; (c) 定熵过程。求各过程所作出的技术功。设空气的 $c_p = 1.004\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, $\kappa = 1.4$, $R = 0.287\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。

第三章 能量与热力学第一定律

热力学第一定律的能量转换及守恒的实质是不难理解的，问题的复杂性在于应用。能量的转换有赖于物质的状态变化，同时能量有质的差异，因此要把转移中的能量和储存于物系中的能量分开。转移能又要分为热量和功，储存能也有内部储存能与外部储存能的区别。热能转变为机械能要靠物系体积的改变，但实际表现出来的并不总是膨胀功，因而应用中还要引入其它不同形式的功。最后，实际中的能量转移都是瞬变过程，所以又要抽象为与时间无关的稳态稳流过程。由于以上种种原因，同一性质的能量平衡方程将以不同形式不同内容出现，本章将对热力学第一定律的应用逐一加以讨论。

3-1 热力学第一定律和系统的储存能

热力学第一定律是能量转换及守恒定律在热现象上的应用。

能量转换及守恒定律指出：自然界中的一切物质都具有能量；能量有各种不同形式，并能从一种形式转化为另一种形式；在转换中，能量的总数保持不变。能量转换及守恒定律是人类长期生活和生产实践的经验总结，是自然现象的基本规律之一，普遍适用于力的、热的、化学的、电磁的、原子及核子内部的以及生物等现象，恩格斯把它称为“大自然的绝对规律”。众所周知，运动是物质存在的形式，是物质固有的属性，物质和运动是不可分割的。能量是物质运动的量度，一切物质都有能量，没有能量的物质和没有物质的能量都是不可想象的。物质的运动形态是多样化的，能量也有不同的形式，在一定条件下可以从一种形式转换到另一种形式。辩证

唯物主义认为，物质是某种既定的东西，它既不能创造也不能消灭，所以能量也是不能创造和消灭的，在能量形式的转换中能量总是守恒的。

对于孤立系，无论其内部如何变化，它的总能量保持不变。此时，能量守恒及转换定律可以简单表示为

$$\Delta E_{\text{iso}} = 0 \quad (3-1)$$

上述能量转换及守恒定律的普遍叙述，并未体现热现象的特殊性，式(3-1)将物系和与之有关的外界取成孤立系，表达虽然简单，但在分析能量转换问题时仍不方便，为此提出热力学第一定律及其表达式。

如将物系及与其有关的外界取成孤立系，上式可写为

$$\Delta E_{\text{iso}} = \Delta E_{\text{sys}} + \Delta E_{\text{sur}} = 0$$

式中 ΔE_{sys} 、 ΔE_{sur} 分别表示系统和外界的能量变化。因物质和能量不可分割，系统和外界不管是进行了物质的或能量的交换，都可使它们的能量改变。因此，在 ΔE_{sys} 和 ΔE_{sur} 中理论上都可以包含因物质交换而引起的能量变化在内。但是，系统与外界如有物质交换，物质在穿越虚设边界时，其所携带能量的形式和数量均无变化，系统所得的与外界所失的能量数量相等，正负相抵。因此在建立热力学第一定律的一般表达式时，为表达简单起见，可以不考虑物质交换问题，认为 ΔE_{sys} 与 ΔE_{sur} 中都不包括因物质交换的能量变化。前已指出，热力学并不描写外界的状态， ΔE_{sur} 是用外界与系统的作用表示的。因能量有质的差异，热的作用与力的作用不能相提并论，因而要把系统和外界交换的能量分为传热与做功两种。无论是外界对系统加热或是做功，都可改变系统的能量。功的形式不仅是膨胀功一种，而且各种形式的功都可使系统的能量改变，如以 W_{tot} 代表一切形式的功的总和，当以 Q 与 W_{tot} 代替上式中的 ΔE_{sur} ，并规定外界对系统加热为正，对系统做功为负

时, 则成下式:

$$\Delta E_{\text{sys}} - (Q - W_{\text{tot}}) = 0$$

省略下标 sys, 移项最后得到

$$Q = \Delta E + W_{\text{tot}} \quad (3-2)$$

及
$$dQ = dE + dW_{\text{tot}} \quad (3-2a)$$

式(3-2) 即热力学第一定律的一般表示式。根据此式, 热力学第一定律可叙述为: 加给热力系的热量, 等于热力系的能量增量与热力系对外做功之和。

热力学第一定律是进行热力分析、建立能量平衡方程的理论依据, 奠定了能量在数量上分析计算的基础。能量平衡方程可有不同形式, 然其实质无非是热力系能量收支的平衡帐而已, 亦即系统储存能量的增量等于系统吸收的能量与释放的能量的差值。

物系储存的能量有内部储存能和外部储存能之分。与物质内部粒子的微观运动和粒子在空间的位置有关的能量称为内部储存能, 简称内能, 用 U 表示。如分子热运动的微观动能, 分子相互吸引的微观位能, 分子内束缚原子的化学能, 以及原子内部的束缚能等都属内能。内能由物质内部粒子的状态确定, 是物系的状态参数。在不涉及物质内部结构变化时, 内能仅指微观动能和微观位能, 合称热能; 但在有化学反应时, 因有物质结构的改变, 内能还应包括化学内能。除内能外, 物体作整体运动时还可有其它能量, 这类能量要由物系外的参考坐标确定, 故称为物系的外部储存能。热力学中常见的外部储存能有物系作宏观运动时的宏观动能(用 $K.E.$ 表示), 在重力场中的重力势能(用 $P.E.$ 表示)。因此物系的储存能是

$$E = U + \frac{1}{2}mc^2 + mz$$

及

$$\Delta E = \Delta U + \frac{1}{2} m \Delta c^2 + m \Delta z \quad (3-3)$$

一般物系的重心变化不大, $m\Delta z$ 相对于其它各项很小, 因此外部能量仅考虑动能 ΔK . $E = \frac{1}{2} m \Delta c^2$ 一项。物系的能量 E 确定于物系的状态, 是状态参数。

3-2 功

热力学通常沿用力学中功的定义: 功是力与平行于力的作用线的位移的乘积。功的力学定义有它简单明了的优点, 但用于热力学尚有不足之处。首先, 它未能把功和热力学研究的热力系联系在一起, 而热力学是以物系状态的变化来分析计算功的。其次, 近代功的含意除膨胀功外还包括电功、磁功等其它模式的功, 系统与外界发生功的作用时, 不一定有可辨认的力和位移, 如化学电池对外做功时, 只有在外电路接上马达提升重物时才能观察到电池是在做功。因此, 近代又用早期提出的功的热力学定义: 如果系统对外界的单一效果可以归结为提升一个重物, 则说系统作了功。这个定义提出后所以未被广泛采用, 主要是因为它比较抽象, 不如力学定义的功直观易懂。应注意, 根据功的热力学定义, 系统是否做功, 是抽象为它对外的单一效果能否归结为提升重物来判别的, 但并不意味着只有外界实际表现为提起重物时才算做功。系统对外给出的功, 可能真正表现为提升重物, 如用于水泵、卷扬机等, 也可用于克服外界某种阻力, 因耗散作用最后实际表现为热, 例如功用于克服活塞与汽缸壁、传动机械间和各种刀具与工件间等的机械摩擦阻力, 或克服管内流动和混凝土搅拌机内流体的粘性摩擦阻力, 以及用于克服各类电加热器内的电阻等, 但只要其效果相当于提升外界的重物, 则都是系统作的功。外界将从系统得到的功用

于克服不同的阻力,虽然最后获得的是热,但系统给出的仍是功而不是热。总之,系统给出的功和外界对功的使用方式无关。顺便指出,热力学所说的功都指系统而言,是系统给出的或得到的功,系统给出了多少功,外界就获得数量相等的功。

功有不同模式,如膨胀功(又称容积功)、电功、磁功等,但在工程热力学中最感兴趣的还是膨胀功 W 。要使燃料释出化学能,最为简便的方法是让它燃烧,以热能的形式给出。热能是相应于分子无序运动的能量,要使它变为有序的机械能,常规的办法是使受热后的物系在汽缸内膨胀,推动活塞而将无序能部分地转换成有序能,这是一般热力动力厂产生动力的基本途径。至今,化石燃料仍是主要能源,即使近代的地热、太阳能、原子能等其它能源的动力厂,只要热能直接转变为机械能,则都离不开膨胀功,因而我们对膨胀功感兴趣不是没有根据的。在热是唯一能源的前提下,热力设备中其它机械能项,如流动功(W_f)、轴功(W_s)、动能增量($\Delta K, E$)等都来源于膨胀功,因此说膨胀功是热能变为机械能的基本形式的功。如过程是可逆的,膨胀功表示为

$$dW_{re} = pdV \quad (3-4)$$

及

$$(W_{1-2})_{re} = \int_1^2 pdV \quad (3-4a)$$

在分析汽液两相平衡问题时,将会遇到扩大液体表面所消耗的表面张力功 $W_{sur,ten}$ 。处于两相平衡下的汽体和液体为一厚度与分子大小相当的薄层分开。分界面上的分子两侧的引力不等,液体侧大于汽体侧的引力。要扩大液体表面使分子从液体内部到达分界面上,必须克服不平衡引力而耗功。这部分功变为界面上分子的势能,这种分子的势能和表面积成正比。稳定平衡时势能应为最小值。因此,两相平衡时无论是汽体中的液滴或液体中的汽

泡总呈表面积为最小的球形。今以图 3-1 所示金属丝框架上的液体薄膜为系统，推导表面张力功的数学表示式。设框架一边的边架 ab 可以自由移动。因薄膜总是趋向最小表面积，而使边架 ab 向左移动，因此要有向右的拉力 F 才能使 ab 保持不动。今欲扩大液体表面，把边架 ab 向右移动 dx ，因液体薄膜有上下两层液汽分界面，表面积扩大 $dA = 2l dx$ 。此时所耗的表面张力可逆功为

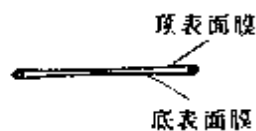
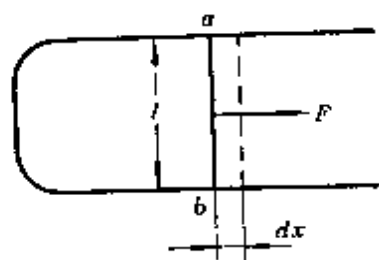


图 3-1 在金属丝框上拉伸表面膜

增加单位表面积所需的功称为表面张力 σ ：

$$dW_{\text{sur,ten}} = -F dx = -\frac{F}{2l} dA$$

增加单位表面积所需的功称为表面张力 σ ：

$$\sigma = \frac{F dx}{dA} = \frac{F}{2l}$$

σ 是一强度量，代入前式可得表面张力可逆功的一般表示式为

$$dW_{\text{sur,ten}} = -\sigma dA \quad (3-5)$$

式中的负号表示扩大表面时外界应对系统做功。

在涉及电磁场现象时，外力场变化还会出现其它模式的功。当外电场发生变化时，为使电介质中的电偶极子转动而沿一定方向排列，系统对外完成的可逆极化功为

$$dW_{\text{pol}} = -E dP \quad (3-6)$$

式中， E 是电场强度， P 是总电矩。

当外磁场改变时，为使磁偶极子定向，磁性物质热力系对外作的可逆磁化功可表示为

$$dW_{\text{mag}} = -H dI \quad (3-7)$$

式中， H 是磁场强度， I 是总磁矩。

功的模式虽不仅以上几种,但从式(3-4)~(3-7)已可看出,无论哪种模式都是可逆功,如非可逆,功就不能如此表示,而且都具有下列共同形式:

$$(\delta W_i)_{re} = -F_i dx_i \quad (3-8)$$

其中 W_i 称为广义功, F_i 代表某种强度量,叫做广义力, dx_i 是在 F_i 作用下产生的广义位移的微分量, x_i 是一广延量。

各种模式的功都可独立作用,故过程可逆时系统的总功应是

$$(\delta W_{tot})_{re} = p dV + (-\sigma dA) + (-H dI) + (-E dP) + \dots$$

或
$$(\delta W_{tot})_{re} = \sum (\delta W_i)_{re} = -\sum F_i dx_i \quad (3-9)$$

3-3 热 量

热量是为研究热现象专门引进的重要概念。当两个物系相互作用时,一物系由于温差而向另一温度较低的物系传递的能量称为热量。这是热量测定的基础,称为热量的量热学定义。也可根据热力学原理把热量定义为:一个质量不改变的系统,不作为功而通过边界传递的能量称为热量。

如前所述,热力学是从物系的状态变化研究外界作用的。在对物系加热的同时也进行能量的转换,如给系统的热量一部分变为功,余下的成为系统的能量增量,对于简单可压缩系统可以表示为 $q = \Delta u + w$ 。理论上,可以从物系的 Δu 与 w 这两项算出热量,然而能量转换受工质与过程的影响, Δu 随工质的性质而异,物系所作的功 w 与过程有关,而且只有可逆过程才能用过程方程以物系的参数计算功, $w = \int p dv = \int f(v) dv$ 。因此,用热力学方法直接从系统的状态参数计算热量,除受可逆条件的限制外,还必须给出工质和过程的性质。问题的复杂性还在于,实际过程并不限于定容、定压等少数典型过程,过程的性质前后也不一致,而是不断改

变的,没有简单的过程方程,而且实际的工质也不能都作为理想气体处理,它们的性质极为复杂。因此,除理想气体典型过程的特殊情况外,直接计算功或热量都是困难的。

热量的数值可根据传热学原理进行计算,也可用实验的方法直接测定,如用量热法测定气缸的散热量和燃料的热值等。热力学进行实际问题的热力分析时,热量通常作为已知条件给出。热量给定后,无论过程是否可逆,可根据初终状态用第一定律 $w = q - \Delta u$ 求得相应的功。功也可直接测定,给定功后也可从 $q = \Delta u + w$ 计算热量。热力学的主要任务是求取系统的内能和焓的增量 Δu 、 Δh 。热力学中计算定容及定压过程的热量 $q_v = \Delta u$ 、 $q_p = \Delta h$,其最终目的仍是计算 Δu 和 Δh 。系统的能量增加和过程性质无关,仅由物性决定。为了简化 Δu 与 Δh 的计算,一般的方法是根据具体工质的比热容和状态方程,并选定 u 与 h 的计算起点,计算出各状态下的 u 与 h 值,绘成相应的物性图表,进行热力分析时以物性图表代替繁复的物性计算。

传热和作功都是外界对系统的作用,一个质量不变的系统,外界的作用不属热就是功,但功的模式不限于一种。如和物系有关的功有 n 种模式,连同传热,外界对系统的作用就有 $n+1$ 种,每种作用都能改变系统的状态。我们知道,要在外界的作用完全消失时物系才能实现平衡,因此确定平衡物系的独立参数应是 $n+1$ 个。外界作用和确定平衡物系所需的独立变量的关系,由状态公理给出为,给定系统的平衡态可用 $n+1$ 个独立参数完全确定,其中 n 是和物系有关的功的模式数。通常 $n=1\sim 2$ 。简单可压缩系只有膨胀功, $n=1$,平衡状态只要 $1+1=2$ 个独立参数就可完全确定。如独立参数取为 p, T ,其余的热力参数都是这两个独立参数的函数,如 $h=h(p, T)$ 、 $s=s(p, T)$ 等。应指出,状态公理是指质量不变的系统,而且不但系统的总质量不变,其各组分的质量也

不变。换言之，状态公理是指物理系统而言的。一个由 r 种组分构成的化学系统就有 r 个组分参数，化学平衡时，它们并不完全独立，而受到化学反应的种类和每种反应的化学计量方程的约束。化学系统的独立参数要用化学平衡常数确定，不是状态公理所能解决的。

3-4 闭口系和开口系 闭口系能量平衡一般方程

如前所述，能量平衡方程无异是系统的一笔能量收支平衡帐，系统的能量增量等于其收支能量的差值。应看到，当有物质流入或流出时，系统的能量变化除和外界功和热的作用有关外，也和进出物质携带的能量有关。即使系统和外界没有热和功的作用，而仅有物质交换，如绝热刚性容器的充气和放气，系统的能量仍有增减。有无物质交换，能量平衡方程中所出现的能量项是不同的。因此，将热力学第一定律付诸应用时，要根据有无物质交换而把热力系分为闭口系和开口系。

闭口系和开口系都是指系统与外界有无物质交换而言。闭口系与外界不进行物质交换，反之则是开口系。闭口系的总质量不变，这部分质量称为控制质量(c. m)，开口系物质进出的空间称为控制容积(c. v)。对闭口系或开口系进行热力分析时，我们是用选定控制质量或控制容积的方法进行的。

闭口系的总质量不变，但质量恒定的系统并不一定就是闭口系，例如稳态稳流下系统物质的总量也保持不变，但它是开口系而不是闭口系。闭口系的总质量是定值，也不等于它内部各组分的质量不能变化。在有化学反应时，组分的质量在不断改变，但根据质量守恒定律，组分质量的变化并不能改变闭口系的总质量。还应指出，不管是闭口系或开口系，系统的形状、容积和位置可以是固定的，也可是变化的。置于固定位置刚性容器内的气体，是一种形

状、位置和容积都不变的闭口系；如不是刚性容器，而是气缸与活塞构成的容器，系统就是容积变化的闭口系；当在汽轮机的流通通道内取一微团工质为闭口系时，那么不但容积，就连系统的形状和位置也都会变。但由汽轮机进出口截面及其机壳构成的开口系，则是一个形状、容积和位置都是固定的系统。物系在重力场中位置的变化，影响到它的位能，然而相对其它能量项而言，位能的变化为数值很小，因此热力分析时一般都不计及物系因位置变化而引起的能量改变，换言之，即认为物系的位置是固定的。至于系统的形状和容积是否变化，要看研究问题的性质而定。容积不变的系统对外不作膨胀功，但可以对外作其它形式的功。例如，以汽轮机进出口截面及其机壳构成的容积不变的系统，仍可以轴功等非膨胀功的形式对外做功。

前面在导出热力学第一定律数学表达式时，没有考虑因系统和外界有物质交换而产生的能量项，因此式(3-2)也就是闭口系的能量平衡一般方程。此式普遍适用于各种能量转换，也不受过程是否可逆的限制，但付诸应用时要求闭口系变化的初、终状态均为平衡态，否则式中的 $\Delta E = E_2 - E_1$ 是无法计算的。应用于不同场合时，此式还可推导成其它形式。现以分析工质与过程的性质对热功转换的影响为例说明。此时应视热为唯一能源，而热变功的基本途径是工质容积的改变，式中的 W_{tot} 应写成膨胀功，同时撇开不可逆性的影响具体写成可逆膨胀功 $W = \int p dV$ 。如不计 $m\Delta z$ ，根据式(3-3)式中 ΔE 应分为 ΔU 与 $\frac{1}{2}m\Delta c^2$ 两项。通过分析可知，这里的 $\frac{1}{2}m\Delta c^2$ 应取为零，因为此项如为负值 $(\frac{1}{2}m\Delta c^2 < 0)$ 表明除由热产生的膨胀功外，由于工质释放出动能还会给出额外的功。这样会使我们研究的问题复杂化，而且是完全不必要的。如 $\frac{1}{2}m\Delta c^2 > 0$ ，说

明工质的动能增加了, 而这部分机械能增量, 除膨胀功外别无其它来源, 应并入膨胀功一起考虑。另外, 因不涉及化学反应, ΔU 内不计化学能。因此, 用于分析工质与过程的性质对热功转换的影响时, 式(3-2)可写成下列形式:

$$Q = \Delta U + \int p dV$$

因闭口系质量为定值, 故还可写成

$$q = \Delta u + \int p dv \quad (3-10)$$

$$dq = du + p dv \quad (3-10a)$$

给定工质及初终态后, 上式中 Δu 为定值, q 的数值随过程的性质而定, 如改变过程使 $\int p dv$ 增加, 因 q 与 $\int p dv$ 的差值 Δu 不变, q 将增加与 $\int p dv$ 增加相同的数量。这时增加的热量 q 全部变为功, 说明改变后的过程对热功转换是有利的。同样, 如过程的性质及初终态给定后, q 与 Δu 随工质而有数量相同的变化, 也可以判断所选工质对热功转换是否有利。通过式(3-10)就可弄清工质与过程的性质对热功转换的影响。

式(3-2)用于火箭的热力分析时, 可取 $Q = 0, W_{tot} = 0$, 简化为

$$\Delta E = \Delta U + \frac{1}{2} m \Delta c^2 = 0$$

即
$$\frac{1}{2} m \Delta c^2 = -\Delta U \quad (3-11)$$

式中的 $(-\Delta U)$ 是火箭所耗燃料释出的化学能, 转变为燃气的动能而驱使火箭前进。

3-5 开口系能量平衡一般方程

稳态稳流能量平衡方程

开口系的特征是与外界有物质的交换,如在 $d\tau$ 时间间隔内进出控制容积的质量为 \dot{m}_{in} 和 \dot{m}_{out} , 流体流动所消耗的流动功 \dot{W}_f 为

$$\dot{W}_f = (pv)_{out}\dot{m}_{out} - (pv)_{in}\dot{m}_{in}$$

流动功是总功 \dot{W}_{tot} 的一部分, 如仅有膨胀功而没有其它模式的功, 则 $\dot{W}_{tot} = \dot{W}$ 。此时膨胀功将是系统给出的净功 \dot{W}_{net} 与流动功之和,

$$\dot{W} = \dot{W}_{net} + \dot{W}_f$$

对于边界固定不变的开口系, 如汽轮机, 净功即轴功 \dot{W}_s ; 对于边界可移动的开口系, 如压气千斤顶, 净功又称边界功。

控制容积因和外界物质交换而产生的能量变量 \dot{E}_m 为

$$\dot{E}_m = (u + c^2/2)_{in}\dot{m}_{in} - (u + c^2/2)_{out}\dot{m}_{out}$$

这部分能量来自外界, 因此用于开口系时热力学第一定律的一般表达式(3-2a)应写成

$$\dot{Q} + \dot{E}_m = \dot{E} + \dot{W}_{tot} + \dot{E}_m$$

$$\dot{Q} = \dot{E} + \dot{W}_{tot} + \dot{E}_m - \dot{E}_m = \dot{E} + \dot{E}_m$$

$$+ \dot{W}_{net} + \dot{W}_f - \dot{E}_m$$

式中的 \dot{E} 是控制容积因和外界热功交换而有的能量变量, 如与交换物质带来的能量变量 \dot{E}_m 合在一起, 即是控制容积的全部能量变量 $\dot{E}_{c.v.}$, 上式又可写成

$$\dot{Q} = \dot{E}_{c.v.} + \dot{W}_{net} + \dot{W}_f - \dot{E}_m$$

$$= \dot{E}_{c.v.} + \dot{W}_{net} + (pv)_{out}\dot{m}_{out} - (pv)_{in}\dot{m}_{in}$$

$$+ (u + c^2/2)_{out}\dot{m}_{out} - (u + c^2/2)_{in}\dot{m}_{in}$$

或
$$\dot{Q} = \dot{E}_{c.v.} + \dot{W}_{net} + (u + pv + c^2/2)_{out}\dot{m}_{out}$$

$$- (u + pv + c^2/2)_{in} \dot{m}_{in}$$

以 $h = u + pv$ 代入, 并将上式两边除以 $d\tau$, 以瞬时热流率 $\dot{Q} = \lim_{d\tau \rightarrow 0}$

$\frac{dQ}{d\tau}$ 、瞬时功率 $\dot{W}_{net} = \lim_{d\tau \rightarrow 0} \frac{dW_{net}}{d\tau}$ 及瞬时质量流率 $\dot{m} = \lim_{d\tau \rightarrow 0} \frac{dm}{d\tau}$ 代入,

最后得到开口系的一般瞬时能量平衡方程为

$$\begin{aligned} \dot{Q} = & \frac{dE_{c.v.}}{d\tau} + \dot{W}_{net} + (h + c^2/2)_{out} \dot{m}_{out} \\ & - (h + c^2/2)_{in} \dot{m}_{in} \end{aligned} \quad (3-12)$$

如进出控制容积的流体不是单股而是多股, 也可写成

$$\begin{aligned} \dot{Q} = & \frac{dE_{c.v.}}{d\tau} + \dot{W}_{net} + \sum (h + c^2/2)_{out} \dot{m}_{out} \\ & - \sum (h + c^2/2)_{in} \dot{m}_{in} \end{aligned} \quad (3-12a)$$

上式适用于各种不同场合下的能量转换, 和过程是否可逆无关。

稳态稳流能量平衡方程是开口系一般能量平衡方程的特例。如控制容积内各处的状态包括热力参数及流速在内都不随时间变化, 则称为稳态稳流, 简称稳定流动, 流体力学中称之为恒定流动。

稳态稳流中, 影响控制容积内状态的各种因素都不应随时间变化, 因此必然是各种流率, 包括热流率 \dot{Q} 、功率 \dot{W}_{net} 、质量流率 \dot{m} 在内都应是恒定的, 进出口的流量必须相等, $\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out} = \dot{m}$ 。若不相等, 控制容积内的质量将不断增加或减少, 而导致各处的密度 ρ 随时变化。此外, 进出口截面上流体的状态 (p, h, c) 也必定不随时间改变。总之, 在稳态稳流中, 不管是进出口截面上的状态, 或者控制容积内各处的状态都是稳定的, 同时各种流率也是稳定的。状态或流率中有任一项不满足稳定的要求, 就不能叫做稳态稳流。例如绝热节流, 除控制容积内各处的状态不稳定外, 其它各项都不随时间变化, 它就不是稳态稳流。

稳态稳流时 $\Delta E_{c.v.} = 0$, 代入式(3-12), 并将两边除以 \dot{m} , 就可

得到稳态稳流能量平衡方程如下:

$$q = w_{\text{net}} + (h + c^2/2)_{\text{out}} - (h + c^2/2)_{\text{in}} \quad (3-13)$$

$$\dot{q} = \dot{w}_{\text{net}} + d(h + c^2/2) \quad (3-13a)$$

稳态稳流中, 因控制容积中各处状态不变, 每单位质量流体流经开口系经历的情况完全相同, 因此它的能量平衡方程才可用单位质量表达如式(3-13)。

上式中 \dot{w}_{net} 与 $d\left(\frac{c^2}{2}\right)$ 均属机械能项, 都是工程技术上可资利用的功, 合称为技术功 dw_t :

$$dw_t = \dot{w}_{\text{net}} + d(c^2/2)$$

代入式(3-13a), 得

$$\dot{q} = dh + dw_t \quad (3-14)$$

$$q = \Delta h + w_t \quad (3-14a)$$

式(3-14)及式(3-14a)无论过程是否可逆均成立。

以 $dh = d(u + pv)$ 代入式(3-14)。对于可逆过程, 因有 $\dot{q} = du + pdv$, 故可逆的技术功 $(dw_t)_{\text{re}}$ 为

$$\begin{aligned} (dw_t)_{\text{re}} &= \dot{q} - dh = \dot{q} - d(u + pv) = \dot{q} - du - pdv - vdp \\ &= -vdp \end{aligned}$$

即

$$(w_t)_{\text{re}} = - \int v dp \quad (3-15)$$

3-6 瞬变流动分析

流动中, 如控制容积内各处状态随时变化, 则称为瞬变流动。瞬变流动能量平衡方程见式(3-12), 式中各项都随时间变化。因此, 需对瞬变流动进行分析, 并联系实际给出理想化的条件, 才能用经典热力学的方法付之具体应用。

从式(3-12) 可得进出口均为单股流时开口系在 dt 时间内的能量平衡方程, 为

$$dQ = dE_{c,v} + dW_{net} + \left(h + \frac{c^2}{2}\right)_{out} dm_{out} - \left(h + \frac{c^2}{2}\right)_{in} dm_{in} \quad (3-16)$$

积分上式,在给定的时间间隔 τ 内,瞬变流动能量方程将是

$$Q = \Delta E_{c,v} + W_{net} + \int_0^\tau \left(h + \frac{c^2}{2}\right)_{out} dm_{out} - \int_0^\tau \left(h + \frac{c^2}{2}\right)_{in} dm_{in} \quad (3-16a)$$

以上 dm_{in} 、 dm_{out} 是 $d\tau$ 时间内流经进出口截面的微量质量。这里所谓的进出口截面,其实都是在进出管道中选取的抽象界面,紧邻界面两侧流体的状态应是一样的,瞬变流动中,控制容积一侧的状态不断变化,因此无论是进口截面或出口截面, $\left(h + \frac{c^2}{2}\right)$ 都应置于积分符号内。但从热力学观点看,进口截面和出口截面是有区别的。进口截面可以假定流体在穿越界面前的状态是恒定的,穿越界面后再参与控制容积内物质的变化。然而,在出口截面,因是瞬变流动,流体穿越边界前状态总是变化的,而且这种变化一直要延续到流体流出我们所研究的开口系之后,因而不能再像进口截面那样,把出口截面的参数也理想化为恒定不变。因此,在我们的研究中,流入和流出,或充气 and 放气,要作为两种不同情况加以分别处理。研究充气问题时,可以假定充气量相对来说很小,不致影响高压气源气体的状态,而以输气管恒定不变的参数作为进口参数。至于出口参数变化带来的困难,可以在后面分析控制容积内状态变化时,一并考虑。

瞬变流动中,控制容积内流体的状态总是不断变化的,但如果并不要求研究充气或放气过程的细节,只要知道经 τ 时间后控制容积内状态变化的结果,那么就可假定开口系的初终状态均为平衡态,可用强度量 p 、 T 、 v 、 u 等描写系统的状态,系统的容积 V 和内能 U 也能用 mv 、 mu 计算。平衡态下,单相物系状态参数之间有确

定的关系,由状态方程表示。在我们的研究中,为简单计,把流体看作理想气体并采用定值摩尔热容。理想气体的状态方程为

$$pV = mRT \quad (3-17)$$

开口系的质量可以独立改变,系统的状态要用 p 、 T 、 m (或 V) 三个独立变量才能确立,因而上式的微分形式是

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = \frac{dm}{m} + \frac{dT}{T} \quad (3-17a)$$

充气或放气单独进行时,流入或流出系统的质量和系统质量的变量相等, dm_{in} 或 dm_{out} 都可用系统状态参数的全微分 dm 表示。

瞬变能量方程中尚有 Q 与 W_{net} 两项。用于分析压气千斤顶的充气问题时, W_{net} 就是开口系顶起重物的边界功;对于边界固定不移动的开口系,给出的净功即轴功。在 3-3 节中曾提到, Q 与 W 两项中应有一项作为已知条件给出,另一项由能量平衡方程计算。对开口系来说,因和外界有物质交换,即使这两项都为零,如系统的质量有变化,过程仍发生。

综上所述,可归纳或下列几点:

1. 充气与放气应作两种不同情况单独处理,在我们的研究中,充气与放气不是同时进行的。
2. 平衡态热力学只能分析计算充气或放气瞬变流动的结果如何,而不能回答过程随时间进行的细节。
3. 瞬变流动的特点是系统的质量是变量,要用三个独立参数才能确定系统的状态。
4. 在我们的分析研究中,用到的基本方程是能量平衡方程、状态方程和质量平衡方程。
5. 为简单计,研究中把气体看作理想气体,并采用理想气体定值比热容分析计算。

下面分别讨论充气与放气。

一、充气

对刚性容器充气，控制容积不变，但对气缸充气时体积要改变。另外，充气较快时，接近绝热充气；如充气很慢，系统和外界随时保持热平衡，接近等温充气。

分析计算要求随充气的具体情况而定。

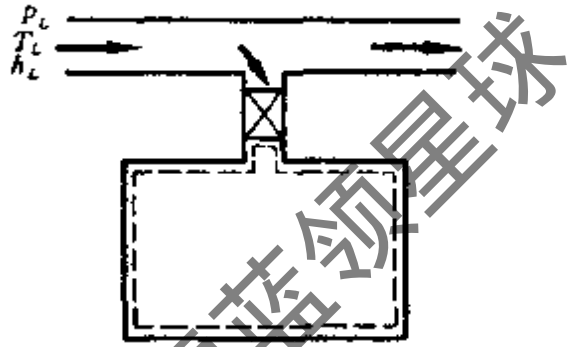


图 3-2 刚性容器充气

1. 刚性容器绝热充气

一般给出的条件是：进气参数（见图 3-2），容器的体积 V ，充气前的温度 T_1 和压力 p_1 ，充气后终压 p_2 。要求计算充气终温 T_2 及充气量 Δm 。

因气体携带的动能相对于它的焓为数甚小，可假定 $c_{in} \approx 0$ 。充入的气体与原有气体可以不同，为简单计，假定是同一种气体。因

$dQ = 0, dW_{net} = 0, \left(h + \frac{c^2}{2}\right)_{out} dm_{out} = 0$ ，从能量方程(3-16)可得

$$dE_{c.v} - (h)_{in} dm_{in} = 0$$

或
$$dU = h_L dm_{in}$$

又因
$$dU = d(mu) = mdu + udm \quad dm_{in} = dm$$

所以
$$mdu + udm = h_L dm$$

即
$$\frac{dm}{m} = \frac{du}{h_L - u}$$

以 $u = c_v T, h_L = c_p T_L, \kappa = \frac{c_p}{c_v}$ 代入上式，得

$$\frac{dm}{m} = \frac{c_v dT}{c_p T_L - c_v T} = \frac{dT}{(\kappa T_L - T)} \quad (a)$$

由状态方程式(3-17a)，因 $dV = 0$ ，所以

$$\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} \quad (b)$$

以式(a)、(b)两式消去 $\frac{dm}{m}$, 得

$$\frac{dp}{p} = \frac{\kappa T_L}{\kappa T_L - T} \frac{dT}{T}$$

积分上式得到

$$T_2 = T_1 \frac{\kappa}{\frac{T_1}{T_L} + \left(\kappa - \frac{T_1}{T_L}\right) \frac{p_1}{p_2}} \quad (c)$$

同样, 以式(a)、(b)消去 $\frac{dT}{T}$, 得

$$\frac{dm}{m} = \frac{T}{\kappa T_L} \frac{dp}{p}$$

以 $T = \frac{pV}{mR}$ 代入上式, 积分后得

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{V}{\kappa R T_L} (p_2 - p_1) \quad (d)$$

式(c)、(d)等号右方都是已知项, 可算出 T_2 及 Δm 。

对充气前后容器内气体温度的变化可作如下分析。假定容器原来是真空的, 则

$$dU = u dm = c_v T dm$$

又因

$$dU = h_L dm = c_p T_L dm$$

故

$$c_p T_L dm = c_v T dm$$

即

$$T = \kappa T_L$$

上式表明, 气体充入容器后温度将增加 κ 倍。一般容器并非真空, 充入的气体与原有气体混合。如原有气体的温度 $T_1 < \kappa T_L$, 混合后温度增加, $T_2 > T_1$; 反之, 如 $T_1 > \kappa T_L$, 则充气后温度降低, $T_2 < T_1$ 。

2. 刚性容器等温充气

与上面绝热充气不同的是, $dT=0$, $T_1 = T_2 = T_{\text{sur}}$ 和 $Q=0$ 。要求计算热量 Q 及充气量 Δm 。

因 $dV=0$, $dT=0$, 所以状态方程的微分式应为

$$\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p}$$

或
$$dm = \frac{m}{p} dp = \frac{V}{RT_{\text{sur}}} dp$$

积分后即可求出 Δm :

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{V}{RT_{\text{sur}}} (p_2 - p_1)$$

这里能量方程为

$$dQ = dU - h_L dm_{\text{in}}$$

因
$$dU = d(mu) = m du + u dm = mc_v dT + c_v T dm$$

$$dm_{\text{in}} = dm$$

而
$$dT = 0$$

故
$$dU = c_v T dm$$

代入上式, 得

$$dQ = c_v T dm - c_p T_L dm$$

将 $dm = m \frac{dp}{p}$ 代入上式, 并注意到 $T = \frac{pV}{mR}$, $c_v = \frac{R}{\kappa - 1}$, 则

$$dQ = \frac{V}{\kappa - 1} \left(1 - \kappa \frac{T_L}{T_{\text{sur}}} \right) dp$$

或
$$Q = \frac{V}{\kappa - 1} \left(1 - \kappa \frac{T_L}{T_{\text{sur}}} \right) (p_2 - p_1)$$

3. 非等容绝热充气

它和刚性容器绝热充气的区别在于, 控制容积的体积要改变, 即 $dV \neq 0$, 因而 $dW_{\text{net}} \neq 0$ 。如控制容积是压气千斤顶的气缸 (见图 3-3), 重物施于活塞上的压力 p_W 不变, 活塞两侧压力随时相等, 容积改变时 p 为恒值, $dp=0$, $p = p_W$, 给出边界功 $W_{\text{net}} = W =$

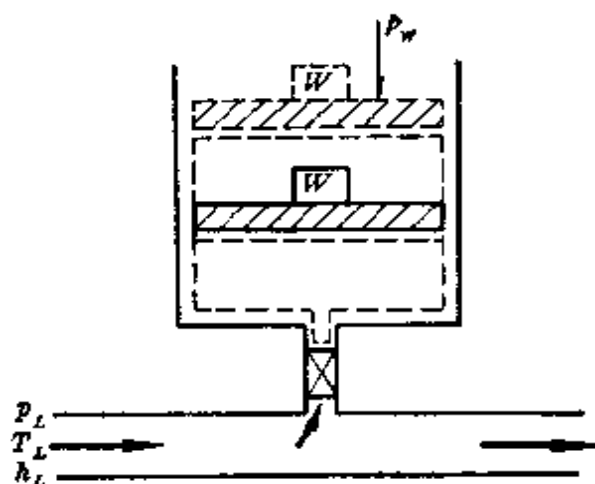


图 3-3 非等容充气

$p(V_2 - V_1)$ 。已知 V_1, V_2 、初温 T_1 及 p_w ，要求计算的项目是终温 T_2 及充气量 Δm 。

因 $dp=0$ ，所以状态方程的微分式(3-17a)为

$$\frac{dm}{m} = \frac{dV}{V} - \frac{dT}{T} \quad (a)$$

此时能量方程应是

$$h_L dm_{in} = dU + pdV = udm + mdu - pdV$$

将上式两边除以 $c_v m T$ ，并以 $dm_{in} = dm$ 及 $c_v = \frac{R}{\kappa - 1}$ 代入，整理后得

$$\left(\kappa \frac{T_L}{T} - 1 \right) \frac{dm}{m} = \frac{dT}{T} + (\kappa - 1) \frac{dV}{V} \quad (b)$$

将式(a)代入式(b)，消去 $\frac{dm}{m}$ ，得到

$$\frac{dV}{V} = \frac{T_L}{T_L - T} \frac{dT}{T}$$

积分后可得计算终温的公式为

$$T_2 = T_1 \frac{1}{\frac{T_1}{T_L} + \left(1 - \frac{T_1}{T_L} \right) \frac{V_1}{V_2}}$$

如用式(a)、(b)消去 $\frac{dT}{T}$, 则

$$dm = \frac{p}{RT_L} dV$$

即
$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{p}{RT_L} (V_2 - V_1)$$

二、刚性容器放气

视放气快慢程度, 有绝热放气和等温放气两种极限情况, 要分别讨论。

1. 刚性容器绝热放气

给出的条件是: 容器的体积 V , 放气前的温度 T_1 和压力 p_1 , 放气后的终压 p_2 。要求计算放气后的终温 T_2 及放气量 Δm (见图 3-4)。

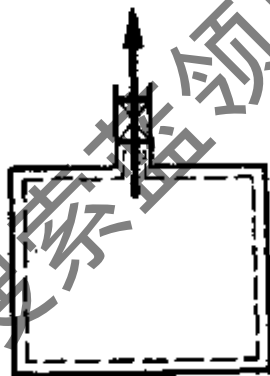


图 3-4 刚性容器的放气

前已指出, 放气时出口参数是随控制容积的状态随时变化的, 如能找出容器内气体状态变化的规律, 那么计算 T_2 及 Δm 的问题也就迎刃而解了。

因 $dV=0$, 所以此时状态方程的微分式(3-17a)变为

$$\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p} - \frac{dT}{T} \quad (a)$$

又因 $dQ=0$, $dW_{net}=0$, 能量方程将是

$$-h_{out} dm_{out} = dU = m du + u dm$$

出口温度随时和控制容积内气体的温度相等, $T_{out}=T$, 另外,

$-dm_{out} \approx dm$, 故

$$c_p T dm = c_v m dT + c_v T dm$$

即
$$\frac{dm}{m} = \frac{1}{\kappa - 1} \frac{dT}{T} \quad (b)$$

以式(a)代入式(b), 消去 $\frac{dm}{m}$, 整理得

$$\frac{dT}{T} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{dp}{p}$$

积分后得

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}$$

即

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}}$$

上式表明, 刚性容器绝热放气时, 容器内气体按可逆绝热过程变化。

如用式(a)、(b)消去 $\frac{dT}{T}$, 得

$$\frac{dm}{m} = \frac{1}{\kappa} \frac{dp}{p}$$

或

$$\frac{m_2}{m_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \quad m_2 = m_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\kappa}}$$

因 $m_1 = \frac{p_1 V}{RT_1}$, 代入上式可求得 Δm :

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{p_1 V}{RT_1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \right]$$

2. 刚性容器等温放气

此处和绝热放气的差别是 $dT = 0$, $T_1 = T_2 = T_{\text{sur}}$ 及 $dQ \neq 0$ 。要计算的项目是 Q 与 Δm 。

因 $dV = 0$, $dT = 0$, 状态方程的微分式(3-17a)变为

$$\frac{dm}{m} = \frac{dp}{p}$$

或

$$dm = m \frac{dp}{p} = \frac{V}{RT_{\text{sur}}} dp$$

积分后得

$$\Delta m = m_2 - m_1 = \frac{V}{RT_{\text{sur}}}(p_2 - p_1)$$

此种情况下, 能量方程将成为

$$\dot{d}Q = dU + h_{\text{out}} dm_{\text{out}}$$

应注意, 此时 $h_{\text{out}} = h$, $T_{\text{out}} = T$, $dm_{\text{out}} = -dm$, 所以有

$$\dot{d}Q = u dm + m du - h dm = c_v T dm + m c_v dT - c_p T dm$$

因 $dT = 0$, 所以

$$\begin{aligned} \dot{d}Q &= (c_v - c_p) T dm = -RT dm = -RT d\left(\frac{pV}{RT}\right) \\ &= -d(pV) = -pdV - Vdp \end{aligned}$$

又因 $dV = 0$, 最后得

$$\dot{d}Q = -V dp$$

及

$$Q = -V(p_2 - p_1)$$

习 题

3-1. 开口系的含义比闭口系更为全面, 为什么热力学第一定律不用开口系而用闭口系的一般表达式(3-2)?

3-2. 以公式 $w = \int pdv$ 计算功应有什么条件? 此外还有别的计算功的方法吗?

3-3. 联系状态公理, 说明为什么各种模式的功都要用可逆功的形式表述。

3-4. 总功 W_{tot} 、净功 W_{net} 、技术功 W_t 、轴功 W_s 、流动功 W_f 、膨胀功 W 以及边界功等, 它们的含义有何区别? 相互有无联系?

3-5. 稳态稳流能量平衡方程式(3-13), 除从瞬变流动能量方程式(3-12)导出外, 还可有其它方法直接从热力学第一定律一般表达式导出吗?

3-6. 瞬变流动中控制容积内状态随时间变化的问题, 在平衡态热力学中是怎样处理的? 放气时出口参数的不恒定问题, 我们又是怎样处理的?

3-7. 刚性容器绝热充气能用控制质量法分析吗? 刚性容器绝热放气也

能用控制质量法分析吗？为什么？

3-8. 刚性容器绝热放气时，容器内发生的可逆绝热（等熵过程）是否表明容器内的总熵不变？若是总熵少了，不是和熵增原理相违背吗？如何解释？

3-9. 设想一个方案，在放气过程中可有轴功输出。

3-10. 某干管内气体的参数为 $p_L = 4 \text{ MPa}$, $T_L = 300 \text{ K}$, 有体积为 1 m^3 的刚性容器与干管以阀门相连。充气前容器内气体的 $T_1 = 290 \text{ K}$, $p_1 = 0.1 \text{ MPa}$, 打开阀门对容器充气, 直至 $p_2 = 40 \text{ bar}$ 。

(1) 若充气较慢, 求充气量 Δm 和热量 Q ;

(2) 若充气较快, 求充气后的终温 T_2 和充气量 Δm 。(按理想气体处理, $\kappa = 1.4$, $R = 0.286 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)。

3-11. 上题中, 若充气前容器为真空, 试重复上述计算。

3-12. 压气千斤顶活塞上重物施加的压力为 $p_w = 0.4 \text{ MPa}$, 气缸内气体的初态为 $T_1 = 300 \text{ K}$, $V_1 = 0.5 \text{ m}^3$ 。充气后, $V_2 = 1 \text{ m}^3$ 。如输入的气体温度为 $T_L = 320 \text{ K}$, 求充气量 Δm 和充气后的终温 T_2 。

3-13. 一个活塞-气缸装置, 用一阀门与输气管连接, 管中空气状态恒定为 0.6 MPa , 100°C 。充气前气缸的容积为 0.01 m^3 , 缸内空气的温度为 40°C , 压力为 0.1 MPa 。如气缸内压力保持不变, 求开启阀门后气缸容积达到 0.02 m^3 时, 缸内气体的温度及充入的气量。

3-14. 设有一容器为 0.1 m^3 的氧气瓶从储氧筒充氧。储氧筒中氧气的压力 $p_0 = 5 \text{ MPa}$, 温度 $t_0 = 27^\circ \text{C}$ 。充氧前氧气瓶中氧气压力 $p_1 = 0.5 \text{ MPa}$, 温度 $T_1 = 27^\circ \text{C}$ 。迅速打开阀门, 当氧气瓶中压力升高到与储氧筒压力相等时迅速关闭阀门。设在充氧过程中, 储氧筒内氧气的状态不变, 试求:

(1) 当阀门关闭时, 氧气瓶中氧气的温度和充入氧气的重量。

(2) 氧气瓶在大气中放久后, 瓶中氧气的压力是多少?

(3) 假如充氧过程极为缓慢, 充氧结果有何不同? (大气环境温度为 27°C , 取定比热容计算。)

第四章 熵与热力学第二定律

热力学第二定律是从能量质的属性出发，来阐述能量转换的客观规律的。由于事物的质不如事物的量易于说明，所以热力学第二定律一般用由于能量质的属性而产生的自然过程的方向性来表述，因而针对不同现象就有不同的文字叙述。为了论证各种叙述的等效性，往往以一种说法证明另一种说法，亦即从现象到现象以论证各种叙述的等效，这是热力学第二定律使人感到抽象难懂的原因之一。熵函数是为研究与能量的质有关的问题而专门引入的基本概念，热力学第二定律也可称为熵定律，因此熵在热力学中的重要性是不言而喻的。然而，用经典方法（克劳修斯法）推导出熵函数和熵增原理是有欠缺的，这又是造成第二定律抽象难学的另一原因。此外，热力学第二定律是关于宏观性质的定律，它的微观本质要在统计热力学中才能得到解释。过程的方向性已超出热静力学而进入热运动学范畴，所以想把这类问题在以宏观、平衡为前提的经典热力学中讲清楚，也是难以办到的。最后，认识的目的在于应用，当把这个定律付诸实际应用时还会碰到一些新问题。由于以上一些原因，热力学第二定律一直是热力学教学中的难点。本章将用喀喇氏方法论证熵定理，先从可逆过程热力学第二定律引进热力学绝对温标，导出熵函数，然后再以不可逆过程热力学第二定律得出熵增定理。至于热力学第二定律的微观解释，将在第五章中介绍。关于热力学第二定律的应用，本章侧重于单一的物理过程，有关化学过程方面的应用，留待后续章节讨论。

4-1 热力学第二定律

建立热力学第二定律的工作是从法国工程师卡诺(S. Carnot)开始的。早在热力学第一定律建立之前的1824年,他就发表了卡诺定理:在两个确定的温度之间工作的所有热机,以可逆机的效率为最高。

由卡诺定理可以得出这样的结论:热机必须有两个热源才能工作,单热源热机是不可能实现的。这个结论无疑是正确的,但在19世纪初,人们对热的本质尚无科学的认识,以为热是一种不生不灭,可以透入一切物体的流质(热质)。在错误的热质说思想指导下,卡诺当时对卡诺定理的证明是错误的。他证明的方法是,在两个确定的温度之间安置A、B两热机,A是可逆机,B为任意机。两热机从高温物体获取相同数量的热量, $Q_{HA} = Q_{HB}$ 。卡诺根据热质说,把热机与水力机对比,认为热质守恒,即热机吸入的热量应与放出的热量相等, $Q_{HA} = Q_{CA}$,因而两机放出的热量也相同, $Q_{CA} = Q_{CB}$ 。然后假设B机的效率大于A机, $\eta_B = \frac{W_B}{Q_{HB}} > \eta_A = \frac{W_A}{Q_{HA}}$,因为A是可逆机,可用B机驱动A机使之逆行。两机一正一反联合运行的结果,高温物体放出的热量全部收回,低温物体和工作物质也都回复原状,但给出了净功 $W_B - W_A$ 。卡诺认为这部分净功是无中生有,这种联动机是不可能实现的永动机。卡诺定理提出时,热力学第一定律尚未建立,而卡诺证明中所说的永动机不可能实现,恰恰是热力学第一定律的内容,但是卡诺所依据的热质说又是违反热力学第一定律的。不难看出,卡诺的证明是相互矛盾的,根本原因就在于对什么是热尚无科学的认识。

19世纪中叶,人们通过长期实践,已证明热质说是错误的。德国医生梅逸(J. R. Mayer)于1842年发表了能量守恒原理,指出

热能是能量的一种形式,可与机械能互相转换。因此,热机从高温物体取得的热量不应和放给低温物体的热量相等。 A 、 B 两机联合运行时,如高温物体放出的热全部收回,则给出的净功应来自低温物体减少的净热, $W_B - W_A = Q_{CA} - Q_{CB}$ 。从能量守恒原理来看,这并不能说是无中生有,但这是一种单热源热机,又的确是不能实现的,表明卡诺定理是独立于热力学第一定律之外的另一客观规律。克劳修斯(R. Clausius)和开尔文(Lord Kelvin,原名W. Thomson)几乎是同时从不同角度分别提出了热力学第二定律的两种说法。

克劳修斯叙述(1850年):不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化,即热从低温物体传给高温物体不能自发进行。

开尔文叙述(1851年):不可能从单一热源取得热使之完全变为功,而不产生其它影响。

后来,普朗克(M. Planck)联系焦耳实验,把开氏叙述中的热与功具体化,修改成开尔文-普朗克叙述:不可能造一个机器,其在循环动作中把一物体升高而同时使一热库冷却,即单热源热机是不可能造成的。

以上两种叙述的等效性已在先修课中论证过,这里不再重复。

在提出上述热力学第二定律的说法之前,克拉贝龙(B. P. E. Clapeyron)于1834年把卡诺所指的可逆机进行的循环具体化,并表示在 p - V 图上,即由两个可逆等温和两个可逆绝热过程组成的卡诺循环。1848年开尔文又从卡诺定理的推论(所有工作于两个一定温度间的可逆机的效率应相等),首次引进和物质无关的绝对热力学温度 T 。克劳修斯发表了他的热力学第二定律的说法之后,又于1854年从卡诺定理得出了著名的克劳修斯不等式 $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ 。与此同时,开尔文也作了类似的工作,直到1865年才有熵这一新的状态

参数的命名。由于以上一些科学家的共同努力，建立热力学第二定律的工作才告一段落。

克劳修斯和开尔文都以卡诺定理为出发点，但卡诺定理和热力学系并无直接联系，而是在分析研究工程上热机的最高效率时得到的结论。1909年希腊著名数学家喀喇氏 (Caratheodory) 直接从物系出发，以绝热过程把热力学第二定律概括叙述为类似于数学上的一条公理——喀喇氏叙述：
在一物系的任意给定的平衡态附近，总有从给定态出发不可能经绝热过程达到的态存在。

喀喇氏叙述和开-普叙述的等效性，可用变量为 U, V 的简单系统加以论证。经任意状态 i 的可逆绝热线为 $i-f_2$ (图 4-1)，假设在此线下面的某任意状态 f_1 可用绝热过程 $i-f_1$ 达到。经 f_1 作等容线与 $i-f_2$ 交于 f_2 点。因 $i-f_2$ 是可逆的，可使之逆行而形成循环 $i-f_1-f_2-i$ 。在此循环中，除等容过程 f_1-f_2 外，其余两过程均是绝热的。等容过程中，系统的内能增加 ($U_{f_2} > U_{f_1}$)，应从外界吸入热量 ($Q_{f_1-f_2} > 0$)。完成循环时系统回复原状。根据热力学第一定律，此时对外应有功给出， $\oint dW = \oint dQ = Q_{f_1-f_2} > 0$ 。不难看出，这将是单一热源热机。从开-普叙述可知，它是不能实现的，即 f_1 不能从初态 i 用绝热过程达到。用同样的方法可以证明，经任意给定初态的可逆绝热线下方的状态，都不能从给定态用绝热过程达到。从而证明了喀喇氏叙述和开-普叙述是等效的。

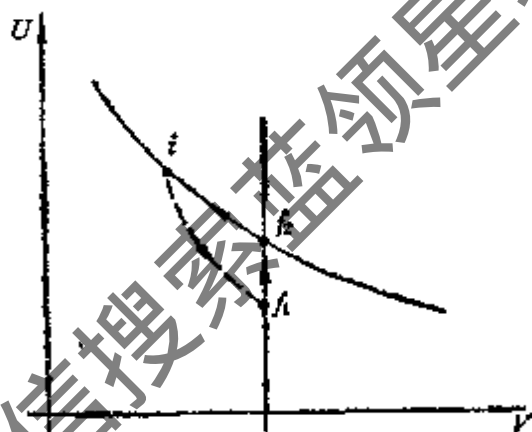


图 4-1

以上列举的是常用的热力学第二定律的三种表述。克氏和开氏分别从温差传热和热功转换现象出发，而喀喇氏则进一步把各

种自然现象概括为一绝热过程,但都指出了自发过程的方向性。总之,他们都是从自然过程具有方向性的客观规律表述热力学第二定律的。然而,自然过程之所以会有方向性,原因在于能量有质的属性,以上三种叙述都未和能量的质的变化有所联系。热力学第二定律的另一种说法称为能质贬低原理^[47](或能量降级原理),表述为:自然过程进行的结果,都使能量的作功能力持续地变小(即所有自发过程都是程度不同的不可逆过程,都伴有能量的降级)

能质贬低原理指出,只有能质贬低的过程才能自发进行。把呈现出现象和现象的共同本质一并提出,是这个原理的特点。我们知道,热量由低温物体传给高温物体,或热能变为同数量的机械能,均属能质升级的过程,都不能自发进行。能质贬低原理和克氏或开氏叙述是等效的。从而也不难推论出,喀喇氏所指的不能从任意初态以绝热过程达到的终态,初终态间的过程必定是能质升级的过程。

4-2 熵函数 可逆过程 热力学第二定律表达式

上节关于热力学第二定律的各种文字叙述,仅是定性地指出了涉及热现象的自然过程具有方向性这一客观事实。要由定性进入定量,首先必须引入表征热力学第二定律的特性量——熵函数,然后才能用熵表示自然过程的规律性。

证明熵函数的存在和证明熵增原理的方法,可概括为克劳修斯法(或称工程法)与喀喇氏法(又称公理法)两大类。克劳修斯法是从卡诺定理出发,借用热机的复杂循环过程,以热量和热源温度的比值,由可逆与不可逆循环先得到克劳修斯不等式 $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$,然

后以此不等式为依根，一并证明熵函数存在与熵增原理。这一方法用到的数学知识不多，论证比较简单，而且因为围绕热机进行讨论，所得结论有利于直接指导热机的设计。但因不是针对热力系，绝对温度和熵的联系不够密切。另外，把可逆与不可逆两种在逻辑上毫无关系的过程合在一起作为一条定律提出，也是不严格的。喀喇氏法^[3]与之不同，是以热力学第二定律的喀喇氏叙述为根据，直接针对热力系，先以可逆过程证明有熵这样的态函数存在，然后引入绝对温度而得到熵函数，最后再以不可逆过程证明熵增原理。因为是直接针对热力系先引入绝对温度而后得到熵，三者联系更密切。把可逆与不可逆过程作为两种不同规律分别论证，因此不会产生克劳修斯法的缺点。此外，近代热力学的应用范围已超越当年指导热机设计的范围，而使喀喇氏法具有更大的普遍性，因而这种方法日益引起人们的兴趣。公理法的不足之处是，所依据的喀喇氏叙述抽象，而且论证中要用到较深的数学理论。为了弥补这一缺点，近代又有改进公理法^[4]出现。它和公理法的主要区别在于，论证熵函数存在时，是以开-普叙述为依据，先证明可逆绝热面互不相交，从而简化了所用的数学工具，而保留了公理法的原有特色。克劳修斯法已在先修课中讲过，本节重点介绍改进公理法。下面对公理法先作简单介绍。

假设热力系的独立变量数为 $n+1$ ，如是可逆过程，热力学第一定律可表达为

$$\begin{aligned} dQ &= dU + F_1 dx_1 + F_2 dx_2 + \cdots + F_n dx_n \\ &= dU + \sum_{i=1}^n F_i dx_i \end{aligned} \quad (4-1)$$

上式是一线性微分方程。微分方程理论已证明，如独立变数不超过两个， dQ 必定有积分因子 $\frac{1}{\lambda}$ ， dQ 将是积分因子的倒数 λ 和一个

恰当微分 $d\sigma$ 的乘积, 即

$$dQ = \lambda d\sigma \quad (4-2)$$

当独立变数大于 2 时, 除非满足一定条件, 一般来说, dQ 没有积分因子。喀喇氏首先用数学方法证明了, 假如在任意给定点 (u, x_1, \dots, x_n) 的附近有这样的点存在, 它不能用 $dQ=0$ 的积分曲线把它与给定点连起来, 那么 dQ 就一定有积分因子。亦即, 符合喀喇氏所提出的热力学第二定律的说法时, 无论独立变数有多少, 式 (4-2) 都是成立的。 λ 与 σ 都是独立变数的函数, 选定 λ 后 σ 随之而定, 但 λ 与 σ 是待定的。喀喇氏接着用温度的热力学定义 (温度是物系间是否处于热平衡的判据) 进一步证明了, 在无穷多的 λ 中一定有只与系统温度有关的积分因子 $\lambda = f(\theta)$ 。然后引用热力学绝对温度 T , 令 $\lambda = f(\theta) = T$, 此时和 λ 对应的 σ 即是系统的熵函数 S 。从而得到

$$dQ = TdS$$

或

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4-3)$$

可逆绝热过程中 $dQ=0$, 因而绝热系可逆过程的热力学第二定律数学表达式为

$$dS_{ad} = 0 \quad (4-4)$$

改进公理法首先根据开-普叙述证明可逆绝热面互不相交。在有 U, x_1, x_2 三变量的坐标系统中, 则热力学第一定律可表示为

$$dQ = dU + F_1 dx_1 + F_2 dx_2 \quad (4-5)$$

可逆绝热过程中, 因受过程绝热条件的束缚, 三个变量应满足下列可逆绝热过程方程:

$$\sigma(U, x_1, x_2) = C$$

上式是三维空间的曲面簇 (图 4-2a), 不同曲面的函数形式相同, 但

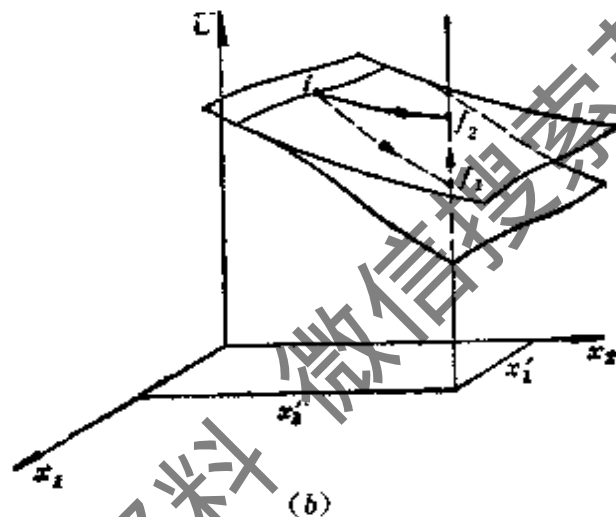
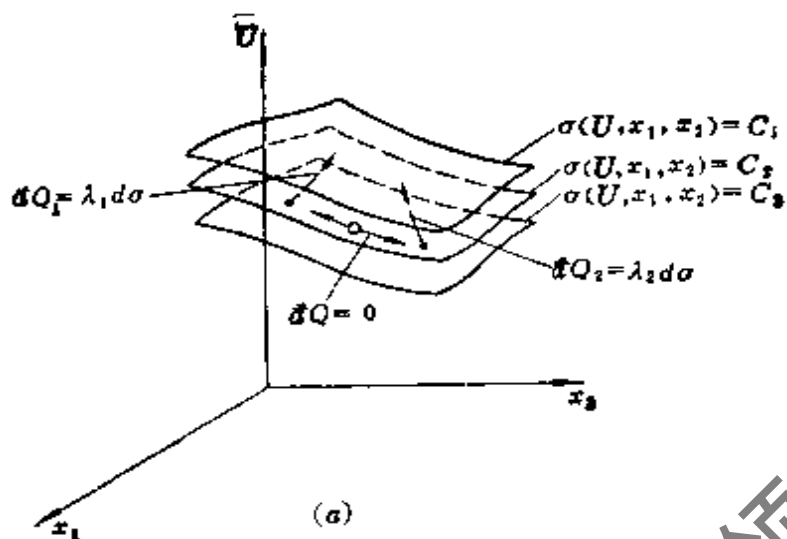


图 4-2

常数 C 各异。如有两可逆绝热面相交如图 4-2b, 可经任意点 $(x_1 = x_1', x_2 = x_2')$ 作垂线与两曲面相交于 f_1, f_2 两点。该两点和两面交线上的任意点 i 组成循环 $i-f_1-f_2-i$ 。在此循环中, 除 f_1-f_2 外均为绝热过程。完成此循环过程, 因 $U_{f_2} > U_{f_1}$, 而 $\oint dQ > 0$, 所以给出净功 $\oint dW = \oint dQ > 0$ 。这是只吸热而不放热的单热源热机, 违反开-普叙述, 因而是不能实现的。从而证明了可逆绝热面不会相交, 空间各点都只能有单一的 σ 值。因此可将 σ 作为变量, 代替原有的 U, x_1, x_2 中任一变量而确定系统的状态。

如以 σ 代替 U , 系统的变量改为 σ, x_1, x_2 , 则

$$U = U(\sigma, x_1, x_2)$$

$$\text{而 } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{x_1, x_2} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial x_1}\right)_{\sigma, x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial x_2}\right)_{\sigma, x_1} dx_2$$

将上式代入式(4-5), 整理后得

$$\begin{aligned} dQ = & \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{x_1, x_2} d\sigma + \left[F_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial x_1}\right)_{\sigma, x_2} \right] dx_1 \\ & + \left[F_2 + \left(\frac{\partial U}{\partial x_2}\right)_{\sigma, x_1} \right] dx_2 \end{aligned}$$

分析上式可知, 当 $d\sigma = 0, dx_1 = 0$ 时, 因为现在研究的是可逆绝热过程, $dQ = 0$, 则 dx_2 项的系数应为 0。同理, 当 $d\sigma = 0, dx_2 = 0$ 时, dx_1 项的系数也应是 0。在一个 σ, x_1, x_2 相互独立的系统中, 只要 $d\sigma = 0, dQ$ 也应是 0, 表示 dQ 仅和 $d\sigma$ 项有关, 因此上式可简化为

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{x_1, x_2} d\sigma$$

如令

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{x_1, x_2} \quad (4-6)$$

则

$$dQ = \lambda d\sigma$$

式中的 λ 即 dQ 的积分因子的倒数。以上是以三变量坐标系统为例所得结论。变量多于三个时, 例如 $(U, x'_1, x'_2, x''_1, x''_2)$ 五变量坐标系统, 用同样的方法可得相同结果。改进公理法根据开-普叙述, 通过可逆绝热而互不相交, 证明了无论系统的变量有多少, 只要不违反热力学第二定律, dQ 都有积分因子, 与公理法的结论完全一致。

从式(4-6)可知, λ 应是变量 σ, x_1, x_2 的函数。在同一 σ 面上的可逆过程(图 4-2a), 因 $d\sigma = 0$, 故 $dQ = 0$ 。连接 σ 与 $\sigma + d\sigma$ 两相邻面的可逆过程, $d\sigma \neq 0, dQ = \lambda d\sigma$ 。因 $\lambda = \lambda(\sigma, x_1, x_2)$, 所以 σ

相同时, λ 随 x_1, x_2 不同而不同, $dQ_1 = \lambda_1 d\sigma$, $dQ_2 = \lambda_2 d\sigma$ 。

为了找出 λ 和系统温度 θ (θ 为任意温标规定的温度) 的关系, 可用 θ 代替 U , 以 θ, x_1, x_2 为变量。此时

$$\sigma = \sigma(\theta, x_1, x_2)$$

$$\lambda = \lambda(\theta, x_1, x_2)$$

设有两个随时处于热平衡的子系 I、II 共同构成一复合系(图 4-3)。热平衡下的系统温度相同, 两子系的变量分别为 θ, x_1', x_2' 及 θ, x_1'', x_2'' , 复合系的变量应是 5 个, 即 $\theta, x_1', x_2', x_1'', x_2''$ 。如以 σ 作为变量代替 x_1 或 x_2 , 复合系的变量将是 $\theta, \sigma', \sigma'', x_1', x_2''$ 。当两子系分别从同一温度为 θ 的热源吸以热量 dQ' 及 dQ'' 时, 则

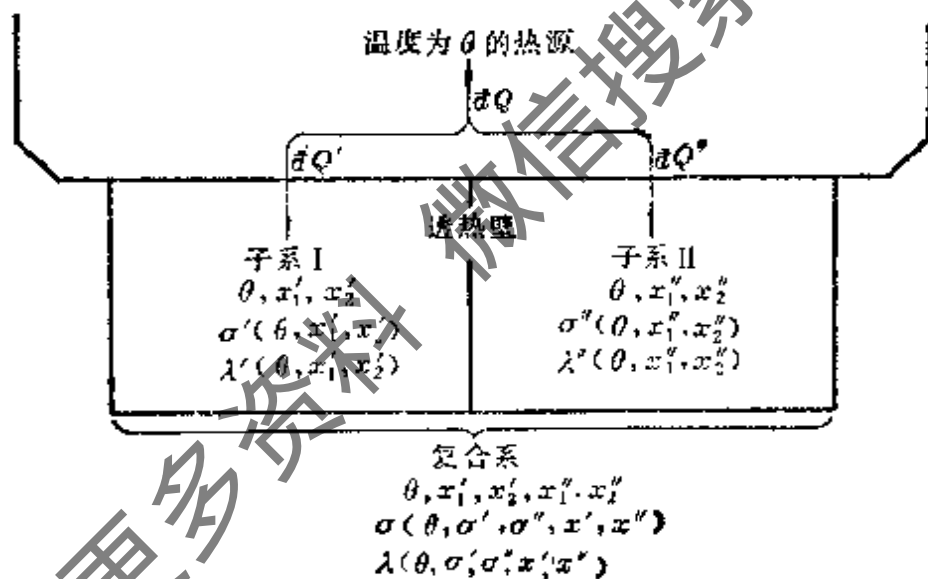


图 4-3

$$dQ' = \lambda' d\sigma'$$

$$dQ'' = \lambda'' d\sigma''$$

复合系吸入的热量 $dQ = \lambda d\sigma$ 应是两子系吸入的热量之和:

$$dQ = dQ' + dQ''$$

即

$$\lambda d\sigma = \lambda' d\sigma' + \lambda'' d\sigma''$$

从而得到

$$d\sigma = \frac{\lambda'}{\lambda} d\sigma' + \frac{\lambda''}{\lambda} d\sigma'' \quad (4-7)$$

因 $\sigma = \sigma(\theta, \sigma', \sigma'', x', x'')$, 又可得出

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} d\sigma' + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''} d\sigma'' + \frac{\partial \sigma}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \sigma}{\partial x'} dx' + \frac{\partial \sigma}{\partial x''} dx'' \quad (4-8)$$

比较以上两式不难看出, σ 仅是 σ' 与 σ'' 的函数, 而与其它变量无关, 即

$$\sigma = \sigma(\sigma', \sigma'')$$

另外还有

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma'} \quad \frac{\lambda''}{\lambda} = \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma''}$$

λ 与 λ' 、 λ'' 的比值也只是 σ' 、 σ'' 的函数。但是单独的 λ 不可能仅是 σ 的函数, 否则 $dQ = \lambda d\sigma = f(\sigma) d\sigma$, dQ 将成一恰当微分, 因而 λ 必定还含有另外的函数。为使求 λ 的比值时可以消去这个函数, 所以它一定只能是普适的温度函数。就复合系而言, λ 的形式将是

$$\lambda = \varphi(\theta) f(\sigma)$$

而 $dQ = \lambda d\sigma = \varphi(\theta) f(\sigma) d\sigma$

式中, $f(\sigma) d\sigma$ 是一恰当微分, $\frac{1}{\varphi(\theta)} = \frac{1}{\lambda}$ 即 dQ 的积分因子。引入绝对温度 T , 令

$$T = K\varphi(\theta)$$

如选择水的三相点为标温基点, 温标确定后有 $\lambda = T$, $f(\sigma) d\sigma$ 也随之确定, 称作熵 S 的恰当微分

$$dS = f(\sigma) d\sigma$$

$$dQ = \lambda d\sigma = \varphi(\theta) f(\sigma) d\sigma = T dS$$

最后得到

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad [4-3]$$

上式是在可逆过程条件下得到的。为明确计,可写成

$$dS = \frac{dQ_{re}}{T}$$

或

$$dS_{re} = \frac{dQ}{T}$$

以上是用公理法直接从热力系得到的结果,式中的 T 与 S 均是热力系的参数,绝对温度是 dQ 的积分因子的倒数,熵函数则是 $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{T}$ 时全微分方程 $dQ = dU + \sum F_i dx_i$ 的解,因而绝对温度和熵函数密切联系在一起。式(4-3)也可用克劳修斯法获得,此时 $\oint \frac{dQ_{re}}{T} = \oint dS = 0$,熵是热力系的参数。但是,这里的绝对温度 T 不是从热力系,而是从热量和热源温度的比值关系引进的,即

$$\left| \frac{Q_2}{Q_1} \right| = \frac{\varphi(\theta_2)}{\varphi(\theta_1)} = \frac{T_2}{T_1}$$

因而式中的 T 应是热源而不是热力系的温度,但因是可逆过程,二者相等,所以才是系统的温度。可见,公理法胜于工程法。

因 T 恒为正值,如对系统加热, $dQ > 0$, $dS > 0$; 反之,如系统放热, $dQ < 0$, $dS < 0$ 。如非绝热系,系统的熵可以增大也可减少,不能用熵函数表达可逆过程的变化规律。只有对绝热系或孤立系

$$\begin{aligned} dS_{ad} &= 0 \\ dS_{iso} &= 0 \end{aligned} \quad [4-4]$$

才能用熵表明可逆过程的规律性。上式就是可逆过程热力学第二定律的数学表达式。绝热系的熵为常量,说明过程是可逆的,没有不可逆损失产生。

4-3 熵增原理 不可逆过程热力学第二定律表达式

用于可逆过程时,热力学第一及第二定律可分别写成

$$dQ = dU - \sum F_i dx_i$$

$$dQ = TdS$$

由上两式可以得到

$$dU = TdS - \sum F_i dx_i \quad (a)$$

上式指出了系统从一个平衡态过渡到另一个平衡态时系统参数之间的关系。它虽然是从可逆过程得来的,但无论过程是否可逆,这一状态参数间的关系总是成立的。

当以 S, x_1, x_2, \dots, x_n 为变量时,系统的内能函数应是

$$U = U(S, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

微分得

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_n} dS + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{S, x_j (j \neq i)} dx_i \quad (b)$$

对比式(a)、(b)可知

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x_1, x_2, \dots, x_n} \quad (4-9)$$

因已规定 T 恒为正值,所以上式表明, x_1, x_2, \dots, x_n 恒定时,系统状态如有改变,内能与熵的变化应同号, $dU > 0$ 时应有 $dS > 0$ 。

促使封闭系平衡态改变的原因,只有外界对系统传热或做功两种。维持 x_1, x_2, \dots, x_n 不变,系统和外界仅有热交换时, $dQ = dU$ 。如系统吸热, $dQ > 0, dU > 0$,按式(4-9),应是 $dS > 0$;反之,如系统放热, $dQ < 0, dU < 0$,则 $dS < 0$ 。在外界热作用下,系统的熵可增可减。为了找出不可逆过程中熵变化的规律,应撇开传热的影响,取绝热系作为研究对象。

绝热系的能量平衡方程,无论可逆与否均可写成

$$dU = -\sum dW_i$$

或

$$\Delta U = U_f - U_i = -\sum W_i$$

绝热系的内能变化视外功 $-\sum W_i$ 而定。当初态给定,且终态的 $x_1,$

x_2, \dots, x_n 一定时, 因 $U=U(S, x_1, x_2, \dots, x_n)$, 终态的熵 S_f 也由外功确定, 但所有终态将落在同一垂直线上(图 4-4)。根据喀喇氏叙述应该是, 要么 $S_f > S_i$, 要么 $S_f < S_i$, 必不能二者兼有, 否则在给定态的附近就没有不能用绝热过程达到的状态了。如果 $S_f < S_i$, 从式(4-9), $U_f < U_i$, 即在 x_1, x_2, \dots, x_n 不变的条件下, 绝热系释放的内能全部变为功对外给出。如果是简单可压缩系统, 则不必通过膨胀, 系统的内能就可自发地变为功。我们知道, 热变功的自发过程是不可能实现的, 因而 $S_f < S_i$ 是不可能的, 必然是 $S_f > S_i$ 。此时 $U_f > U_i$, 外界所作的功由于系统内有不可逆因素的存在, 变成了系统的内能, 以致 $S_f > S_i$ 。因此, 绝热系不可逆过程熵的变化规律应是

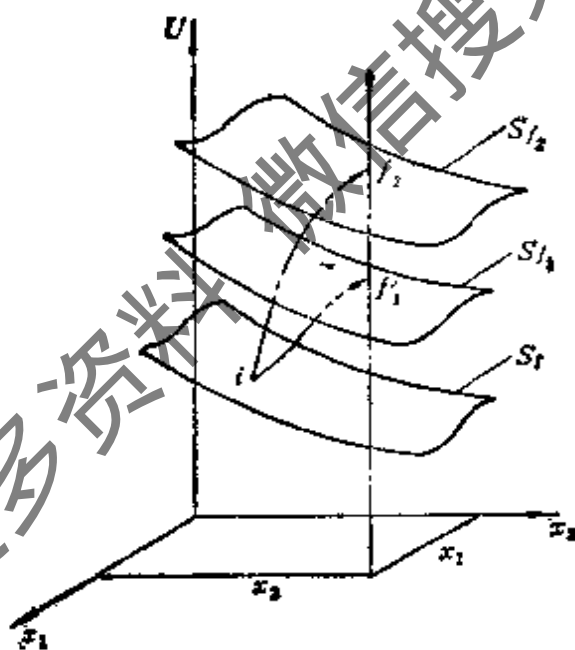


图 4-4

$$dS_{ad} > 0 \quad (4-10)$$

上式可用熵增原理表述为: 绝热系的熵只能增大而不能减少, 只有熵增的过程才能自发进行。此式就是不可逆过程热力学第二定律的数学表达式。

上节在论证熵函数的存在和推导可逆过程热力学第二定律表

达式时,作出了温度恒为正值的人为规定。这里得出熵增原理时,除了这个规定外,还必须以热变功不能自发进行的客观事实为依据。如违反客观事实,认为热变功是自发的,而功变热是非自发的,则将导致绝热系的熵只减不增的错误论断,但不会影响到可逆过程绝热系熵不变的结论。由此可知,可逆过程热力学第二定律和不可逆过程热力学第二定律二者在逻辑上毫无关系,在公理法中是作为两种不同规律分别讨论的。但在克劳修斯法中,是从同一克劳修斯不等式出发,把二者作为一条定律提出的,因而克劳修斯法在逻辑上是不严格的。

综上所述,就绝热系而言,如过程是可逆的,系统的熵保持不变,如是不可逆的,系统的熵将增大。绝热系熵之所以增加,完全是由系统内部的不可逆性所引起的。不可逆损失大,内能增量也大,以致熵也有较大的增量。因而绝热系的熵增量可作为不可逆损失程度的量度。绝热系的熵增是因系统本身不可逆因素产生的,有时又称为熵产。绝热系的熵增 dS_{ad} , 不可逆损失的熵增 dS_{irr} 和熵产 dS_g 都是同义语。

4-4 熵的性质和计算

熵是状态参数,这是毋庸置疑的,但应进一步弄清熵函数和其它热力函数的区别,从而掌握它的特点和意义。

未达平衡前,物系内部各处的温度、压力不等,并随时间改变,系统没有均匀一致的恒定的温度和压力。同样,非平衡物系的熵也将随时间变化而没有恒定的数值,这是熵和温度、压力共同的一面。但是,熵是广延量,具有可加性,而温度与压力都是强度量。关于熵函数的这一特性可用热力学方法证明。流入复合系的热量 dQ 等于流入处于平衡下两子系热量 dQ' 、 dQ'' 之和,即

$$dQ = dQ' + dQ''$$

平衡下的子系和由它们构成的复合系,具有共同的温度 T , 因此有

$$TdS = TdS' + TdS'' = T(dS' + dS'') = Td(S' + S'')$$

即
$$S = S' + S''$$

由此还可得知, 质量为 m 的均匀系, 系统的熵和单位质量子系的熵 (比熵) 的关系是

$$S = \frac{S}{m}$$

或
$$S = ms$$

当物系就总体而言是非平衡的, 但如分成若干单元, 而每一单元处于平衡或接近平衡时, 每个单元在同一时刻都可有确定的熵值 S_i 。因熵具有可加性, 此时物系的总熵应是

$$S = \sum S_i$$

熵的可加性还可用统计热力学方法加以论证。熵和微观量的关系由玻尔兹曼关系式给出, 为

$$S = K \ln W_{\text{tot}}$$

式中: K ——玻尔兹曼常数; W_{tot} ——给定条件下, 微观粒子可能有的分配方式的总微观态数。统计热力学指出, 处于平衡态的两子系构成复合系时, 复合系的微态总数等于两子系微态总数的乘积, 即

$$W_{\text{tot}} = W'_{\text{tot}} \cdot W''_{\text{tot}}$$

将上式两边取对数, 并乘以 K , 得

$$K \ln W_{\text{tot}} = K \ln (W'_{\text{tot}} W''_{\text{tot}}) = K \ln W'_{\text{tot}} + K \ln W''_{\text{tot}}$$

以玻尔兹曼关系式代入, 得

$$S = S' + S''$$

式中, S' 、 S'' ——两子系的熵。复合系的熵等于两子系的熵之和, 从而证明了熵的可加性。关于熵函数的统计意义将在第五章中讨论。

接下来再将熵函数和能量函数——内能与焓进行比较。二者相同的一面是都属广延量。然而,非平衡态不能有确定的熵,但仍可有确定的内能和焓,这是二者的区别之一。更重要的区别是,热力学中引进熵和能量函数的目的不同,能量函数只能表明物系能量的数量,而不能表征能量质的好坏。

在绪论中曾举例说,快速行进中的自行车,只要拉紧刹车,通过摩擦,连人带车的机械能就可变为热能。此时若以人和车为物系,将从机械运动变为热运动,物系的状态改变了。如欲使物系的状态作相反的变化,由热运动变为机械运动,亦即把物系的热能变为机械能的过程,经验指出,这是不能自发进行的。热能和机械能因转换能力不等而有能量质的差别,这种差别也就是物系状态变化能力大小的差别。若系统状态变化能力大,系统所具能量的质也好,反之亦然。根据这一点,还可进一步看到,如物系的温度、压力和环境(外界)的温度、压力相等,则物系的状态不能改变,此时物系所具能量的质也差;当物系的温度、压力高于或低于环境的温度、压力时,就有温差或压差存在,物系的状态就可以变化,物系能量的质就好,而且是差别越大,物系能量的质也越好。当温差和压差消失时,物系的能量也就没有利用的价值了。

通过以上分析可知,物系能量的质,视物系本身状态能否变化和变化能力的大小而定。但是不论物系的温度、压力如何高,如与环境的温度压力相等,那么物系的状态仍然不能改变。因此,脱离了外界环境来谈物系状态变化能力的大小是毫无意义的。当物系和环境未达到平衡前,物系的状态总是可以变化的,达到平衡后物系的状态变化能力也就消失了。而物系是否已达到平衡,可用熵函数来判别。未达到平衡前,绝热系的熵随状态改变而增加,当达到和环境平衡的最大值时,物系的状态就不能再变了。因此,熵函数是和物系状态改变的能力或物系能量的质相关联的热力函数,

能量函数则是与物系能量数量相关联的热力函数。物系能量数量的多少用能量函数表示, 能量的质则用熵来表征。绝热系的熵增加, 使物系的熵更趋近于物系与环境平衡时的最大值, 因此有不可逆或能量质的损失。熵函数和能量函数的区别也反映在计量单位的量纲上, 能量函数的单位是千焦耳(kJ), 而熵函数的单位是千焦耳每开尔文(kJ/K)。理想气体的内能和焓仅是温度的函数, 但是它的熵是温度和压力的函数, 原因就在二者的性质不同。只要物系和环境有温差或压差存在, 物系状态都可变化。因此, 即使是理想气体, 熵也是温度和压力的函数。

综上所述, 熵是状态参数, 属广延量而不是强度量, 具有相加性, 而且只有平衡物系的熵才为恒值; 另外, 熵是表征物系状态改变能力大小和物系能量质量好坏的热力函数。还应强调, 能量的量和质是两种不同的属性, 量多不一定质就好, 量少也不能说质就差, 能量的量和质绝对不能混为一谈。当物系的温度与压力低于环境的温度压力时, 要比和环境的温度、压力相等时的能量少, 但因物系的状态有变化的能力, 此时能量的质反而好, 能量的可用性也大。关于能量的可用性将在下节讨论。

熵的基本计算公式是式(4-3), 即

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

上式应以可逆过程为条件。过程可逆时

$$dQ_{re} = dU + p dV + \sum_{i=2}^n F_i dx_i$$

代入式(4-3)得到

$$dS = \frac{dU + p dV + \sum_{i=2}^n F_i dx_i}{T} \quad (4-11)$$

积分得

$$S = \int \left[\frac{dU + p dV + \sum_{i=2}^n F_i dx_i}{T} \right] + S_0$$

式中,积分常数 S_0 应由热力学第三定律确定(见第十章),但对于大多数热力学问题,我们感兴趣的是熵的相对变化,而不是熵的绝对值,因此可以选定某一确定的状态为熵的计算起点。

式(4-11)指出了物系状态参数变化的关系,虽然是在可逆的前提下得出的,但是状态参数的变化和过程无关。因而,当物系从一平衡态以不可逆过程到达另一平衡态时,可假想在这两个态之间的任一可逆过程,应用式(4-11)求初终态的熵变化。

如取 $T, V, x_2, x_3, \dots, x_n$ 为变量,则内能函数 $U = U(T, V, x_2, x_3, \dots, x_n)$ 的微分形式是

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, x_2, x_3, \dots, x_n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x_2, x_3, \dots, x_n} dV + \sum_{i=2}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, V, x_j (j \neq i)} dx_i$$

因 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, x_2, x_3, \dots, x_n} = C_v$

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x_2, x_3, \dots, x_n} dV + \sum_{i=2}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, V, x_j (j \neq i)} dx_i$$

将上式代入式(4-11),整理后得

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x_2, x_3, \dots, x_n} \right] \frac{dV}{T} + \sum_{i=2}^n \left[F_i + \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, V, x_j (j \neq i)} \right] \frac{dx_i}{T} \quad (4-12)$$

$$\Delta S = \int C_v \frac{dT}{T} + \int \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, x_2, x_3, \dots, x_n} \right] dV$$

$$+ \sum_{i=2}^n \left[\frac{1}{T} \left[F_i + \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right)_{T, V, x_j (j \neq i)} \right] \right] dx_i \quad (4-12a)$$

式(4-12)是计算熵变量的一般方程式。

若是二变量(T, V)系统,式(4-12)简化为

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (a)$$

dS 也可写成

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

比较式(a)、(b),应有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T} \quad (c)$$

及

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \quad (d)$$

将式(c)对 V 求导,得

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T \quad (e)$$

将式(d)对 T 求导,得

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right] - \frac{1}{T^2} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$$

因 $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v$, 所以

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T \right] - \frac{1}{T^2} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \quad (f)$$

由式(e) = 式(f)得

$$\frac{1}{T} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

将上式代入式(a),最后得

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (4-13)$$

如取 T, p 为变量, 用同样方法还可得到

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (4-13a)$$

已知 $C_v(T)$ 或 $C_p(T)$ 及状态方程 $f(p, V, T) = 0$, 应用式 (4-13) 就可求得给定初终态的熵变量 ΔS 。如是理想气体, 因 $pV = RT$, 得

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4-14)$$

及

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4-14a)$$

4-5 能量的可用性

能量的质体现在它的转换能力上。功可以自发变热, 而热不能自发变功, 功的质比热好; 高温的热可以变为低温的热, 其反过程也是非自发的, 高温的热比低温的热的质好。但是, 这样笼统地说能量的质是好是坏是不够的, 为了定量地说出能量质的好坏, 需要引进能量可用性的概念。

能量的可用性就是能量的作功能力。功可以自发地全部变为热。但是, 受客观条件的限制, 热只能部分地变为功。热做出的功随其温度而定, 温度高做出的功多, 所以把能量的作功能力作为能量质的量度。

不可逆性的存在, 影响到能量所做的功。另外, 能量的作功能力也和环境条件有关。为了统一对能量质的评定, 在分析计算能量的可用性时, 要以过程可逆为条件, 并以温度 T_0 、压力 p_0 不变的环境作为统一计算的基准。

能量有转移能和储存能的区别, 二者应分开讨论。

转移能指外界对物系作的功和加给物系的热量。在这里, 功的可用性毋须讨论, 问题在于如何求取热量的作功能力。

卡诺定理指出,卡诺循环的热效率和工质性质无关,仅是高低温热源温度的函数,即

$$\eta_c = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = f(T_1, T_2) \quad (4-15)$$

卡诺循环是可逆的,只须把低温热源的温度 T_2 取成环境温度 T_u ,就可根据上式计算任意温度下热量 Q 的可用性 W_o :

$$W_o = Q \left(1 - \frac{T_u}{T} \right) \quad (4-16)$$

或
$$W_o = Q - T_u \frac{Q}{T}$$

又因为循环是可逆的,所以

$$\frac{Q_{rc}}{T} = \Delta S$$

因此

$$W_o = Q - T_u \Delta S$$

上式表明,加给循环的全部热量 Q 中,总有 $T_u \Delta S$ 这部分不能做功,称为热量的固有无效能,或简称无效能。 ΔS 是可逆传热中热量流入或流出而导致的系统熵变,称为熵流 $\Delta S_f (dS_f)$ 。熵流和过程不可逆性无关,但和传递的热量多少成正比,并和热量的温度成反比,其值可正可负,视热量的符号而定。

系统因外界的传热作用而有熵流,又因本身的不可逆性而有熵产 $\Delta S_g (dS_g)$,此外别无其它促使系统的熵产生变化的因素。因此,系统的熵变量应是

$$dS = dS_f + dS_g \quad (4-17)$$

其中
$$dS_f = \frac{dQ_{rc}}{T} \geq 0$$

$$dS_g = dS_{ad} > 0$$

储存能包括内能和外部能量两部分。外部能量本身就是机械

能,在讨论内能的可用性时不必考虑。当物系没有化学变化,而且只有膨胀功一种模式的功时,物系的内能由温度和压力确定。周围环境可看作热容量为无限大的热源,它的状态不因物系的作用而改变,环境的参数加下标“ u ”以示和系统参数的区别,如 p_u, T_u, V_u, U_u, S_u 等。

如前所述,计算能量的可用性时,应撇开不可逆性的影响。物系从任意状态 p, T, V, U, S , 以可逆过程变化到和环境平衡的状态 $p^*(p^*=p_u), T^*(T^*=T_u), V^*, U^*, S^*$ 所做出的最大功,就是物系内能的可用性。

内能的可用性取决于物系的初终状态(终态即和环境平衡的状态),应和可逆过程的性质无关。否则的话,如经某一可逆过程较之经另一可逆过程所给出的功为大,则可用前者驱使物系回复原来的状态而给出净功。但是这里除环境外别无其它热源,岂非实现了单热源热机?由此可知,经由不同可逆过程给出的功必相等。

物系经历的过程是否可逆,应把物系和环境合并取成绝热系,然后用 $dS_{ad}=0$ 加以判断。就此绝热系而言,有

$$dQ=0, \quad W=-\Delta U_{ad}$$

由于绝热系是由物系与环境共同组成的,因而

$$W=-\Delta U_{ad}=(U_1+U_{u1})-(U_2+U_{u2})=-\Delta U-\Delta U_u \quad (a)$$

式中 ΔU_u 是环境的内能变化。因环境和物系共同参与变化, ΔU_u 这一项也可用系统的参数变化表示。就环境而言,有

$$Q_u=\Delta U_u+W_u$$

$$\Delta U_u=-Q_u+W_u$$

其中 $-Q_u=-T_u\Delta S_{u0}$ 。因是可逆过程

$$\Delta S_{\text{ad}} = \Delta S + \Delta S_u = 0$$

$$-\Delta S_u = \Delta S$$

$$-Q_u = T_u \Delta S$$

另外

$$W_u = p_u \Delta V_u$$

但是

$$\Delta V_u = -\Delta V$$

$$W_u = -p_u \Delta V$$

所以

$$-\Delta U_u = T_u \Delta S - p_u \Delta V \quad (b)$$

将式(b)代入式(a)。过程可逆时,给出的功为最大,即 $W = W_{\text{max}}$,

所以

$$W_{\text{max}} = -\Delta U - \Delta U_u = -\Delta U + T_u \Delta S - p_u \Delta V$$

即

$$W_{\text{max}} = U_1 - U_2 - T_u(S_1 - S_2) + p_u(V_1 - V_2)$$

当以 $U_2 = U^*$, $S_2 = S^*$, $V_2 = V^*$ 代入上式,并略去下标“1”时,即得任意状态下系统能量可用性的一般方程如下:

$$W_{\text{max}} = (U - U^*) - T_u(S - S^*) + p_u(V - V^*) \quad (4-18)$$

如系统开始就处于和环境平衡的状态,上式等号右边各项均为0,则 $W_{\text{max}} = 0$;如开始并未和环境平衡,有压差或温差存在,系统的状态可以变化,则 $W_{\text{max}} \neq 0$,而且必然是 $W_{\text{max}} > 0$,否则过程就不能自发进行。

在只有一个温度为 T_u 的恒温热源(环境)的条件下,如果系统的温度要有变化,唯有绝热过程才能满足可逆的要求,如压力要变化,也唯有温度为 T_u 的等温过程才是可逆的。因此,系统从与环境不平衡状态到达平衡的状态,除此两种过程外,别无其它可逆过程可供选择。下面将就几种典型情况进行讨论。为简明计,将以理想气体且其比热容一定的物系为例,并用 $p-V$ 图表示出能量的可用性。

首先讨论系统与环境仅有压差而无温差的情况。

气缸内贮有 1 摩尔气体,温度与环境相等,但压力高于环境压

力, 即 $T_1 = T_u, p_1 > p_u$ (图 4-5a 上点 1)。气体将推动活塞右移, 以可逆等温膨胀到与环境平衡的点 2 后, 气体的状态不再改变。气体作出的膨胀功(1-2-m-n-1), 部分用于推斥环境的功(2-m-n-2'), 余下的部分为提升重物的 G 的功(1-2-2'-1)。

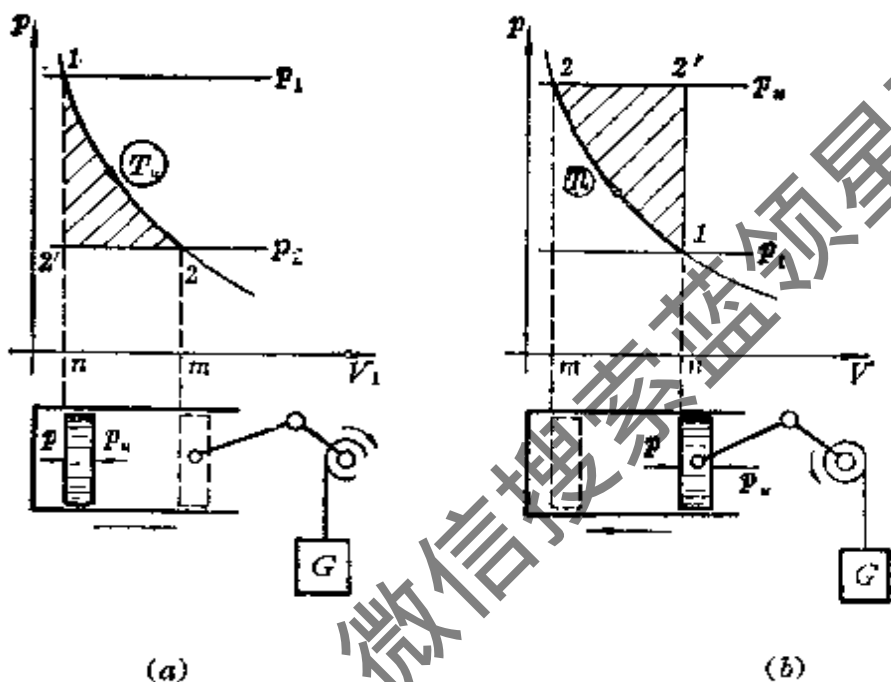


图 4-5

如 $T_1 = T_u$, 但 $p_1 < p_u$ (图 4-5b 上点 1), 则环境将推动活塞左移, 压缩气缸内气体使其压力升高。当达到 $p_2 = p_u$ 时, 活塞两边的压力相等, 气体的状态不再改变。活塞左移中, 环境做功(2'-2-m-n-2'), 部分用于压缩气体(1-2-m-n-1), 余下的部分提升重物 G (1-2'-2-1)。

以上无论在等温膨胀或压缩中, 气体与外界交换的热与功的数量相等, 气体的内能数量始终不变, 但因其与环境的压差逐渐减小, 以致最终消失, 气体内能的可用性也在减小。因为过程是可逆的, 减少的可用性并未损失, 而是用以提升重物, 因此 p_u 线与过程曲线、垂直方向包围的面积(画阴影线部分)就是提升重物的功, 可用来表示气体能量的可用性。也可这样理解: 等温膨胀或压缩中,

环境以 p_u, T_u 低质的能量，置换了气体的 $T = T_u$ 但 $p \neq p_u$ 的高质能量。气体内能的数量虽未变，但可用性消失了。提升重物就是两种不同质的能量置换的结果。就环境而言，它的能量是没有作功能力的，提升重物归根结底是气体在作功。因此，提升重物的功也就是气体能量的可用性。

仅有压差而无温差能量的可用性，可用一般方程式(4-18)计算。因是可逆等温过程，所以式中

$$U - U^* = 0$$

$$-T_u(S - S^*) = -T_u \left(-R \ln \frac{p}{p_u} \right) = RT_u \ln \frac{p}{p_u}$$

$$p_u(V - V^*) = p_u V^* \left(\frac{V}{V^*} - 1 \right) = RT_u \left(\frac{p_u}{p} - 1 \right)$$

因而 $(W_{\max})_{T=T_u} = RT_u \left(\ln \frac{p}{p_u} + \frac{p_u}{p} - 1 \right)$ (4-19)

接下来再讨论系统与环境只有温差而无压差的情况。

气缸内高温气体的 $p_1 = p_u, T_1 > T_u$ (图 4-6a 上点 1)，因温度

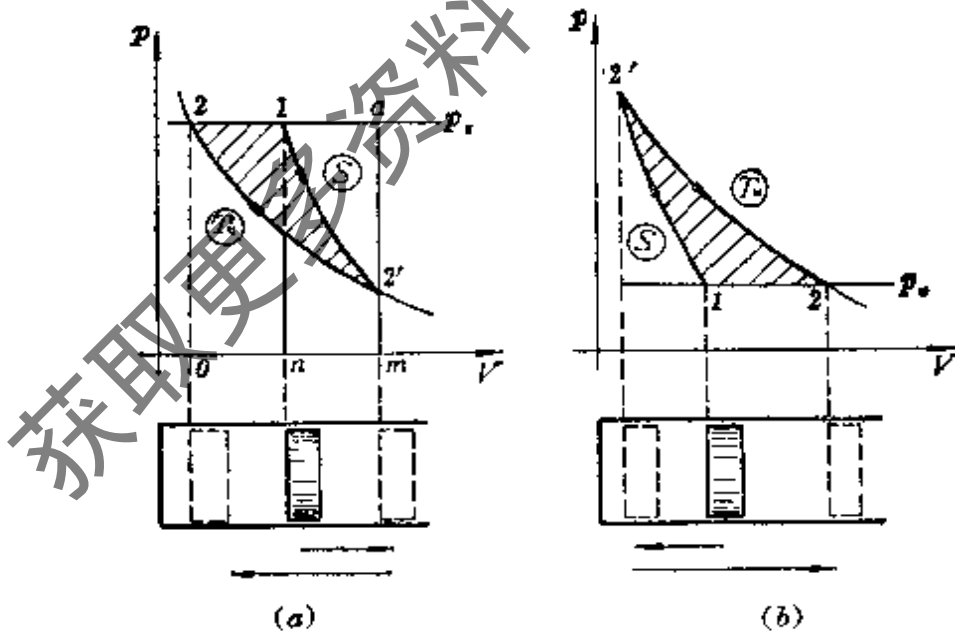


图 4-6

高于环境温度，所以有作功能力。为了满足过程可逆的要求，可

先使气体绝热膨胀到一中间状态 $2'$ ($T_{2'} = T_u, p_{2'} < p_u$)。在此过程中, 气体给出的膨胀功 $1-2'-m-n-1$ 少于推斥大气所需的功 $1-a-m-n-1$, 其差额 $1-a-2'-1$ 暂由飞轮供给。然后再从 $2'$ 进行等温压缩, 使其压力回升而达到与环境平衡的状态 2 。此时大气推动活塞作功 $a-m-0-2-a$, 除耗于压缩气体所需之功 $2'-2-0-m-2'$ 外, 尚可给出功 $a-2'-2-a$ 。补偿膨胀中飞轮所耗的功 $1-a-2'-1$ 后, 压缩与膨胀一起可给出净功 $1-2'-2-1$, 即图上封闭于 p_u 线与两过程曲线间的面积(图阴影线部分)。此即初始状态系统能量的可用性。

如置于气缸内的是低温气体, 如图 4-6b 上点 1 所示, 则可先以绝热压缩使其温度上升, 到达某一中间状态 $2'$ ($T_{2'} = T_u, p_{2'} > p_u$), 然后再等温膨胀到与环境平衡的状态 2 。仿上可知, 封闭于 p_u 线和两过程曲线间的面积 $1-2'-2-1$ 应代表低温气体能量的可用性。

可用性一般计算方程式 (4-18) 用于仅有温差而无压差的情况时

$$U - U^* = C_v(T - T_u) = C_v T_u \left(\frac{T}{T_u} - 1 \right)$$

$$-T_u(S - S^*) = -T_u C_p \ln \frac{T}{T_u}$$

$$p_u(V - V^*) = p_u V^* \left(\frac{V}{V^*} - 1 \right) = R T_u \left(\frac{T}{T_u} - 1 \right)$$

因而 $(W_{\max})_{p=p_u} = (C_v + R) T_u \left(\frac{T}{T_u} - 1 \right) - T_u C_p \ln \left(\frac{T}{T_u} \right)$

$$= C_p T_u \left(\frac{T}{T_u} - 1 \right) - C_p T_u \ln \frac{T}{T_u}$$

$$= C_p T_u \left(\frac{T}{T_u} - 1 - \ln \frac{T}{T_u} \right) \quad (4-20)$$

通过以上两种不同情况的讨论后, 对于前面所说的能量的量和质有不同属性, 不能混为一谈达一点可有更深的体会。仅有压差而无温差时, 系统作功后本身能量的数量未变; 压力和环境相同

但温度低于环境的低温气体做功后,本身的能量数量反而增加了。如把系统和环境合并考虑,系统作的功和能量的增加都来自环境。就能量总量来说,这并不违反热力学第一定律。但是,温度压力为 T_u, p_u 的环境,若无系统参与变化,它的能量是无法转变为功的;如系统的温度、压力和环境相同,即使有系统参与,也仍然不会有功给出,否则将违反热力学第二定律。环境与系统共同变化而能有功给出,归根到底是因二者有温差或压差存在。换言之,是因系统的能量具有可用性的缘故。如不以能量具有量和质双重属性的观点来分析,这类问题是无法解释的。能量的量与质的辩证关系是:能量的量大、质好,作的功就多;量大而没有可用性时,也不会做功;能否做功,关键是能量的质。环境以低质的能量置换了系统高质的能量,才能做功。过程可逆时,功和系统的能量可用性的变化相等,不可逆的功应小于系统能量的可用性,即

$$W \leq W_{\max} = (U - U^*) - T_u(S - S^*) + p_u(V - V^*)$$

4-6 稳定气流能量的可用性

上节讨论了封闭容器内气体能量的可用性。为使汽轮机、风动工具等机械连续工作,应把作完功后的气体排出,再从诸如锅炉、贮气筒等气源充入新气,如此才能周而复始地循环工作。本节将研究来自气源的每一摩尔气体流经气缸时所能给出的最大功。假定气源的容量甚大,温度、压力恒定,流入气缸内的气体状态是稳定的,气源的温度、压力高于环境。为了求取稳定气流的最大功,不言而喻,所有过程都应是可逆的,气流进出气缸也应无阻力。此外气体进入气缸后应充分变化到与环境平衡的状态,出口处气体的温度、压力应等于 T_u, p_u 。稳定气流能量的可用性与上节讨论的气体能量的可用性的区别在于,前者除环境外,还和一气源发生作用。

图 4-7a 中, $a-1$ 是进气过程。为使气体流入气缸, 气源应作功 $a-1-n-0$, 其中 $b-n'-n-0$ 用于排斥大气, 对气流作功如图上面积 I 所示。进气时气体的状态不变。进气终了后, 状态 1 的气体先可逆绝热膨胀到中间状态 $T_{2'} = T_u$, 然后再以可逆等温过程继续

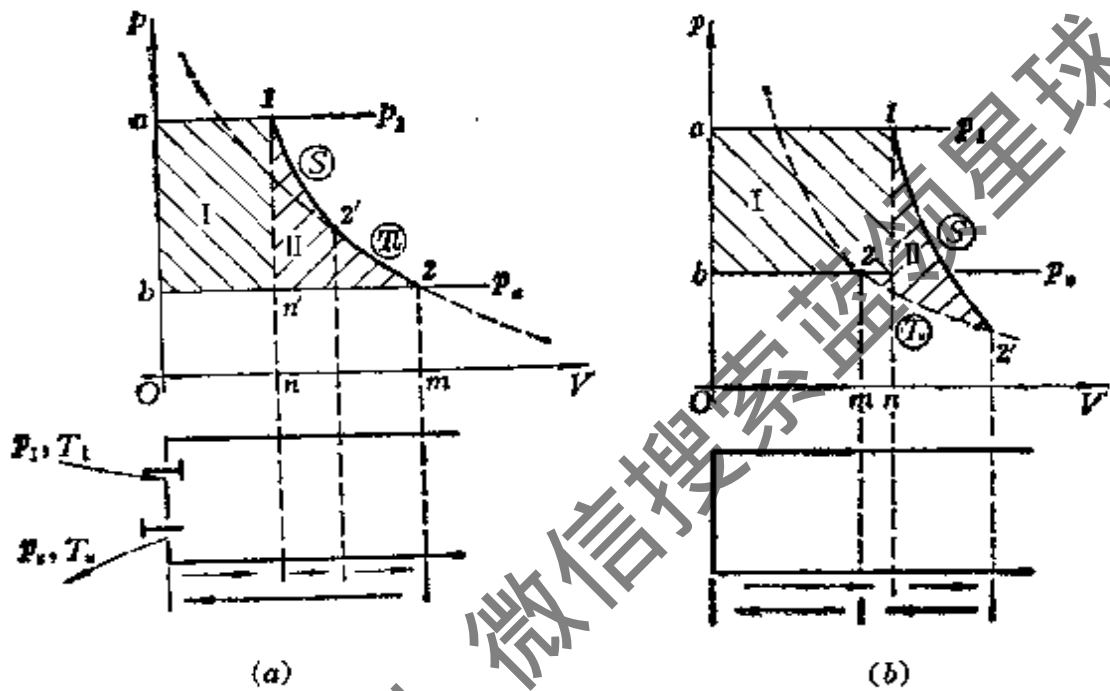


图 4-7

膨胀到与环境平衡的状态 2 ($p_2 = p_u, T_2 = T_u$)。在此两膨胀过程中, 扣除排斥大气所作的功后, 气体作功如图上面积 II 所示。活塞回行将作完功后的气体排出。在 $2-b$ 排气过程中, 环境推动活塞对气体作功。气体在出口处又因排斥大气而作功。二者互相抵消, 对气流作的功没有影响。因此, 在气源和环境的作用下, 稳定气流所作的功应是面积 I、II 之和, 即过程曲线 $1-2'-2$ 和 p 轴包围的面积 $(-\int_1^2 V dp)$ 。如气源的温度 T_1 较高, 要绝热膨胀到 $p_{2'} < p_u$ (图 4-7b) 时温度才能下降到 T_u 。此后可改用等温压缩使其压力回升到 p_u , 达到与环境平衡的状态 2。此时气源所作的功(面积 I) 与气体在气缸内作的功(面积 II) 之和仍为 $-\int_1^2 V dp_0$ 。

图 4-7a、b 两图各点一一对应。不难看出,气源所作的功为

$$W_I = (p_1 - p_u)V_1$$

气体在气缸内作的功为 W_{II} , 即气体能量的可用性, 按式(4-18)应是

$$W_{II} = (U_1 - U^*) - T_u(S_1 - S^*) + p_u(V_1 - V^*)$$

稳定气流所作最大功 W_{\max} 即稳定气流能量的可用性, 应是

$$W_{\max} = W_I + W_{II} = (p_1 - p_u)V_1 + (U_1 - U^*) - T_u(S_1 - S^*) + p_u(V_1 - V^*) = H_1 - H^* - T_u(S_1 - S^*)$$

上式中, 因 H^* 、 S^* 均为常数, 所以稳定气流能量的可用性取决于气体所处的状态(H_1 、 S_1 也是状态参数)。稳定气流能量的可用性又称为稳定气流的焓函数 E_x :

$$E_x = H - H^* - T_u(S - S^*) \quad (4-21)$$

或 $E_x = (H - T_u S) - (H^* - T_u S^*)$

对于确定的环境而言, $(H^* - T_u S^*)$ 为常量。通常, 我们感兴趣的是气流流经热力设备后焓的变化, 求取 ΔE_x 时常数项可以消去, 因此有时又把焓简单写成

$$E_x = H - T_u S$$

式中, H 代表气流所具有的能量的数量, E_x 是 H 的作功能力, 即气流所具有的能量的质, $T_u S$ 代表 H 中不能用以作功的部分。这里把气流能量的量和质合并为一个数学式来表达。

下面以气轮机与回热器为例, 说明焓的应用。

气体流经气轮机时来不及和外界传热, 因此 $Q=0$, 但有技术功给出, 即 $W_t \neq 0$ 。从热力学第一定律可知, 无论过程是否可逆, 气轮机的技术功总等于进出口焓的差值

$$W_t = H_{in} - H_{out}$$

给定气轮机的进口参数 p_1 、 T_1 及出口压力 p_2 后, 不可逆绝热过程 1-2' (图 4-8) 实际给出的功 $(W_t)_{act}$ 应比可逆绝热过程 1-2 作出的

可逆功 $(W_t)_{re}$ 为小,即

$$(W_t)_{re} - (W_t)_{act} = (H_1 - H_2) - (H_1 - H_{2'}) = H_{2'} - H_2$$

少给出的功通过摩擦变为热,留在气体内增加了出口的焓。

以上是根据热力学第一定律应用焓进行分析的,虽然可以算出气轮机少作出的功,但因出口温度提高了, $H_{2'} - H_2$ 并不完全是不可逆损失。不可逆损失可用焓进行分析求得。气流流经气轮机进出口的焓差为

$$-\Delta E_x = E_{x,in} - E_{x,out} = (H_{in} - H_{out}) - T_u(S_{in} - S_{out})$$

式中, $H_{in} - H_{out}$ 是气流在气轮机内对外释出的能量。因是绝热系,这部分能量应是气轮机对外作出的功 W_t 。

在可逆过程 $1-2$ 中,因无不可逆损耗,气流释出的可用能,即进出口的焓差,应和气轮机作出的功相等,即

$$-E_{x_{1-2}} = E_{x_1} - E_{x_2} = (H_1 - H_2) - T_u(S_1 - S_2)$$

因可逆绝热, $S_1 = S_2$,所以

$$-\Delta E_{x_{1-2}} = H_1 - H_2 = (W_t)_{re}$$

过程 $(1-2')$ 不可逆时,气流给出的可用能,部分耗于不可逆损失。气轮机实际给出的功应小于进出口的焓差

$$-\Delta E_{x_{1-2'}} = E_{x_1} - E_{x_{2'}} = (H_1 - H_{2'}) - T_u(S_1 - S_{2'})$$

$$\text{即} \quad -\Delta E_{x_{1-2'}} = (W_t)_{act} - T_u(S_1 - S_{2'})$$

$$\text{或} \quad W_{loss} = -\Delta E_{x_{1-2'}} - (W_t)_{act} = T_u(S_{2'} - S_1) = T_u \Delta S_{ad}$$

由于过程不可逆,气轮机少给出的功如图4-8中等压线 $2-2'$ 下的面积所示,但其中阴影部分才属不可逆损失。

回热器的工作情况与气轮机不同,气体流经换热器时只传热

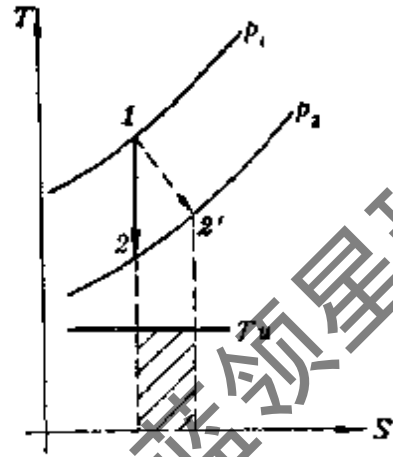


图 4-8

而不做功。气流传递的热量，根据热力学第一定律应等于焓的增量

$$Q = \Delta H = H_{\text{out}} - H_{\text{in}}$$

应用焓只知道传递热量的多少，只有从焓的变化才能算出传递热量的可用性和传热中的不可逆损失：

$$\begin{aligned} \Delta E_x &= E_{x,\text{out}} - E_{x,\text{in}} = (H_{\text{out}} - H_{\text{in}}) - T_u(S_{\text{out}} - S_{\text{in}}) \\ &= Q - T_u \Delta S \end{aligned}$$

式中， $H_{\text{out}} - H_{\text{in}}$ 是气流释出的能量，因气流只传热而不做功，所以就是传递的热量 Q 。 Q 中 $T_u \Delta S$ 是不能做功的， ΔE_x 代表热量给出的可用性。

设有 A 、 B 两股气流， A 为热气流， B 为冷气流，在回热器中交换热量(图 4-9)。回热器对外是绝热的。 A 、 B 气流流经回热器进出口的焓差各为

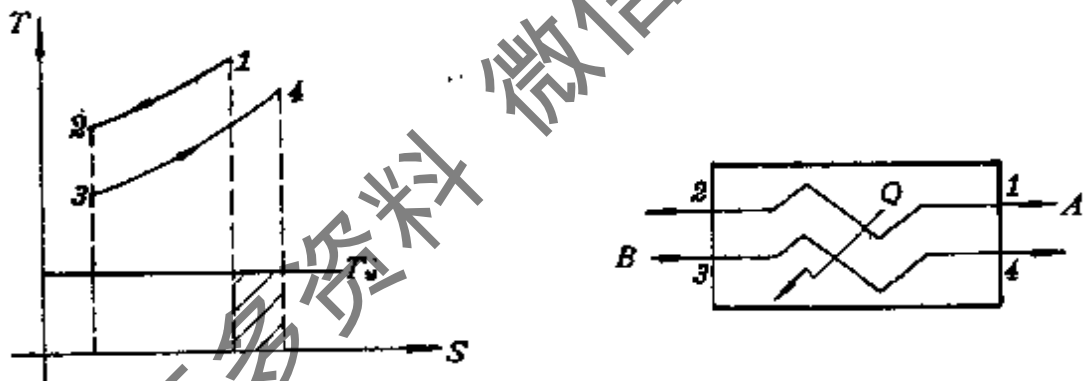


图 4-9

$$\begin{aligned} -\Delta E_{xA} &= E_{x_1} - E_{x_2} = (H_1 - H_2) - T_u(S_1 - S_2) \\ &= Q - T_u(S_1 - S_2) \end{aligned}$$

$$-\Delta E_{xB} = E_{x_3} - E_{x_4} = (H_3 - H_4) - T_u(S_3 - S_4) = Q - T_u(S_3 - S_4)$$

如传热没有不可逆损失，两气流的焓差应相等：

$$-\Delta E_{xA} = -\Delta E_{xB}$$

$$\text{则} \quad -T_u(S_1 - S_2) = -T_u(S_3 - S_4)$$

$$\text{或} \quad \Delta S_A = -\Delta S_B \quad \Delta S_A + \Delta S_B = 0$$

就绝热的回热器而言,有

$$\Delta S_{ad} = \Delta S_A + \Delta S_B = 0$$

如传热过程是不可逆的,应是 $-\Delta E_{xA} > -\Delta E_{xB}$ 。二者之差即不可逆损失 W_{loss} :

$$\begin{aligned} W_{loss} &= (-\Delta E_{xA}) - (-\Delta E_{xB}) = -T_u(S_1 - S_2) + T_u(S_3 - S_4) \\ &= T_u(\Delta S_A - \Delta S_B) \\ &= T_u \Delta S_{ad} \end{aligned}$$

W_{loss} 由图 4-9 上阴影面积表示。

从以上两个例子可以看到,仅用热力学第一定律只能由 ΔH 算出传递能量的数量,而不知其可用性如何,而仅用热力学第二定律也只能由 $T_u, \Delta S$ 算出传递的能量中不能作功的部分是多少,但是应用热力学第一及第二定律合并得到焓后,就可直接从 ΔE_x 求得传递能量的可用性和传热的不可逆损失。

当环境状态确定不变后,焓取决于流体本身的状态,可与其它状态参数共同绘成热力性质图,用于热力分析极为方便。在已有的 $h-s$ 图上,加添一组平行线群就可作 e_x-s 图之用,其方法所依据的原理如下。

经 $h-s$ 图上环境状态点 $O(h_u, s_u)$ 作 p_u 线的切线(图 4-10),此

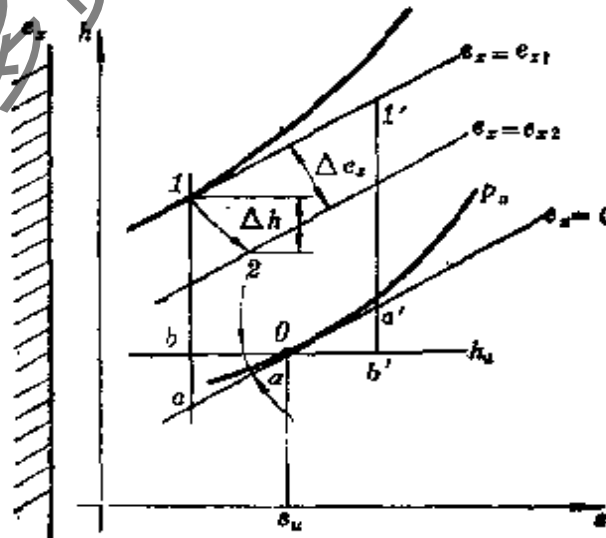


图 4-10

切线将成为焓的计算基准线 ($e_x=0$)。从任意点 $1(h_1, s_1)$ 作垂线与基准线交于 a 点, h_u 线将此垂线分为二段:

$$\overline{1a} = \overline{1b} + \overline{ba}$$

其中

$$\overline{1b} = h_1 - h_u$$

$$\overline{ba} = \overline{0b} \operatorname{tg} \alpha = (s_u - s_1) \operatorname{tg} \alpha$$

α 为基准线与 h_u 线的夹角, 即

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial h}{\partial S} \right)_{p_u}$$

因 $\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p \equiv T$, 所以 $\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{\partial h}{\partial S} \right)_{p_u} = T_u$ 。代入前式得

$$\overline{1a} = (h_1 - h_u) + T_u (s_u - s_1) = (h_1 - h_u) - T_u (s_1 - s_u) = e_{x_1}$$

如任意点落在 0 点的右侧, 如点 $1'$, 同样可证明 $\overline{1'a'} = e_{x_{1'}}$ 。从而可知, 任意点的 e_x 均等于该点与基准线的垂直距离。因而, 与基准线平行的直线均是等 e_x 线。

如气流进出气轮机的状态为 $1, 2$, 从 h 轴上可得 $-\Delta h = h_1 - h_2$, 此即气轮机给出的功 $W_{T, \text{act}}$ 。另从等 e_x 线可得气流释出的可用能 $-\Delta e_x = e_{x_1} - e_{x_2}$ 。从二者的差值 $-\Delta e_x - \Delta h$ 可求得不可逆损失 $W_{\text{loss}} = -\Delta e_x - \Delta h$ 。另外, 用同图也可求得回热器内的不可逆损失。此时应注意, 冷热气流的热量 $q = \Delta h$ 应相等。

4-7 不可逆损失与绝热系熵增 不可逆过程举例

前而在论证熵增原理时曾指出, 绝热系的熵增量 ΔS_{ad} 是不可逆性的量度; 上节分析气轮机和回热器的不可逆过程中又得出, 无论是有流阻的绝热膨胀或有限温差的传热, 不可逆损失 W_{loss} 都等于 $T_u \Delta S_{\text{ad}}$ 。熵的单位是 kJ/K , 要乘以温度后才是能量, 因而 ΔS_{ad} 只能说是不可逆性的量度, $T_u \Delta S_{\text{ad}}$ 才是不可逆损失, 这是不

难理解的。但是,为什么要乘以环境温度 T_u , $W_{\text{loss}} = T_u \Delta S_{\text{ad}}$ 是否普遍适用于其它不可逆损失,尚待证明。

为使所得结论具有普遍性,设有一作任意变化的系统,其从初态1到达终态2时,参与系统变化的除热容量为无限大的环境外,别无其它物体。内能和熵均是状态参数,给定初终态后, ΔU 与 ΔS 均为定值,和经历的过程无关。

无论过程是否可逆,下式都成立:

$$\Delta U = Q - W$$

可逆过程的功 W_{re} 比不可逆的功 W_{irr} 为大。因 ΔU 为定值,可逆过程的热 Q_{re} 也应大于不可逆的热 Q_{irr} , 即

$$W_{\text{re}} - W_{\text{irr}} = Q_{\text{re}} - Q_{\text{irr}}$$

式中 $W_{\text{re}} - W_{\text{irr}}$ 即不可逆损失。如热量改以环境的热 Q_u 表示, 得

$$W_{\text{loss}} = -(Q_{u,\text{re}} - Q_{u,\text{irr}}) = Q_{u,\text{irr}} - Q_{u,\text{re}}$$

环境温度 T_u 不变,环境的热 $Q_u = T_u \Delta S_u$, 因而

$$W_{\text{loss}} = T_u (\Delta S_{u,\text{irr}} - \Delta S_{u,\text{re}})$$

系统的熵变量 ΔS 和过程可逆与否无关,上式可写成

$$W_{\text{loss}} = T_u [(\Delta S_{u,\text{irr}} + \Delta S) - (\Delta S_{u,\text{re}} + \Delta S)]$$

系统与环境熵变量之和即绝热系的熵增量。过程可逆时,绝热系的熵不变,上式右边第二项为0;不可逆时,绝热系的熵增加, $\Delta S_{\text{ad}} > 0$ 。最后得到

$$W_{\text{loss}} = T_u (\Delta S_{u,\text{irr}} + \Delta S) = T_u \Delta S_{\text{ad}} > 0 \quad (4-22)$$

以上讨论中,对系统进行的过程未加限制,不可逆损失不限于温差传热或有流阻的流动,所得结论可适用于各种不可逆损失,从而回答了前面提出的第二个问题。式(4-22)普遍适用于各种不同的不可逆损失。另外, $W_{\text{loss}} = Q_{u,\text{irr}} - Q_{u,\text{re}}$ 说明各种不可逆损失最终都变为环境的热,因环境的温度为 T_u , 它的能量没有利用的

价值，所以才称之为损失。气轮机因不可逆性少作的功 $H'_2 - H_2$ (图 4-8) 变成的热，因其温度 $T'_2 > T_u$ ，尚有利用的价值，并不全部是损失，其中只有 $T_u \Delta s_{ad}$ 部分无法再加利用。只有温度为 T_u 的热才无法利用，才能称为不可逆损失，这样又回答了前面提出的第一个问题，即为什么要乘以 T_u 的原因。

在绪论中曾谈到，工程热力学感兴趣的是减少不可逆损失，以实现节约能量的目的。但是，首先要能算出不可逆损失的大小，然后才谈得上如何合理地选择安排工质和过程。计算不可逆损失的一般法则是：把所有参与变化的物系取成绝热系，分别算出各物系的熵变量。因熵具有可加性，把各物系的熵变量加在一起，就可求得绝热系的熵增量。最后根据式(4-22)算出不可逆损失。计算不可逆损失的主要工作是算出物系的熵变量。熵变量取决于物系的初终状态，和过程无关。但应注意，只有平衡态下的物系的熵才有确定的数值，初终态若是非平衡态，是不能求得熵变量的。计算物系熵变量的关键，在于如何确定物系经不可逆过程后的终点状态。初、终态确定后，就可用初、终态的 p 、 T 、 v 等热力函数，根据熵的计算公式间接算出物系的熵变量。下面以几种典型的不可逆过程为例，说明不可逆损失的计算方法。

一、绝热节流

气体(或蒸气)流经阀门、孔板等狭窄通道时(图 4-11)，流通截面突然收缩，产生很大的阻力，而使气体压力突然下降，此种现象称为节流。实际中，节流发生极为迅速，气体和外界来不及换热，不论管道的绝热性能如何，一般均可作为绝热节流处理。

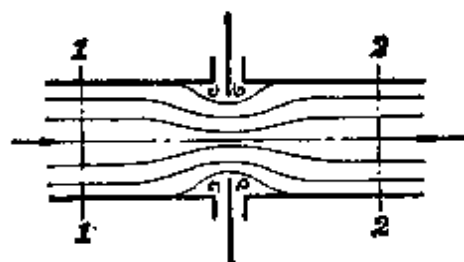


图 4-11

节流中气体压力下降释出的可用能，因流阻变为热，仍然保留在气体中，从而产生了不可逆损失。节流孔附近，气体状态发生剧

变，产生激波，使气体状态发生剧烈变化，产生不可逆损失。节流孔附近，气体状态发生剧

烈变化,因此肯定是非平衡态。在计算绝热节流不可逆损失时,应将进出口截面取在距节流孔较远处,认为气体流经该处时处于平衡状态。进口参数一般是给定的,出口压力视实际节流的程度而定,因此也应给出。但是仅知压力尚不能确定状态,还需根据绝热节流的特点找出另一出口参数。

无论过程可逆与否,热力学第一定律均可写成

$$dq = dw_{\text{net}} + d\left(h + \frac{c^2}{2}\right) \quad [3-13a]$$

用于绝热节流时, $dq = 0$, $dw_{\text{net}} = 0$, 因进出口流速一般相差不大, 即 $d\left(\frac{c^2}{2}\right) \approx 0$, 因而

$$dh = 0$$

$$h_2 = h_1$$

有了 p_2, h_2 , 出口截面的状态就确定了。如是理想气体, 焓仅是温度的函数, 则

$$T_2 = T_1$$

对于理想气体, 热容为定值时有

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

用于绝热节流, 得

$$\Delta S_{\text{ad}} = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

按式(4-22), 绝热节流不可逆损失应是

$$W_{\text{loss}} = T_u \Delta S_{\text{ad}} = RT_u \ln \frac{p_1}{p_2}$$

气体流经平直管道时, 截面虽无突然变化, 但因流阻的关系, 气体的压力也将下降。此时, 可设想为所有流阻集中于一处, 当作突变截面的绝热节流看待。以进出口压力代入上式, 也可求得平

直管道流阻的不可逆损失。

二、自由膨胀

体积为 V 的绝热容器(图 4-12), 一半充有初始状态为 p_1, T_1 的气体, 另一半为绝对真空。抽去隔板后, 气体将向真空膨胀, 此种膨胀因无阻力, 称为自由膨胀。隔板抽出的短暂时间内, 气体状态剧烈变化, 但最终会达平衡态。自由膨胀显然是一不可逆过程, 伴有不可逆损失。自由膨胀不可逆损失的计算, 问题仍在确定膨胀后的终态 2。终态的容积 $V_2 = 2V_1$, 终态的另一参数可用热力学第一定律根据自由膨胀的特征求得。此时, $Q = 0, W = 0$, 因而 $\Delta U = 0, U_2 = U_1$ 。气体膨胀后的终态 2 由 $V_2 = 2V_1, U_2 = U_1$ 确定。

对于理想气体, 热容一定时, 熵的计算公式为

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

因是理想气体, $U = U(T), T_2 = T_1$, 所以

$$\Delta S_{ad} = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2$$

$$W_{loss} = T_u \Delta S_{ad} = RT_u \ln 2$$

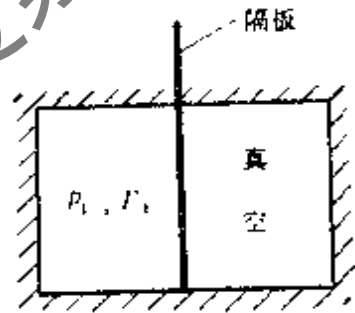


图 4-12

如图 4-12 所示的绝热容器, 原来左右各充温度、压力相同的 A、B 两种不同气体, 抽出隔板后, 两气体将会自发地充分混合。但一经混合后, 就不能自发分离而回复原状。因此, 气体的混合是不可逆过程, 也伴随着不可逆损失。如两气体均能看作理想气体, 因理想气体的分子不占体积, 相互间又无作用力, 两种气体的行为互不干扰, 因此混合过程的不可逆损失, 就可作为两种气体的自由膨胀处理。此时, 混合的不可逆损失将是两种气体自由膨胀的不可逆损失之和, 即

$$W_{loss} = \left(RT_u \ln \frac{2V}{V} \right)_A + \left(RT_u \ln \frac{2V}{V} \right)_B = 2RT_u \ln 2$$

前面讲过,计算不可逆损失的主要工作,是算出绝热系内各物系的熵变量,而关键又在于如何确定物系经历不可逆过程后的终态。归纳上节和本节所举的一些例子可以看到,物系的终态一般总要给出其中某一参数,如气轮机的背压、绝热节流的终压、自由膨胀的终容积等,这些参数都和过程的不可逆程度有关,余下的任务是找出确定终态所需的其它参数,如是气体,所差的一个参数可根据各种不可逆过程的特点,应用热力学第一定律求得。

习 题

4-1 勒·夏特列(Le Chatelier)总结了外界对平衡态影响的例子后,于1884年得到勒·夏特列原理:改变平衡态的某一因素,将使平衡态向抵消改变这一因素所产生的效果的方向转移。试以热力学第二定律论证上述原理的正确性。

4-2 试证,温差换热的不可逆损失并不取决于温差 ΔT 本身,而取决于相对换热温差 $\frac{\Delta T}{T_m - \Delta T}$ 。其中, T_m 为高温物体放热平均温度。

4-3 一个与外界绝热的均匀金属棒,初始时一端温度为 T_1 ,另一端为 T_2 , $T_1 > T_2$ 。当达均匀的终温 $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ 后,试证不可逆损失为

$$W_{\text{loss}} = T_u \Delta S_{\text{id}} = T_u C_p \left(1 + \ln T_f + \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln T_2 - \frac{T_1}{T_1 - T_2} \ln T_1 \right)$$

式中, C_p 为金属棒的定压热容。

4-4 为什么说公理法中熵和绝对温度的关系较之工程法更为密切?

4-5 $dS_{\text{id}} = 0$ 与 $dS_{\text{id}} > 0$ 为什么不能作为一条定律提出?

4-6 一个仅与环境发生作用的物系,如从初态 1 自发地达到另一状态 2,试问系统能量的可用性损失了多少?产生此种不可逆损失的因素有哪些?经此变化后,系统能量的数量有无变化?它和损失的可用性是否相等?

4-7 对于非绝热系统,能否用熵函数来表示自发过程的方向性?

4-8 在什么条件下,稳定气流能量的可用性是状态参数?在此条件下,系统内能的可用性和热量的可用性也都是状态参数吗?

4-9 熵函数具有哪些特点?

4-10 以稳定气流对绝热刚性容器充气, 有无不可逆损失? 应如何计算?

4-11 一绝热容器被一铅垂绝热隔板分为两部分。隔板的一边为 5 kg 的水, 温度为 37°C; 另一边是 10kg 的水, 温度是 72°C。抽掉隔板使两部分水混合, 计算整个系统的熵增[已知水的比热容为 4.1868kJ/(kg·K)]。

4-12 一刚性绝热容器贮有 350K、0.1MPa 的氮气 1.2kg, 容器内的搅拌轮由滑轮-重物机构驱动。试验中有 25000N·m 的功通过搅拌轮消耗于氮气, 试求氮气的熵增是多少?

4-13 试求每千克来自压力为 20MPa、温度为 500°C 的稳定气源的稳定气流的最大可用功。设大气环境的压力 $p_u = 0.1\text{MPa}$ 、温度 $T_u = 300\text{K}$ 。(按理想气体计算, 并设比热容为定值。)

4-14 稳定气流的压力 $p_1 = 10\text{MPa}$, 温度 $T_1 = 700\text{K}$, 先可逆定温膨胀到 $p_2 = p_u = 0.1\text{MPa}$, 再经可逆绝热膨胀到 $T_2 = T_u = 300\text{K}$, 最后再可逆定温压缩到与环境平衡的状态, 即 $T_2 = T_u = 300\text{K}$, $p_2 = p_u = 0.1\text{MPa}$ 。试求每摩尔稳定气流 (p_1, T_1) 经上述一组可逆过程转变到与环境平衡的状态所产生的可用功, 以及每摩尔该稳定气流的最大可用功。二者的数值为何不同? 这一差值是怎样产生的? (按理想气体计算, 比热容为定值。)

第五章 量子统计力学在热力学中的应用

研究热运动的基本理论有两方面：一是宏观理论，即热力学；一是微观理论，即统计物理学。两者都是研究由大量粒子组成的体系的热运动的，但研究的方法不同。热力学是根据人类经验总结得到的三个热力学基本定律——第一、第二及第三热力学定律，结合从实践观察得到的物系的特殊性质，推演出一系列十分有用的结论。研究中不考虑物质的内部结构，把由极大量分子组成的物体作为一个整体看待，因而较为简便，且所得结论具有高度的可靠性与普遍性，这是热力学方法的优点。其缺点则在于它没有考虑物质的微观结构，因而不能深入研究现象的本质。统计物理学则先对物体的结构作某些假设，然后应用统计规律，把宏观物理量看成微观量的统计平均值，因而不但能成功地解释热力学无法解释的一些现象的本质，而且可以用求微观量的统计平均值的方法，推演得到体系处于平衡态时的一些宏观特性。但这一方法由于先对物体的结构作了某些假设，因而可靠性与普遍性不如热力学方法，而且要用到繁复的数学分析，应用时不如热力学方法简便。统计物理学中关于平衡性质的理论称为统计力学，又称统计热力学。它的任务是，根据组成物质的微观粒子来阐明并尽可能预示物质的宏观性质，但局限于平衡态的性质。至于非平衡现象的统计力学，只在最近二十余年才有了系统的发展。建立在经典力学基础上的统计力学称为经典统计力学，而建立在量子力学基础上的统计力学称为量子统计力学。

本章的主要目的是，利用量子统计力学的方法来计算平衡态热力学应用中所必需的物质平衡性质，并揭露一些现象的本质。

隐含在统计力学与热力学两者之间的必要联系，可从两种观点出发进行探讨。一种是先不参考热力学的概念来发展统计力学，当在统计力学推导中得到的某些数学表达式和热力学具有同一特性时，就把这些数学表达式作为相应热力学量的统计定义，例如统计温度、统计熵等。另一种是先承认热力学中的定义和关系式，而在统计概念的发展中随时运用它们。后一种方法比较简单，本章将采用这一方法。

统计力学与平衡态热力学之间在形式上的联系由以下重要关系式给出：

$$S = k \ln W \quad (5-1)$$

式中： S 是宏观热力学定义的熵； k 为玻尔兹曼常数； W 为物系的“紊乱度”，确切地说，它是在给定的宏观条件下，物系微观粒子可能的分配方式数。本章的中心问题就在于精确地定义和确定 W ，从而解释一些宏观现象的本质，并进而计算 S 以及其它宏观热力学性质。

5-1 基本概念

一、大量粒子的行为服从统计规律

统计力学从微观上研究由大量粒子组成的体系的行为和性质。原则上，如果已知各个粒子的初始位置及状态，就可写出运动方程式，积分后即可得到体系中各粒子运动的全部规律。但在实际上这是不可能做到的。因为，任何宏观体系所包含的粒子数是如此之大（例如标准状态下的气体，在 1 cm^3 的体积中就约有 2.7×10^{19} 个气体分子），以致于即使运用最现代化的计算机，要解数目如此巨大的运动方程式也是不可思议的，而且即使得到了各个粒子的运动规律，也并不能说明粒子数繁多的体系的宏观性质，因为大量粒子的行为出现了统计规律性，它与力学规律有本质区

别。力学规律说明,在给定的条件下某一时刻体系必然处于某一确定的运动状态,而统计规律是以大量粒子的存在为前提,描述大量粒子的综合性质,指出体系在一定的宏观条件下在某一时刻处于某一运动状态的几率(关于排列、组合与几率的概念见附录七)。因而,从微观着手研究时必须了解大量粒子的行为所服从的统计规律。

二、能的量子化与能级

十九世纪末,许多物理学家企图以经典物理学为基础,从理论上寻找绝对黑体单色发射本领与绝对温度及辐射波长的函数式,但都遭到了失败。维恩(Wien)根据经典力学推导出的维恩公式,在短波部分与实验结果相符合,但在长波部分则显著不符。瑞利(Rayleigh)与金斯(Jeans)根据经典电动力学推导出的公式,在长波部分与实验结果较符合,而在短波部分又完全不符。号称已经十分完善的经典物理学理论,竟不能求出一个统一的公式来描述黑体辐射实验结果。1900年,德国物理学家普朗克(Planck)提出了一个辐射的经验公式,不论在短波部分还是长波部分都与实验数据符合得很好,可是没有任何理论根据。两个月后普朗克提出了量子假设,即假设物体辐射出的能量不是连续的,而是一份一份地发射出去。发射的最小单位称为能量子,即 $h\nu$ 。 h 为普朗克常数($h=6.62559\times 10^{-34}$ J·s), ν 为波动频率。物体发射或吸收的能量必定是能量子的整倍数,而且是一份一份地按不连续的方式进行的。基于这个假定,普朗克得到了在全波长范围内与实验结果符合得很好的黑体辐射公式。1905年爱因斯坦(Einstein)进一步提出,光不仅是一种波动,而且是一种粒子,称为光量子或光子,每一光量子的能量也是 $h\nu$ 。爱因斯坦运用能量子的观点成功地解释了经典物理学不能解释的光电效应,又于1907年用普朗克的量子假设解释了固体的比热容,初步显示出量子理论的生命力。

上述能量的量子化是通过普朗克常数 h 反映出来的。在宏观现象中, h 比其他物理量小得多, 所以量子化效果小到可以略去, 因而能量可看作是连续变化的。但是, 对于 h 起重要作用的现象, 需考虑能量的量子化, 或称量子现象。

粒子所处的能量状态称之为能态。粒子处于不同的能态有不同的或近似相同的能量值(简称能值)。量子力学(量子力学已超出本课程的范围, 我们只引用其结论)的结论指出, 粒子可能具有的能值并不是连续的, 这一系列不连续的能值组成能级, 一个能值称为一个级。许可的能级由最小能值(称为基态或零级)开始, 通过明显的步幅, 逐步发展到愈来愈大的能值。各种能量模式都存在这样的能级。例如低压下的双原子气体, 需要考虑的至少有平动、转动和振动能量模式的能级。能级中相邻两级的能值差称为能级间距, 能级间距可以是相等的(等间距), 也可以是不相等的(非等间距), 完全取决于能量的模式。

有了“能态”和“能级”的术语, 就可容易地描述不连续能值的概念。图 5-1 表示典型的能级。符号 $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2 \dots$ 分别表示粒子占据基态、第一级、第二级等等能级时每一粒子具有的能量值。所谓粒子占据某级的意思是指粒子具有该级的能值。图 5-1 中各条线高于基线的垂直距离与该级与基态之间的能量差成比例。从微现来描写热力学系统的复杂和无秩序的性质时, 借助于这种能级图的方便之处是显而易见的。



能级数 各级的能值
图 5-1 能级的分离能值

能量如何确定呢? 在经典力学中, 质点的状态通常用质点的坐标和动量(或速度)来描写。而质点的能量是坐标和动量的函数, 当坐标和动量确定后, 质点的能量也就确定了。在量子力学中, 不

可能同时用粒子的坐标和动量的确定值来描写粒子的量子状态，因为粒子具有波粒二象性，粒子的坐标和动量不可能同时具有确定值。因而，从量子力学的观点看，我们不能说一个给定的粒子有一个确定的位置，只能说该粒子在该位置出现具有一定的几率。换句话说，在该位置发现该粒子的几率有一确定值。这一几率就靠波函数来确定。波函数是量子力学中用来描述微观粒子在某一时刻 r 的状态的。波函数在空间中某一点的强度(振幅绝对值的平方)与粒子在该点出现的几率(即该点发现某个粒子的几率)成正比，这就是波函数的统计解释。粒子状态随时间的变化取决于薛定谔(Schrödinger)方程。薛定谔方程也就是描写波函数随时间变化的方程，因而解薛定谔方程就可得到粒子的许可能值及波函数。对我们来说，关心的是粒子的能值。解各种能量模式的薛定谔方程就可得到相应于各种能量模式的能级。下面以平移能量模式的薛定谔方程的求解为例说明。

粒子的平动能级 在势场中运动的质量为 m 的单个粒子，当是“定态”(能量与时间无关)时，在笛卡儿空间坐标系中的薛定谔方程可以写成：

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + (\epsilon - \epsilon_p) \psi = 0 \quad (a)$$

式中： ψ 为波函数； ϵ 为粒子的总能量； ϵ_p 是粒子的势能； \hbar 为普朗克常数。此外，波函数 ψ 必须满足处处有限和连续的条件。因为只有这样，在给定体积元 dV_r 中发现该粒子的几率 $|\psi|^2 dV_r$ ，才会是有限的和连续的。 ψ 还必须处处单值，因为在 dV_r 中发现给定粒子的几率不可能是多值的。由于粒子不是在这里出现，就一定在另一处出现，所以在整个空间中发现给定粒子的几率必然为 1。因此 ψ 还一定满足归一化条件

$$\int |\psi|^2 dV_r = 1$$

这一积分是对整个空间进行的。

将方程(a)应用于盒壁不可渗透的长方形盒内的无场空间中运动的单个粒子。因为空间是无场的,所以盒内粒子的势能 e_p 为零,粒子的总能量就是平动能,即

$$e = \varepsilon_t = \frac{1}{2}m(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (b)$$

式中, c_x, c_y, c_z 是速度分量, $p_x = mc_x, p_y = mc_y, p_z = mc_z$ 是相应的动量。代入方程(a)得

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\psi = 0 \quad (c)$$

因为在盒子外面发现粒子的几率为零,所以 ψ 在盒外必须处处为零。又因为 ψ 必须连续,所以在盒壁上 ψ 也必须为零,这就给 ψ 提供了所需的边界条件。

为了求解方程(c),采用分离变数法,即假定 ψ 具有如下的形式:

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z) \quad (d)$$

将式(d)代入式(c),可以看出,如果有下列方程:

$$\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2 \psi_x}{\partial x^2} + p_x^2 \psi_x = 0 \quad (e)$$

以及在 y, z 方向有与之相应的方程,则方程(c)得到满足,于是我们可以立即写出方程(e)的一般解:

$$\psi_x = A_1 \sin \left(2\pi \frac{|p_x|}{\hbar} x \right) + B_1 \cos \left(2\pi \frac{|p_x|}{\hbar} x \right) \quad (f)$$

其中, A_1 和 B_1 是待定常数。这里只取 p 的绝对值,因为只有 $|\psi|^2$ 才是真正重要的。也就是说,不论 p 值是正是负,所得到的粒子位置是相同的。假定沿坐标方向盒子的边长分别是 a, b, c 。若将盒子全部放在坐标系的正象限内,且其中的一角位于坐标系的原点,则 ψ_x 的边界条件变为

$$\psi_x(0) = 0 \quad \psi_x(a) = 0 \quad (g)$$

由 $\psi_x(0) = 0$ 得到 $B_1 = 0$; 由 $\psi_x(a) = 0$, 则

$$A_1 \sin\left(2\pi \frac{|p_x|}{h} a\right) = 0$$

得 $2\pi(|p_x|/h)a = n_x\pi$ n_x 为正整数

(舍去了由 $n_x = 0$ 给出的平凡解。它相当于 $\psi_x = 0$, 因而 $|\psi|^2 dV_x = 0$, 即发现粒子的几率处处为零, 没有实际意义。)由上式可知, 并不是对任意的 p_x 值都能找到满足边界条件(g)的解, 只有对以下分立的 $|p_x|$ 值才可求得方程(e)满足边界条件(g)的解。这些分立的 $|p_x|$ 值是

$$|p_x| = \frac{hn_x}{2a} \quad n_x = 1, 2, 3, \dots \quad (h)$$

对于另外两个坐标方向有相应的 $|p_y|$ 、 $|p_z|$ 值。由这个结果及关系式(b)可以推知: 满足给定边界条件的微分方程(c)的解, 仅对能量 ϵ_i 的如下分立值才存在, 即

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (5-2)$$

其中

$$\left. \begin{matrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{matrix} \right\} = 1, 2, 3, \dots$$

此解给出长方形盒内粒子平移运动许可能级的能值, 它说明能级是分立的而不是连续的。利用上述结果, 即可根据式(d)写出完整的波函数。并由归一化条件确定常数 $A = A_1 A_2 A_3$ 。由于我们只对能值感兴趣, 因而不去讨论波函数 ψ 的计算。平动能级是非等间距的, 基态能值为

$$\epsilon_0 = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right)$$

对于立方体, 则有

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5-2a)$$

式中 V 为容积。确定能值的正整数 n_x, n_y, n_z 叫做量子数。这些量子数只受粒子能量不能超过系统总能量(一个粒子的平动动能最多只能等于系统的总能量)的限制。

因为平动量子数的值从 1 开始,所以在立方形的盒子中,一个粒子的最小平动能量为

$$\varepsilon_0 = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}}$$

可见 ε_0 的值虽然不是零但非常小,数量级大约是 10^{-18} J/mol。平动能的能级间距不是等间距的,但间距很小,因为 $\Delta\varepsilon$ 与 ε_0 属同一数量级,因此平动能级接近于连续的。

上面解出了平动能量模式的能级。转动和振动能量模式的能级的求解更为复杂,我们只引用它的结论。

刚性直线转子的转动能级,所有双原子气体和大多数三原子气体(例如 CO 、 CO_2 、 CS_2 、 N_2O)都为直线型分子,即分子中的原子排列成直线。当温度不太高时,可假定这些气体中原子之间的距离是固定的,即假设为刚性转子。在这样的假设下,由薛定谔方程解得第 j 级转动能量值为

$$\varepsilon_r = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (5-3)$$

式中:能量 ε_r 表示两个旋转自由度的总能量; j 为转动量子数,是从零开始的正整数

$$j = 0, 1, 2, \dots$$

j 为零时的基态能值等于零; I 为分子的转动惯量。表 5-1 列出了一些普通双原子气体的 I 值。

由式(5-3)可知,转动的能级间距亦是非等间距的,随转动量子数的增加而增加。从间距的数量级来说,转动能级的间距一般

表 5-1 一些双原子分子的转动惯量、振动的波动数和对称数⁽¹⁾

分 子	$I, \text{g} \cdot \text{cm}^2$	ν, cm^{-1}	σ
H ₂	0.462×10^{-40}	4405	2
HF	1.34	4138	1
HCl	2.65	2990	1
HBr	3.32	2650	1
HI	4.31	2305	1
N ₂	14.1	2360	2
CO	14.6	2170	1
NO	16.5	1904	1
O ₂	19.4	1580	2
F ₂	31.4	923	2
Cl ₂	116.7	561	2
Br ₂	347	323	2
I ₂	752	215	2

在 5~500 J/mol 的范围内。这要比平动能级间距大得多,因而转动能级的激发温度也要比平动能级的高得多,因为需要较多的能量。

线性谐振子的能级 双原子分子的振动往往能由谐振子的解来近似,这对于小位移的情况是正确的。由一维情况的薛定谔波动方程解得一维谐振子的能级表达式为

$$e'_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (5-4)$$

式中, v 为振动量子数

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

ν 为每秒内振动的基本频率数,单位为 s^{-1} 。由上式可知,振动能级的基态能不为零,而是 $\frac{1}{2}h\nu$ 。计算时先不计基态能,最后加以校正反而方便,所以上式可修正为

$$e_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu - \left(0 + \frac{1}{2}\right)h\nu = v h\nu \quad (5-4a)$$

或
$$e_v = v h c w \quad (5-4b)$$

式中： c 为光速； w 为振动波数，单位为 cm^{-1} 。一些普通的双原子气体的振动波数可从表 5-1 查到。最后两式求出的分子的振动能量均未包括基态能，所以计算中若需要求确实的振动能量时，每摩尔物质必须再加上 $\frac{1}{2}N_A h\nu$ 的基态能（每一分子加 $\frac{1}{2}h\nu$ ）。 N_A 为阿伏加德罗常数。振动能级的能级间距为

$$e_{v(v+1)} - e_{v(v)} = h\nu$$

可见振动能级具有相等的间距，而且能级间距极大，往往可从 4000 到 40000 J/mol。由于其能级间距极大，因而即使温度高达几千度，大多数粒子也只能在很少几个低能级具有振动能量。

三、微态、宏态、热力学几率和简并度

物质微观的图象是系统内许多粒子之间相互作用或碰撞的结果。在大气压力及常温下，气相粒子穿过容器时，大约以 $10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的频率相互碰撞。碰撞的结果，使能量在粒子之间传递。粒子的相互碰撞是粒子间能量交换的唯一方式，但碰撞并不影响体系的总能量。由于分子碰撞而交换的能量只受到合成能值（和粒子的各种能量模式有关）应符合量子限定的许可值以及总能量守恒的限制。于是内部处于平衡的任何系统都有一个微观结构，并由此而定义压力、温度、比容、比内能等宏观参数。然而在给定的时间间隔内，粒子将存在许多不同的微态。为了要弄清大量可能的微观描述与宏观观察所确定的宏观参数之间的联系，首先要了解微态描述中的术语。

研究总能量为 U 、粒子数为 N 的孤立系统，并认为粒子相互之间是无关的。在给定瞬间，系统的总内能 U 为

$$U = \sum_i N_i \epsilon_i \quad (5-5)$$

其中, ϵ_i 表示第 i 能级上每一粒子的能量, N_i 表示能量为 ϵ_i 的粒子数, 也就是第 i 能级的粒子数。 ϵ_i 的值受量子理论许可值的限制, 同时 ϵ_i 的最大值不可能大于 U , 即一个粒子的能量不可能大于系统的总能量。上式求总和是对能级的全部级别而言的, 每一能级可以包含零个、一个或一个以上的粒子。现在要问, 在总能量保持恒定的前提下, 粒子在各能级之间可以怎样分配? 下面通过具体例子来说明。为简单起见, 只讨论一种能量模式, 并认为这种能量模式的基态能为零 ($\epsilon_0=0$), 能级间距为 1 单位的等间距能级, 且假定粒子是可分辨的。我们来讨论一个总能量为 6 单位、粒子数为 4 的孤立系统。对于这一系统, 能级包括基态共有七个级组成。因为粒子不可能占据更高的能级。四个粒子在七个级上分布的全部可能情况见表 5-2。表中从 A 到 I 共九列, 表示粒子在各能级上的九种可能分布(这一例子, 只能有九种分布), 每一种分布都保持总能量为 6 单位。

表 5-2 总能量为 6 单位的四个可分辨粒子的九种可能宏态

能 级	A	B	C	D	E	F	G	H	I
ϵ_6	1								
ϵ_5		1							
ϵ_4			1	1					
ϵ_3					1	2	1		
ϵ_2			1		1			2	3
ϵ_1		1		2	1		3	2	
ϵ_0	3	2	2	1	1	2			1
Σ	4	12	12	12	24	6	4	6	4

现在阐述微态的概念。所谓微态是指系统中各粒子具有确定能态(或称量子态)的状态。粒子的能态改变时, 微态也就改变。以

本例来说明。A列中,三个粒子占据基态 ε_0 , 而一个粒子占据第六能级 ε_6 。由于假定粒子是可分辨的,四个粒子可分别用甲、乙、丙、丁来命名。根据微态的定义,甲、乙、丙占据 ε_0 而丁占据 ε_6 , 与甲、乙、丁占据 ε_0 而丙占据 ε_6 , 显然是不同的微态。对于粒子在能级上的这种分布(三个粒子占据 ε_0 , 一个粒子占据 ε_6), 微态数 W 为 4, 计算如下(参阅附录七, 排列与组合问题):

$$W = \frac{4!}{3! \times 1!} = 4$$

又如 B 列, 两个粒子占据 ε_0 , 一个粒子占据 ε_1 , 一个粒子占据 ε_5 。对于粒子在能级上的这种分布, 微态数共有

$$W = \frac{4!}{2! \times 1! \times 1!} = 12$$

从计算能量的角度看, 只要知道各能级的粒子数而不必追究占据某级的是甲粒子还是乙粒子。为此介绍宏态的概念。所谓宏态是指各能级具有确定的粒子数的状态。各能级的粒子数目确定时, 系统的宏态也就确定。当各能级的粒子数目改变时, 系统就呈现另一宏态。所以宏态取决于粒子在能级上的分布。表 5-2 从 A 到 I 的九列就代表九个不同的宏态。每个宏态由确定的微态数组成, 如宏态 A 有四种微态, 宏态 B 有 12 种微态等等。各宏态的微态数列于表 5-2 的最后一行, 以 W 表示。可分辨粒子的微态数 W 的值可根据下列排列公式求得:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_k!} = \frac{N!}{\prod N_i!} \quad (5-6)$$

式中 N 为粒子总数。 N_1, N_2, \dots, N_k 为占据各能级的粒子数(注意: $0! = 1$)。对于 N 个粒子而总能量为 U 的系统, 每一给定的热力学状态的微态总数以 W_{tot} 表示, 它是每个可能的宏态的微态数 W 的总和。由表 5-2 看到, 本例的 $W_{\text{tot}} = 84$ 。

统计力学假设, 相应于给定值 N, U 及 e_i 的体系的所有可能

的微态具有相同的几率。也就是说,对于孤立体系,它将在时间过程中绝无偏向地历经所有可能的与给定值 N 、 U 和 ϵ_i 相符合的一切微态。这一假设是合理的,因为没有理由认为自然界会偏向这个微态而疏远另一个微态。根据这一假设可得到,由于粒子间相互碰撞的结果,体系将等几率地经历所有的微态。因此每个微态应占的时间为 $1/(\text{微态总数})$ 。在此例中,每个微态应该占 $1/84$ 的时间。各个宏态出现的时间则是该宏态的微态数 W 与微态总数 W_{tot} 的比值 P (数学几率),即

$$P = \frac{W}{W_{\text{tot}}}$$

由于各宏态有相同的 W_{tot} , 就去掉分母而把每一宏态的微态数定义为该宏态的热力学几率,即热力学几率等于 W 。所以,热力学几率不同于数学几率,后者只能在0到1之间变动,而热力学几率永远不会小于1。由表5-2看到,系统呈现宏态 E 的热力学几率最大,也就是说,系统呈现宏态 E 的时间最长。

量子理论指出,我们必须将能态理解成这样的概念,它们是截然不同的,但是有些能态的能量值又是相等的或近似相等的。当若干个能态具有相等的或近似相等的能量 ϵ_i 时,我们将这些能量值相等的或近似相等的能态都归于同一能级。这种一个能级不止一个能态的系统称之为简并系统。一个能级具有的能态数以 g 表示,称为简并度。各能级可以有不同的简并度, g_i 就是第 i 级的简并度。各能级的简并度都为1的系统称为非简并系统。

各能量模式的简并度可根据量子力学求得。这里通过简单的说明来导出平动能的简并度。为简单起见,假设粒子的运动空间为立方体,体积为 V 。于是粒子的平动能为

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}n^2$$

我们来讨论平动能在 $\varepsilon_i \sim \varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$ 范围内的能态(量子态)数。当 $\Delta\varepsilon_i$ 足够小时, 在 $\varepsilon_i \sim \varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$ 范围内的粒子的平动能量都可用 ε_i 表示, 也就是把 $\varepsilon_i \sim \varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i$ 看作一个能级(可叫做第 i 能级), 它所包含的能态数就是该级的简并度。

画出由量子数 n_x, n_y, n_z 为坐标轴的量子数空间。由于量子数是正整数, 而且当 n_x, n_y, n_z 中只要有一个量子数改变一个单位量(增加 1 或减少 1)时就表示一个新的量子态, 所以量子数空间中的每一个单位立方体体积恰好包含一个量子态。

对于平动能的第 i 能级有

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} n_i^2$$

$$\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_i + \Delta n_i)^2$$

可见, 第 i 能级各能态的量子数 n 必须满足以下条件:

$$n_i^2 \leq n^2 \leq (n_i + \Delta n_i)^2$$

也就是说, 第 i 能级的各能态必定包含在以 n_i 和 $n_i + \Delta n_i$ 为半径的球形壳体的八分之一象限内(因量子数为正), 而量子数空间的每一单位立方体包含一个能态, 当 n_i 足够大, Δn_i 足够小时, 我们要求的能态数将非常接近于半径为 n_i 和 $n_i + \Delta n_i$ 的球形壳体体积的八分之一。于是可求得平动能在 $\varepsilon_i \sim \varepsilon_i + d\varepsilon_i$ 范围内的简并度 dg_i 为

$$\begin{aligned} dg_i &= \frac{1}{8} \pi (2n_i)^2 dn_i \\ &= \frac{\pi}{8} \frac{4 \times 8mV^{2/3} \varepsilon_i}{h^2} \frac{(8m)^{1/2} V^{1/3}}{h} \cdot \frac{1}{2} \varepsilon_i^{-1/2} d\varepsilon_i \\ &= \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \varepsilon_i^{1/2} d\varepsilon_i}{h^3} \end{aligned} \quad (5-7)$$

考虑到

$$\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$$

$$d\epsilon_i = \frac{p_i}{m} dp_i$$

式中 p 为粒子动量。于是式(5-7)可表示成

$$dg_i = \frac{4\pi V p_i^2 dp_i}{h^3} \quad (5-7a)$$

将式(5-7)[或式(5-7a)]从 0 到 ϵ (或 p)积分, 就得到平动能量小于等于 ϵ (或动量小于等于 p)的全部能态数。例如对于理想气体氮气, 分子质量 $m = 4.65 \times 10^{-23} \text{g}$ 。为简单起见, 只考虑平动动能, 所以粒子能量为 $\epsilon = \frac{2}{3}kT$ 。在标准状态下, 1cm^3 体积中氮气具有的能态数 Γ 可按式(5-7)积分得到

$$\begin{aligned} \Gamma = g &= \int_0^\epsilon \frac{2\pi V (2m)^{3/2} \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i}{h^3} = \frac{4}{3} \pi \frac{V}{h^3} \cdot (2m\epsilon)^{3/2} \\ &= \frac{4}{3} \pi \times \frac{10^{-6}}{(6.626 \times 10^{-34})^3} \times \left(2 \times 4.65 \times 10^{-26} \times \frac{3}{2} \right. \\ &\quad \left. \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 \right)^{3/2} = 1.7 \times 10^{26} \approx 2 \times 10^{26} \end{aligned}$$

即 1cm^3 体积中具有能态数大约为 2×10^{26} , 而标准状态下 1cm^3 体积中的分子数目(称洛喜密脱数)约为 2.7×10^{19} 。因此分子在能态上的分布是非常稀疏的, 以致绝大多数的能态空着, 大约在 10^7 个能态中才有一个粒子。所以, 可能的能态数远远超过粒子数。

对于转动模式的能量, 量子力学证实有 $2j+1$ 个量子态近似地具有大小相同的转动能量, 即转动能级的简并度 $g_r = 2j+1$ 。至于振动能量模式, 量子力学指出, 一维谐振子的简并度为 1, 即 $g_v = 1$ 。

根据微态的定义, 简并系统中粒子占据同一能级的不同能态

时,即表示了不同的微态。因此,与非简并系统相比,简并系统的微态数大大增加,各级的微态数增加到 $g_i^{N_i}$ 倍, N_i 为第 i 能级的粒子数。但宏态数并不改变,因为粒子在同一能级的不同能态之间交换时,各能级的粒子数并无变化,因而宏态亦无变化。但由于微态数增加了,所以呈现该宏态的热力学几率亦增加。对于粒子可分辨的简并系统,给定 N_i 和 g_i 时,各宏态的微态数为

$$W = N_i! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (5-8)$$

以上为了阐述微态和宏态的概念,作了粒子可分辨的假设。现代量子统计学是建立在粒子不可分辨的基础上的。对于粒子不可分辨的情况,不同能级上两个粒子的互换并不改变其微态,因而上述计算微态数的公式(5-8)对于粒子不可分辨的模型是不适用的。但我们的目的仅在于阐明微态与宏态的概念(这对以后的讨论是有用的),而不是去具体计算微态,因而不再详细讨论不可分辨粒子的简并系统的微态数的一般计算式,仅通过下面例子加以说明。

考虑由两个不可分辨的粒子组成的简并系统,粒子的总能量为4单位,基态能级为0,能级间距为1单位,从基态级起算的各能

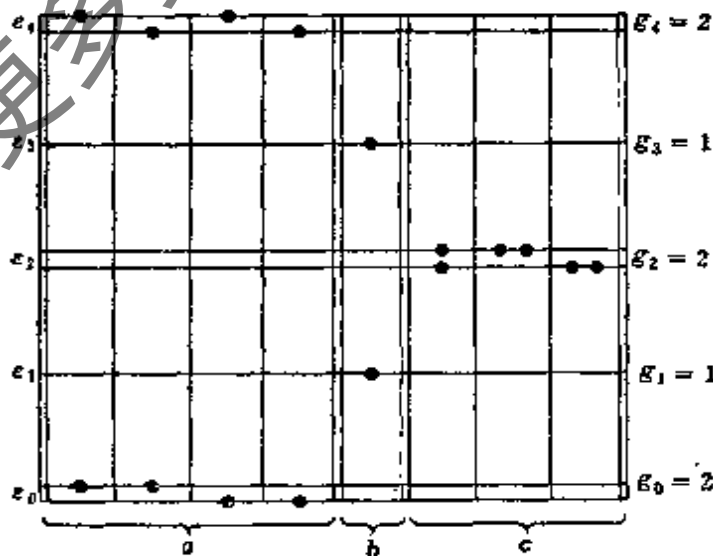


图 5-2 不可分辨粒子的简并系统的宏态和微态数

级的简并度为 2、1、2、1 和 2。图 5-2 表示上述简并度时的宏态和微态,宏态 a 、 b 和 c 分别具有 4、1 和 3 个微态,微态总数 $W_{\text{tot}}=8$ 。要注意,两个粒子互换并不形成新的微态,因为粒子是不可分辨的。

5-2 玻尔兹曼关系式

统计热力学的主要优点在于它可以解释一些现象的本质,且在某些情况下能够计算物质的热力学(宏观)性质,但为此必须找出热力学参数和所讨论的统计热力学量之间的某些联系。这种联系可以从多种途径得到,其一就是通过方程

$$S = k \ln W \quad [5-1]$$

下面对这个重要的方程作一简略的论证。

对于由 N 个粒子组成,总能量为 U 而处于平衡的系统,每组许可的能级都有一个有限的确定的宏态数和微态数。该系统处于某给定的热力状态时,微态总数以 W_{tot} 表示,它等于每个可能的宏态的 W 值的总和。前面所举的第一个例子的 W_{tot} 为 84,第二个例子(粒子不可分辨的简并系统)的 W_{tot} 为 8。也就是说,每一平衡态都有确定的唯一的微态总数。因此, W_{tot} 部分地,至少在一个方面满足状态参数的性质。下面通过几个例子来说明 W_{tot} 与宏观热力参数之间的关系。只限于讨论粒子数固定的封闭系统,并只考虑平动动能。

向真空的膨胀 考虑贮于刚性容器里的气体通过阀门向另一真空的刚性容器自由膨胀。整个体系是绝热的。阀门打开后,体系内压力的均衡伴随着熵的增加。系统与外界无热量和功量的交换,总能量未变。从微观来看,系统的粒子数未变,但许可的能级值改变了。为简单起见,只考虑粒子的平动动能。正如前面所指出的,气体平动动能的能级值与容积的 $2/3$ 次方成反比。气体膨

胀后, 容积增加, 能级值减小(能级间距比原来稍小一点), 能级数增加, 则 N 个粒子在能级间距更为狭窄而能级数增多的能级上重新分布, 显然有更多的微态数, W_{tot} 值必定增加。仍以前面所举的第一个例子来说, 总能量为 6 单位的四个可分辨的粒子在间距为 1 单位的能级上进行分配, 结果有九个宏态, 84 个微态。现在自由膨胀后, 容积增加。假如能级间距变成 $1/2$ 单位, 就可能有 30 个宏态, 微态总数增加到 373 个。所以, 在自由膨胀中熵增加, 而微态总数也是增加的。

绝热容器中的气体被搅拌轮搅动 搅拌轮的功通过摩擦变成热, 被气体吸收, 所以气体的能量增加, 而粒子数不变。由于气体容积未变, 所以能级间距不变。但粒子可能占据的能级数增加了(因总能量增加了)。粒子在能级数增多了的能级上分配, 显然微态总数要增加。从热力学可知, 摩擦生热亦使系统的熵增加。这一例子也可得到这样的结论: 微态总数的增减与熵的增减一致。

气体的可逆加热 现在考虑固定体积中气体的可逆加热。从热力学可知, 这时系统的熵增加。从微观看, 与第二个例子一样, 微态总数增加, 所以熵与微态总数的变化也是一致的。

孤立系统 C 中了系统 X 和 Y 间的传热 最初, 两子系统间用刚性绝热隔板隔离, 因而两子系统之间既无热量也无功量的交换。子系统 X 和 Y 的能量分别为 U_x 和 U_y , 系统 C 的能量为 U_c 。显然

$$U_c = U_x + U_y$$

子系统的微态总数分别为 W_x 及 W_y 。子系统 X 的每一个微态可以和子系统 Y 的 W_y 个微态组合成孤立系统 C 的新微态, 所以孤立系统的微态总数 W_c 为

$$W_c = W_x W_y$$

现在将隔板的绝热层抽去, 使两个子系统通过刚性隔板进行热接触。因为子系统的容积不变, 因而不可能有边界功。但由于传热

的结果。子系统的微态总数 W 将发生变化。

为了具体说明问题,令两个子系统的 $\varepsilon_0=0$, $\Delta\varepsilon=1$ 。X和Y的容积都不变,所以子系统内气体分子的平均能级不会改变。假定子系统X有四个可分辨的粒子($N_x=4$),子系统Y有三个可分辨的粒子($N_y=3$),两个子系统具有的总能量 $U_c=8$,并认为系统都是非简并的。表5-3概括了这个系统的各种可能的微观描述。

表 5-3 相互热接触的两系统的微态数

U_x	U_y	W_x	W_y	W_c	P_c
0	8	1	45	45	0.015
1	7	4	36	144	0.048
2	6	10	28	280	0.093
3	5	20	21	420	0.140
4	4	35	15	525	0.175
5	3	56	10	560	0.186
6	2	84	6	504	0.168
7	1	120	3	360	0.120
8	0	165	1	165	0.055
				3003	1.000

当隔板的绝热层抽去后, U_c 在两子系统间有九种分配, 微态总数 $W_{tot}=3003$ 。在隔板的绝热层未抽去前, 即最初的状态, 系统C只能呈现表5-3所列的九种分配中的一种。不论系统C呈现哪一种状况, 其微态数都远远小于3003。此例讨论的是可分辨的粒子, 而且粒子数目很少, 但对于粒子数目极大且不可分辨的简并系统来说, 也能得到同样的定性结果。由于移去了热约束, 孤立系统C变化到新的平衡态, 导致 W_{tot} 的增加。由热力学可知, 排除热约束, 孤立系统的熵增加。此例也说明 W_{tot} 的变化与熵的变化是一致的。

以上例子都说明系统的微态数与系统的熵之间存在着函数关系

$$S = \Phi(W_{tot}) \quad (a)$$

注意, 这里的 Φ 是对粒子数不变的物系说的。

由 S 和 W_{tot} 的性质可得到上式中 Φ 的函数形式。现考虑粒子数分别为 N_1 和 N_2 , 熵分别为 S_1 和 S_2 , 微态总数分别为 $W_{\text{tot},1}$ 和 $W_{\text{tot},2}$ 的两个系统放在一起(不是混合)时形成的联合体系。因熵是可加的, 故联合体系的熵为

$$S = S_1 + S_2 \quad (b)$$

联合体系的粒子数为

$$N = N_1 + N_2$$

联合体系的 W_{tot} 为

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{tot},1} \cdot W_{\text{tot},2} \quad (c)$$

将式(a)代入式(b), 并考虑到式(c), 得到

$$\Phi(W_{\text{tot},1} \cdot W_{\text{tot},2}) = \Phi(W_{\text{tot},1}) + \Phi(W_{\text{tot},2}) \quad (d)$$

将式(d)顺次对 $W_{\text{tot},1}$ 、 $W_{\text{tot},2}$ 进行微分, 以得到 W_{tot} 的微分方程。第一次微分得到

$$W_{\text{tot},2} \Phi'(W_{\text{tot},1} \cdot W_{\text{tot},2}) = \Phi'(W_{\text{tot},1})$$

第二次微分得到

$$W_{\text{tot},1} W_{\text{tot},2} \Phi''(W_{\text{tot},1} \cdot W_{\text{tot},2}) + \Phi'(W_{\text{tot},1} \cdot W_{\text{tot},2}) = 0$$

即

$$W_{\text{tot}} \Phi''(W_{\text{tot}}) + \Phi'(W_{\text{tot}}) = 0$$

这个二阶微分方程的一般解为

$$\Phi(W_{\text{tot}}) = A(N) \ln W_{\text{tot}} + B(N) \quad (e)$$

式中 $A(N)$ 和 $B(N)$ 对 N 值一定的给定物系来说是常数, 但从一个物系到另一个物系可以有变化。根据式(e), 式(d)可写成

$$\begin{aligned} & A(N_1 + N_2) \ln(W_{\text{tot},1} \cdot W_{\text{tot},2}) + B(N_1 + N_2) \\ &= A(N_1) \ln(W_{\text{tot},1}) + B(N_1) + A(N_2) \ln(W_{\text{tot},2}) + B(N_2) \end{aligned}$$

要满足这个方程, A 必须是一个常数, 譬如说 k , 而 B 必须具有线性形式, $B(N) = bN$ 。这里 b 是第二个常数。至此, 解出了函数 Φ 。

利用方程(e)和上述 A 和 B 的结果, 方程(a)变成

$$S = k \ln W_{\text{tot}} + S_0$$

这里, $S_0 \equiv bN$, 对给定的物系它是一个常数。对于每一个处在完全有秩序排列状态的物系(即 $W_{\text{tot}}=1$), 取 $S_0=0$ 是很方便的。因此, 对所有物系如令 $S_0=0$, 就得到方程(5-1)

$$S = k \ln W_{\text{tot}} \quad [5-1]$$

这就是通常所说的玻尔兹曼关系式。此式建立了熵与微态总数的关系, 同时也解释了熵的物理意义。令 $S_0=0$ 而得到方程(5-1)的理由可归结为这样一个事实, S_0 对于任何给定的物系是一个常数, 但在任何时候都无需知道它的值。因此, 聪明而合适的做法是对所有物系令它等于零。由于做了这样的选择, 所以当绝对温度趋于零时, 如果可能的微态数趋近于 1, 则所有物系的熵将趋近于零。也就是说, 如果取极限 $T \rightarrow 0$, 则实际上将导致完全有秩序的排列状态。这一特性对某些特殊物系已在量子力学的基础上作了论证。但没有推出一般性的证明。统计力学中当 $T \rightarrow 0$ 时 $W_{\text{tot}} \rightarrow 1$ 的推测和 $S_0=0$ 的选择, 对应于宏观热力学由实验观察概括得出的能斯特(Nernst)热定理或称热力学第三定律的结论。

本节的讨论不能认为是推导玻尔兹曼关系式, 而仅仅是对这一关系式的存在作一简略的论证。式中的 k 为玻尔兹曼常数, S 为物系的熵, W_{tot} 为物系的微态总数。

5-3 熵和最可几宏态

先回忆一下前面讨论过的例子。第一个例子是含有四个可分辨的粒子, 总能量为 6 单位的系统。它具有九种宏态, 每一宏态具有一定数目的微态, 如宏态 E 有 24 个微态, 宏态 H 有 6 个微态, 等等。九种宏态中, 宏态 E 的微态数最多, 占 84 个微态总数的 28%。微态数最多(即热力学几率最大)的宏态称为最可几宏态。显然, 一个系统呈现最可几宏态的可能性最大。

再分析 5-2 节中两个子系统 X 和 Y 进行热接触而许可分配的

总能量为 8 单位的例子。表 5-3 概括了能量在两个子系统间分配的全部可能的方式。可以看到,子系统 X 具有 5 单位能量(子系统 Y 有 3 单位能量)是最可几宏态。其发生的可能性 P_i 为 18.6%。子系统 X 没有能量的可能性十分小($P_i = 1.5\%$)。然而,各宏态发生的可能性虽有大有小,但都有发生的可能,这与我们的经验不符。当系统处于平衡状态时,我们测量到的宏观参数并不波动而是稳定不变的。但从这一例子来看参数是波动的,其原因就在于此例中被看作宏观系统的子系统太小的缘故。当系统足够大时,我们不能期望处于平衡态的任一子系统的能量还会有明显的可以测量到的变化。也就是说,许多可能的能量分配方式虽然理论上是可能的,实际上却是看不到的。当所研究的两个子系统都具有极大数量的粒子,而总能量又很大时,两子系统的 W 值随能量的增减而迅速增减。两子系统共同分配总能量,所以当子系统 X 获得的能量 U_x 增加时(因而 W_x 迅速增加),子系统 Y 的能量 U_y 就减少(因而 W_y 减少)。以 W_c 表示复合系统的热力学几率。由于 $W_c = W_x \cdot W_y$, 在某一 U_x 时 W_c 出现最大值。显然, W_c 最大的状态也就是能量分配最可几的状态。最可几状态下子系统 X 的能量用 $U_{x,mp}$ 表示。图 5-3 为 $P_i \sim U_x$ 图。从图上可看到,在 ΔU 区域内

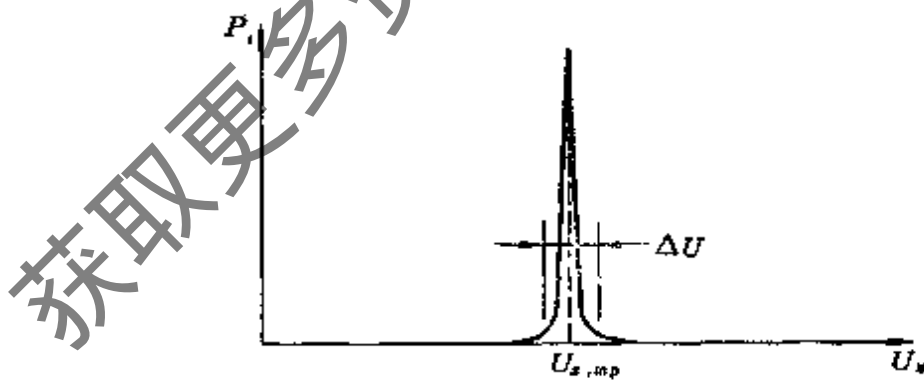


图 5-3 系统 X 的能量为 U_x 时的几率

的几率 P_i 值才具有意义,而 $\Delta U \ll U_{x,mp}$ 。处于平衡的两个足够大的系统,从宏观来看,每个系统并不会出现大幅度的能量变化, U_x

不可能明显偏离 $U_{z, mp}$ 。从微观来看, 幅度很大的变化是可能的, 但是可能性极小。也就是说, 能量最可几分配和偏离最可几分配只有细微差别的那些分配方式, 与其它可能的分配方式相比数量上占绝对优势。因此, 系统处于平衡态时仪表不会测到任何波动。

上例是两个子系统分配共同的总能量的情况, 对于能量为 U 的单一系统也能获得相同的结论。粒子数极多的足够大的系统, 虽然能量 U 固定不变, 但存在大量的宏态, 其中一小部分宏态(包括最可几宏态及偏离最可几宏态很近的那些宏态) 就占了微态总数的极大部分。或者说, 最可几宏态发生的几率最大, 其它宏态发生的几率随着粒子分布偏离最可几宏态的粒子分布的细微变化而迅速衰减。也就是说, W 作为 N_i 的函数在其最大值处是很陡峭的。为了看清楚这一点, 我们引出数学分析导得的近似式(学过 5-5 节后读者可自己导得)

$$\frac{W}{W_{mp}} \approx \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta N_i)^2}{N_i} \right] \quad (5-9)$$

来说明。式中: W_{mp} 为最可几宏态的微态数; N_i 为最可几宏态的第 i 能级的粒子数; W 为粒子分布很接近于最可几分布的某一宏态的微态数; δN_i 为上述某一宏态各能级的粒子数偏离最可几分布的微小变化。上式表明, 若系统从最可几宏态开始, 各能级的 N_i 有微小变化 δN_i 时, 系统的微态数就从 W_{mp} 变化到 W 。可以看到, δN_i 值不论是正是负, 新的宏态的微态数 W 总是少于最可几宏态的微态数。下面以例子说明。考虑处于标准状态下的 1 cm^3 的空气, 计算粒子分布偏离最可几分布很近的某宏态的 W 与 W_{mp} 的比值。

标准状态下每立方厘米空气具有 2.69×10^{19} 个分子, 即

$$N_0 \approx 2.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

假设各级粒子数与最可几分布的粒子数相比的平均偏离为

$$\left(\frac{|\delta N_i|}{N_i}\right)_{\text{平均}} = 10^{-8}$$

代入式(5-9),得

$$\begin{aligned} \frac{W}{W_{\text{mp}}} &\approx \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_i\left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2\right] \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_i\left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2 N_i\right] \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2 \sum_i N_i\right] \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\delta N_i}{N_i}\right)^2 N_0\right] \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2}\times 10^{-6}\times 2.69\times 10^{19}\right] \\ &= e^{-10^{13}} \end{aligned}$$

这是个非常小的数。它表明,在包含大量粒子的系统中,粒子分布即使偏离最可几粒子分布很小,也会导致微态数的大量减少。因而,对于微态数 W 与 W_{mp} 几乎不相上下的那些宏态,它们的粒子分布情况必定非常接近于最可几的粒子分布情况。换句话说,最可几宏态和粒子分布很接近最可几宏态的那些宏态所包含的微态数占了所有可能的微态数(微态总数)的绝大多数。因而,系统在极大部分时间必然处于最可几分布以及与最可几分布没有实质上差别的那些分布。所以系统处于平衡态时宏观参数不随时间而变。这样,我们就可把宏观参数建立在最可几宏态的粒子分布的基础上。既然宏观参数可建立在最可几宏态的粒子分布的基础上,那么熵与 W_{mp} 的关系如何?玻尔兹曼关系式是否应加以修正?我们通过例题来加以说明。为了简单明了,讨论一个比较小的系统,但其结论可推广到大系统。

表 5-4 列出了 X、Y 和 Z 三个系统(注意:在大小方面没有一

表 5-4 可分辨粒子在三个等间距能级上的分布

系统	N	W_{mp}	W_{tot}	W_{mp}/W_{tot}	$\ln W_{mp}$	$\ln W_{tot}$	$\ln W_{mp}/\ln W_{tot}$
X	62	1.4×10^{14}	4.25×10^{16}	3.3×10^{-3}	32.574	38.288	0.851
Y	310	5.95×10^{76}	1.13×10^{80}	5.25×10^{-5}	174.48	184.33	0.947
Z	1550	4.4×10^{346}	5.7×10^{348}	7.7×10^{-10}	896.21	918.22	0.976

个系统大得足以被肉眼看到) 中可分辨粒子在三个等间距能级上的分布。三个系统中每一粒子的平均能量恰好相同, 各系统之间仅有的区别是 N 和 U 的值不同。我们要比较 W_{mp}/W_{tot} 和 $\ln W_{mp}/\ln W_{tot}$ 的值, 其结果示于表 5-4。要指出, 即使对于这些比较小的系统, W_{mp} 和 W_{tot} 的值已经非常大, W_{mp}/W_{tot} 的值随粒子数的增加而减小, 可是 $\ln W_{mp}$ 的值却随着粒子数的增加而越来越接近于 $\ln W_{tot}$ 。本例题若粒子数增加到 10^{23} 个, 则 $\ln W_{mp}/\ln W_{tot}$ 为 1。虽然上面的讨论是针对可分辨的粒子, 而且系统具有有限的尺寸, 但所得结论也能推广到实际的系统。也就是说, 对于实际系统, 取 $\ln W_{mp} = \ln W_{tot}$ 可达到任何所要求的精确度, 因而熵也就可根据下式计算:

$$S = k \ln W_{mp} \quad (5-10)$$

于是, 在求熵函数时我们不必去求平衡状态的微态总数 W_{tot} (要求出各宏态的微态数 W 并相加), 而只要求最可几宏态的微态数 W_{mp} , 即只要把注意力集中在最可几宏态就行了。

总而言之, 对于宏观热力学系统, 最可几宏态以及和最可几宏态几乎相同的那些状态占优势。因而, 系统的宏观参数完全能够建立在最可几宏态的微观特征的基础上, 由此计算得到的参数与实验测量所得结果很一致 (允许有某些例外, 因为在少数情况下偏离最可几宏态的波动还是值得注意的)。因而, 根据玻尔兹曼关系式使用最可几宏态的热力学几率的对数就能计算出熵函数的精

确值。至于其它热力学宏观参数,例如内能,也可根据最可几宏态的微观特征计算得到。

5-4 功和热的微观含义

本节讨论功和热的微观含义。通过讨论会发现,功和热的作用在微观级别上也不同。

前已得到 $U = \sum_i N_i \epsilon_i$ 。对于状态的微元变化,有

$$dU = \sum_i N_i d\epsilon_i + \sum_i \epsilon_i dN_i \quad (a)$$

即能量 U 的任何变化必定与两个因素有关: (1) 各能级的粒子数保持不变而它们的能值改变了; (2) 能级保持不变而粒子在各能级上的分布改变了。此外,闭口系统的能量守恒原理表明

$$dU = dQ - dW$$

对于可逆过程

$$dU = TdS - pdV \quad (b)$$

联合式(a)和(b),得到

$$TdS - pdV = \sum_i N_i d\epsilon_i + \sum_i \epsilon_i dN_i \quad (c)$$

各能量模式的许可能级,可借助于求解定态薛定谔方程而获得。能级的不连续能值取决于系统的某种广义坐标(位移)。例如,贮于容积为 V 的容器中的气体粒子的平动动能,其各能级值 ϵ_i 都与 $V^{2/3}$ 成反比。所以,对于平动动能模式,系统的容积决定其能级的间距。至于转动、振动等其它能量模式,则由其它的广义位移来决定其能级间距的大小。因而,对于各能量模式,只有相应的广义位移改变时其能级间距才会改变。

为了弄清功和热的微观含义,讨论一个只包含单原子气体(因而就只有平动能量模式)的立方体,容积为 V , 具有 N 个不可分辨

的粒子,第 i 级粒子的平动动能为

$$e_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

令

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

则

$$e_i = \frac{h^2}{8m} n^2 V^{-2/3}$$

对上式微分,可得 V 的微元变化对 e_i 的影响

$$de_i = -\frac{2}{3} \frac{h^2}{8m} n^2 V^{-5/3} dV$$

$$de_i = -\frac{2}{3} \frac{e_i}{V} dV$$

于是

$$\sum_i N_i de_i = -\frac{2}{3} \frac{U}{V} dV \quad (d)$$

从动力理论或统计力学都能得到理想气体的压力为

$$p = \frac{nN_A kT}{V} \quad (e)$$

式中: N_A ——阿伏加德罗数, n ——摩尔数, k ——玻尔兹曼常数。单原子气体只有平动动能。平动具有三个自由度,于是 n [mol] 单原子气体的能量 U 为

$$U = \frac{3}{2} nN_A kT$$

代入式(e)得

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

将上式代入式(d),得

$$\sum_i N_i d\epsilon_i = -pdV \quad (5-11)$$

可见,可逆功量只能使能级的能值发生变化,而不能改变粒子的分布,因而不影响 W_{tot} 值。这就是有序能作用的微观特征。

将式(5-11)代入式(c),得

$$\sum_i \epsilon_i dN_i = TdS \quad (5-12)$$

可以看到,可逆传热使能级上粒子的分布改变,因而 W_{tot} 也改变,但各能级的能值不变,这是无序能作用的微观特征。

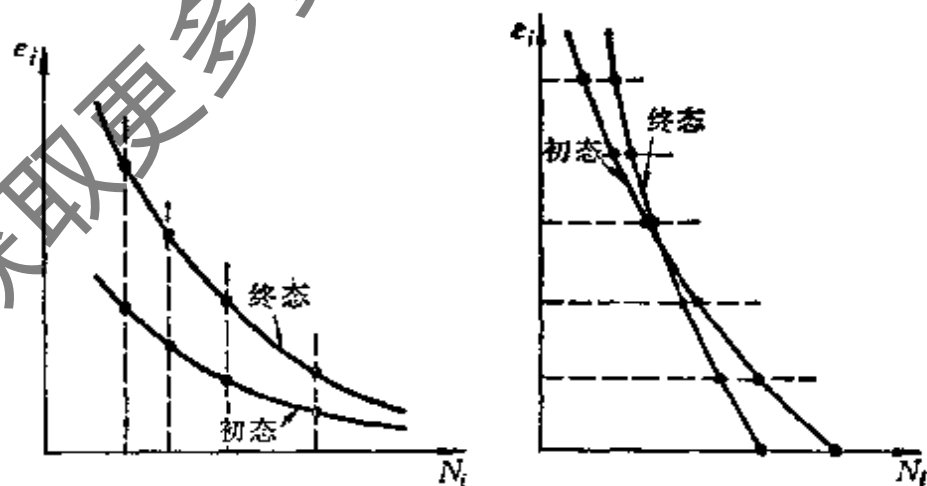
为了对热和功的微观意义有较深入的理解,我们讨论只有功或只有热的特殊过程。先讨论可逆绝热过程。

$$dQ = TdS = \sum_i \epsilon_i dN_i = 0$$

而

$$-pdV = \sum_i N_i d\epsilon_i$$

所以在可逆绝热过程中,因为 V 改变而使能级间距改变,从而能级值有了变化,即从 ϵ_i 变到 $\epsilon_i + d\epsilon_i$, 而能级数以及粒子在各能级上的分布并无变化。若是可逆绝热压缩(图 5-4a), 由于容积缩小,



(a) 绝热压缩

(b) 定容加热

图 5-4 内部可逆过程中功或热引起的 ϵ_i 或 N_i 的变动

因而能级间距增大，各能级的能级值增加（即 $d\varepsilon_i$ 为正）。但能级数不变，而且粒子在各能级上的分布不变，即在各能级上的粒子数不变，显然微态总数 W_{tot} 亦不变。各能级能量的增量之和为 $\sum_i N_i d\varepsilon_i$ ，这些能量全是由边界功 $-pdV$ 提供的。所以，从宏观来说，可逆绝热过程是能量品质不降低的过程，而从微观来看，就是能级数及在各能级上的粒子数都没有变化的过程。也就是说，可逆绝热过程从宏观来说是熵不变的过程，从微观来说是微态总数不变的过程。

要注意，式(5-11)只对内部可逆过程才成立。因为任何不可逆的功的作用，例如摩擦功、搅拌器功、电流通过电阻器等等都没有广义位移的变化，因而不改变能级间距，当然 ε_i 也不变。在这些情况下，式(5-11)就不适用。

现在讨论可逆定容过程。这时有

$$-pdV = \sum_i N_i d\varepsilon_i = 0$$

$$TdS = \sum_i \varepsilon_i dN_i$$

这一过程只有热作用而没有功的作用。因为容积不变，因而能级间距不变。但能级数及各级的粒子数改变了，即粒子在能级上的分布改变了，当然微态总数也就改变了。因为闭口系统的粒子总数保持不变，所以

$$\sum_i dN_i = 0$$

即可逆定容过程中某些能级的粒子数增加时另一些能级的粒子数必然减少。对于内部可逆的加热过程(图 5-4b)，系统的总能量增加，所以能级数增加，但能级间距不变，较低能级上的粒子数减少，而较高能级上的粒子数增加，结果 W_{tot} 增加。对于内部可逆的放热

过程则反之。从以上对定容过程的讨论可知，微观分析所得的系统 W_{tot} 的变化与宏观分析所得的系统 S 的变化是一致的。

对于既非绝热又非定容的可逆过程，由于热和功共同作用的结果，不仅能级数及能级能量值有变化，粒子在能级上的分布也有变化。

以上讨论说明，无序能和有序能作用的微观区别就在于粒子在能级上的分布有无变化。

5-5 三种统计学

宏观热力学参数可根据系统最可几宏态的微观特征计算得到，因而要讨论系统最可几宏态的微观特征 $W_{m.p.}$ 以及粒子在各能级上的分布。 $W_{m.p.}$ 的算法与物系所处的物理状况有关，具体地说和以下两点有关：

1. 粒子是可分辨的(位置固定的粒子)还是不可分辨的(位置不固定的粒子,如气相粒子);
2. 一个能态上最多有一个粒子[受泡利(Pauli)不相容原理的限制],还是各能态的粒子数没有限制。

以上两点导致微态数的计算方法和结果不同，这样就形成了三种不同的统计学，如表 5-5 所示。

表 5-5 三种统计学

统计学	BE 统计学	FD 统计学	MB 统计学
区别项目			
粒子可否分辨	不可分辨	不可分辨	可分辨
一个能态的粒子数有没有限制	没有限制	最多一个粒子	没有限制

BE、FD、MB 统计学分别是玻色-爱因斯坦(Bose-Einstein)统计学、费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计学和麦克斯韦-玻尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)统计学的简称。实验结果说明，若核、

原子和分子包含的基本粒子(电子、质子和中子)总数为奇数,如重氢(D)、氦-3(He^3)氨(NH_3)和一氧化氮(NO)等气体,适用于FD统计学。若基本粒子总数为偶数(质量数成双),如原子氢(H)、分子氢(H_2)和氦-4(He^4)等气体,适用于BE统计学。至于固体晶格内的粒子,则适用于MB统计学。

下面讨论三种统计学微态数的计算式。

BE 统计学 BE 统计学认为粒子不可分辨,各能态的粒子数没有限制。要计算微态数,关键在于计算给定的 ϵ_i 能级上的 N_i 个粒子在该能级的 g_i 个能态上的分布方式有多少。为了导得一般的计算式,我们从粒子和能态都是可分辨的着手。给各个粒子分别标以1、2、3…的号码,而以字母a、b、c…表示具有相同能量 ϵ_i 的 g_i 个能态。对于BE统计学,每一能态可以有不大于该级粒子数的任何数目的粒子。现在我们将全部字母与粒子的编号排列起来成一序列,规定跟在字母后面的编号就是占据该字母所表示的能态上的粒子。若字母后没跟编号,说明该字母所表示的能态空着,没有粒子占据。显然,序列必须由字母领头,否则就没有意义了。求出全部字母与全部编号的排列数,再考虑到粒子实际上是不可分辨的,而且能态在排列中的先后并不表示新的微态,就可得到BE统计学微态数的计算式。下面通过具体例子来说明。

考虑第*i*能级,能量值为 ϵ_i ,具有a、b、c、d四个能态和1、2、3、4、5、6六个粒子,即 $g_i=4, N_i=6$ 。这六个粒子在四个能态之间分布的一种可能性为

$$a \ 1 \ 2 \ b \ 3 \ 4 \ 5 \ c \ d \ 6$$

这个序列表示,能态a包含1号和2号粒子,能态b包含3号、4号和5号粒子,能态c空着,能态d包含6号粒子。

类似以上的排列总共多少?由于序列必须由字母领头(至于后面如何排列则无限制),所以从领头的位置来看就有 g_i 种方法,

即表示每个能态的字母都能作为领头。起始字母确定后, 剩余的字母和编号还有 $(N_i + g_i - 1)$ 个, 因此显然有 $(N_i + g_i - 1)!$ 个排列数。所以, 包括起始字母的全部字母和全部编号的排列数为 $g_i(N_i + g_i - 1)!$ 不过这一排列数是认为粒子可分辨得到的。BE 统计学认为粒子不可分辨, 因而改变同样处于能态 a 的 1 号粒子和 2 号粒子的次序并不形成出新的微态。同样, 不同能态间粒子的互换也不形成新的微态, 如 $a\ 1\ 3\ b\ 2\ 4\ 5\ c\ d\ 6$ 与 $a\ 1\ 2\ b\ 3\ 4\ 5\ c\ d\ 6$, 对于 BE 统计学来说是同一微态。 N 个粒子总共有 $N!$ 个不同的排列, 这 $N!$ 个排列实际是同一微态。此外, 我们把各能态连同占据它的粒子合在一起看作一个整体, 如 $a\ 1\ 2\ b\ 3\ 4\ 5\ c\ d\ 6$ 看成 $a\ 1\ 2$ 、 $b\ 3\ 4\ 5$ 、 c 、 $d\ 6$ 四个整体, 在排列中整体的先后位置改变时就是不同的排列, 但实际上却不形成新的微态, 如 $a\ 1\ 2\ b\ 3\ 4\ 5\ c\ d\ 6$ 与 $b\ 3\ 4\ 5\ a\ 1\ 2\ c\ d\ 6$ 是同一个微态。这种整体的排列数有 $g_i!$ 种。因而在 BE 统计学中, 第 i 能级的微态数为

$$W_{i, BE} = \frac{g_i(N_i + g_i - 1)!}{g_i!N_i!} = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!N_i!}$$

上式为第 i 能级的 N_i 个粒子的微态数。当所有能级的 N_i 值都已确定时, 即表示一确定的宏态, 每个能级的 W_i 值都可按上式求得, 而与其它能级的 W_i 值无关。该宏态下粒子的微态总数 (热力学几率) 就是各能级的微态数的乘积, 即

$$W_{BE} = \prod W_{i, BE} = \prod \frac{(N_i + g_i - 1)!}{(g_i - 1)!N_i!} \quad (5-13)$$

符号 \prod 表示累乘, 与符号 Σ 用来说明累加类似。

FD 统计学 这种统计学亦认为粒子是不可分辨的, 但各能态的粒子数受泡利不相容原理的限制, 一个能态最多有一个粒子。我们仍然从粒子是可分辨的着手, 也从第 i 能级开始讨论。由于 FD

统计学受泡利不相容原理的限制,各能级的能态数不少于粒子数,即 $g_i \geq N_i$ 。每个能态要么有一个粒子,要么空着,不可能有第三种情况。下面结合具体例子进行讨论。第 i 能级, $g_i = 4$, $N_i = 2$ 。两个空着的能态以 x 和 y 表示,而各被一个粒子占据的两个能态以 a 和 b 表示。四个能态的排列方式共有 $4!$ 种,具体如下:

$a b x y$	$b a x y$	$a b y x$	$b a y x$
$a x b y$	$b x a y$	$a y b x$	$b y a x$
$a x y b$	$b x y a$	$a y x b$	$b y x a$
$x a b y$	$x b a y$	$y a b x$	$y b a x$
$x a y b$	$x b y a$	$y a x b$	$y b x a$
$x y a b$	$x y b a$	$y x a b$	$y x b a$

由于粒子是不可分辨的,所以两个被粒子占据的能态互换并不形成新的微态,而空着的两个能态互换排列位置也不形成新的微态,所以第 i 能级的微态数为

$$W_i = \frac{4!}{2! 2!} = 6$$

上面列举的四个纵列实际只要考虑一列就行了。对于一般情况,有 N_i 个被粒子占据的能态和 $(g_i - N_i)$ 个空着的能态,所以遵循 FD 统计学的粒子系统的每个能级的微态数为

$$W_{i, \text{FD}} = \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$$

而某宏态的微态数或热力学几率为

$$W_{\text{FD}} = \prod \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} \quad (5-14)$$

MB 统计学 这种统计学认为粒子可以分辨,占据给定能态的粒子数目没有限制。由于粒子是可分辨的,因而两个粒子互换就形成新的微态,即使同一能级的不同能态上的粒子的互换也是如此。

从非简并系统(各能级的简并度为 1)着手讨论。系统的粒子总数为 N , 第一能级有 N_1 个粒子, 第二能级有 N_2 个粒子等等, 共有 s 个能级。各能级上的粒子数确定时, 即表示一确定的宏态。该宏态的微态数(或热力学几率)为

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_s!} = \frac{N!}{\prod N_i!}$$

上式是对非简并系统($g=1$)而言的, 各能级只有一个能态, 因此虽然粒子是可分辨的, 但在同一能级上两个粒子的互换并没形成新的微态, 只有不同能级的粒子互换才形成新的微态。

实际上, 系统都是简并的, 因而微态数要大于上式算得的结果。考虑到简并($g_i > 1$), 而且各能态的粒子数不受限制, 因此能级上的每个粒子可以自由地占据该级的任何一个能态, 而与其它粒子是否占据无关。所以第 i 能级的各粒子仅仅由于占据能态的不同而有 g_i 个方式。第 i 能级共有 N_i 个粒子, 总计有 $g_i^{N_i}$ 个方式。全部能级就有 $\prod g_i^{N_i}$ 个方式。根据排列组合的乘法原理, 对于 MB 统计学来说, 给定一组 N_i 值后的热力学几率, 也就是粒子可分辨的简并系统某宏态的微态数为

$$W_{MB} = \frac{N!}{\prod (N_i)!} \prod g_i^{N_i} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad [5-8]$$

以上讨论了三种不同的统计学, 下面介绍经常采用的修正的玻尔兹曼统计学。

理想气体的计算以粒子的不可分辨性为基础, 对于这类粒子可以应用 FD 与 BE 统计学。前已述及(5-1 节), 对于大多数气体来说, 当压力较低或温度较高时, 可能的能态数远远超过粒子数, 因而任何能级中可能有的量子态数目 g_i 远远大于该能级的粒子数目 N_i , 即

$$g_i \gg N_i$$

理想气体就是这种情况。在 $g_i \gg N_i$ 的前提下,对 BE 及 FD 统计学加以探讨,可求得简单的计算式。FD 统计学可化为

$$\begin{aligned} W_{\text{FD}} &= \prod \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!} \\ &= \prod \frac{g_i (g_i - 1) (g_i - 2) \cdots (g_i - N_i + 1)}{N_i!} \end{aligned}$$

BE 统计学可化为

$$\begin{aligned} W_{\text{BE}} &= \prod \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \\ &= \prod \frac{g_i (g_i + 1) (g_i + 2) \cdots (g_i + N_i - 1)}{N_i!} \end{aligned}$$

当 $g_i \gg N_i$ (当然有 $g_i \gg 1$) 时,以上两式可化成同一形式:

$$W_{\text{FD}} = W_{\text{BE}} = \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

此式与 W_{MB} 方程相比较,得

$$W_{\text{FD}} = W_{\text{BE}} = \frac{W_{\text{MB}}}{N_i!} = W_{\text{MB, corr}}$$

式中 $W_{\text{MB, corr}}$ 就称为修正的玻尔兹曼统计学,即

$$W_{\text{MB, corr}} = \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (5-15)$$

因此,在 $g_i \gg N_i$ 的情况下 BE、FD 统计学可推得相同的表达式 (5-15)。以后根据分子的性能来描写理想气体的宏观性质时,将采用这一修正的玻尔兹曼统计学。

5-6 MB、BE 和 FD 分布律

前已论述,系统的宏观参数可以建立在最可几宏态的微观特征的基础上,因此要讨论最可几宏态时粒子在各能级上的分布,也就是要求出使 W 达到最大值(即 W_{mp})时 N_i 与 g_i 、 ϵ_i 的关系式。这可以根据不同的统计学方程,求 W 的导数并令其等于零,所得到

的就是最可几宏态时 N_i 与 g_i, ϵ_i 的关系式, 称之为分布律。所以, 分布律反映了平衡物系中粒子在各能级的分布情况, 也就是能量分布情况。求分布律时, 要记住各能级的 g_i 和 ϵ_i 值都为常数, 且能从量子力学的计算得到。

MB 分布律 遵从 MB 统计学的粒子系统的分布律可通过求下列函数 W_{MB} 的极大值而得到:

$$W_{MB} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad [5-8]$$

为了求导的方便, 先取对数

$$\ln W_{MB} = \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!)$$

要求 $\ln W_{MB}$ 的极值就需要求 $\ln W_{MB}$ 对于 N_i 的导数。求导时为了避开对阶乘量求导, 我们利用斯特林 (Stirling) 公式 (见附录七) 取代 $\ln N!$ 和 $\ln N_i!$, 得到

$$\ln W_{MB} = N \ln N - N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i)$$

简化为

$$\ln W_{MB} = N \ln N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i)$$

现在, 在 N 和 g_i 保持不变的条件下使上式对 N_i 求导, 得

$$d(\ln W_{MB}) = \sum_i (\ln g_i - \ln N_i - 1) dN_i$$

由于粒子总数必定守恒, 所以

$$\sum_i N_i = N$$

因此, 对于分子分布状态的微元变化有

$$\sum_i dN_i = 0 \quad (a)$$

于是

$$d(\ln W_{\text{MB}}) = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i$$

使上式等于零,即

$$d(\ln W_{\text{MB}}) = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i = 0 \quad (b)$$

就可得到 $\ln W_{\text{MB}}$ 的极大值。 dN_i 的变化彼此并不独立,粒子数的守恒对于各个 dN_i 的变化给出了一个约束条件,即方程(a)。此外,在系统分子状态的微元变化中,总能量 U 也必定守恒,根据式(5-5)有

$$dU = \sum_i N_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dN_i = 0$$

因为 ε_i 为常数,所以

$$\sum_i \varepsilon_i dN_i = 0 \quad (c)$$

至此,归结为求解包含两个约束方程(a)及(c)的函数的极值问题。适用于解这类问题的一种方法称为拉格朗日未定乘数法(见附录七)。为了运用这种方法,我们以任意的拉格朗日乘数 $\ln \alpha$ 和 β 分别乘以方程(a)和(c),从而得到两个新的方程,再从方程(b)减去这两个新的方程,得到

$$\sum_i \left(\ln \frac{g_i}{N_i} - \ln \alpha - \beta \varepsilon_i \right) dN_i = 0$$

恰当选定 $\ln \alpha$ 和 β 的数值,使 i 个 dN_i 项都独立,因此它们的系数可以取为零。在这里所有项的系数都有相同的形式,有

$$\ln \frac{g_i}{N_i} - \ln \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

解出 N_i , 得

$$N_i = \frac{g_i}{\alpha e^{\beta \varepsilon_i}} \quad (5-16)$$

上式即 MB 分布律，即遵从 MB 统计学的粒子在各能级的最可几分布。应注意其分布的指数性质。对于给定的 α 和 β 值，当 ε_i 值增加时， N_i/g_i 的值迅速衰减。

BE 分布律 遵从 BE 统计学的粒子的分布律可运用同样的方法求得

$$N_i = \frac{g_i - 1}{\alpha e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (5-17)$$

从量子力学可知，在许多情况下每一能级的 g_i 值都远远大于 1。在这一前提下，BE 分布律可简化为

$$N_i = \frac{g_i}{\alpha e^{\beta \varepsilon_i} - 1} \quad (5-17a)$$

FD 分布律 也可用同样的方法得到 FD 分布律：

$$N_i = \frac{g_i}{\alpha e^{\beta \varepsilon_i} + 1} \quad (5-18)$$

至于修正的玻尔兹曼统计学的分布律，由于 W_{MB} 与 $W_{\text{MB,corr}}$ 的差别只在于因子 $N!$ ，即

$$W_{\text{MB}} = N! W_{\text{MB,corr}}$$

在求 W 极大值的过程中，因为 N 为常数，从 MB 分布律的推导中可以看到，求导时 $N!$ 自动消失，所以修正的玻尔兹曼分布律（简称玻尔兹曼分布律）与 MB 分布律具有相同的表达式。

现在写出上述三种分布律以及 $g_i \gg N_i$ 时的简化形式：

MB 分布律为 $\frac{g_i}{N_i} = \alpha e^{\beta \varepsilon_i}$

$$\frac{g_i}{N_i} = \alpha e^{\beta \varepsilon_i} \quad (g_i \gg N_i)$$

BE 分布律为 $\frac{g_i}{N_i} + 1 = \alpha e^{\beta \varepsilon_i}$

$$\frac{g_i}{N_i} = \alpha e^{\beta \epsilon_i} \quad (g_i \gg N_i)$$

FD 分布律为 $\frac{g_i}{N_i} - 1 = \alpha e^{\beta \epsilon_i}$

$$\frac{g_i}{N_i} = \alpha e^{\beta \epsilon_i} \quad (g_i \gg N_i)$$

可见, 当 $g_i \gg N_i$ (即 $\frac{g_i}{N_i} \gg 1$) 时, 以上三种分布律可近似地得到相同的表达式。这一结论与上一节所得的结论一致。当 $g_i \gg N_i$ 时, BE 统计学与 FD 统计学可简化为 $W_{\text{MB,corr}}$ 统计学, 而 $W_{\text{MB,corr}}$ 统计学的分布律又与 W_{MB} 统计学的分布律有相同的形成, 所以 BE、FD 分布律亦与 MB 分布律相同。

经验告诉我们, 在适当的温度和压力范围内, 气体粒子(位置不固定)的 $g_i \gg N_i$, 也就是说, 各能级可能有的量子态数目远远大于粒子数。例如, 上述分布律的近似式对于处于 10^5 Pa 压力而温度低到 10 K 的氮气的平动能量都是正确的, 近似的状况随着温度的增加而改善。因此, 采用 MB 分布律来确定理想气体粒子在能级间最可几分布的 N_i 值是足够正确的, 虽然 W_{MB} 的方程最初是按可分辨的或位置固定的粒子导得的。因而, 研究气体时, 在很广的压力、温度范围内根据三个分布律求得的 N_i 值实际上是一样的。

有了分布律(即 N_i 方程)就可计算最可几宏观态的粒子分布, 进而可计算宏观热力学参数。可是 N_i 方程中还含有未知的拉格朗日乘数 α 和 β , 所以有必要先讨论一下 α 和 β 的物理意义。

5-7 拉格朗日乘数 α 和 β

当 $g_i \gg N_i$ 时, 三种分布律可近似地得到相同的表达式

$$N_i = \frac{g_i}{\alpha e^{\beta \epsilon_i}}$$

ϵ_i 和 g_i 可根据量子力学求得。对于给定的能级来说, ϵ_i, g_i 都是确定值。可把上式写成

$$N_i = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\alpha}$$

考虑到

$$\sum N_i = N$$

所以

$$N = \frac{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\alpha}$$

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (5-19)$$

即 α 表示各级的 $g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ 之和与 N 之比。

下面从粒子的平均能量讨论拉格朗日乘数 β :

$$\sum_i N_i \epsilon_i = U = N \bar{\epsilon}$$

式中 $\bar{\epsilon}$ 为每个粒子具有的某种能量形式的平均能量。我们限于讨论气态分子系统, 并近似地取 MB 分布律为

$$N_i = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\alpha}$$

将式(5-19)代入上式, 得

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (5-20)$$

而

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum N_i \epsilon_i}{N} = \frac{\sum_i \epsilon_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (5-21)$$

上式是每一粒子的平均能量。为简单起见，以平动能量模式为讨论对象。为了求粒子的平均能量，认为各个能态自成一级，而不简并，每一能级一个量子态， $g_i=1$ 。也就是把平动能级看作很紧密的级数极多的能级。粒子的平动能量可以用直角坐标 x, y, z 三个方向的速度分量 u, v, w 来表示，即

$$\epsilon_i = \frac{1}{2}mc^2 = \frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2$$

式中 c 为粒子的平动速度。将上式代入式(5-21)，并考虑到 $g_i=1$ ，得到

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon} &= \frac{\sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}} \\ &= \sum \sum \sum \left(\frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2 \right) \\ &\quad \cdot \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2 \right) \right] \\ &\quad \cdot \left\{ \sum \sum \sum \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2 \right) \right] \right\}^{-1} \quad (a) \end{aligned}$$

上式要在坐标的三个方向上对速度的所有值进行累加。在经典统计力学中，假定许可的平动速度的分布是连续的，也就是说，全部速度都是许可的。量子力学虽然规定能值是不连续的，但平动能级的间距极其紧密，因此不论是按经典力学方法还是按量子力学方法处理，上式的累加过程都能以积分代替。虽然粒子的速度不能大于光速，但积分仍将从 $-\infty$ 到 $+\infty$ ，因为数学上可证明能值很高的部分对于积分值的贡献可以略去，因而把它们包含在积分中并不影响积分的结果。于是，平均平动能量可由下式近似得到：

$$\bar{\epsilon} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{2}mu^2 + \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}mw^2 \right) \cdot$$

$$\cdot \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2} mu^2 + \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} mw^2 \right) \right] du dv dw \cdot$$

$$\cdot \left\{ \iiint_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta \left(\frac{1}{2} mu^2 + \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} mw^2 \right) \right] du dv dw \right\}^{-1} \quad (b)$$

由于变量 u, v, w 彼此是独立的, 所以三重积分可以分离成三个简单积分的乘积。式(b)的分子以 I 表示为

$$I = I_u + I_v + I_w$$

而

$$I_u = \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\beta mu^2/2} du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta mv^2/2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta mw^2/2} dw$$

I_v 和 I_w 与 I_u 有相同的形式, 且求得的 I_u, I_v, I_w 相同。求解时要用到两个标准积分:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$$

对于 I_u 来说, $a = \beta m/2$, 于是

$$I_u = \frac{m}{2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{8\pi}{\beta^3 m^3} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{1/2} = \frac{\pi}{2\beta} \left(\frac{8\pi}{\beta^3 m^3} \right)^{1/2}$$

所以

$$I = I_u + I_v + I_w$$

$$= 3 \cdot \frac{\pi}{2\beta} \left(\frac{8\pi}{\beta^3 m^3} \right)^{1/2}$$

式(b)分母的值可根据以上所列的第二个标准积分求得。这时 $a = \frac{\beta m}{2}$, 结果为 $[2\pi / (\beta m)]^{3/2}$ 。于是平均平动能量为

$$\bar{\epsilon} = \frac{3\pi \left(\frac{8\pi}{\beta^3 m^3} \right)^{1/2}}{\left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2}} = \frac{3}{2\beta} \quad (5-22)$$

动力理论指出, 气体分子的平均能量为 $\frac{3}{2}kT$, 于是

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}kT$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (5-23)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。由此式得知拉格朗日乘数 β 与 kT 成倒数关系, β 就是与宏观参量温度相对应的统计量。当给定一组许可能级和简并度时, β 的大小将决定粒子的最可几分布函数的形状。和所有的统计参数一样, 当粒子数极少时, 温度的概念是没有意义的, β 也就没有意义。

在回到本章的主题以前, 观察一下温度对粒子在许可能级间最可几分布的影响(即 β 对 N_i 平衡分布函数形状的影响)是有好处的。用图解法最容易看出。为了简化问题, 假定简并度都是 1。所以每一能级只有一个能态, 而且基态能 ϵ_0 取零, 即 $\epsilon_0 = 0$, 能级间距均匀, 且为 1 个能量单位。在这些条件下, 根据式(5-20)MB 分布律化为

$$N_i = \frac{N e^{-\beta \epsilon_i}}{1 + e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots}$$

于是

$$\begin{aligned} \frac{N_i}{N} &= \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{1 + e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots} \\ &= \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{1 + e^{-\beta} + e^{-2\beta} + \dots} \\ &= \frac{e^{-\beta \epsilon_i} (e^{\beta} - 1)}{e^{\beta}} \end{aligned} \quad (5-24)$$

为了能直观地看出 β 对粒子分布的影响, 下面作一些具体计算。因为 k 值很小, 所以 β 值一定很大。但为了能对上述所假设的系统进行数值计算, 将 β 值选为 1.0, 0.5 和 0.2, 定性地看一下 β 的影

响。计算结果示于图 5-5。

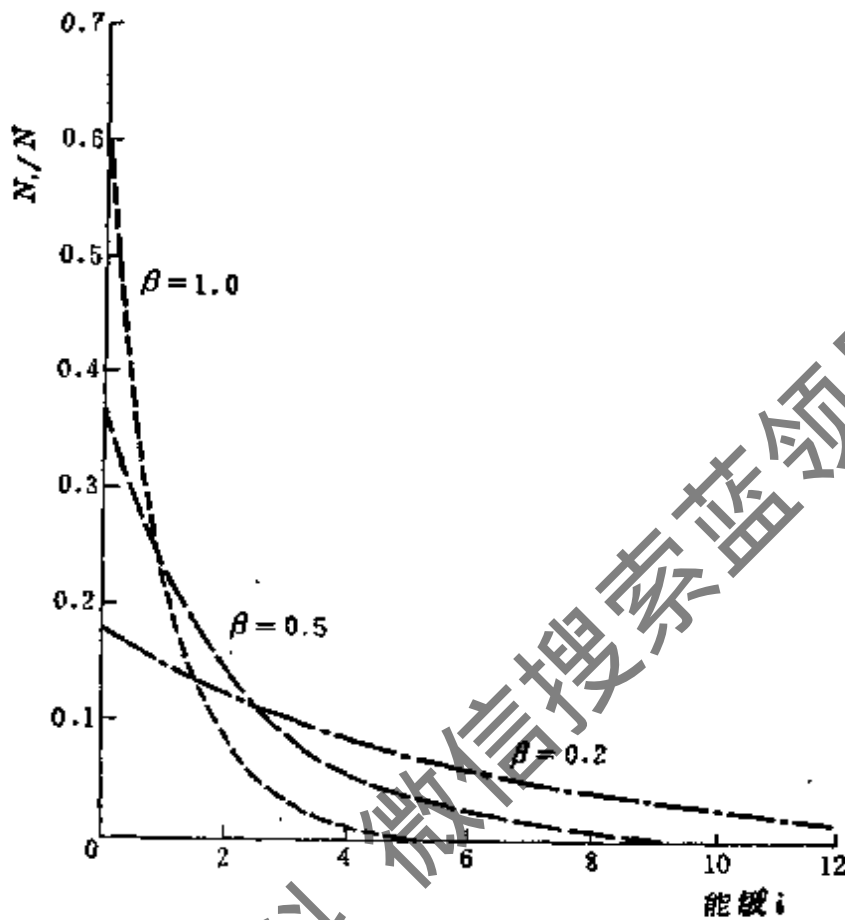


图 5-5 从方程式(5-24)得到的不连续能级值与 N_i/N 的关系 ($\epsilon_0 = 0, \Delta\epsilon = 1.0, \beta = 1.0, 0.5, 0.2$)

由图看到, β (或 T) 对 N_i 值的影响是十分显著的。 β 值大时 (即低温下), 分布曲线迅速降落, 表明大多数粒子处于较低的能级。 β 值接近于零 (高温) 时, 粒子几乎均匀地分布在许可的能级上。也就是说, 低温时粒子大多处于较低的状态, 但当温度增高时, 有更多的粒子占据较高的能态。如果我们不严格地认为系统的能量随其温度的升高而增加, 那么上述结果是比较直观的, 即随着能量的增加, 更多的粒子呈现较大的能值。这与前面讨论功和热的微观含义时所得结论一致。

讨论了拉格朗日乘数 α 及 β 后, MB 分布律可写成

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \quad (5-25)$$

5-8 配分函数

现在回到主题上来。有了分布律，从理论上说就可求得最可几宏态时各级的粒子数（因为各种能量模式的 g_i, ϵ_i 是知道的，而对于处于平衡状态的系统，温度 T 也可确定），从而可进一步计算熵、内能等宏观参数，但实际计算并不容易。根据实际计算需要引出的配分函数，是计算独立的粒子系统的统计性质所需要的基本函数，也是使宏观性质与微观特征加以联系的桥梁。

将式 (5-25) 中分母上的累加项定义为分子的配分函数，以 Z 表示：

$$Z \equiv \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/(kT)} \quad (5-26)$$

即 Z 等于各能级的 $g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}$ 之和。倘若能量值相近的能态不归在一级，而是每一能态自成一级，那么配分函数 Z 为

$$Z \equiv \sum_i e^{-\epsilon_i/(kT)} \quad (5-26a)$$

所以 Z 就是一个分子的全部能态（量子态）的 $e^{-\epsilon_i/(kT)}$ 之和。 Z 值与 ϵ 有关，而 ϵ 值又与能量零点的选择有关。式 (5-26a) 中的 ϵ_i 是从公共的能量零点起算的。所谓公共的能量零点，就是所有能量的计量都以此为起点。通常把原子的能量零点取作公共的能量零点，也就是当物系的全部组分都处于原子状态，原子又处于各自的能量基态且静止（即在绝对零度下）时，物系具有的能量 U 取为零。而分子在最低能级即基态能级的能量则以 ϵ_0 （绝对零度时的能量）表示。另一种选取能量零点的方法是把分子在最低能级（即基态

能级)的能量取为零,这样的零点就不是公有的了,不同分子有不同的计算起点。根据后一种选择零点的方法,配分函数以下式表示:

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_i g_i e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/(kT)} \\ &= e^{\epsilon_0/(kT)} \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/(kT)} \end{aligned} \quad (5-27)$$

式中 ϵ_i 和 ϵ_0 是从公共能量零点起算的,所以

$$Z = e^{-\epsilon_0/(kT)} Z_0 \quad (5-28)$$

可见,能量零点选取不同,配分函数值也不同,但并不影响 MB 分布律。因为根据式(5-25)、(5-26)有

$$\begin{aligned} N_i &= \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/(kT)} = \frac{N}{Z_0 e^{-\epsilon_0/(kT)}} g_i e^{-\epsilon_i/(kT)} \\ &= \frac{N}{Z_0} g_i e^{-(\epsilon_i - \epsilon_0)/(kT)} \end{aligned}$$

即 N_i 的数值与能量零点的选择无关。不过,为了使配分函数以及根据配分函数所得到的结论同时能适用于有化学反应的系统(必须有公共的能量零点),我们采用式(5-26)所示的 Z 。

定义了 Z 后, MB 分布律可表示为

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/(kT)} \quad (5-29)$$

对于第一能级,有 $\frac{N_1}{N} = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/(kT)}}{Z}$

对于第二能级,有 $\frac{N_2}{N} = \frac{g_2 e^{-\epsilon_2/(kT)}}{Z}$

即各能级的 $g e^{-\epsilon/(kT)}$ 之比等于各能级的分子数之比。可见,物系的 N 个分子是按照以上规律分配到各个能级上的,即

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1 e^{-\epsilon_1/(kT)}}{g_2 e^{-\epsilon_2/(kT)}}$$

定义了 Z 后, 由式(5-19)可知拉格朗日常数 α 为

$$\alpha = \frac{Z}{N}$$

Z 是统计力学中的关键函数, 求出 Z 以后, 一切热力学函数都可完全确定。 Z 表达式中的 ε_i 是第 i 能级上分子的总能量, 包括平动、转动、振动、电子运动、核自旋等能量。各种形式的运动可以近似地认为是彼此独立的, 所以

$$\varepsilon_i = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_0 \quad (5-30)$$

其中: ε_e 为电子运动的能量; ε_0 为分子在绝对零度时所具有的能量, 称为基态能量, 包括所有在一般情况下不发生变化的能量, 如核内的能量等。根据排列的乘法原理, 分子总能量所能呈现的能态数等于平动、转动、振动、电子运动等能量的能态数的乘积, 即有

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} = \sum_i e^{-\varepsilon_t/(kT)} \sum_i e^{-\varepsilon_r/(kT)} \sum_i e^{-\varepsilon_v/(kT)} \sum_i e^{-\varepsilon_e/(kT)} \dots \\ &= Z_t Z_r Z_v Z_e e^{-\varepsilon_0/(kT)} \end{aligned} \quad (5-31)$$

与式(5-28)相比, 可知

$$Z_0 = Z_t Z_r Z_v Z_e \quad (5-32)$$

可见, 分子的总配分函数可以用各种独立运动部分的配分函数的乘积来表示, 这就是配分函数的析因子性质。下面来推导各种形式能量的配分函数。

平动配分函数 Z_t : 由式(5-2)可知, 三维平动的能量为

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

式中

$$\left. \begin{matrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{matrix} \right\} = 1, 2, 3, \dots$$

为独立改变的量子数。根据配分函数的析因子性质, 三维平动子的配分函数等于三个方向的一维平动子的配分函数的乘积

$$Z_i = Z_{n_x} Z_{n_y} Z_{n_z} \quad (5-33)$$

式中, Z_{n_x} 、 Z_{n_y} 、 Z_{n_z} 各为沿一个方向运动的一维平动子的配分函数。一维平动子的配分函数也称为一个平动自由度的配分函数。 x 向的一维平动子的配分函数为

$$\begin{aligned} Z_{n_x} &= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\epsilon_{n_x}/(kT)} \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \frac{n_x^2}{a^2}\right) \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-A^2 n_x^2} \end{aligned} \quad (a)$$

其中 $\frac{h^2}{8mkT a^2} = A^2$ 。假设 m 为一个氢原子的质量, $m = M \times$ 原子质量单位 u , M 为以原子质量单位表示的平动子的质量, 1 原子质量单位 $u = 1.66043 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 则氢原子质量 m 为

$$m = 1.0079 \times 1.66043 \times 10^{-27} = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

若 $a = 10^{-2} \text{ m}$, $T = 300 \text{ K}$, $h = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, 则

$$\begin{aligned} A^2 &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 1.67 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \times (10^{-2})^2} \\ &\approx 10^{-18} \ll 1 \end{aligned}$$

对于一般的气体, m 大于氢原子的质量, a 往往大于 10^{-2} m , 故 A^2 比 10^{-18} 还要小。如果 A^2 非常小, 那么式(a)中 Z_{n_x} 的各累加项的数值随 n_x 的增加而缓慢地减小。就是说, 各加和项数值可以认为是随 n_x 而连续地改变。此时, 各项的求和可以近似地以积分代替, 即

$$Z_{n_x} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-A^2 n_x^2} \approx \int_0^{\infty} e^{-A^2 n_x^2} dn_x \quad (e)$$

由积分表查得

$$\int_0^{\infty} e^{-A^2 n_x^2} dn_x = \frac{1}{2A} \sqrt{\pi} \quad (d)$$

将式(d)和式(b)代入式(c)得

$$Z_{n_x} = \frac{\sqrt{\pi}}{2A} = \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} a$$

同理

$$\begin{aligned} Z_{n_y} &= \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \frac{n_y^2}{b^2}\right) \approx \int_0^{\infty} e^{-A^2 n_y^2} dn_y \\ &= \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} b \\ Z_{n_z} &= \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{h^2}{8mkT} \frac{n_z^2}{c^2}\right) \approx \int_0^{\infty} e^{-A^2 n_z^2} dn_z \\ &= \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} c \end{aligned}$$

于是

$$Z_i = Z_{n_x} Z_{n_y} Z_{n_z} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} abc$$

因 $abc = V$, V 为 N 个三维平动子的运动空间, 即气体的体积, 故

$$Z_i = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \quad (5-34)$$

可见, 对一定气体来说, m 一定, Z_i 只与 T 和 V 有关, 它是一个无量纲的纯数。

理想气体 $pV = NkT$, 以 $V = \frac{NkT}{p}$ 代入式(5-34), 则

$$Z_i = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{NkT}{p}$$

将 k 及 h 的数值代入上式, p 以 kPa 为单位, T 为绝对温度 [K], $m = M \times$ 原子质量单位, 则上式可化为

$$Z_i = 2.594N \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{p} \quad (5-35)$$

例题 5-1 当 $V = 10^{-6} \text{m}^3$, $T = 300 \text{K}$ 时, 证明氩气分子的配分函数约为 2.5×10^{26} 。

解 氩气为单原子气体, 其配分函数为 Z_i :

$$Z_i = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

已知氩的相对原子质量 M 为 39.948, 故 $m = 39.948 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$

$$\begin{aligned} Z_i &= \\ &= \left[\frac{2 \times 3.14 \times 39.948 \times 1.66 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}{(6.626 \times 10^{-34})^2} \right]^{3/2} \times 10^{-6} \\ &= 2.465 \times 10^{26} \approx 2.5 \times 10^{26} \end{aligned}$$

转动配分函数 Z_r 为

$$Z_r = \sum g_r e^{-\varepsilon_r / (kT)}$$

由式(5-3)可知

$$\varepsilon_r = j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

式中: j 为转动量子数, $j = 0, 1, 2, \dots$; I 为转动惯量(一些双原子分子的转动惯量见表 5-1)。转动能量的简并度为

$$g_r = 2j + 1$$

线型分子或刚性直线转子的转动配分函数为

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-j(j+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I k T} \right] \quad (5-36)$$

$$\text{令 } \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = \theta_R \quad (5-37)$$

θ_R 具有温度的量纲, 称为分子的转动特征温度。不同物质的 θ_R 不同, 可由光谱求得。一些双原子气体的转动特征温度 θ_R 见表 5-6。式(5-36)可写成

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-j(j+1) \frac{\theta_R}{T} \right]$$

表 5-6 一些双原子气体的转动特征温度 θ_R [1]

气 体	θ_R, K	$\theta_R, ^\circ R$
H ₂	87.2	157
HF	30.1	54.1
HCl	15.2	27.4
HBr	12.1	21.8
HI	9.35	16.9
N ₂	2.86	5.15
CO	2.76	4.96
NO	2.44	4.39
O ₂	2.08	3.74
B ₂	1.77	3.19
F ₂	1.28	2.30
Cl ₂	0.345	0.621
Br ₂	0.146	0.209
I ₂	0.054	0.097

由欧拉-麦克劳林(Euler-Maclaurin)求和公式求得的上式的结果为

$$Z_r = \frac{T}{\theta_R} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_R}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_R}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_R}{T} \right)^3 + \dots \right] \quad (5-38)$$

一般情况下, $T \gg \theta_R$, 例如 $\theta_{R, H_2} = 87.2K$, $\theta_{R, HCl} = 15.2K$, $\theta_{R, O_2} = 2.08 K$ 等, 故在温度不太低或 $T \gg \theta_R$ 时, 式(5-36)中各累加项的数值相当接近, 所以转动能级的间距虽然比平动的宽, 但仍可近似地假设为连续的, 而用积分来代替累加。于是

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_R/T}$$

$$\approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\theta_R/T} dj$$

令 $j(j+1) = x$ $dx = (2j+1) dj$

故

$$Z_r = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_R}{T}x} dx = \frac{T}{\theta_R}$$

$$= \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} = 2.4818 \times 10^{45} I T \quad (5-38a)$$

式(5-38)、(5-38a)只适用于异核双原子分子或非对称的线型分子,例如CO、HCl等。对于同核双原子分子或对称的线型分子还要除以对称数 σ 。所谓对称数就是分子围绕对称轴(与分子轴垂直并通过分子重心)转动 360° 时具有相同位置的次数。对于同核双原子分子 $\sigma=2$,例如 O_2 分子,当其围绕对称轴转动 360° 时,出现两次相同的位置。显然,所有同核双原子分子的 σ 都为2,异核双原子分子的 $\sigma=1$ 。部分双原子分子的对称数见表5-1。

因此,线型分子的转动配分函数表达式(5-38)、(5-38a)应修正如下:

$$Z_r = \frac{T}{\sigma \theta_R} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_R}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_R}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_R}{T} \right)^3 + \dots \right] \quad (5-39)$$

$$Z_r = \frac{T}{\sigma \theta_R} = 2.4818 \times 10^{45} \frac{I T}{\sigma} \quad (5-39a)$$

式(5-38a)和(5-39a)中 I 的单位为 $\text{kg}\cdot\text{m}^2$ 。请注意,当 $T \gg \theta_R$ 时,式(5-39)简化为式(5-39a)。所以,对于大多数双原子分子,当温度高于100K时旋转配分函数可按式(5-39a)近似计算。

例题 5-2 求: (1) 双原子分子 N_2 的转动特征温度 θ_R ; (2) N_2 在298K时的转动配分函数 Z_r ; (3) Z_r 有无量纲?

解 (1) 由表5-1查得, N_2 的转动惯量 $I = 14.1 \times 10^{-47} \text{kg}\cdot\text{m}^2$ 。根据式(5-37),得

$$\theta_R = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times (3.14)^2 \times 14.1 \times 10^{-47} \times 1.38 \times 10^{-23}}$$

$$= 2.86 \text{K}$$

(2) 由表 5-1 查得, N_2 的 $\sigma = 2$ 。根据式(5-39a), 得

$$Z_r = \frac{T}{\sigma \theta_R} = \frac{298}{2 \times 2.86} = 52.1$$

(3) θ_R 的单位为 K, Z_r 的单位为 K/K, 所以 Z_r 为无量纲量。

振动配分函数 Z_V

$$Z_V = \sum g_v e^{-\epsilon_v / (kT)}$$

根据量子理论, 一维谐振子(即一个振动自由度)的能量为

$$\epsilon_v = v h \nu \quad [5-4a]$$

注意, 上式未计入 $\frac{1}{2} h \nu$ 的振动基态能。 v 为振动量子数, $v = 0, 1, 2, \dots, g_v = 1$ 。于是

$$Z_V = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v h \nu / (kT)}$$

令 $h \nu / k = \theta_V$, 称为分子的振动特征温度。不同物质的 θ_V 不同, 可由光谱求得。一些双原子气体的振动特征温度 θ_V 见表 5-7。

上式可以写成

$$Z_V = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \theta_V / T} \quad (5-40)$$

与 θ_R 不同, θ_V 的数值较室温高得多, 多数物质的 θ_V 在数千开尔文, 例如 $\theta_{V, H_2} = 3390K, \theta_{V, O_2} = 2270K, \theta_{V, CO} = 3120K$ 等, 故 θ_V / T 较大。因此, 式(5-40)中各累加项的数值随 v 增加而变化较大, 即振动的能级间距较大, 所以不能用积分代替累加。但是, 各累加项形成几何级数, 设 $x = e^{-\theta_V / T}$, 则式(5-40)的各累加项为

$$\sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \theta_V / T} = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} \quad -1 < x < 1$$

故式(5-40)可表示为

$$Z_V = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\theta_V/T} = \frac{1}{1 - e^{-\theta_V/T}} \quad (5-41)$$

$\theta_V/T > 5$ 时, Z_V 基本上为 1。

表 5-7 一些气体的振动特征温度 $\theta_V = \frac{h\nu}{T}$ [K] [1, 46]

气体	θ_V, K	气体	θ_{V1}, K	θ_{V2}, K	θ_{V3}, K	θ_{V4}, K
H ₂	6340	CCl ₄	341(2)	440(3)	630	1114(3)
HF	5950	CH ₄	1870(3)	2170(2)	4320(3)	4400
HCl	4300	CO ₂	960(2)	1830	3380	
HBr	3810	CS ₂	568(2)	939	2194	
HI	3320	H ₂ CN	1020(2)	2290	4710	
N ₂	3390	H ₂ O	2290	5730	5510	
CO	3120	H ₂ S	1810	3750(2)		
NO	2740	NH ₃	1357	2336(2)	4176	4776(2)
O ₂	2270	N ₂ O	844(2)	1842	3195	
B ₂	1530	SO ₂	750	1650	1950	
F ₂	1330					
Cl ₂	807					
Br ₂	465					
I ₂	310					

例题 5-3 求双原子分子 NO 在 300K 下的振动配分函数 Z_V 。

解 由表 5-7 查得, NO 的 $\theta_V = 2740K$, 故

$$Z_V = \frac{1}{1 - e^{-\theta_V/T}} = \frac{1}{1 - e^{-2740/300}} = 1.00011 \approx 1$$

可见, 在通常温度下, 对于大多数分子, $\frac{\theta_V}{T}$ 较 1 大得多, 故 $e^{-\frac{\theta_V}{T}}$ 很小, $Z_V \approx 1$ 。

电子配分函数 Z_e

$$Z_e = \sum g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}$$

Z_e 通常均由光谱数据推算得到。由于大多数分子的电子基态能级与第一激发态能级之间的能量相差很大, 因此除非它们处于极高的温度, 一般可假定各分子均处于电子能级的基态, 所以 $g_0 =$

1. 因分子均处于电子能级的基态, 就可将电子能级的基态能也并入式(5-31)的分子的基态能 ϵ_0 中。于是

$$\begin{aligned} Z_e &= \sum g_e e^{-\epsilon_e/(kT)} \\ &= \sum g_e e^{-0/(kT)} = 1 \end{aligned}$$

因此, 除了极高温外, 通常大多数分子的电子配分函数均可当作 1, 所以在我们讨论的范围内, 式(5-31)可简化为

$$Z = Z_t Z_r Z_v e^{-\epsilon_0/(kT)} \quad (5-42)$$

5-9 理想气体热力性质的统计计算

根据玻尔兹曼关系式, 并考虑到理想气体服从修正的 MB 统计学与 MB 分布律, 即可导得理想气体热力性质的统计计算式。修正的 MB 统计学及 MB 分布律为

$$W_{\text{MB,corr}} = \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad [5-15]$$

$$N_i = \frac{N g_i e^{-\epsilon_i/(kT)}}{Z} \quad [5-29]$$

对式(5-15)取对数并运用斯特林公式, 得到

$$\ln W_{\text{MB,corr}} = \sum N_i \left(\ln \frac{g_i}{N_i} + 1 \right)$$

将式(5-29)代入上式, 化简即得 $\ln W_{\text{mp}}$:

$$\ln W_{\text{mp}} = N \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 \right) + \frac{U}{kT} \quad (5-43)$$

把上式代入玻尔兹曼关系式, 得到

$$S = k \ln W_{\text{mp}} = Nk \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 \right) + \frac{U}{T} \quad (5-44)$$

再将式(5-44)代入自由能 A 的定义式, 得到 A 的统计表达式为

$$A = U - TS = -NkT \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 \right) \quad (5-45)$$

A 与 Z 的函数关系很简单, 所以算得 Z 后往往最先求得 A , 再根据

热力学关系式求其它函数式。由式(5-45)及热力学关系式

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} \quad S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N},$$

$$U = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$$

可得到 p, S, U 的统计计算式为

$$p = NkT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (5-46)$$

$$U = NkT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (5-47)$$

$$S = Nk \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \quad (5-48)$$

式(5-46)建立了 p, V, T 的关系, 即通常所称的理想气体状态方程。

因为

$$Z = Z_t Z_r Z_v e^{-\epsilon_0/(kT)} \quad [5-42]$$

式中除 Z_t 外都与 V 无关, 所以只要将

$$Z_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad [5-34]$$

代入式(5-46), 经推演即得

$$pV = NkT$$

根据自由焓 G 的定义式得到

$$G = A + pV = -NkT \ln \frac{Z}{N} \quad (5-49)$$

G 和 Z 的函数关系也相当简单。所以, 当系统的状态用变数 T 和 V 给出时, 先求 A , 而以变数 T 和 p 给出时可先求 G , 再根据热力学关系式求其它热力学函数式。

下面讨论各种能量模式对理想气体内能的贡献。

平动运动对内能的贡献 将式(5-34)代入式(5-47)得到平动运动对内能的贡献, 为

$$\begin{aligned}
 U_t &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \\
 &= NkT^2 \left\{ \frac{\partial \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]}{\partial T} \right\}_V \\
 &= \frac{3}{2} NkT \quad (5-50)
 \end{aligned}$$

对于 1 mol 气体

$$U_{m,t} = \frac{3}{2} R_m T \quad (5-50a)$$

经典的能量均分定理为：能量按平方项均分，每一平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$ 。三维平动运动有三个自由度，每个平动自由度的能量为一个平方项，1 mol 气体的平动能量为 $\frac{3}{2}R_m T$ ，所以式(5-50a)的结果与经典的能量均分定理一致。

转动运动对内能的贡献 根据双原子气体所处的温度范围，将式(5-39)或式(5-39a)代入式(5-47)就可得到转动运动对内能的贡献。将式(5-39a)代入后，我们可画出 $U_{m,r}/(R_m T)$ 和 C_v/R_m 对 T/θ_R (都是无量纲量)的图(图 5-6)。由图看到，当 T/θ_R 超过 5 时， $U_{m,r}/(R_m T)$ 的直接近于经典值 1。可见，在室温下许多双原子气体的转动能量就已充分地激发。所以，当 $T \gg \theta_R$ (一般当 $T/\theta_R > 5$ 或 $T > 100\text{K}$) 时，对于大多数双原子气体， Z_r 可近似按式(5-39a)计算。将式(5-39a)代入式(5-47)得到

$$U_r = NkT^2 \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \right) = NkT^2 \frac{1}{T} = NkT \quad (5-51)$$

对于 1 mol 气体，则

$$U_{m,r} = N_A kT = R_m T \quad (5-51a)$$

双原子分子有两个转动自由度，每个转动自由度为一个平方项，有

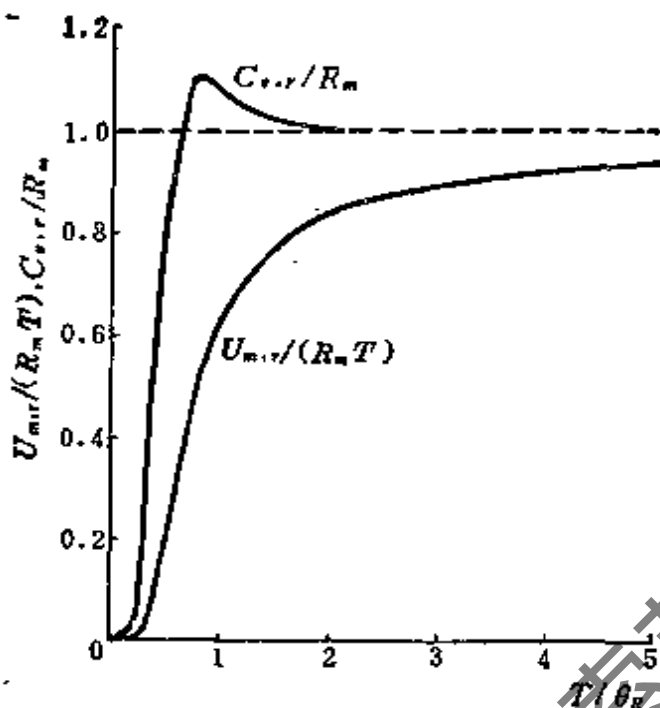


图 5-6 双原子刚性转子的 $U_{m,r}/(R_m T)$ 和 $C_{v,r}/R_m$ 与 T/θ_R 的关系

$\frac{1}{2}kT$ 的能量。1 mol 双原子气体的转动能量为 $R_m T$ ，所以式(5-51a)也与经典理论的结果符合。计算低温($\frac{T}{\theta_R} < 5$ 或 $T < 100\text{K}$)下转动对内能的贡献时，因为能级间距相对来说不能忽略，所以能量连续的假设已不再适用，必须采用直接求和所得的 Z_r ，即式(5-38)代入式(5-47)计算内能。

振动运动对内能的贡献 将式(5-41)代入式(5-47)，得到双原子气体振动对内能的贡献为

$$\begin{aligned}
 U_v &= NkT^2 \frac{d \ln Z_v}{dT} = NkT^2 \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} \right) \\
 &= Nk\theta_v \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1}
 \end{aligned} \tag{5-52}$$

对于 1 mol 气体，则有

$$U_{m,v} = R_m \theta_v \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \tag{5-52a}$$

在常温下,大多数分子的 $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, $e^{-h\nu/(kT)}$ 很小, Z_ν 略大于1, $\ln Z_\nu$ 很小,所以振动自由度对热力学函数的贡献几乎都可以忽略不计。如果温度较高,振动频率又较小时,设 $x = \frac{h\nu}{kT}$, 则

$$e^{h\nu/(kT)} = e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

当 $x \ll 1$, 即 $h\nu \ll kT$ 时, x 的高次项可忽略不计, 故

$$e^{h\nu/(kT)} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$$

于是, 对于1 mol 双原子气体, 当 $h\nu \ll kT$ 时由式(5-52a)得到

$$U_{m,\nu} = R_m \frac{h\nu}{k} \frac{1}{\left(1 + \frac{h\nu}{kT}\right) - 1} = R_m T \quad (5-53)$$

即 $h\nu \ll kT$ 时, 1 mol 双原子气体的振动能量为 $R_m T$ 。按照能量均分定理, 由于一个振动自由度有两个平方项, 能量为 $\left(2 \times \frac{1}{2} kT\right)$ 。对于1 mol 气体, 能量为 $R_m T$, 所以式(5-53)也与经典理论相符。图5-7示出了谐振子系统的无量纲参数 $U_{m,\nu}/(R_m T)$ 和 $C_{v,\nu}/R_m$

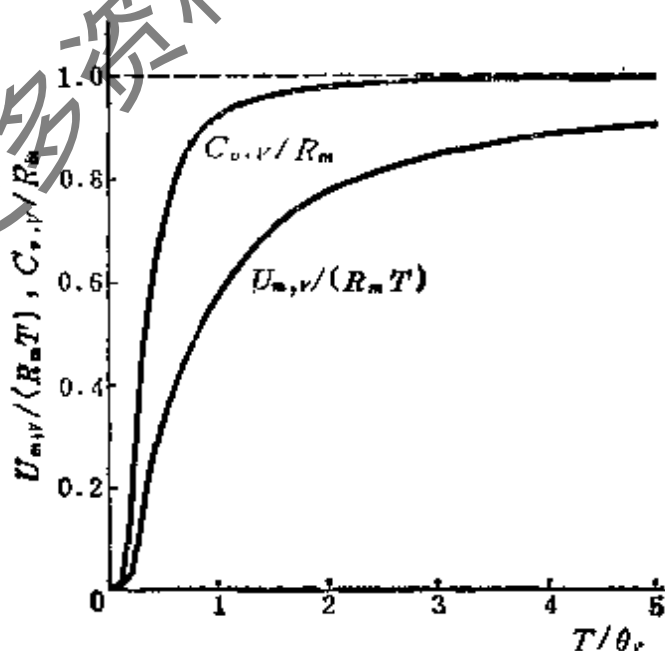


图5-7 谐振子系统的无量纲内能和热容与 T/θ_ν 的关系

对 T/θ_v 的关系。

从以上讨论可知, T 一定时, 不论平动、转动和振动, 当各运动自由度充分开放, 即分子可处于各种能级而达到各运动自由度能量的最大值(各种能量被充分激发)时, 都与能量均分定理相符。可见, 能量均分定理只适用于量子效应不显著的经典场合。

求得了各种能量模式对内能的贡献, 就可求取单原子或双原子分子的内能。单原子分子无振动, 又相当于一个没有转动惯量的刚性转子, 所以单原子分子只需考虑平动运动, 其内能 U 和摩尔内能 U_m 分别为

$$\begin{aligned}U &= U_t + U_0 \\ &= \frac{3}{2} NkT + U_0\end{aligned}\quad (5-54)$$

$$U_m = \frac{3}{2} R_m T + U_{m,0} \quad (5-54a)$$

式中 U_0 和 $U_{m,0}$ 分别为 N 个分子和 1 mol 分子的基态能。

对于双原子分子, 除了平动外, 尚需考虑转动和振动。 1 mol 双原子分子的总内能为

$$U_m = U_{m,t} + U_{m,r} + U_{m,v} + U_{m,0}$$

在常温下, 平动能和转动能都已充分激发, 振动能却激发得很少。当温度高到使振动能也充分激发时, 摩尔内能为

$$\begin{aligned}U_m &= \frac{3}{2} R_m T + R_m T + R_m T + U_{m,0} \\ &= \frac{7}{2} R_m T + U_{m,0}\end{aligned}\quad (5-55)$$

下面讨论各能量模式对熵的贡献。将式(5-31)代入式(5-44)或式(5-48)得到

$$S = Nk \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 \right) + \frac{U}{T}$$

$$\begin{aligned}
&= Nk \left(\ln \frac{Z_t Z_r Z_v e^{-\epsilon_0/(kT)}}{N} + 1 \right) - \frac{U_t + U_r + U_v + U_0}{T} \\
&= Nk \left(\ln Z_t + \ln Z_r + \ln Z_v - \frac{\epsilon_0}{kT} - \ln N + 1 \right) \\
&\quad + \frac{U_t + U_r + U_v + U_0}{T}
\end{aligned}$$

整理后得

$$\begin{aligned}
S = & \left[Nk(\ln Z_t - \ln N + 1) + \frac{U_t}{T} \right] + \left(Nk \ln Z_r + \frac{U_r}{T} \right) \\
& + \left(Nk \ln Z_v + \frac{U_v}{T} \right) \quad (5-56)
\end{aligned}$$

由上式可清楚地看出平动、转动和振动对熵的贡献。习惯上，将 $(-\ln N + 1)$ 两项与平动能对熵的贡献并在一起，而在其它能量形式对熵的贡献中就没有这两项。于是上式中三个括号项分别为平动、转动和振动对熵的贡献。上式可写成

$$S = S_t + S_r + S_v \quad (5-56a)$$

$$\text{其中} \quad S_t = kN(\ln Z_t - \ln N + 1) + \frac{U_t}{T} \quad (5-56b)$$

$$S_r = kN \ln Z_r + \frac{U_r}{T} \quad (5-56c)$$

$$S_v = kN \ln Z_v + \frac{U_v}{T} \quad (5-56d)$$

单原子分子只有平动能量，其熵为

$$\begin{aligned}
S = S_t &= kN(\ln Z_t - \ln N + 1) + \frac{U_t}{T} \\
&= kN \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - kN \ln N + kN + \frac{3}{2} kN \\
&= kN \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{Nh^3} + \frac{5}{2} kN \quad (5-57)
\end{aligned}$$

对于 1 mol 气体有

$$S_{m,t} = R_m \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V_m}{N_A} \right] + \frac{5}{2} R_m \quad (5-57a)$$

式中, V_m 为摩尔容积, N_A 为阿伏加德罗常数。将 $V_m = R_m T/p$ 以及 N_A, k, h 等常数值代入上式, p 以 kPa 为单位, m 换以 M 表示, 即 $m = M \times 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$, 则式(5-57a)化为

$$S_{m,t} = R_m \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln p + 3.454 \right) \quad (5-57b)$$

式(5-57b)称为萨右-太特洛德 (Sacker-Tetrode) 方程, 大约在 1912年由萨右和太特洛德以稍微不同的方法分别导得。

例题 5-4 处于 1000K 和 10^5Pa 的单原子氯可当作理想气体处理, 试使用式(5-57a)和(5-57b)决定平动对氯的熵的贡献。

解 先计算式(5-57a)中各项, 取氯为 1 mol

$$\frac{V_m}{N_A} = \frac{R_m T}{p N_A} = \frac{8.314 \times 1000}{10^5 \times 6.022 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-26} \text{m}^3$$

氯的相对原子质量 M 为 35.453, 故

$$m = 35.5 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{kg}$$

$$\frac{2\pi mkT}{h^2} = \frac{2\pi \times 35.5 \times 1.66 \times 10^{-27} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1000}{(6.626 \times 10^{-34})^2}$$

$$= 1.164 \times 10^{22} \text{m}^{-2}$$

于是, 根据式(5-57a)得

$$\begin{aligned} S_{m,t} &= R_m \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V_m}{N_A} \right] + \frac{5}{2} R_m \\ &= 8.314 \times \{ \ln [(1.164 \times 10^{22})^{3/2} \times 1.38 \times 10^{-26}] + 2.5 \} \\ &= 178.51 \text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

根据式(5-57b)有

$$\begin{aligned} S_{m,t} &= R_m \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln p + 3.454 \right) \\ &= 8.314 \times (1.5 \times \ln 35.5 + 2.5 \times \ln 1000 - \ln 100 + 3.454) \\ &= 178.52 \text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

双原子气体除了考虑平动能对熵的贡献(这部分与单原子的贡献相同)外, 还须考虑转动与振动对熵的贡献。 $T \gg \theta_R$ 时, Z_r 可

按式(5-39a)计算。于是,根据式(5-58)转动对熵的贡献为

$$\begin{aligned} S_r &= kN \ln Z_r + \frac{U_r}{T} \\ &= kN \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + kN \end{aligned} \quad (5-58)$$

对于 1 mol 气体

$$S_{m,r} = R_m \ln \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} + R_m \quad (5-58a)$$

代入常数后,上式化为

$$S_{m,r} = R_m (\ln I + \ln T - \ln \sigma + 89.40) \quad (5-58b)$$

式中, I 的单位为 $\text{g}\cdot\text{cm}^2$, 而 T 的单位为 K 。

当双原子分子的温度低于 100K 时, 式(5-58)中的配分函数必须以直接求和所得的式(5-38)代入计算之。

例题 5-5 试求转动对氯化氢 HCl 的熵的贡献。温度为 100K , 并当作理想气体处理。

解 首先应该判定配分函数是用积分形式还是累加形式。由表 5-6 查得 HCl 的 θ_R 为 15.2K 。因此, T/θ_R 是 6.58 , 大于 5 , 配分函数可以近似用积分结果式(5-39a)计算。现先按式(5-39)计算。由表 5-1 查得 $\sigma = 1$, 于是

$$\begin{aligned} Z_r &= \frac{T}{\sigma \theta_R} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\theta_R}{T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_R}{T} \right)^2 + \dots \right] \\ &= 6.58 \times \left[1 + \frac{1}{3} \times 0.152 + \frac{1}{15} \times 0.152^2 + \dots \right] \\ &= 6.58 \times (1 + 0.051 + 0.002 + \dots) \\ &= 6.93 \end{aligned}$$

如果用式(5-39a)计算, 得到 $Z_r = 6.58$, 与按式(5-39)计算的结果相比, 大约有百分之五的误差。当用配分函数的累加形式计算时, 熵应按式(5-48)计算, 但要注意 $(-\ln N + 1)$ 项与平动能的贡献合在一起。于是

$$S_{m,r} = R_m \left[\ln Z_r + T \frac{\partial \ln Z_r}{\partial T} \right]$$

先要求出 $\frac{\partial \ln Z_r}{\partial T}$ 的值:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Z_r}{\partial T} &= \frac{\frac{1}{\theta_R} - \frac{\theta_R}{15 T^2}}{Z_r} \\ &= \frac{\frac{1}{15.2} - \frac{15.2}{15} \times \frac{1}{100^2}}{6.93} \\ &= 0.00948\end{aligned}$$

所以
$$S_{m,r} = 8.314 \times [\ln 6.93 + 100 \times 0.00948]$$

$$= 23.98 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$$

若采用式(5-58b)计算,则

$$\begin{aligned}S_{m,r} &= R_m (\ln I + \ln T - \ln \sigma + 89.40) \\ &= 8.314 \times [\ln(2.65 \times 10^{-40}) + \ln 100 - \ln 1 + 89.40] \\ &= 23.91 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}\end{aligned}$$

虽然两种方法的 Z 相差百分之五,但 S_m 的误差仅千分之三,误差不大,这是因为在 S_m 的计算式中包含的是 $\ln Z$,而不是 Z 的缘故。

现在讨论振动对熵的贡献。以式(5-41)及式(5-52)代入式(5-56d)得

$$S_v = kN \ln(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}})^{-1} + Nk \frac{\theta_v}{T} (e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^{-1} \quad (5-59)$$

对于 1 mol 双原子气体,则

$$\begin{aligned}S_{m,v} &= R_m \ln(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}})^{-1} + \frac{R_m \theta_v}{T} (e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^{-1} \\ &= R_m \left[\frac{\theta_v}{T} (e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}) \right] \quad (5-59a)\end{aligned}$$

例题 5-6 试求一氧化碳在 300K 及 1800K 时的熵。假定气体是理想气体,压力为 100kPa。

解 利用式(5-57b)求 300K 时的平动对熵的贡献。将温度 T 、压力 p 和 1 mol 一氧化碳的质量 M 代入,得到

$$\begin{aligned}S_m &= R_m \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln p + 3.454 \right) \\ &= (1.5 \times \ln 28.011 + 2.5 \times \ln 300 - \ln 100 + 3.454) R_m \\ &= 18.11 R_m\end{aligned}$$

求转动对熵的贡献需要知道 I 和 σ 。从表 5-1 查得, 转动惯量 I 为 $14.6 \times 10^{-40} \text{g} \cdot \text{cm}^2$, 异核双原子的对称数 σ 为 1。代入式(5-58b)即得

$$\begin{aligned} S_{m,r} &= (\ln I + \ln T - \ln \sigma + 89.40) R_m \\ &= (\ln 14.6 \times 10^{-40} + \ln 300 - \ln 1 + 89.40) R_m \\ &= 5.68 R_m \end{aligned}$$

计算振动对熵的贡献时要用式(5-59a)。由表 5-7 查得 CO 的 θ_v 为 3120K。于是, 300K 时 θ_v/T 值为

$$\frac{\theta_v}{T} = \frac{3120}{300} = 10.4$$

因此

$$\begin{aligned} S_{m,v} &= R_m \left[\frac{\theta_v}{T} (e^{\theta_v/T} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-\theta_v/T}) \right] \\ &= R_m [10.4 (e^{10.4} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-10.4})] \\ &= 0.00035 R_m \end{aligned}$$

可见 300K 时振动的贡献可以略去。以上计算结果及用类似方法计算得到的 1800K 时的结果列于表 5-8, 表中熵 S 的单位为 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。表中最后一

表 5-8 例题 5-6 的计算结果

T, K	$S_{m,t}$	$S_{m,r}$	$S_{m,v}$	S_m (计算值)	S_m (表值)
300	$18.11 R_m$	$5.68 R_m$	$0.00035 R_m$	197.6	197.7
1800	$22.59 R_m$	$7.16 R_m$	$0.57 R_m$	254.6	254.8

列 S (表值) 是从物性表查到的数据。以上计算结果与表列数据很符合, 可见计算令人满意。

例题 5-7 证明: 在 100kPa 下平动对摩尔自由焓的贡献为

$$G_{m,t} = -R_m T \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - 3.652 \right)$$

解 根据式(5-49), 压力为 100kPa 时平动对摩尔自由焓的贡献为

$$G_{m,t} = -R_m T \ln \frac{Z_t}{N_A}$$

将式(5-35)代入上式, 得到

$$G_{m,t} = -R_m T \left(\ln 2.594 + \ln N_A + \frac{3}{2} \ln M \right)$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{5}{2} \ln T - \ln 100 - \ln N_A) \\
 & = - R_m T \left(\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - 3.652 \right)
 \end{aligned}$$

5-10 气体摩尔热容的量子理论

气体摩尔热容随温度升高而增大，是温度的复杂函数。对于理想气体，单原子气体的摩尔热容是常数，双原子、多原子气体的摩尔热容都和温度有关。若能找到气体摩尔热容随温度的变化规律，并对它作出理论解释，那么，不仅能指导摩尔热容的实验研究，而且能将实验数据加以引伸推广，因而对摩尔热容的理论研究有重要意义。

人们首先运用能量均分定理来研究理想气体摩尔热容随温度的变化规律，称之为摩尔热容的动力理论。能量均分定理叙述为：分子的内能 u 中每一平方项的平均值都是 $\frac{1}{2}kT$ ，即能量按平方项平均分配。若组成分子的原子数为 n ，则一个分子的自由度为 $3n$ ，其中平动自由度为 3，转动自由度为 2（直线型分子）或 3（非直线型分子），余下的为振动自由度。一个平动或转动自由度有一个平方项，而一个振动自由度有 2 个平方项。下面先根据能量均分定理来研究气体的摩尔热容。

单原子气体 单原子分子只有平动能。平动有 3 个自由度，每个自由度有一个平方项。根据能量均分定理，每个分子的平均能量 $\bar{\epsilon}$ 为

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

1 mol 单原子气体的总能量 U_m 为

$$U_m = N_A \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} R_m T$$

定容摩尔热容 C_v 为

$$C_v = \frac{dU_m}{dT} = \frac{3}{2} R_m$$

可见, 根据能量均分定理, 每一平动自由度对摩尔热容的贡献为 $R_m/2$ 。单原子气体的摩尔热容比 κ 为

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R_m}{C_v} = 1.6667$$

表 5-9 列出了一些单原子气体的摩尔热容比的实验数据。由表可看到, 实验数据与动力理论的结果相当符合。动力理论完全忽略了原子内部电子的运动。为什么电子运动的能量对摩尔热容没有贡献, 动力理论没能说明, 要靠量子理论才能作出解释。

表 5-9 一些单原子气体的摩尔热容比的实验数据^[16]

气 体	温度 T , K	κ
氦(He)	291	1.660
	93	1.673
氖(Ne)	292	1.64
氩(Ar)	288	1.65
	93	1.69
氪(Kr)	292	1.63
氙(Xe)	292	1.66
钠(Na)	750~920	1.68
钾(K)	660~1000	1.64
汞(Hg)	548~629	1.656

双原子气体 双原子分子除了平动的 3 个自由度外, 还有 2 个转动自由度和一个振动自由度。考虑到一个振动自由度有 2 个平方项, 所以共有 7 个平方项。根据能量均分定理, 摩尔热容及摩尔热容比为

$$C_v = \frac{7}{2} R_m$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = 1.286$$

表 5-10 列举了部分双原子分子的摩尔热容比的实验数据。理论结果与常温下的实验数据很不符合,但与极高温下的实验数据相符。这说明能量均分定理不能正确反映常温下双原子气体摩尔热容比随温度的变化规律。为此对能量均分定理作必要的修正,认为常

表 5-10 一些双原子气体的摩尔热容比的实验数据^[16]

气 体	温度 T, K	κ
氢(H_2)	289	1.407
氮(N_2)	293	1.398
氧(O_2)	293	1.398
CO	291	1.396
NO	288	1.38
HCl	290~373	1.40
HBr	284~373	1.43
HI	293~373	1.40

温下振动自由度的两个平方项均未分配到能量,也就是说,常温下振动对摩尔热容没有贡献。于是双原子气体的摩尔热容和摩尔热容比为

$$C_v = \frac{5}{2} R_m$$

$$\kappa = \frac{7}{5} = 1.4$$

作了上述修正后,理论结果和实验数据较为符合了。说明平动与转动的每一自由度对摩尔热容的贡献为 $R_m/2$,而振动自由度对摩尔热容没有贡献。但是,为什么能量均分定理用于常温下要作修正,而用于高温却又不必修正,动力理论无法解释。

多原子气体 多原子分子有 3 个平动自由度, 2 个或 3 个转动自由度, $(3n-5)$ 或 $(3n-6)$ 个振动自由度。可见振动自由度相

当多。可以预料,动力理论的结果与实验数据不会符合,事实也确实如此。根据修正的能量均分定理,在常温下振动自由度没有分配到能量,多原子气体在常温下的摩尔热容和摩尔热容比的理论值为

$$\text{线型分子} \quad C_v = \frac{5}{2}R_m \quad C_p = \frac{7}{2}R_m \quad \kappa = 1.4$$

$$\text{非线性型分子} \quad C_v = \frac{6}{2}R_m \quad C_p = \frac{8}{2}R_m \quad \kappa = 1.333$$

这一理论结果与常温下的实验数据极不符合。这是由于,在常温下振动自由度虽然对摩尔热容的贡献很小,但多少有一点,所以修正的能量均分定理用于常温下的双原子气体,理论结果与实验数据还较符合,但用于常温下的多原子气体,由于振动自由度增多,偏差就大了。当达到几千摄氏度的极高温时,摩尔热容的实验数据又符合未修正的能量均分定理了,因极高温下振动的每一平方项对摩尔热容的贡献达到了经典值 $R_m/2$ 。

综上所述,摩尔热容的动力理论揭示了摩尔热容与分子结构的关系,得出了有相当价值的结论。可是动力理论未能说明摩尔热容随温度变化的原因,也就没能全面揭示摩尔热容随温度变化的规律。摩尔热容的量子理论解决了这一问题。

量子力学指出,一个分子的能量可近似地表示为

$$\varepsilon_i = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_0 \quad [5-30]$$

ε_0 为基态能,对于摩尔热容没有贡献。前已述及,由于大多数分子的电子基态能级与第一激发态能级之间的能量相差很大,因此除非处于极高温下,分子均处于电子能级的基态。因而,除了极高温下,电子能 ε_e 对摩尔热容没有贡献。一般情况下,只需考虑平动、转动与振动对摩尔热容的贡献。5-9节中已详细论述了平动、转动和振动对内能的贡献,因而它们对摩尔热容的贡献也就一目了然。

然了。

平动对摩尔热容的贡献 根据式(5-50a),平动对摩尔热容的贡献(也就是单原子气体的摩尔热容)为

$$C_{v,t} = \frac{\partial U_{m,t}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} R_m T \right) = \frac{3}{2} R_m \quad (5-60)$$

在任何温度下,平动能都已被充分激发,能量的分配不出现量子性。因而所得结论与动力理论的结果一致。

转动对摩尔热容的贡献 由图 5-6 看到,温度愈低,转动能的量子性愈显著。随着温度的升高,转动能级逐渐被激发,接近室温时已充分激发。这时,根据式(5-51a),转动对摩尔热容的贡献为

$$C_{v,r} = \frac{\partial U_{m,r}}{\partial T} = \frac{\partial R_m T}{\partial T} = R_m \quad (5-61)$$

所以绝大多数气体在室温以上时,转动对摩尔热容的贡献也达到经典值。

振动对摩尔热容的贡献 由于振动能的能级间距极大,所以即使温度高达几千摄氏度,振动能仍然呈现量子性,因而在很大的温度范围内,振动对摩尔热容的贡献都不等于能量均分定理所预示的经典值。只有在极高温时,振动能才被充分激发。在常用温度范围内,振动能呈现量子性,即 $h\nu \gg kT$, 根据式(5-52a)得到一个谐振子(即一个振动自由度)对摩尔热容的贡献为

$$\begin{aligned} C_{v,v} &= \frac{\partial U_{m,v}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[R_m \theta_v \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \right] \\ &= R_m \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{\theta_v/T} (e^{\theta_v/T} - 1)^{-2} \\ &= R_m \left(\frac{\theta_v/2T}{\text{sh} \frac{\theta_v}{2T}} \right)^2 \end{aligned} \quad (5-62)$$

温度极高时,振动能被充分激发,根据式(5-53)得到

$$C_{v,v} = \frac{\partial U_{m,v}}{\partial T} = R_m \quad (5-62a)$$

这一结果与能量均分定理得到的经典值相符。

知道了平动、转动、振动对摩尔热容的贡献，就可求取理想气体摩尔热容随温度的变化情况。在常用温度范围内，平动能和转动能都已充分激发(达到能量均分定理指出的值)，振动能则呈现量子性。参考式(5-60)、(5-61)和(5-62)，得到常用温度范围内摩尔热容的计算式为

$$C_v = n_1 \left(\frac{1}{2} R_m \right) + \sum_{i=1}^{n_2} R_m \frac{(\theta_{v_i}/T)^2 e^{\theta_{v_i}/T}}{(e^{\theta_{v_i}/T} - 1)^2} \quad (5-63)$$

式中， n_1 为平动与转动的自由度之和， n_2 为振动自由度数。分子的自由度数 是原子数的三倍，其中平动自由度为3，转动自由度为2(直线型分子)或3(非直线型分子)，其余为振动自由度数。每一振动自由度的振动频率 ν_i 值可以不同，所以 θ_{v_i} 值不同。 θ_{v_i} 值可由表 5-7 查得。按上式计算所得的结果与常用温度范围内的摩尔热容实验数据相符。低温下尚需考虑转动能的量子性，这时上式右方第一项应将平动与转动分开计算。转动对摩尔热容的贡献可根据式(5-38a)、(5-47)和

$$C_{v,r} = \frac{\partial U_{m,r}}{\partial T}$$

计算得到。

例题 5-8 室温下，实验给出 Cl_2 的摩尔热容 $C_v = 2.97 R_m$ ，既不同于不考虑振动热容的双原子分子的 $C_v = \frac{5}{2} R_m$ ，也不同于振动自由度充分开放的双原子分子的 $C_v = \frac{7}{2} R_m$ 。根据实验得知， $v=0$ 和 $v=1$ 两个振动能级能量之差为 $1.11 \times 10^{-20} \text{J}$ 。试解释 Cl_2 的摩尔热容。

解 根据 MB 分布律可知，在 $v=1$ 能级上的分子数与 $v=0$ 能级上的分子数之比为

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{e^{-\varepsilon_1/(kT)}}{e^{-\varepsilon_0/(kT)}} = e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT}$$

而

$$N_1 + N_0 = N_A$$

$$N_1 = \frac{N_A}{1 + e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT}}$$

所以由此推出, 1 mol Cl_2 气体较分子都处于基态时具有的多余振动能量为

$$\Delta U_{m,v} = N_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) N_A}{1 + e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT}}$$

将上式对 T 求导数, 即得由于多余振动能量而增加的摩尔热容:

$$\begin{aligned} \Delta C_{v,v} &= \frac{d\Delta U_{m,v}}{dT} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) N_A \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT}} \right] \\ &= -N_A (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \left[\frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT}} \right]^2 \frac{e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT} (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)}{kT^2} \\ &= \frac{R_m (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2}{(kT)^2} \frac{e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT}}{[1 + e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT}]^2} \end{aligned}$$

已知 $(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)_v = 1.11 \times 10^{-20} \text{J}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 。设室温 $T = 300 \text{K}$, 代入上式得

$$\begin{aligned} \Delta C_{v,v} &= \frac{(1.11 \times 10^{-20})^2}{(1.38 \times 10^{-23})^2 \times 300 \times 300} \\ &\quad \times \frac{e^{1.11 \times 10^{-20}/(1.38 \times 10^{-23} \times 300)}}{[1 + e^{1.11 \times 10^{-20}/(1.38 \times 10^{-23} \times 300)}]^2} R_m \\ &= 0.43 R_m \end{aligned}$$

不考虑振动热容时, 双原子气体的 $C_v = \frac{5}{2} R_m$, 于是可推出 Cl_2 气体的 C_v 为

$$C_v = \frac{5}{2} R_m + 0.43 R_m = 2.93 R_m$$

此值与实验结果很接近。

例题 5-9 试求一氧化碳气体在 100kPa 压力下, 温度分别是 300、600、1200 和 1800K 时的定压摩尔热容。假定一氧化碳具有理想气体性质。

解 假定 CO 为理想气体, 所以可先确定三种能量模式对 C_v 的贡献, 再加上 R_m 就可求得 C_p 值。

在给定的四个温度下, 三个平移自由度对 C_v 的贡献总计为 $(3/2) R_m$ 。

转动对 C_v 的贡献: 由表 5-1 查得 CO 的转动惯量为 $14.6 \times 10^{-47} \text{kg} \cdot \text{m}^2$ 。在 300K 时 $8\pi^2 I kT/h^2$ 的值大大超过 5 (当然, 其它三个温度下更是如此), 因而可以用积分法求配分函数。由此而求得的转动对 C_v 的贡献在四个

温度下都是 R_m 。

振动对 C_v 的贡献: 按式(5-62)计算, $h\nu/(kT) = \theta_v/T$, 由表 5-7 查得 CO 的 θ_v 为 3120K, 因而在给定的四个温度下 θ_v/T 分别为 10.40、5.20、2.60 和 1.73。计算结果列于表 5-11, 表中摩尔热容的单位取决于 R_m 的单位。

表 5-11 例题 5-9 的计算结果

T, K	$C_{v,t}$	$C_{v,r}$	θ_v/T	$C_{v,v}$	C_v	C_p (计算值)	C_p (表值)
300	$1.5R_m$	R_m	10.41	$0.003R_m$	$2.503R_m$	29.13	29.14
600	$1.5R_m$	R_m	5.20	$0.151R_m$	$2.651R_m$	30.36	30.44
1200	$1.5R_m$	R_m	2.60	$0.586R_m$	$3.086R_m$	33.98	34.17
1800	$1.5R_m$	R_m	1.73	$0.784R_m$	$3.284R_m$	35.62	35.91

5-11 辐射和光子气体

发展量子理论的最初目的之一在于预示辐射能量(为波长或频率的函数)的分布情况。实验工作已经建立了该能量分布的性质, 但是, 在二十世纪初期普朗克的工作之前, 还没有任何的理论分析能正确地预示全部波长范围内的分布。1900年普朗克提出了量子假设后, 才导得了在全波长范围内与实验结果符合得很好的黑体辐射公式。

黑体辐射可以看作是由光子所组成的气体。光子间彼此不发生相互作用, 因此光子可看作理想气体。它又不受泡利不相容原理所限, 所以光子气体遵守 BE 统计学。那么它的分布律是否就是 BE 分布律呢? 在推导 BE 分布律

$$N_i = \frac{g_i}{\alpha e^{\beta \epsilon_i} - 1}$$

$$\frac{g_i}{N_i} + 1 = \alpha e^{\beta \epsilon_i}$$

时, 有两个约束条件, 即

$$\sum_i N_i = N \quad \text{或} \quad \sum_i dN_i = 0$$

和

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U \quad \text{或} \quad \sum_i \varepsilon_i dN_i = 0$$

当用于光子时,总能量不变的条件仍然保留,但光子总数不变的条件并不存在。这是因为,气体分子在相互碰撞或与四壁碰撞时,气体分子不能消灭,也不能产生,因而 N 不变。但对光子来说,光子与容器壁碰撞时,可以被吸收,容器壁辐射时也可以产生光子。同时,要注意到,光子的能量为 $h\nu$,其值随 ν 而变,可大可小。所以,总能量不变,并不意味着光子总数一定不变。例如,一个频率为 2ν 、能量为 $2h\nu$ 的光子,可能为四壁所吸收而放出二个频率为 ν 、能量为 $h\nu$ 的光子,因此总能量维持不变,但光子数却可以变化。因而在求光子的分布律时,只有一个约束条件

$$\sum \varepsilon_i dN_i = \sum h\nu dN_i = 0 \quad (a)$$

根据 BE 统计学 $W_{BE} = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)! N_i!}$

令 $d \ln W_{BE} = 0$, 得到

$$\sum \ln \left(\frac{N_i + g_i}{N_i} \right) dN_i = 0 \quad (b)$$

式(a)、(b)联立,应用拉格朗日未定乘数法,解得

$$N_i = \frac{g_i}{e^{h\nu/(kT)} - 1} \quad (5-64)$$

可见光子气体遵守 $\alpha=1$ 的 BE 分布律。

上式中 g_i 可按式(5-7a)计算,但要考虑两点:

(1) 对于光子,因为 $h\nu = mc^2$ (引用爱因斯坦公式, c 为光速, m 为光子质量),所以

$$h\nu = mc \cdot c = p \cdot c$$

式中 $p = mc$ 是光子动量。于是

$$p = \frac{h\nu}{c}$$

$$dp = \frac{h d\nu}{c}$$

将 p 和 dp 代入式(5-7a)得到

$$dg_i = \frac{4\pi V \frac{h^2 \nu^2}{c^2} \frac{h}{c} d\nu}{h^3} = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (5-65)$$

(2) 光是电磁波,是横波,因而有两种偏振方式,表示两个不同的量子态,即对应每一能量范围内的量子态数应加倍,所以上式还应乘以 2。

将式(5-65)乘 2 后代入式(5-64)得到

$$dN_i = \frac{8\pi V \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1} d\nu \quad (5-66)$$

这就是在频率范围 $\nu \sim \nu + d\nu$ 之间的光子数。在辐射空间的单位体积中,频率范围在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 之间的光子数,应把上式除以 V 。所以,单位体积中频率范围在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 之间的辐射能量应再乘以 $h\nu$ 。这里,我们把 $d\nu$ 取得足够小,那么在频率 $\nu \sim \nu + d\nu$ 范围内的光子可以近似地看成具有同一能量 ν , 所以乘以 $h\nu$ 。如果我们以 $u' d\nu$ 表示单位体积中频率在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 范围内的辐射能量,则应有

$$u' d\nu = \frac{dN_i}{V} \cdot h\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1} d\nu \cdot h\nu$$

$$= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/(kT)} - 1} d\nu \quad (5-67)$$

若用波长来表示,因 $\nu\lambda = c$, $|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} d\lambda$, 于是

$$u' d\lambda = \frac{8\pi hc d\lambda}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda kT)} - 1} \quad (5-68)$$

式(5-67)及式(5-68)即普朗克黑体辐射的能量密度公式。这个公式与普通物理中介绍的公式不同，这是因为普通物理介绍的公式是发射本领(若单位时间从单位面积上发射的波长在 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ 之间的辐射能量为 $E_\lambda d\lambda$ ，则 E_λ 称为单色发射本领)的公式。发射本领 E_λ 与辐射能密度 u'_λ (单色的)之间有 $u'_\lambda = 4E_\lambda/c$ 的关系(其中 c 为光速，具体推导从略)，所以

$$E_\lambda = \frac{u'_\lambda c}{4} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda kT)} - 1} \frac{c}{4}$$

$$= \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/(\lambda kT)} - 1} \quad (5-69)$$

令 $c_1 = 2\pi hc^2$

$$= 2\pi \times 6.626 \times 10^{-34} \times (2.998 \times 10^8)^2$$

$$= 3.743 \times 10^{-16} \text{W} \cdot \text{m}^2$$

$$c_2 = hc/k = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{1.38 \times 10^{-23}} = 1.4387 \times 10^{-2} \text{m} \cdot \text{K}$$

于是

$$E_\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/(\lambda T)} - 1} \quad (5-69a)$$

这就是一般传热学书上所列的适于工程应用的普朗克黑体辐射公式。

下面对普朗克黑体辐射公式作一些简单讨论(参阅图5-8)。

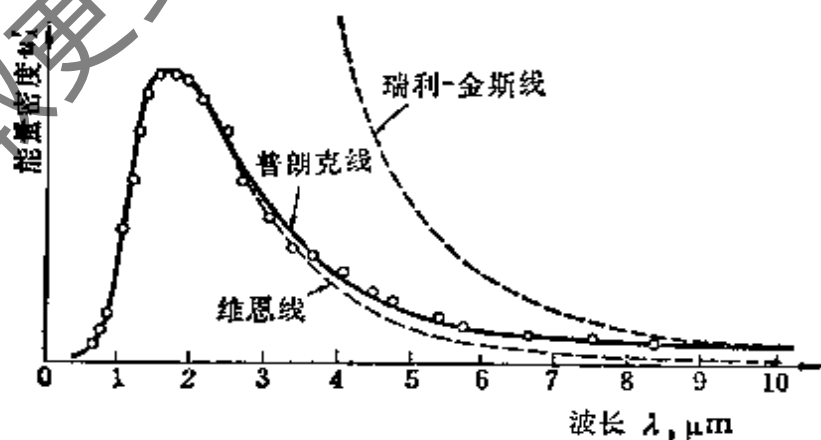


图5-8 黑体辐射能量分布曲线

(1) 如波长甚长, 即 ν 甚小, 而有 $h\nu/(kT) < 1$ (即 $h\nu < kT$) 时, 把式(5-67)分母中的 $e^{h\nu/(kT)}$ 用级数展开, 得

$$e^{h\nu/(kT)} = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{[h\nu/(kT)]^2}{2!} + \dots$$

略去高次项, 得

$$e^{h\nu/(kT)} - 1 \approx \frac{h\nu}{kT}$$

于是式(5-67)化为

$$u'_{\nu} d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{kT}{h\nu} d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \quad (5-70)$$

这就是在长波方向上与实验曲线一致的瑞利-金斯 (Rayleigh-Jeans) 公式。以波长表示则为

$$u'_{\lambda} d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT d\lambda \quad (5-71)$$

(2) 如波长甚短, 即 ν 甚大, 而有 $h\nu > kT$ 或 $h\nu/(kT) > 1$, 则式(5-67)中分母上的 1 可以略去, 则

$$u'_{\nu} d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) d\nu \quad (5-72)$$

用波长表示则为

$$u'_{\lambda} d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) d\lambda \quad (5-73)$$

这就是在短波方向上与实验结果一致的维恩 (Wien) 公式。

(3) 从普朗克公式可以推出斯蒂芬定律。这只需将式(5-67)对全部频率积分或将式(5-68)对全部波长积分, 即

$$u' = \int_0^{\infty} u'_{\nu} d\nu = 8\pi hc \int_0^{\infty} \frac{1}{e^{hc/(\lambda kT)} - 1} \frac{d\lambda}{\lambda^5}$$

令 $x = hc/(\lambda kT) = K/(\lambda T)$, 则上式可简化为

$$u' = 8\pi hc \frac{T^4}{K^4} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

积分项的值是 $\frac{\pi^4}{15}$ ，因此

$$u' = \frac{8\pi^5 (kT)^4}{15h^3 c^3} = aT^4 \quad (5-74)$$

上式即斯蒂芬公式。常数 a 为

$$\begin{aligned} a &= \frac{8\pi^5 K^4}{15h^3 c^3} = 7.5 \times 10^{-20} \text{N} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^3 \cdot \text{K}^4) \\ &= 7.5 \times 10^{-16} \text{N} \cdot \text{m} / (\text{m}^3 \cdot \text{K}^4) \end{aligned}$$

有时用发射本领来计算，即求积分

$$E = \int_0^\infty e_\lambda d\lambda = \int_0^\infty \frac{cu'_\lambda}{4} d\lambda$$

积分结果只与式(5-74)差一常数因子 $\frac{c}{4}$ ，即

$$\begin{aligned} E &= \frac{c}{4} \frac{8\pi^5 (kT)^4}{15h^3 c^3} = \frac{2\pi^5}{15h^3 c^2} T^4 \\ &= \sigma T^4 \quad (5-75) \end{aligned}$$

式中 σ 称为黑体辐射常数，其值为

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} \text{W} / (\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$$

(4) 将式(5-68)中的 u' 对 λ 微分，并令其等于0，即能推出维恩位移定律 $\lambda_m T = \text{常数}$ ，其中 λ_m 为黑体辐射能量按波长分布曲线的最大值， T 为温度。令

$$C_1 = 8\pi hc$$

$$C_2 = \frac{hc}{k}$$

于是

$$\frac{d[(C_1 \lambda^{-5}) / (e^{C_2/(\lambda T)} - 1)]}{d\lambda} = 0$$

$$C_1 \lambda^{-6} \left[-5(e^{C_2/(\lambda T)} - 1) \div \lambda^{-1} \frac{C_2}{T} e^{C_2/(\lambda T)} \right] = 0$$

整理后得到

$$-e^{-C_2/(\lambda T)} + 1 = \frac{C_2}{5\lambda T}$$

解上述方程式,得

$$\begin{aligned} \lambda_m T &= 0.2014 C_2 = 0.2014 \frac{hc}{k} \\ &\approx 2.9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \end{aligned} \quad (5-76)$$

λ_m 为对应于具有最大单色发射本领的波长,这就是维恩位移定律。

以上,应用量子统计方法解决了在经典力学范围内无法解决的有关黑体辐射的问题。

5-12 电子气体

金属中的自由电子或导电电子的行为基本上像气体,通常就把它们的集合体叫做电子气体。自由电子若不受任何外力作用,且认为彼此间也无相互作用,则可以看作理想气体。当然,这样的自由电子的模型过于简单化了。实际上,电子是在晶体中所有晶格点上的离子和其它所有电子所产生的势场中运动。不过,看作自由电子还是能说明一些问题的。例如,为什么在通常温度下晶体中的电子对摩尔热容没有贡献?按照经典的能量均分原理,电子气体对摩尔热容的贡献应为 $\frac{3}{2}R_m$,而事实上在一般温度下电子气体对摩尔热容的贡献为零。这个矛盾只有量子理论才能作出解释。

我们把金属中的自由电子看作理想气体,并假设每个原子有一个自由电子。金属原子间的距离要比一般气体分子小得多,并不满足 $g_i \gg N_i$ 的条件,因而不能用MB分布律。萨默菲尔德(Sommerfeld)假设自由电子气体受泡利不相容原理所限,因而遵守FD统计学的分布律:

$$N_i = \frac{g_i}{\alpha e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad [5-18]$$

作了这一假设后,理论与实验结果能很好相符。上式中, $\beta = \frac{1}{kT}$, 但还需要确定 α 。电子气体的许可能量与平移运动的相同,为

$$\epsilon_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad [5-2a]$$

电子气体的简并度也按式(5-7)求取。但应考虑到,对于给定的能态,一个电子可能有两个方向的自旋,结果形成两个能态,所以要将式(5-7)乘 2。得到

$$dg_i = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i \quad (a)$$

将上式代入式(5-18)就得到从 ϵ_i 到 $\epsilon_i + d\epsilon_i$ 的能量范围内的粒子数 dN_i

$$dN_i = \frac{\pi}{2} \frac{(8m)^{3/2} V}{h^3} \frac{\epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i}{\alpha e^{\epsilon_i/(kT)} + 1} \quad (5-77)$$

将上式从 0 到 ∞ 积分,就得到粒子总数 N :

$$N = \frac{\pi}{2} \frac{(8m)^{3/2} V}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i}{\alpha e^{\epsilon_i/(kT)} + 1} \quad (5-78)$$

上式使常数 α 与粒子总数联系起来,但要完成积分却是十分困难的。下面介绍确定 α 的一个近似方法。

我们研究从基态能直到最大能值 ϵ^* 的全部能态都被占满的情形。这一最大能叫做相应于费米级的费米能。全部能态都被占满,又受泡利不相容原理所限,因而,每一能态上有一个电子。要计算 ϵ^* 只需将上述式 (a) 从 $\epsilon=0$ 到 $\epsilon=\epsilon^*$ 积分。显然,在这一积分限之间,积分结果就等于粒子的总数 N 。所以

$$N = \frac{\pi}{2} \frac{(8m)^{3/2} V}{h^3} \int_0^{\epsilon^*} \epsilon_i^{1/2} d\epsilon_i \quad (b)$$

于是

$$\epsilon^* = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (5-79)$$

可知, ε^* 取决于金属中电子的密度。使式(5-78)与式(5-79)的 N/V 相等, 就可得到常数 α 与费米能 ε^* 的关系

$$\varepsilon^{*3/2} = \frac{3}{2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_i^{1/2} d\varepsilon_i}{\alpha e^{\varepsilon_i/(kT)} + 1}$$

令 $x = \varepsilon_i/(kT)$, $d\varepsilon_i = kT dx$, 代入上式得到

$$\varepsilon^{*3/2} = \frac{3}{2} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{\alpha e^x + 1} \quad (5-80)$$

当 x 变大时, 被积函数的值接近于零, 因此我们把积分的上限取为 $\ln(1/\alpha)$, 并将在此上限以上的被积函数值略去不计。又假定 $\alpha e^x \ll 1$, 于是式(5-80)的积分项的分母简化为 1, 而积分变得十分简单。从而积分得到 $2/3 [\ln(1/\alpha)]^{3/2}$, 而整个方程简化为

$$\varepsilon^{*3/2} = \frac{3}{2} (kT)^{3/2} \frac{2}{3} [\ln(1/\alpha)]^{3/2}$$

$$\alpha = e^{-\varepsilon^*/(kT)} \quad (5-81)$$

这样就得到了 α 的近似值。前面假设了 $\alpha e^x \ll 1$, 将 α 的近似值代入, 得到

$$e^x \ll e^{\varepsilon^*/(kT)}$$

$$\text{即 } e^{\varepsilon_i/(kT)} \ll e^{\varepsilon^*/(kT)}$$

$$\varepsilon_i \ll \varepsilon^*$$

即大多数电子的能量必定比费米能低得多。在 0 K 时电子的能量确实都小于或等于费米能, 所以由式(5-81)给出的 α 的近似值是很符合实际情况的。将 α 的近似值代入式(5-18)即得到电子气体的 FD 分布律

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon^*)/(kT)} + 1} \quad (5-82)$$

由式(5-82)看到

(1) $T=0\text{K}$ 时

若 $\varepsilon_i > \varepsilon^*$, 则 $\frac{N_i}{g_i} = 0$

若 $\varepsilon_i < \varepsilon^*$, 则 $\frac{N_i}{g_i} = 1$

即凡是能量大于费米能的能态都空着, 而能量小于费米能的能态都被电子所占据。因 $N_i = g_i$, 又受泡利不相容原理所限, 所以能量小于费米能的每个能态都有一个电子。

(2) $T > 0\text{K}$ 时

若 $\varepsilon_i < \varepsilon^*$, 则 $\exp \frac{\varepsilon_i - \varepsilon^*}{kT} < 1$, $\frac{N_i}{g_i} > \frac{1}{2}$ 。特别地, 当 $(\varepsilon^* - \varepsilon_i) \gg kT$ 时, $\exp \frac{\varepsilon_i - \varepsilon^*}{kT} \rightarrow 0$, 所以 $\frac{N_i}{g_i} \rightarrow 1$, 即一半以上的能态被电子所占据。随着 $(\varepsilon^* - \varepsilon_i)$ 的增大, $\frac{N_i}{g_i}$ 也增大而趋近于 1。

若 $\varepsilon_i = \varepsilon^*$, 则 $\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{2}$

若 $\varepsilon_i > \varepsilon^*$, 则 $\frac{N_i}{g_i} < \frac{1}{2}$

当 $(\varepsilon_i - \varepsilon^*)$ 为 kT 的几倍时, 因 $\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon^*}{kT}\right)$ 比 1 大得多, 所以

$$\frac{N_i}{g_i} \approx \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \varepsilon^*)/(kT)} / (kT)} = \frac{1}{\alpha e^{\varepsilon_i/(kT)}}$$

即 MB 分布律。当 $(\varepsilon_i - \varepsilon^*) \gg kT$ 时

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon^*}{kT}\right) \rightarrow \infty$$

$$\frac{N_i}{g_i} \rightarrow 0$$

式(5-82)所描述的分布特性见图 5-9。金属材料处于 0K 时, 电子的最大能量为费米能 ε^* 。能量在 $0 \sim \varepsilon^*$ 范围内的诸能态均为电子填满。可见, 即使在 0K, 也并非所有的电子都在最低能量的能态上。当温度升高时, $T > 0\text{K}$, 部分电子占据了比 ε^* 大一些(但靠

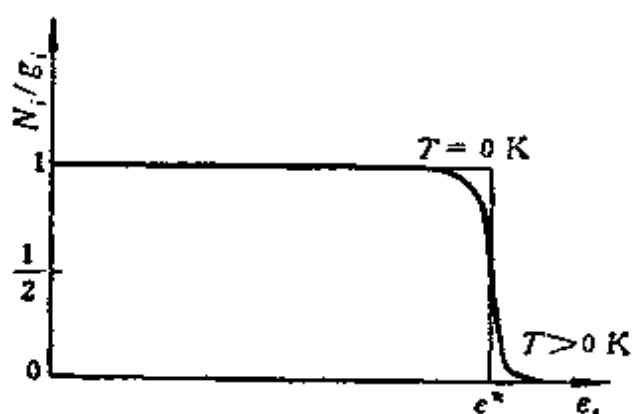


图 5-9 费米分布特性图

近 e^*) 的能级, 而能量小于 e^* 的一些能级上有部分能态空出来。即随着温度的升高, 一部分在 e^* 附近能级上的电子, 由较低能级激发到较高能级, 但是能量远较 e^* 为小的诸能级上电子的填充情况仍没有改变。

得到了电子的分布情况就可进而求得电子气体的平均能量及其对摩尔热容的贡献。在绝对零度下, 电子的平均能量可按下式计算:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_i \epsilon_i g_i}{N}$$

将第182页式(a)、(b)代入上式, 并考虑到能量在 $0 \sim e^*$ 范围内的每一能态都被一个电子所填满, 所以上式的累加也就等于 $0 \sim e^*$ 的积分。于是

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_i \epsilon_i g_i}{N} = \frac{\int_0^{e^*} \epsilon \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon}{\frac{\pi (8m)^{3/2} V}{2 h^3} \int_0^{e^*} \epsilon^{1/2} d\epsilon} = \frac{3}{5} e^* \quad (5-83)$$

上式说明, 0K 时一个电子的平均能量是非常高的。单原子气体要加热到几千摄氏度高温才会有如此高的平均能量。

温度高于 0K 时, 原来略低于 e^* 的电子被激发到略高于 e^* , 不过被激发的电子数很少, 以致难以影响电子气体的摩尔热容。

温度较高时, 萨默菲尔德又根据较高温度时 α 的近似值, 得到电子气体平均能量的计算式, 为

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon^* \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon^*} \right)^2 + \dots \right] \quad (5-84)$$

$\bar{\epsilon}$ 为一个电子的能量。假设每个原子有一个自由电子, 那么对于 1 mol 物质来说, 全部电子的总能量为 $N_A \bar{\epsilon}$, 所以电子气体对定容摩尔热容的贡献为(略去高次项):

$$C_{v, el} = \left(\frac{\partial N_A \bar{\epsilon}}{\partial T} \right)_v = \frac{N_A \pi^2 k^2 T}{2 \epsilon^*} = \frac{\pi^2 k T R_m}{2 \epsilon^*} \quad (5-85)$$

把 $\frac{\epsilon^*}{k}$ 定义为费米特征温度 θ^* :

$$\theta^* = \frac{\epsilon^*}{k} \quad (5-86)$$

于是, 电子气体的摩尔热容为

$$C_{v, el} = \frac{\pi^2 T}{2 \theta^*} R_m \quad (5-87)$$

下面以铜为例来计算金属的费米能与费米特征温度。考虑处于室温的铜, 它的每一个原子只有一个自由电子。铜的密度为 8.9 g/cm^3 , 原子量为 63 g/mol , 阿伏加德罗数为 $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 电子的静止质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。根据式(5-79), 这种铜材的费米能 ϵ_{cu}^* 为

$$\begin{aligned} \epsilon_{cu}^* &= \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} \\ &= \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-31}} \times \left(\frac{3 \times 6.023 \times 10^{23} \times 8.9}{63 \pi} \right)^{2/3} \\ &= 1.13 \times 10^{-18} \text{ J} = 7.06 \text{ eV} \end{aligned}$$

铜的费米特征温度 θ^* 为

$$\theta^* = \frac{\epsilon^*}{k} = \frac{7.06 \times 1.6021 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23}} \approx 80000 \text{ K}$$

可见铜的 θ^* 极高, 对于其它金属来说, θ^* 也都远远地超过金属固体可能存在的温度, 如银的 $\theta^* \approx 60000\text{K}$, 所以式中 T/θ^* 的数值不大。因而可以说, 一般温度下电子气体对金属的摩尔热容贡献不大。仍以铜为例, 其电子气体的摩尔热容为

$$\begin{aligned} C_{v, \text{el}} &= \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{T}{\theta^*} \right) R_m \\ &= \frac{\pi^2}{2} \frac{T}{8 \times 10^4} R_m = 6.2 \times 10^{-6} T R_m \end{aligned}$$

可见, 在室温下, 电子气体对铜的摩尔热容的贡献大约只有 $0.02 R_{m\text{c}}$ 。同样, 可算得室温下电子气体对银的摩尔热容的贡献大约只有 $0.024 R_{m\text{c}}$ 。这一数量与振动着的原子的摩尔热容 $(3/2) R_m$ 相比较, 显然可以略而不计。

从以上讨论可以得出结论: 因为 T/θ^* 是很小的数值, 所以在一般温度下金属中的自由电子对金属的摩尔热容的贡献可以略而不计。其次, 由式(5-87)可知, 电子气的摩尔热容与温度成正比。这是符合实际情况的。最后要提醒的是, 在 10K 以下, 尤其是小于 2K 的极低温度下, 式(5-87)指出的电子气体对摩尔热容的影响还得要考虑。因为, 在极低温度下电子气体对摩尔热容的贡献虽然不大, 但与振动等能量对摩尔热容的贡献相比已不能略去不计, 有关内容可参阅下一节的论述。

5-13 固体摩尔热容的量子理论

前面各节讨论的对象是理想气体, 本章的最后一节介绍固体摩尔热容的量子理论。

二十世纪初积累的实验结果指出, 当温度接近绝对零度时单原子固体的摩尔热容迅速减小, 在绝对零度时摩尔热容为零。根据实验数据得到了许多摩尔热容的经验公式, 不过人们还要求从

理论上找出单原子固体摩尔热容随温度变化的规律。爱因斯坦基本上完成了这一工作。

爱因斯坦在 1907 年将普朗克的量子论应用到固体中原子的振动上,把晶体看作理想的立方晶格,晶格中各原子的振动可以分解到三个正交的坐标上,并假定三个方向的振动都是简谐的,具有相同的频率 ν 。因此,由 n 个原子组成的结晶状的固体可用 $3n$ 个独立的线性谐振子来表示。这就是爱因斯坦对原子晶体所作的假设。这些谐振子可根据它们在晶格结构中的位置来区别,因而可应用 MB 分布律。

前面讨论的振动对双原子气体摩尔热容的贡献,也就是一个线性谐振子对摩尔热容的贡献,其结论可引用到目前所讨论的 $3n$ 个振子的情况。在上述假设下,根据式(5-62)单原子固体的摩尔热容为

$$C_v = \frac{3 R_m x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (5-88)$$

上式即爱因斯坦摩尔热容公式。式中, $x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta_\nu}{T}$ 。当 T 增加时, C_v 接近于极限值 $3 R_m$, 与实验很一致。当 T 趋于零时, C_v 趋于零。可是,将上述理论式子与实验数据仔细加以比较时,发现随着温度的降低,理论公式中的 C_v 值比实验所得的 C_v 值衰减得快得多。究其原因,在于爱因斯坦假设了各维振子的频率都相同的缘故。不过,爱因斯坦的固体摩尔热容理论基本上反映了晶体热运动的情况,可以说爱因斯坦公式是最早用量子理论来预示物质行为的公式之一。

实际固体的振子既不是谐波的,彼此也不是相同的,原子的振动可能有多种频率。德拜(Debye)在 1912 年根据固体的实际情况修正了爱因斯坦假设,指出振子的振动频率从最小的 ν_1 变到最

大的 ν_D , 而 $\nu > \nu_D$ 的振动是不存在的。频率的分布随温度而变。德拜把固体看作弹性介质, 提出了频率分布的近似表达式, 并考虑到 $3n$ 个振动形态为总的自由度数, 进而导得以下关于固体介质的振动内能表达式:

$$U_m = 9R_m T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (5-89)$$

其中, $x = \frac{h\nu}{kT}$, $x_D = \frac{h\nu_D}{kT}$, ν_D 为最大的许可频率, $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$ 称为德拜特征温度或固体的德拜温度。几种元素的德拜温度见表 5-12。得到内能表达式后, 求 U_m 对 T 的偏导数就可得到摩尔热容的表达式:

表 5-12 几种元素的德拜温度 [K]

铝	390	铜	90
铍	900	镁	290
碳(金刚石)	1860	镍	375
铈	315	铂	225
铁	450	银	212

$$C_v \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v = 9R_m \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (5-90)$$

通过分部积分法, 上式的积分变换成两项, 结果为

$$C_v = \frac{36R_m}{x_D^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{9R_m x_D}{e^{x_D} - 1} \quad (5-90a)$$

式(5-90a)即德拜的摩尔热容公式。式中第一项积分的值不能确定, 除非进行数值计算。表 5-13 列出了按上式计算得到的作为 θ_D/T 的函数的 $C_v/(3R_m)$ 值。 $C_v/(3R_m)$ 的值随着 θ_D/T 的减小而增大。当 θ_D/T 趋于零时, $C_v/(3R_m)$ 接近于 1, 即 C_v 值接近于经典值 $3R_m$; 在极低温下, 或 $\theta_D/T > 16$ 时, 式(5-90a)中的第二项接近于零, 而第一项的积分部分当积分限从零到无穷大时, 其积分值为 $\frac{\pi^4}{15}$, 所以极低温下 C_v 的近似式为

$$C_v = \frac{36R_m \pi^4}{x_D^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{36R_m \pi^4}{15} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 233.8R_m \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (5-90b)$$

表 5-13 德拜摩尔热容函数 $C_v/(3R_m)^{[1]}$

θ_D/T	$C_v/(3R_m)$	θ_D/T	$C_v/(3R_m)$
0	1.0000	5.5	0.3133
0.5	0.9876	6.0	0.2656
1.0	0.9617	6.5	0.2251
1.5	0.8960	7.0	0.1909
2.0	0.8254	7.5	0.1622
2.5	0.7459	8.0	0.1382
3.0	0.6628	9.0	0.1015
3.5	0.5807	10.0	0.0758
4.0	0.5031	11.0	0.0577
4.5	0.4320	13.0	0.0354
5.0	0.3686	15.0	0.0231

注：当 $\theta_D/T > 16$ 时， $C_v/(3R_m) = 233.8R_m$

上式称为德拜的 T 立方定律。实验指出，低温下非金属单原子固体的摩尔热容相当准确地是绝对温度的立方的函数。对于金属来说， $T > 2\text{K}$ 时，式(5-90a)的结果也与实验相符合。若 $T < 2\text{K}$ ，则金属中电子气体对摩尔热容的贡献已不能忽略，所以还需加上式(5-87)所反映的电子气体对摩尔热容的贡献。由于结晶晶格的具体类型要影响频率光谱，因而 T 立方定律与实验结果还存在偏差。尽管如此， T 立方定律仍是应用量子理论来预示物质性质的极好的样板，是计算低温下结晶固体摩尔热容的依据。尤其对于晶体的 C_v 值，从液氢温度(20K)区域的实验数据外推到绝对零度来说， T 立方定律是非常有用的。

总的说来，德拜关于固体摩尔热容的公式(5-90a)在全部温度范围内都与实验结果很好符合。不过，德拜理论基本上只能应用到原子晶体，不能用到化合物。

习 题

5-1 一孤立系统有 3 个粒子,总能量为 5 单位。能级等间距,相距 1 单位,基态能能为零。若粒子是可分辨的,试问有多少宏态和微态?

5-2 一孤立系统有 10 个可分辨的粒子,总能量为 18 单位,粒子的能级按照关系式 $\epsilon_i = i(i+1)$ 量子化,式中 $i = 0, 1, 2, \dots$ 。试问:

- (a) 宏态数和微态数各为多少?
- (b) 最可几宏态的微态数是多少?
- (c) 对于最可几分布,从基态算起,各级的粒子数是多少?

5-3 一个系统有 3 个粒子。最初总能量为 4 单位,后加热到总能量为 5 单位。取基态能能为零。加热前后能级间距均为 1 单位。试问:

- (a) 若粒子不可分辨,最初和最终的宏态数各是多少?
- (b) 若粒子可分辨,最初和最终的宏态数各是多少?

5-4 试从微观上论述可逆绝热过程熵不变。

5-5 一系统进行如图 5-10 所示的可逆循环: 1-2 及 3-4 为等熵过程, 2-3 及 4-1 为可逆定容过程。试在一张 $\epsilon_i - N_i$ 图上定性示出系统处于状态 1, 2, 3, 4 时的 $\epsilon_i - N_i$ 线。请注意各线条的相对位置,并标出各线条所表示的状态点的号码。

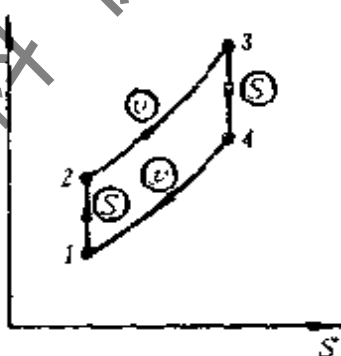


图 5-10

5-6 参照 MB 分布律的推导方法,推导 BE 分布律和 FD 分布律。

5-7 试求氦气平动模式的最低能级间距(自基态级到第一级)的大小,以 J/mol 表示。设 $V = 1\text{m}^3$ 。

5-8 求以下气体最初三个转动能级的间距的近似大小,以 J/mol 表示:

- (a) 氧; (b) 氮; (c) 氯。

5-9 试求以下气体最初的两个振动能级的间距的近似大小,以 J/mol 表示: (a) 氧; (b) 氮; (c) 氯。

5-10 试求贮存于 1 m^3 容积的盒子内的氮在下列情况下的平动配分函数: (a) 在 300 K 时; (b) 在 1000 K 时。

5-11 试求 Cl_2 和 HI 气体的转动配分函数: (a) 在 300 K 时; (b) 1000 K 时。

5-12 计算气态的双原子氮在 (a) 300 K 、(b) 600 K 和 (c) 900 K 时的转动配分函数。

5-13 计算双原子氮在 100 kPa 和温度为 (a) 300 K 、(b) 2000 K 时, 各种能量对 C_p 和 S 的贡献, 并计算 C_p 和 S 的值, 以 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 表示。

5-14 计算 CO 在 (a) 100 K 、(b) 300 K 、(c) 1000 K 时平动、转动和振动对 C_p 的贡献。

5-15 计算气态氮在 100 kPa 和 (a) 300 K 、(b) 1000 K 时的摩尔熵。

5-16 计算氮在 800 K 和 100 kPa 时的平动的摩尔熵。

5-17 计算氮气在 10^5 Pa 和 800 K 时转动和振动对熵的贡献, 并与习题 5-16 的结果相比较。

5-18 试求 (a) H_2 气体和 (b) Cl_2 气体在 300 、 1000 和 3000 K 时振动对 C_v 的贡献。以 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 表示。

5-19 估算一硫化碳 (CS) 在 500 K 和 100 kPa 压力时的定容摩尔热容和摩尔熵。转动惯量为 $3.41 \times 10^{-39} \text{ g}\cdot\text{cm}^2$, 振动波数为 $1285 \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

5-20 估算二硫化碳 (CS_2) 在 1000 K 和 10^5 Pa 压力时的定压摩尔热容和熵值。假定 CS_2 的性能如同刚性转动的谐振子。 CS_2 为线型分子, 转动惯量为 $25.68 \times 10^{-39} \text{ g}\cdot\text{cm}^2$, 四个振动自由度的基本振动波数为 396.8 、 396.8 、 658 和 1532.5 cm^{-1} 。

5-21 试计算 (a) 银和 (b) 铝的费米能是多少电子伏特。

5-22 氦气必须加热到什么温度, 它的粒子在平动中的平均能量才会与绝对零度下铜的电子气体的能量相同。

5-23 293 K 温度下, 金刚石的 C_v 实验数据为 $6.03 \text{ J}/(\text{mol}\cdot^\circ\text{C})$ 。试根据德拜摩尔热容函数表计算该温度时金刚石的 C_v 值。

5-24 铝在 23 K 的摩尔热容为 $0.439 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, 试计算 273 K 时的摩尔热容值, 并与实验值 $23.47 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 作比较。

5-25 试计算 5 K 时 (a) 铝和 (b) 银的振动摩尔热容, 以 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 表示。

5-26 假定银的每个原子有一个电子, 其密度为 $10.5 \text{ g}/\text{cm}^3$, 试计算银在 (a) 10 K 、(b) 30 K 和 (c) 300 K 时原子振动和电子气体对 C_v 的贡献。

第六章 管内气体流动的热力学

研究管内气体流动所涉及的理论不仅有热力学方面的,还有气体动力学方面的。本章将着重讨论气体在管内流动时的有关热力学理论及其应用,并以理想气体的一维稳态稳流(或称定常流)为讨论对象。

工程上经常遇到的管内流动有以下三类:第一类为喷管和扩压管等管内流动;第二类为输送管内的流动;第三类为换热器管内的流动和可燃混合气在管内燃烧时的流动等。当简化为一维流动时,分析这些管内流动;发现使流动状态发生连续变化的常见因素有截面积变化、壁面摩擦和能量效应(如气体与外界换热等)。第一类流动的轴功为零,且由于管道短、流速高可看作绝热流动,因而可先略去壁面摩擦,简化成无摩擦、无能量效应的变截面等熵流(见6-2节),待得出流动规律后,再考虑摩擦的影响,加以修正(见6-3节)。可以说,截面积变化是影响这类管内流动状况的主要因素。第二类流动中的输送管道都是等截面的。输送过程中,流体对外界不作轴功,外界对流体也没有加热或冷却,因而无能量效应。因此,在这类管内流动(见6-4节)中,壁面摩擦是促使流动状况发生变化的主要因素。第三类流动中的管道也是等截面的。流动无轴功输出,外界对流体有热的作用,因而有能量效应,但摩擦作用与能量效应相比可忽略不计。所以说,能量效应是促使第三类流动状况变化的主要因素(见6-5节)。本章将分别讨论上述三种因素对管内气体流动状况的影响。

6-1 基本概念与基本方程

一、基本概念

1. 滞止状态

在与外界无轴功、无热量交换的情况下,流动的流体达到静止($c=0$)时的状态称为滞止状态。该状态参数称为滞止参数,以下角标“0”表示。对于无轴功的可逆绝热流动,在忽略体积力(由重力和电磁力等力场产生,而作用于流体的全部质量上的力)时,流道中各点的滞止状态相同,滞止参数相等。但在无轴功的不可逆绝热流动的流道中,各点的滞止状态不同,滞止参数中只有滞止焓 h_0 (对于理想气体还有滞止温度 T_0) 相等,其它参数则不等。以下讨论中所述的滞止态,都指定熵滞止态。在不可逆绝热流动中,滞止压力 p_0 减小的程度反映了流动不可逆性的大小(见 6-3 节)。

2. 可压缩性和声速

流场中密度变化不能忽略的流体称为可压缩流体。多数情况下,流体密度的变化主要由压力变化引起。压力引起的密度的变化率是分析可压缩流的一个重要参数。这个参数与微弱的压力扰动的传播速度密切相关。声波属于微弱的压力扰动,所以声速也就是微弱压力扰动的传播速度。微弱压力波的传播过程可以近似作为等熵过程处理。据此导得的声速 a 的关系式为

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s} \quad (6-1)$$

式中, p 、 ρ 、 v 、 s 分别为压力、密度、比容和熵。对于理想气体

$$a = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s} = \sqrt{\kappa RT} \quad (6-1a)$$

式中 κ 为比热比, R 为气体常数。由式(6-1a)可见,理想气体的声速取决于气体常数及温度。例如,在环境温度(288 K)下,根据式

(6-1a)可得

氟里昂12(R12)	$a = 159 \text{ m/s}$
氢(H ₂)	$a = 1290 \text{ m/s}$
空气	$a = 340 \text{ m/s}$

3. 可压缩流的分类与马赫数

流体流动的特性主要取决于流体微团的运动速度是大于还是小于当地声速。某一点的流体流动速度 c 和同一点的当地声速 a 之比称为马赫数 M , 即

$$M = \frac{c}{a} \quad (6-2)$$

马赫数 M 是鉴别流动特征的一个准则数。对于理想气体

$$M = \frac{c}{\sqrt{\kappa RT}} \quad (6-2a)$$

可压缩流可以分成以下几类:

$$M < 1 \quad \text{亚声速流}$$

$$M = 1 \quad \text{声速流}$$

$$M > 1 \quad \text{超声速流}$$

以后将会看到, 用马赫数来表示气动参数的关系式既方便又有用。例如, 滞止参数用马赫数表示就很方便。根据稳态稳流能量方程, 滞止焓 h_0 为

$$h_0 = h + \frac{c^2}{2}$$

对于理想气体, 上式为

$$c_p(T_0 - T) = \frac{c^2}{2}$$

因为

$$c_p = \frac{R\kappa}{\kappa - 1} \quad M = \frac{c}{\sqrt{\kappa RT}}$$

代入上式得

$$T_0 = T \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 \right) \quad (6-3)$$

把式(6-3)代入可逆绝热过程方程, 则有

$$p_0 = p \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 \right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (6-4)$$

4. 激波

如果压力波通过时气体参数发生突然的急剧变化, 则这种波称为激波。垂直于流动方向的激波称为正激波。显然, 激波的发生是由不可逆因素引起的。

二、基本定律

可压缩流体流动的研究基于质量守恒定律、牛顿第二运动定律、热力学第一定律和热力学第二定律四个基本定律。对于流体通过控制体的一维流动, 上述四个基本定律的相应方程式如下。

1. 质量守恒定律——一维稳态稳流的连续方程

当流体流过如图 6-1 所示的控制体时, 质量守恒定律表示为

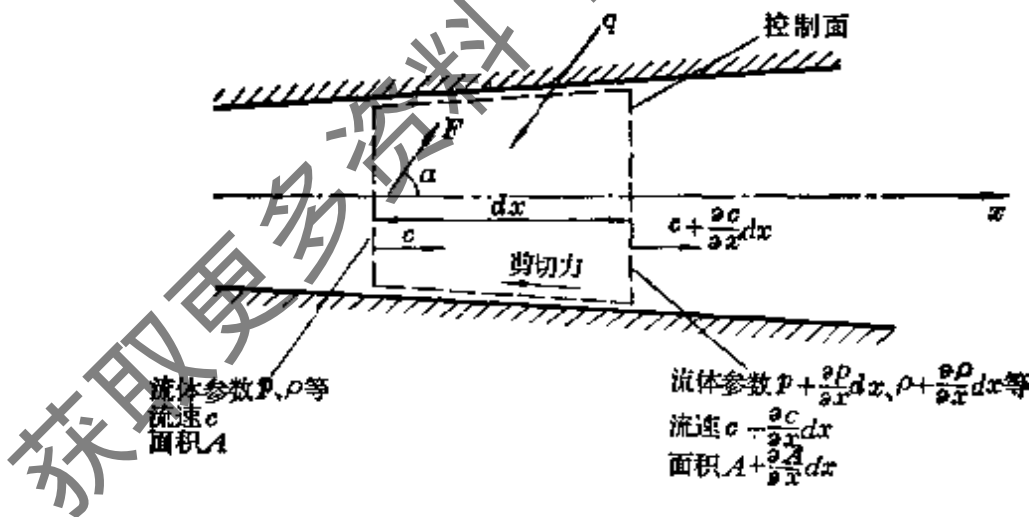


图 6-1

$$A \frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho c A) = 0 \quad (6-5)$$

对于稳态稳流, 则有

$$\frac{\partial}{\partial x}(\rho c A) = 0 \quad (6-5a)$$

或 $m = \rho c A = \text{常数} \quad (6-5b)$

$$\frac{dv}{v} - \frac{dc}{c} = \frac{dA}{A} \quad (6-5c)$$

式中: A 为垂直于管轴平面内的截面面积; m 为该截面上的质量流量; c 为该截面上的平均流速; ρ 为该截面上的密度。

2. 牛顿第二运动定律——动量方程

图 6-2 所示为一任意的控制体以及系统在 τ 和 $\tau + \delta\tau$ 时的位置。在 x 运动方向上, 系统中流体的牛顿第二运动定律可表为

$$\Sigma F_x = \frac{d}{d\tau}(mc) \quad (a)$$

式中: ΣF_x 为作用于系统的外力在 x 方向上的分力的代数和;

$\frac{d}{d\tau}(mc)$ 为系统内流体动量随时间的变化率。为了导得一维流动的动量方程, 参阅图 6-2a 所示的系统。在时间 τ , 系统由控制体

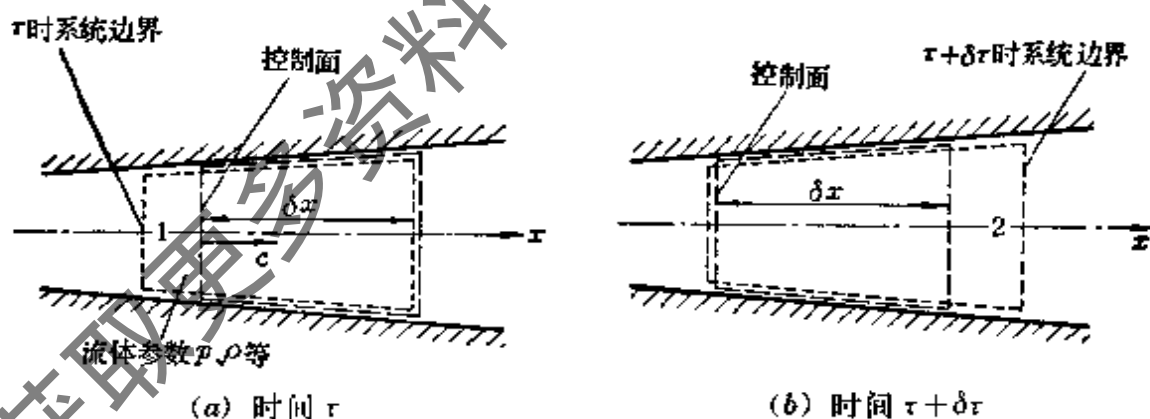


图 6-2

内的流体和区域 1 中质量为 δm_1 的流体所组成。在时间 $\tau + \delta\tau$, 设系统的位置如图 6-2b 所示。区域 1 和 2 都很小, 其中的参数可认为是均匀的。当 $\delta\tau \rightarrow 0$ 时, 空间 1 和 2 与控制体的边界相重合, 取极限得到

$$\frac{d}{d\tau}(mc) = -\frac{d}{d\tau}(mc)_{c.v} + m_2c_2 - m_1c_1 \quad (b)$$

上式表明，系统内流体动量随时间的变化率等于控制体内流体动量随时间的变化率加上流出和流入控制面的动量通量 mc 之差。当 $\delta x \rightarrow 0$ 时取极限，可得到控制体内流体动量随时间的变化率为

$$\frac{d}{d\tau}(mc)_{c.v} = \frac{\partial}{\partial t}(\rho Ac) dx \quad (c)$$

而
$$m_2c_2 - m_1c_1 = \frac{\partial}{\partial x}(\rho Ac^2) dx \quad (d)$$

将式(c)和式(d)代入式(b)，得到

$$\frac{d}{d\tau}(mc) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho Ac) dx + \frac{\partial}{\partial x}(\rho Ac^2) dx \quad (e)$$

在流动方向上，作用在物体上的外力由作用于控制面内流体上所有力的 x 向分量的代数和组成。这些力可分为两类：作用于全部流体质量上的力（如重力、电磁力、惯性力等，统称为体积力或质量力）和作用于边界上的力（如压力和摩擦力等，统称为表面力）。若以 F 表示作用于每单位质量上的体积力，则作用于控制面内流体上的体积力为 $F\rho Adx$ 。此力在运动方向上的分力为

$$F\rho Adx \cos\alpha$$

α 为力矢量 F 与 x 方向的夹角（见图6-1）。作用在边界上的表面力有：

(1) 作用在运动方向上的压力

$$pA + pdA - \left(A + \frac{dA}{dx}dx\right) \left(p + \frac{\partial p}{\partial x}dx\right) = -\frac{\partial p}{\partial x}Adx$$

(2) 由摩擦引起的剪切力

$$\text{运动方向上的剪切力} = -\tau_w dx \times \text{湿周}$$

式中， τ_w 为壁面上的切应力。若管道的摩擦系数以 f 表示，则切应力

$$\tau_w = \frac{1}{2}\rho c^2 f。 \text{利用水力直径 } D \text{ 的定义式}$$

$$D = \frac{4 \times \text{面积}}{\text{湿周}} = \frac{4A}{\text{湿周}}$$

则

$$\text{运动方向上的剪切力} = -\tau_w dx \times \text{湿周} = -\frac{\rho A c^2}{2} \frac{4f}{D} dx$$

于是，作用在运动方向上的净力为

$$\Sigma F_x = \left(F \rho A \cos \alpha - \frac{\partial p}{\partial x} A - \frac{\rho A c^2}{2} \frac{4f}{D} \right) dx \quad (f)$$

将式(e)、(f)代入式(a)，即得一维流动动量方程的一般形式：

$$F \rho A \cos \alpha - A \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{A \rho c^2}{2} \frac{4f}{D} = \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho A c) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho A c^2) \quad (6-6)$$

对于稳态稳流

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho A c) = 0 \quad \frac{\partial}{\partial x} (\rho A c^2) = 0$$

若体积力只有重力，即

$$-F \cos \alpha = g \frac{\partial z}{\partial x}$$

上式成为

$$\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\rho c^2}{2} \frac{4f}{D} + \rho g \frac{\partial z}{\partial x} + \rho c \frac{dc}{dx} = 0 \quad (6-6a)$$

当体积力和摩擦引起的剪切力都可忽略不计时，动量方程式(6-6)可写成

$$-A \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho A c) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho A c^2) \quad (6-6b)$$

上式与式(6-5)联立得到

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial \tau} + c \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (6-7)$$

式(6-7)称为欧拉方程式。在稳态稳流情况下， $\frac{\partial c}{\partial \tau} = 0$ ，上式成为

$$c dc + \frac{1}{\rho} dp = 0 \quad (6-7a)$$

3. 热力学第一定律——稳态稳定流动能量方程式

考虑图 6-2 所示的系统, 根据式(3-16), 能量方程为

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_s + m_1 \left(h_1 + \frac{c_1^2}{2} + gz_1 \right) - m_2 \left(h_2 + \frac{c_2^2}{2} + gz_2 \right) \\ = \frac{dE_{c.v.}}{d\tau} \end{aligned} \quad (6-8)$$

式中, 等号左边各项表示某瞬间加给控制体的能量, 或由控制体传出的能量。等号右边则是上述能量所造成的控制体中的能量变化率。对于稳态稳流过程, 因为

$$\frac{dE_{c.v.}}{d\tau} = 0 \quad m_1 = m_2 = m$$

所以式(6-8)简化为

$$\dot{Q} - \dot{W}_s = m \left(\Delta h + \frac{\Delta c^2}{2} + g \Delta z \right) \quad (6-8a)$$

对于单位质量流体, 有

$$q - w_s = \Delta h + \frac{\Delta c^2}{2} + g \Delta z \quad (6-8b)$$

4. 热力学第二定律——不可逆性

由第四章已知, 单位质量的热力过程的熵变 ds 为

$$ds = ds_f + ds_g \quad [4-17]$$

而 $ds_f = \frac{dq}{T} \quad (6-9)$

ds_f 为通过系统边界随同热量转移的熵, 称为熵流; ds_g 是由于系统内的不可逆性所产生的熵, 称为熵产, $ds_g \geq 0$ 。值得指出的是, 热量在传递过程中数量守恒, 但随同热量转移的熵却不守恒。第四章还指出, 系统无效能 E_{AN} 的变化为

$$dE_{AN} = T_v dS$$

T_u 为环境温度。将式(4-17)代入上式得到

$$dE_{AN} = T_u dS_f + T_u dS_g \quad (6-10)$$

式中, $T_u dS_f$ 表示随同热量进入系统的无效能, $T_u dS_g$ 则是因为系统内存在不可逆性而由有效能退化成的无效能。对于定质量绝热系或孤立系, $dS_f = 0$, 上式成为

$$dE_{AN} = T_u dS_{ad} = T_u dS_g$$

可见定质量绝热系或孤立系的无效能增量必定是由有效能退化而成的, 它的大小说明不可逆性的大小。以 I 表示不可逆性, 根据上式有

$$I = \Delta E_{AN} = T_u \Delta S_{ad} = T_u \Delta S_g \quad (6-11)$$

式(6-11)也就是式(4-22)。由以上阐述可知, 熵产是绝热系或孤立系中过程不可逆性的量度, 而非绝热系的熵产只是系统内部不可逆性的量度。

下面讨论流动中系统内由摩擦所引起的不可逆性。稳态稳流中, 若 $dw_s = 0$, 由式(6-8b)得到

$$dq = dh + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + d(gz) \quad (a)$$

又有热力学方程

$$dh = Tds + \frac{1}{\rho} dp \quad (b)$$

将式(6-9)及式(b)代入式(a), 得

$$Tds_f = Tds + \frac{1}{\rho} dp + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + d(gz)$$

再将式(4-17)代入上式得到

$$Tds_g + \frac{1}{\rho} dp + d\left(\frac{c^2}{2}\right) + d(gz) = 0$$

将上式与动量方程式(6-6a)相比较, 可知

$$ds_g = \frac{\frac{1}{2}c^2 \left(4f \frac{dx}{D}\right)}{T} \quad (6-12)$$

上式物理意义明确。式中右方的分子为单位质量的摩擦热。摩擦热与绝对温度之比等于熵产 ds_g 。式(6-12)将熵产与摩擦耗散效应联系起来。于是,摩擦形成的不可逆性为

$$I = T_u \Delta S_g$$

上式就是式(6-11)。本章将应用上式分析流动中由于摩擦而引起的有效能的损耗。

三、一般流动的热力学规律

根据热力学第一定律、热力学第二定律、连续方程以及一些热力学关系式,分析气体与外界之间有热量和动量交换、流道截面积有变化、气流有高度变化(即指位能变化)而且存在摩擦的一般流动过程,就得到流动的通用方程式——伍里斯方程。为简化分析,假定摩擦集中在系统的边界上,摩擦功转化成的热量全部为气流可逆地吸收,也就是将不可逆性撇除到系统之外,从而把系统内的过程看成是可逆的。对于这一假想的可逆过程,单位质量气体的吸热量 $\bar{d}q$ 等于从外界吸收的热量 $\bar{d}q_{out}$ 和摩擦热 $\bar{d}q_f$ 之和,即

$$\bar{d}q = \bar{d}q_{out} + \bar{d}q_f \quad (a)$$

气体所作的可用功 $\bar{d}w_s$ 等于向外界输出的功 $\bar{d}w_{out}$ 和摩擦功 $\bar{d}w_f$ 之和,即

$$\bar{d}w_s = \bar{d}w_{out} + \bar{d}w_f \quad (b)$$

显然 $\bar{d}w_f = \bar{d}q_f$ (c)

根据式(6-8b),所研究过程的能量方程为

$$\bar{d}q = dh + \frac{1}{2}dc^2 + g dz + \bar{d}w_s$$

由于 $\bar{d}q$ 还可表示成

$$\bar{d}q = dh - v dp$$

因此,联立以上两式可得到

$$-vdp - \frac{1}{2}dc^2 + gdz + dw_s$$

$$cdc = -vdp - gdz - dw_s \quad (d)$$

又, 熵方程 $ds = \frac{dq}{T}$ (e)

连续方程 $dv = v \left(\frac{dA}{A} + \frac{dc}{c} \right)$ [6-5e]

声速方程 $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = -\frac{a^2}{v^2}$ [6-1]

dp 方程 $p = f(v, s) \quad dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s dv + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v ds$

偏导数之间的循环关系为 $\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$

因 $\left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{T}{vc_p}$

所以 $\left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{T}{vc_p}$

将上式代入 dp 方程得 $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s dv + \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v ds$
 $= \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s \left[dv - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{T}{vc_p} ds \right]$ (f)

将式(e)、(6-5e)、(6-1)代入式(f), 得到

$$vdp = -a^2 \left[\frac{dA}{A} + \frac{dc}{c} - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \frac{dq}{vc_p} \right] \quad (g)$$

把上式代入式(d), 得

$$(M^2 - 1) \frac{dc}{c} = \frac{dA}{A} - \frac{1}{vc_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dq - \frac{1}{a^2} dw_s - \frac{1}{a^2} gdz$$

考虑到式(a)、(b)、(c), 上式可化为

$$(M^2 - 1) \frac{dc}{c} = \frac{dA}{A} - \frac{1}{vc_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dq_{\text{out}} - \frac{1}{a^2} dw_{\text{act}}$$

$$-\left[\frac{1}{vc_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{a^2}\right]dw_f - \frac{1}{a^2}g dz \quad (6-13)$$

式(6-13)就是伍里斯方程，它反映了流动过程的一般规律，也可称为通用流动方程。对于理想气体，式(6-13)简化为

$$(M^2-1)\frac{dc}{c} = \frac{dA}{A} - \frac{dq_{out}}{c_p T} - \frac{dw_{act}}{a^2} - \frac{dw_f}{RT} - \frac{1}{a^2}g dz \quad (6-13a)$$

伍里斯方程和动量方程联立可得到流体流动中主要属性的变化情况。

6-2 理想气体的定常等熵流

一、无轴功定常等熵流的一般特性

流体定常流动中，如与外界无热功交换，而且摩擦效应和阻力相对都很小，可以略去不计，那么这种流动可作为可逆绝热，即定常等熵流分析。在这种流动中，截面积的变化就成为促使流体参数连续变化的主要因素。

对于无轴功的定常等熵流，略去流体的高度变化时，伍里斯方程简化为

$$(M^2-1)\frac{dc}{c} = \frac{dA}{A} \quad (6-13b)$$

上式表明

$M < 1$ 时

$$\frac{dA}{dc} < 0$$

$M > 1$ 时

$$\frac{dA}{dc} > 0$$

略去体积力时，无轴功的定常等熵流的动量方程为

$$c dc + \frac{dp}{\rho} = 0 \quad [6-7a]$$

沿流动方向分析时， c 为正，而 ρ 总为正，所以

$$\frac{dc}{dp} < 0 \quad (6-14)$$

式(6-13b)与式(6-7a)联立,得到

$$\frac{dA}{A} = \frac{dp}{\rho c^2} (1 - M^2) \quad (6-15)$$

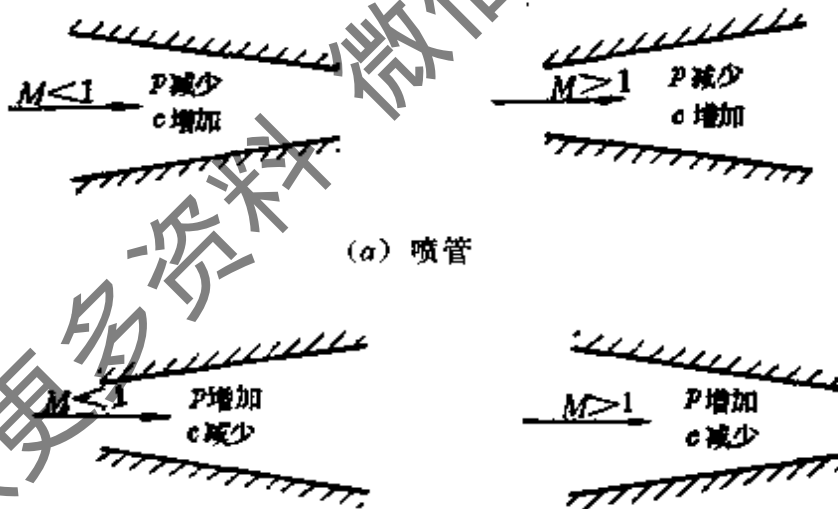
分析式(6-14)与式(6-15)得到以下结论:

亚声速气流 ($M < 1$) $\frac{dA}{dp} > 0$ $\frac{dA}{dc} < 0$

超声速气流 ($M > 1$) $\frac{dA}{dp} < 0$ $\frac{dA}{dc} > 0$

声速流 ($M = 1$) $\frac{dA}{dp} = 0$ $\frac{dA}{dc} = 0$

在超声速流和亚声速流中,截面积变化对流动属性的影响恰恰相反。上述结论的示意图为图 6-3。



(a) 喷管

(b) 扩压管

图 6-3

可见,在单纯收缩的管道或单纯扩放的管道中,流体不会从亚声速提高到超声速,也不会连续地从超声速降低到亚声速。亚声速喷管单独使用时称为收缩喷管,与扩放喷管联合在一起时称为缩放喷管。缩放喷管喉部截面处 $M = 1$,称为临界截面。临界截面上

流体的参数称为临界参数，并在右上角标以“*”号。同理，超声速扩压器与亚声速扩压器连在一起则成缩放扩压器。缩放管道可以是喷管，也可以是扩压器，还可以是文特利管。流体流动的属性到底如何变化，取决于管道两端的压力和进口气流的马赫数，即

若 $M_1 < 1, p_1 > p_2$ ，为喷管(见图 6-4a)，喉部截面 $M = 1$ ；

若 $M_1 > 1, p_1 < p_2$ ，为扩压管(见图 6-4b)，喉部截面 $M = 1$ ；

若 $M_1 < 1, p_1 = p_2$ ，为文特利管(见图 6-4c)，收缩段为喷管，扩张段为扩压管，喉部截面 $M = 1$ 。

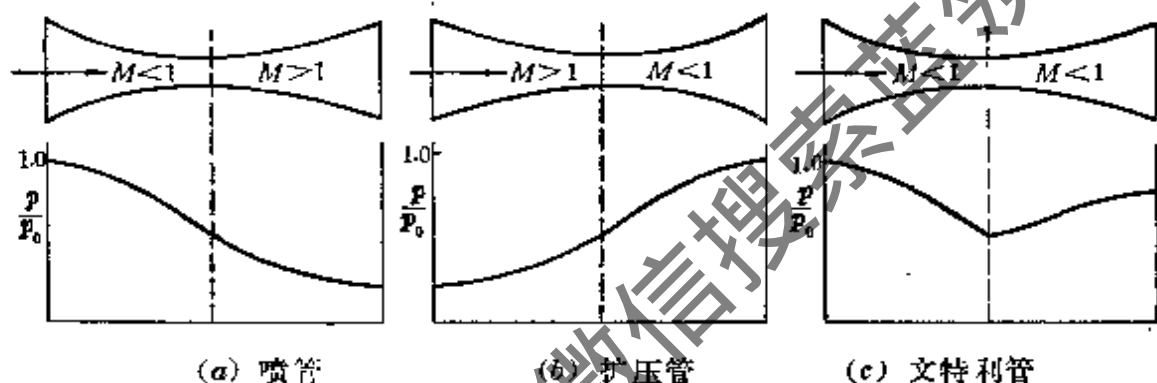


图 6-4

二、利用对比参量进行喷管计算

喷管在理想工况下的流动可看作等熵流。在工程热力学教材中，对于喷管的设计与计算均有阐述，导得的主要公式见表 6-1。这里将介绍理想气体定熵流的表解法。

任一等熵流动过程中，所有可能的状态都位于某一等熵线上。流动过程所经历的各点，有相同的定熵滞止状态和相同的临界状态，这两个状态可作为参考热力状态。其次，最大流速、临界流速和滞止点的声速都取决于定熵滞止参数，因此这三个速度可作为参考速度。仿照对比态参数，选择恰当的参考状态和参考参数，即可求得适用于任意等熵流动的通用计算公式。对于理想气体的等熵流动，通常选用定熵滞止状态为参考状态，选用声速和临界声速(等于临界流速)为参考流速，可得到下列无量纲对比量：

表 6-1 理想气体无轴功的等熵流的主要公式(κ 为定值)

名 称	公 式
临界压力比	$\beta = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$ (6-16)
出口流速	$c_2 = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right]}$ (6-17)
临界流速	$c^* = a^* = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa+1} R' T_0}$ (6-18)
流 量	$\dot{m} = A_2 \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{p_0}{v_0} \left[\left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}}\right]}$ (6-19)
出口截面密流	$\frac{\dot{m}}{A_2} = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{p_0}{v_0} \left[\left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{\frac{2}{\kappa}} - \left(\frac{p_2}{p_0}\right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa}}\right]}$ (6-20)
最大流量	$\dot{m}_{\max} = A^* \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa+1} \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \frac{p_0}{v_0}}$ (6-21)
最大密流	$\frac{\dot{m}}{A^*} = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa+1} \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \frac{p_0}{v_0}}$ (6-22)

$$\frac{p}{p_0}, \frac{T}{T_0}, \frac{\rho}{\rho_0}, \frac{c}{a^*} = M, \frac{c}{a^*} = \lambda, \frac{A}{A^*}, \frac{c}{\sqrt{c_p T_0}}, \frac{\dot{m}}{A} \sqrt{c_p T_0} / p_0$$

c 与 a^* 之比以 λ 表示, 称为速度系数。引进 λ 会带来方便。这不仅因为在一定的流动过程中, λ 是流体流速的单值函数, 而且因为在超声速流动中, 当流速极高而温度甚低时, 若用马赫数 M 描述, 其数值必然极大, 甚至趋于无限大, 而采用 λ 来描述就比较恰当了。

引出无量纲对比量后, 可将计算所需的公式整理成对比量与 M, κ 之间的关系式, 见表 6-2。理想气体取定比热容时, κ 值一定, 而上述这些对比量仅是马赫数的函数, 所以能以马赫数为序列出数表, 计算时应用十分方便。 $\kappa=1.4$ 的等熵流函数表见表 6-3。

表 6-2 理想气体无轴功的等熵流对比量公式 (κ 为定值)

对比量	公 式	导出依据
$\frac{T}{T_0}$	$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)^{-1}$ [6-3]	式(6-3)
$\frac{p}{p_0}$	$\frac{p}{p_0} = \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)^{-\frac{\kappa}{\kappa-1}}$ [6-4]	式(6-4)
$\frac{\rho}{\rho_0}$	$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\kappa}} = \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)^{-\frac{1}{\kappa-1}}$ (6-23)	$\frac{p}{\rho^\kappa} =$ 常数和式 (6-4)
$\frac{c}{c^*}$	$\lambda = \frac{c}{c^*} = \frac{c}{a} \frac{a}{c^*} = \frac{M \sqrt{\frac{\kappa+1}{2}}}{\sqrt{1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2}}$ (6-24)	λ 和 M 的定义以及式(6-1a)、(6-18)和(6-3)
$\frac{c}{\sqrt{c_p T_0}}$	$\frac{c}{\sqrt{c_p T_0}} = \frac{c^*}{\sqrt{c_p T_0}} \frac{M \sqrt{\frac{\kappa+1}{2}}}{\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)^{-\frac{1}{2}}} = M \sqrt{\kappa-1}$ (6-25)	式(6-24)写成 $c = c^* M \frac{\sqrt{\frac{\kappa+1}{2}}}{\sqrt{1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2}}$, 等号两边除以 $\sqrt{c_p T_0}$, 然后将式(6-18)代入
$\frac{A}{A^*}$	$\frac{A}{A^*} = \frac{\rho^* c^*}{\rho c} = \frac{p^* T_0}{p_0 T^*} \frac{1}{M} = \left[\frac{2}{\kappa+1} \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right) \right]^{\frac{\kappa+1}{2(\kappa-1)}}$ (6-26)	式(5-5a), $\frac{p}{\rho^\kappa} =$ 常数, $\frac{p}{\rho} = RT$, 式(6-3), (6-4)、(6-23)和(6-24)
$\frac{\dot{m} \sqrt{c_p T_0}}{A p_0}$	$\frac{\dot{m} \sqrt{c_p T_0}}{A p_0} = \frac{\kappa}{\sqrt{\kappa-1}} \cdot M \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)^{-\frac{\kappa-1}{2(\kappa-1)}}$ (6-27)	式(6-20)两边乘以 $\frac{\sqrt{c_p T_0}}{p_0}$, 化简

表 6-3 理想气体一维等熵流函数表^[5,15] ($\kappa=1.4$)

M	λ	$\frac{A}{A^*}$	$\frac{P}{P_0}$	$\frac{\rho}{\rho_0}$	$\frac{T}{T_0}$	$\frac{c}{\sqrt{c_p T_0}}$	$\frac{m\sqrt{c_p T_0}}{Ap_0}$
0	0	∞	1.00000	1.00000	1.00000	0.000	0.000
0.10	0.10943	5.8218	0.99303	0.99502	0.99800	0.063	0.220
0.20	0.21822	2.9635	0.97250	0.98027	0.99206	0.126	0.432
0.30	0.32572	2.0351	0.93947	0.95638	0.98232	0.188	0.629
0.40	0.43133	1.5901	0.89562	0.92428	0.96899	0.249	0.806
0.50	0.53452	1.3398	0.84302	0.88517	0.95238	0.309	0.956
0.60	0.63480	1.1882	0.78400	0.84045	0.93284	0.367	1.078
0.70	0.73179	1.09437	0.72092	0.79158	0.91075	0.422	1.171
0.80	0.82514	1.03823	0.65602	0.74000	0.88652	0.476	1.234
0.90	0.91460	1.00886	0.59126	0.68704	0.86058	0.528	1.270
1.00	1.00000	1.00000	0.52828	0.63394	0.83233	0.577	1.281
1.10	1.08124	1.00793	0.46835	0.58169	0.80515	0.624	1.271
1.20	1.1583	1.03044	0.41238	0.53114	0.77840	0.669	1.243
1.30	1.2311	1.06631	0.36092	0.48291	0.74738	0.711	1.201
1.40	1.2999	1.1149	0.31424	0.43742	0.71839	0.750	1.149
1.50	1.3646	1.1762	0.27240	0.39498	0.68965	0.788	1.089
1.60	1.4254	1.2502	0.23527	0.35573	0.66138	0.823	1.025
1.70	1.4825	1.3376	0.20259	0.31969	0.63372	0.856	0.958
1.80	1.5360	1.4390	0.17404	0.28682	0.60680	0.887	0.890
1.90	1.5861	1.5552	0.14924	0.25699	0.58072	0.916	0.824
2.00	1.6330	1.6875	0.12780	0.23005	0.55556	0.943	0.759
2.10	1.6769	1.8369	0.10935	0.20580	0.53135	0.968	0.697
2.20	1.7179	2.0050	0.09352	0.18405	0.50813	0.992	0.639
2.30	1.7563	2.1931	0.07997	0.16458	0.48591	1.014	0.584
2.40	1.7922	2.4031	0.06840	0.14720	0.46468	1.035	0.533
2.50	1.8258	2.6367	0.05853	0.13169	0.44444	1.054	0.486
2.60	1.8572	2.8960	0.05012	0.11787	0.42517	1.072	0.442
2.70	1.8865	3.1830	0.04295	0.10557	0.40684	1.089	0.402
2.80	1.9140	3.5001	0.03685	0.09462	0.38941	1.105	0.366
2.90	1.9398	3.8493	0.03165	0.08489	0.37286	1.120	0.333
3.00	1.9640	4.2346	0.02722	0.07623	0.35714	1.134	0.303
3.50	2.0642	6.7896	0.01311	0.04523	0.28986	1.192	0.189
4.00	2.1381	10.719	0.00658	0.02766	0.23810	1.234	0.120E-00
4.50	2.1936	16.562	0.00346	0.01745	0.19802	1.266	0.773E-01

(续表 6-3)

M	λ	$\frac{A}{A^*}$	$\frac{p}{p_0}$	$\frac{\rho}{\rho_0}$	$\frac{T}{T_0}$	$\frac{c}{\sqrt{c_p T_0}}$	$\frac{m\sqrt{c_p T_0}}{Ap_0}$
5.00	2.2361	25.000	$189(10)^{-5}$	0.01134	0.16667	1.291	$0.512E-01$
6.00	2.2953	53.180	$633(10)^{-6}$	0.00519	0.12195	1.325	$0.241E-01$
7.00	2.3333	104.143	$242(10)^{-6}$	0.00261	0.09259	1.347	$0.123E-01$
8.00	2.3591	190.109	$102(10)^{-6}$	0.00141	0.07246	1.362	$0.674E-02$
9.00	2.3772	327.189	$474(10)^{-7}$	0.000815	0.05814	1.372	$0.392E-02$
10.00	2.3904	535.938	$236(10)^{-7}$	0.000495	0.04762		
∞	2.4495	∞	0	0	0	1.414	0

例题 6-1 空气流经喷管作等熵流动。已知进口截面上空气参数为 $p_1 = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $t_1 = 500^\circ \text{C}$, $c_1 = 111.46 \text{ m/s}$; 出口截面压力 $p_2 = 1.0416 \times 10^5 \text{ Pa}$, 质量流量 $m = 1.5 \text{ kg/s}$ 。试根据等熵流函数表计算出口截面上的温度 t_2 、比容 v_2 、流速 c_2 以及出口截面积 A_2 (若为缩放喷管, 还需求最小截面积 A^*)。 $c_p = 1.004 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $R = 0.287 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $\kappa = 1.4$ 。

解 (1) 确定滞止参数

进口截面马赫数

$$M_1 = \frac{c_1}{a_1} = \frac{c_1}{\sqrt{\kappa RT_1}} = \frac{111.46}{\sqrt{1.4 \times 0.287 \times 10^3 \times (273 + 500)}} = 0.2$$

根据 M_1 查表 6-3, 得

$$\frac{p_1}{p_0} = 0.97250 \quad \frac{T_1}{T_0} = 0.99206 \quad \frac{\rho_1}{\rho_0} = 0.98027$$

所以
$$p_0 = \frac{p_1}{0.97250} = \frac{5 \times 10^5}{0.97250} = 5.1414 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_0 = \frac{T_1}{0.99206} = \frac{773}{0.99206} = 779.19 \text{ K}$$

$$\rho_0 = \frac{p_0}{RT_0} = 2.2991 \text{ kg/m}^3$$

(2) 求出口参数

先求一个出口参数的对比量。因已知出口截面压力 p_2 , 所以先求压力对比量:

$$\frac{p_2}{p_0} = \frac{1.0416 \times 10^5}{5.1414 \times 10^5} = 0.20259$$

根据 $\frac{p_2}{p_0}$ 在表 6-3 上查到 $M_2 = 1.70$ (可知为缩放喷管), 并查到其他对比量为:

$$\frac{\rho_2}{\rho_0} = 0.31969, \quad \frac{T_2}{T_0} = 0.63372, \quad \frac{c_2}{\sqrt{c_p T_0}} = 0.856, \quad \frac{\dot{m} \sqrt{c_p T_0}}{A_2 p_0} = 0.958,$$

$$\frac{A_2}{A^*} = 1.3376. \quad \text{于是可求得出口参数如下:}$$

$$v_2 = \frac{1}{\rho_2} = \frac{1}{0.31969 \rho_0} = \frac{1}{0.31969 \times 2.2991} = 1.3605 \text{ kg/m}^3$$

$$T_2 = 0.63372 T_0 = 0.63372 \times 779.19 = 493.79 \text{ K}$$

$$t_2 = 220.6^\circ \text{C}$$

$$c_2 = 0.856 \sqrt{c_p T_0} = 0.856 \times \sqrt{1.004 \times 10^3 \times 779.19} = 767.12 \text{ m/s}$$

$$A_2 = \frac{\dot{m} \sqrt{c_p T_0}}{0.958 p_0} = \frac{1.5 \times \sqrt{1.004 \times 10^3 \times 779.19}}{0.958 \times 5.1414 \times 10^5} = 0.002694 \text{ m}^2$$

$$A^* = \frac{A_2}{1.3376} = \frac{0.002694}{1.3376} = 0.002014 \text{ m}^2$$

由以上计算可见,等熵流函数表能使计算简便得多。

6-3 实际工作中的喷管

一、喷管的摩擦损耗

在理想工况下,喷管内为等熵流动,没有任何损耗。实际工作中的喷管即使在设计工况下工作,也会由于沿程摩擦的影响,总有有效能损耗,因此不会是等熵的。通常用实验确定的系数——喷管效率或速度损失系数来估计摩擦的影响。喷管效率 η 定义为:实际出口动能与气体等熵膨胀到同样的终压所能得到的动能之比(参阅图 6-5),即

$$\eta = \frac{c_3^2/2}{c_2^2/2} = \frac{h_0 - h_3}{h_0 - h_2}$$

点 3 为实际出口状态点。速度损失系数 φ 为喷管实际出口流速 c_3 与理想出口流速 c_2 之比:

$$\varphi = \frac{c_3}{c_2}$$

喷管效率和速度损失系数的关系为

$$\eta = \varphi^2$$

根据经验确定的 η 或 φ , 对喷管等熵计算的结果进行修正, 这些在工程热力学教材中都已介绍, 这里仅就有效能的损耗, 即实际过程的不可逆性作一简要讨论。

图 6-5 所示为理想气体在喷管内绝热膨胀的 $T-s$ 图。1-2 为等熵膨胀, 1-3 为不可逆绝热膨胀。理论出口动能与实际出口动能之差为

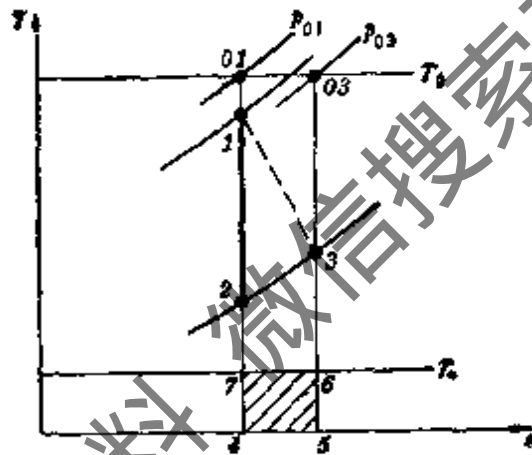


图 6-5 理想气体流经喷管作绝热膨胀的 $T-s$ 图

$$\begin{aligned} \frac{c_2^2}{2} - \frac{c_3^2}{2} &= (h_0 - h_2) - (h_0 - h_3) \\ &= c_p(T_3 - T_2) \end{aligned}$$

上式说明, 减少的动能与气体从 T_2 等压加热到 T_3 所吸收的热量相等。即, 喷管的沿程摩擦是一个使气流的沿程流速降低, 动能转变为热能, 热能又为气流所吸收的复合过程, 这一过程的作用与等熵膨胀 1-2, 再等压堵流(靠局部阻力使流速自 c_2 降到 c_3 , 而摩擦热使气流自 2 加热到 3)的作用相当。现在要求不可逆绝热流动 1-3 过程的不可逆性。值得注意的是, 出口动能减少量 $\left(\frac{c_2^2}{2} - \frac{c_3^2}{2}\right)$

即图6-5上面积23542,并不等于有效能的损耗量(第四章已论述),因为这部分动能转变成的热能并不全为无效能。只有由有效能退化成的那部分才是无效能(图6-5上阴影面积76547),才是损耗量。以下计算也可说明这一点。分析损耗的方法有两种:熵法和焓法。

先用熵法求。对于绝热过程1-3, $\Delta s_{ad} = \Delta s_g$ 。1-3过程的熵产为

$$\begin{aligned}\Delta s_g &= \Delta s_{ad} \\ &= s_3 - s_2 = c_p \ln \frac{T_3}{T_2}\end{aligned}\quad (6-28)$$

由式(6-11),对于单位质量不可逆性(即有效能的损耗)为

$$i = T_u \Delta s_g = T_u c_p \ln \frac{T_3}{T_2}$$

即面积74567。

再按焓法求。列出喷管的焓平衡式,即可得到不可逆性*i*:

$$\begin{aligned}i &= (h_1 - T_u s_1) + \frac{c_1^2}{2} - \left[(h_3 - T_u s_3) + \frac{c_3^2}{2} \right] \\ &= (h_0 - h_1) + (h_0 - h_3) + \frac{c_1^2}{2} - \frac{c_3^2}{2} + T_u (s_3 - s_1) \\ &= T_u (s_3 - s_2) = T_u c_p \ln \frac{T_3}{T_2}\end{aligned}$$

两种方法得到的结果相同,这是必然的。

在6-1节中已提及,滞止压力减小的程度,同样表明不可逆绝热流动损耗的大小。已知

$$\left(\frac{p_{02}}{p_2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \frac{T_{02}}{T_2}$$

$$\left(\frac{p_{03}}{p_3} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \frac{T_{03}}{T_3}$$

由于

$$T_{02} = T_{03} \quad p_2 = p_3$$

所以

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{p_{02}}{p_{03}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{p_{01}}{p_{03}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

代入式(6-28)得到

$$\begin{aligned} \Delta s_g &= c_p \ln \frac{T_3}{T_2} = c_p \ln \left(\frac{p_{02}}{p_{03}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \\ &= R \ln \frac{p_{01}}{p_{03}} \end{aligned} \quad (6-29)$$

所以, 不可逆绝热流动前后的滞止压力之比也是过程不可逆性的量度。

最后, 简单讨论一下绝热节流的不可逆损耗。绝热节流(如流经节流阀、孔板流量计的过程)如图 6-6 所示, 是工程上常见的现象。当略去节流前后流速的变化时, 可以认为绝热节流前后的焓

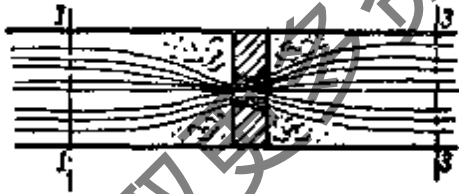


图 6-6 绝热节流

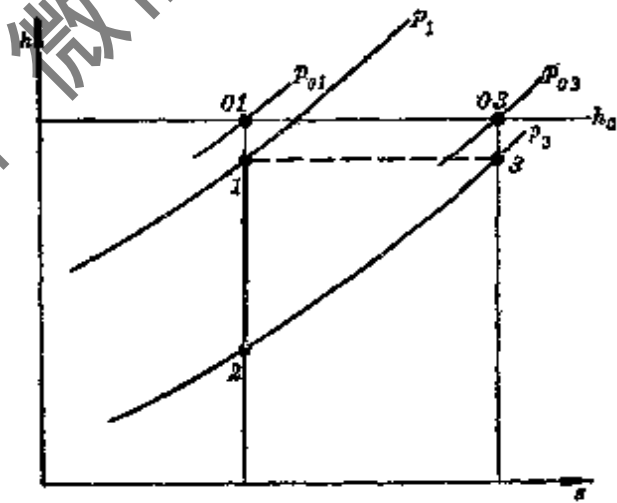


图 6-7 绝热节流的 $h-s$ 图

值不变。在 $h-s$ 图上, 节流过程以水平虚线表示(见图 6-7)。绝热节流前后焓值不变, 初看起来似乎节流没有损耗。其实不然, 节流前后能量在量上虽无损失, 但在质上降低了。仔细分析绝热节流过程, 发现它与喷管中的不可逆绝热流动类同, 只是不可逆性集中于局部阻力, 且损耗更为严重。这是因为喷管出口状态点虽在 2

点的右边,但决不会到达1点的等焓线上。在等熵流中,压力降 $(p_1 - p_2)$ 能使气流的动能增加 $\left(\frac{1}{2}c_2^2 - \frac{1}{2}c_1^2\right)$ 。但在绝热节流中,局部阻力的作用使这部分动能几乎全部转变为热能,且为气流所吸收。当然,这部分动能并不就是损耗的有效能。熵产仍可按式(6-28)和(6-29)计算。节流前后滞止压力之比同样是过程不可逆性的量度。

二、压力比改变时喷管的工作情况

实际运行中,不可能完全符合喷管的设计工况,有必要讨论压力比改变时喷管的工作情况。为了弄清压力比改变的影响,下面讨论时略去喷管的沿程摩擦。

收缩喷管 进口截面积很大, p_0 与 T_0 保持恒定的气流经收缩通道排入背压为 p_B (可由阀门调节)的空间,喷管出口截面的压力以 p_E 表示。现分析背压 p_B 变化时对收缩通道内的压力分布、流量及出口截面压力的影响(见图6-8)。

若 $p_B/p_0=1$ (见图6-8中的状态1),则整个喷管内的压力处处相等,不发生流动。若将 p_B 降低(图6-8中的状态2),就产生一股出口压力 p_E 等于背压 p_B 的低速流。若 p_B 进一步减小到状态3,则为 $p_E=p_B$ 的亚声速流动,质量流量增加。这种质量流量的增加一直延续到临界压力比 $p_B/p_0=p^*/p_0=p_E/p_0$ 。此时 $M_E=1$,即状态4。若 p_B 再减小(状态5),因为 M_E 保持为1,压力 p_E 不可能比 p^* 小,所以流量保持不变,喷管内的压力分布仍和状态4一样。气流到达管外容器时的压力分布情况不可能用一维模型来估计,而应以波形曲线表示。

综上所述,工作情况I(包括状态1~4)和工作情况II(状态5)表示两种不同类型的流动,即

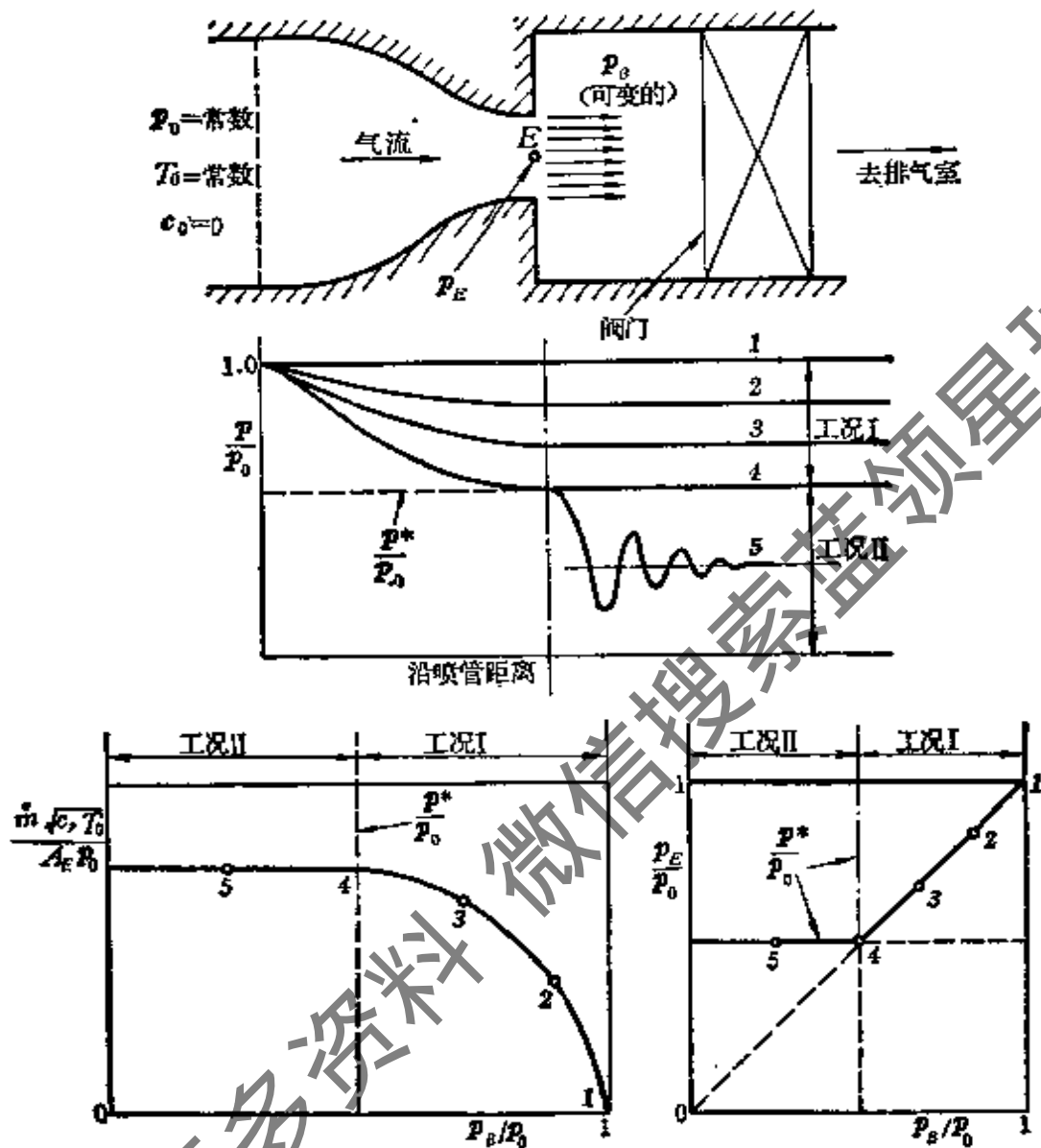


图 6-8

工作情况 I

$$P_B/P_0 \geq P^*/P_0$$

$$P_E/P_0 = P_B/P_0$$

$$M_E \leq 1$$

质量流量随 P_B/P_0 的
减小而增加

对于等熵流, 在最小截面上, 当流体的速度等于声速时, 就说

工作情况 II

$$P_B/P_0 < P^*/P_0$$

$$P_E/P_0 = P^*/P_0$$

$$M_E = 1$$

质量流量与 P_B/P_0 无关, 保持最
大值, 这时喷管发生壅塞现象

流动发生了壅塞,或称等熵流壅塞,即使再降低背压也不会改变喷管内的流动情况和流量。在工况 I 的四种情况下,喷管内都是等熵流,没有不可逆性。在工况 II,喷管内也无损耗,出喷管后是膨胀和压缩相间的一系列波,也可理想化为膨胀与压缩相间的等熵过程,实际是不可逆的。本章不分析喷管外的不可逆损耗。

缩放喷管 现在考察缩放喷管中的流动。当 p_B 只略小于 p_0 时(图 6-9 中的状态 I),流动与文特利管流相似。在喉部最小截面

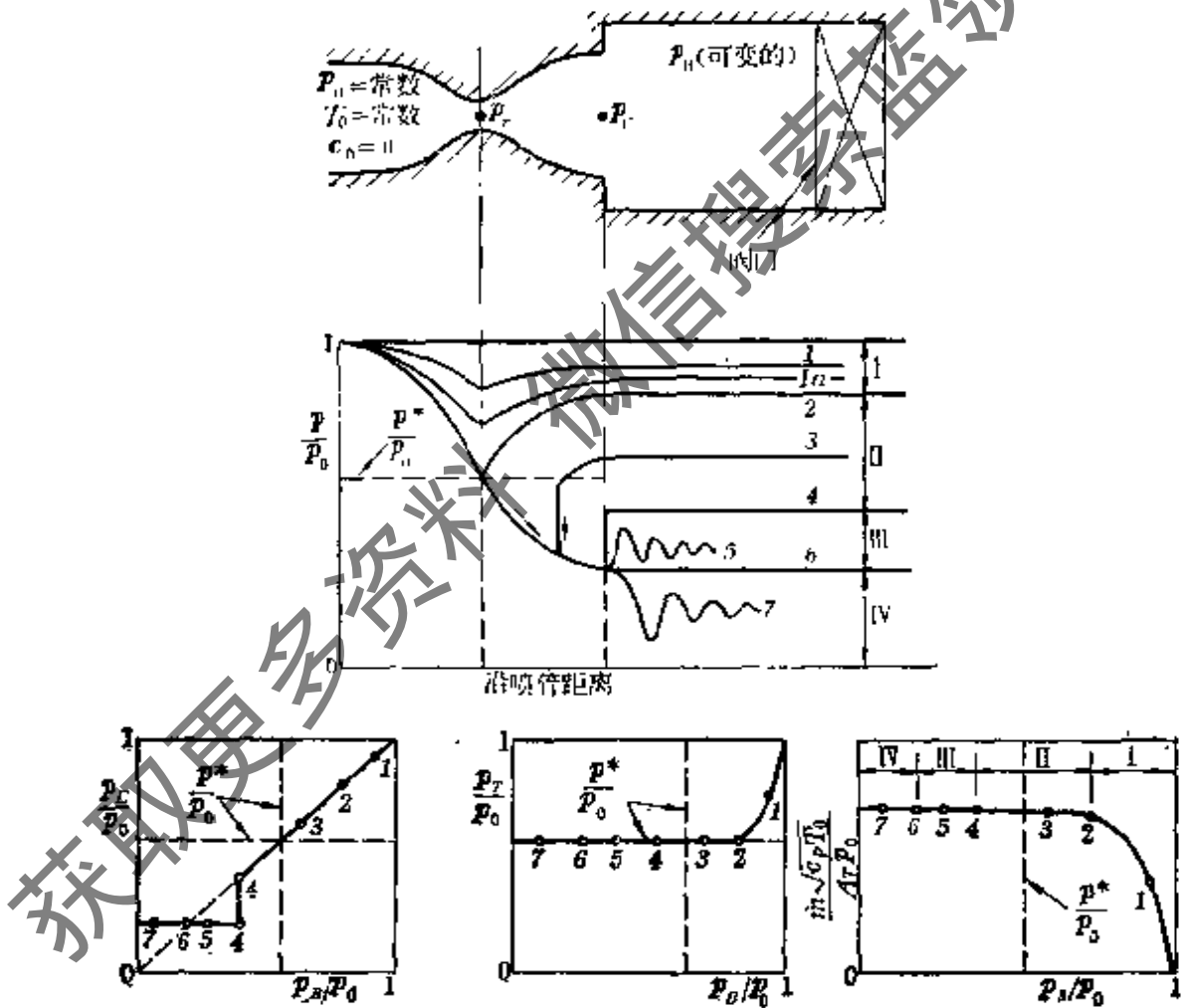


图 6-9

之前气体沿程膨胀,喉部之后气流扩压到背压 p_B ($p_B = p_B$),最小截面上压力以 p_T 表示。若 p_B 降到状态 Ia 时的值,质量流量增

加,但流动情况与状态 1 类似。 p_B 降到相应于状态 2 之值时,喉部流速达到声速,以后再扩压到背压 p_B ($p_B = p_E$)。状态 6 相当于管内连续加速的流动,此情况下的压力比 p_E/p_0 称为喷管的设计压力。状态 2 和 6 的质量流量相同,并相应于最大流量。状态 2 和 6 之间的背压所对应的流动已不再满足等熵和一维流动条件,而是在通道内某处发生有熵产的激波不连续面。如果 p_B 低于状态 2 之值,例如状态 3,则喉部之后的一个短距离内的流动将超声速地加速,并在扩张通道内出现一正激波。此正激波使流动减速而压力提高,正激波后的流动则等熵地减速到出口截面的压力 p_E ($p_E = p_B$)。若再减小 p_B ,正激波将沿喷管扩张段向下移动,直到工况 II 的状态 4 为止。此时 $p_B = p_A$,正激波恰好移到出口截面,在扩张段内处处为超声速流动。在工况 II 中,压力 $p_E = p_B$,质量流量都相同,并等于最大流量。

当 p_B 低于 p_A 而进入工况 III 时,例如状态 5,喷管的出口压力保持为 p_E ,在扩张段内处处皆为超声速流动。在喷管出口周围的容器中,气流通过所形成的斜激波使其压力从 p_E 增至 p_B 。此区域中的流动不能当作一维问题处理。

对于状态 6,在流动中的任何地方都没有激波,并且 $p_E = p_B$ 。在这种情况下,出口压力是喷管的设计出口压力。当 p_B 低于此值(工况 IV)时,喷管出口的周围产生膨胀波,这个区域内的流动也不再能当作一维问题处理。

在工况 III 和 IV 中,喷管内的压力分布与流速变化情况与背压 p_B 无关,并且和设计状态相同。在喷管出口附近的容器内完成背压的调整。这样,在工况 III 和 IV 中,压力比 p_E/p_0 仅取决于喷管的喉部面积与出口面积的比值。

在工况 II、III 和 IV 中,流动壅塞了,质量流量同背压无关,并且是最大值。只有在工况 I 中才能用改变背压的方法来改变

流量。

归纳起来,流动有以下四种工况:

I——喷管内部都是亚声速流动,在喉部流速最大。

II——喉部之前是亚声速流动,喉部之后直到正激波为止都是超声速流动,以后是亚声速压缩流动。

III——喉部之前是亚声速流动,喉部之后直到出口截面为止都是超声速流动。喷管外先是非等熵的斜激波,接着进行非等熵的反复压缩的流动。

IV——喷管内的流动和 III 相同,喷管出口外是超声速的射流膨胀与压缩。

前已指出,本章不讨论喷管外的不可逆损耗,只论述管内正激波。在喷管的实际流动中不可能只出现一道简单的正激波。不过从工程计算来说,简化为一道正激波对实际流动能给出合理的近似。

三、理想气体正激波的热力学分析

正激波所满足的方程 正激波的不连续面极薄,因而对于所有的实际工程问题来说,不必计及激波内部复杂的粘性和导热现象,只需考虑激波两侧(激波的上、下游)气流属性之间的关系。假设正激波不连续面上、下游的状态分别以下标 x, y 表示(图 6-10),且通过控制面没有热交换,则定常流的能量方程为

$$h_x + \frac{c_x^2}{2} = h_y + \frac{c_y^2}{2} = h_0 \quad (a)$$

h_0 是激波两侧的滞止焓。由于激波不连续面极薄,可认为激波两侧横截面积相等。由连续方程得

$$\frac{\dot{m}}{A} = \rho_x c_x = \rho_y c_y \quad (b)$$



图 6-10 包围法向不连续面的控制面

激波不连续面极薄,又可略去壁面摩擦,因而通过不连续面的气流

的动量方程,可根据式(6-7a)并考虑到 $\rho c = \text{常数}$ 得到:

$$p_x + \rho_x c_x^2 = p_y + \rho_y c_y^2 \quad (c)$$

理想气体的状态方程为

$$\frac{p}{\rho} = RT \quad (d)$$

理想气体的正激波应满足上述四个方程。

为了阐述正激波的某些特点,先引出范诺线和瑞利线。根据以下的论述可知,正激波两侧的状态点 x 和 y 必定落在这两条线的交点上。范诺线表征流体在等截面通道内作有摩擦的绝热流动时参数连续变化的关系,瑞利线表征流体可逆地流经等截面通道且与外界有热交换时,参数连续变化的关系。理想气体的范诺流所服从的能量方程、连续方程和状态方程分别为

$$dh + cdc = 0 \quad (e)$$

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dc}{c} \quad (f)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dT}{T} \quad (g)$$

根据以上三式并辅以热力学关系式,可导得理想气体范诺关系式。用到的热力学关系式有

$$Tds = dh - \frac{dp}{\rho} \quad (h)$$

$$dh = c_p dT \quad (i)$$

$$c_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1} \quad (j)$$

将式(d)、(f)、(g)、(h)和(i)联立,得到

$$\frac{ds}{R} = \frac{dh}{RT} + \frac{dc}{c} - \frac{dh}{c_p T} \quad (k)$$

再将式(j)、(a)和(e)代入式(k),就得到理想气体的范诺关系式为

$$\frac{ds}{R} = \frac{1}{\kappa} \frac{dh}{RT} - \frac{dh}{2(h_0 - h)} \quad (6-30)$$

考虑到 $\kappa RT = a^2 = a_0^2 - (\kappa - 1)(h_0 - h)$

积分式(6-30)可得到

$$\frac{s - s_x}{R} = \ln \frac{[a_0^2 - (\kappa - 1)(h_0 - h)]^{\frac{1}{\kappa - 1}} (h_0 - h)^{1/2}}{[a_0^2 - (\kappa - 1)(h_0 - h_x)]^{\frac{1}{\kappa - 1}} (h_0 - h_x)^{1/2}} \quad (6-30a)$$

因为 $h_0 - h = c_p(T_0 - T)$

式(6-30a)可简化为

$$\frac{s - s_x}{R} = \ln \left[\left(\frac{T}{T_x} \right)^{\frac{1}{\kappa - 1}} \left(\frac{T_0 - T}{T_0 - T_x} \right)^{1/2} \right] \quad (6-30b)$$

利用以上方程,可在 $h-s$ 图(对于理想气体也就是 $T-s$ 图)上画出通过已知点 x 的范诺曲线,见图

6-11。

根据式(6-30)可得到 $h-s$ 图上范诺线的斜率,为

$$\frac{\partial h}{\partial s} = \frac{1}{R} \frac{1}{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{c^2}} = \frac{\kappa T M^2}{M^2 - 1}$$

从上式看到:

$\frac{\partial h}{\partial s} = \infty$ 时, $M = 1$, 即图 6-11 上 a 点, 熵值最大;

$\frac{\partial h}{\partial s} < 0$ 时, $M < 1$, 即曲线的上半部分, 为亚声速;

$\frac{\partial h}{\partial s} > 0$ 时, $M > 1$, 即曲线的下半部分, 为超声速。

由推导范诺关系式所依据的方程可知, 范诺线是密流相同和滞止焓相同的那些状态的连线。因此, 当沿着范诺线从状态 x 变到线上其它状态时, 与外界无热量交换, 但要求有摩擦的作用。也就是说, 沿着范诺线的状态变化过程是绝热的、不可逆的。由热力

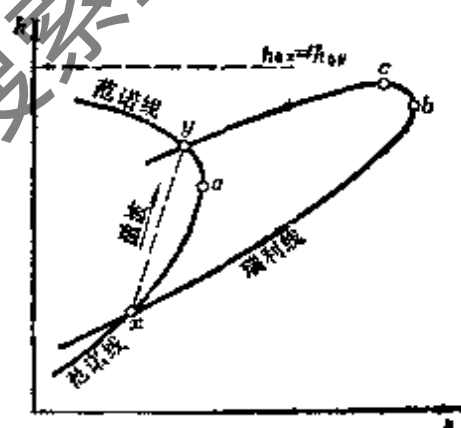


图 6-11

学第二定律可知, 过程必定朝着熵增加的方向进行。参照范诺线的斜率可得到以下结论: 范诺流动中, 状态变化只能按图 6-11 中箭头所示的方向, 即朝着 $M=1$ 的点(a 点)的方向进行。

理想气体的瑞利关系式可根据动量方程、连续方程和状态方程, 辅以热力学关系式推导得到。所以瑞利线上的状态一般有不同的滞止焓, 因而只有通过热交换才能沿着瑞利线连续地从一个状态变到另一个状态。瑞利线见图 6-11。我们将只讨论瑞利线的斜率。理想气体的瑞利流所服从的动量方程可写成

$$p + \rho c^2 = p \left(1 + \frac{\kappa c^2}{\kappa RT} \right) = p (1 + \kappa M^2) = \text{常数}$$

$$\frac{dp}{p} = - \frac{d(1 + \kappa M^2)}{(1 + \kappa M^2)} = - \frac{2\kappa M dM}{(1 + \kappa M^2)} \quad (a)$$

连续方程可写成

$$\rho c = \frac{p}{RT} M \sqrt{\kappa RT} = \text{常数}$$

得到

$$\frac{dT}{T} = 2 \left(\frac{dp}{p} + \frac{dM}{M} \right) \quad (b)$$

状态方程仍为

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dT}{T}$$

求瑞利线的斜率所用到的热力学关系式有

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$\frac{ds}{dT} = \frac{c_p}{T} - \frac{R}{p} \frac{dp}{dT} \quad (c)$$

将式(a)、(b)联立得到的 $\frac{dp}{dT}$ 关系式代入式(c), 就得到瑞利线的斜率

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{c_p}{T} + \frac{R}{T} \frac{\kappa M^2}{1 - \kappa M^2} = \frac{c_p}{T} \frac{1 - M^2}{1 - \kappa M^2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial s} = \frac{T(1 - \kappa M^2)}{c_p(1 - M^2)} \quad (6-31)$$

$$s_y - s_x = c_p \ln \frac{T_y}{T_x} - R \ln \frac{p_y}{p_x}$$

$$= c_p \ln \frac{T_y/T_x}{(p_y/p_x)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}$$

将式(6-3)、(6-4)代入上式,并考虑到 $T_{0x} = T_{0y}$, 得

$$\frac{s_y - s_x}{R} = - \ln \frac{p_{0y}}{p_{0x}} \quad (6-32)$$

上式和喷管中由于摩擦引起的熵产计算式(6-29)一致。这是预料中的。激波前后滞止压力之比同样是激波不可逆性的量度。

为了分析激波的方向,需要将式(6-32)改用马赫数来表示。根据式(6-3),并考虑到 $T_{0x} = T_{0y}$, 得

$$\frac{\frac{T_{0x}}{T_x}}{\frac{T_{0y}}{T_y}} = \frac{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_x^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_y^2} = \frac{T_y}{T_x} \quad (6-33)$$

根据连续方程和状态方程 $p = \rho RT$ 得到

$$\frac{T_y}{T_x} = \frac{p_y}{p_x} \frac{\rho_x}{\rho_y} = \frac{p_y}{p_x} \frac{c_y}{c_x}$$

引用 M 的定义式和声速公式,上式可改写为

$$\frac{T_y}{T_x} = \frac{p_y}{p_x} \frac{M_y}{M_x} \sqrt{\frac{\kappa R T_y}{\kappa R T_x}}$$

所以
$$\frac{T_y}{T_x} = \left(\frac{p_y}{p_x}\right)^2 \left(\frac{M_y}{M_x}\right)^2$$

把上式代入式(6-33)得

$$\frac{p_y}{p_x} = \frac{M_x}{M_y} \frac{\sqrt{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_x^2}}{\sqrt{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_y^2}}$$

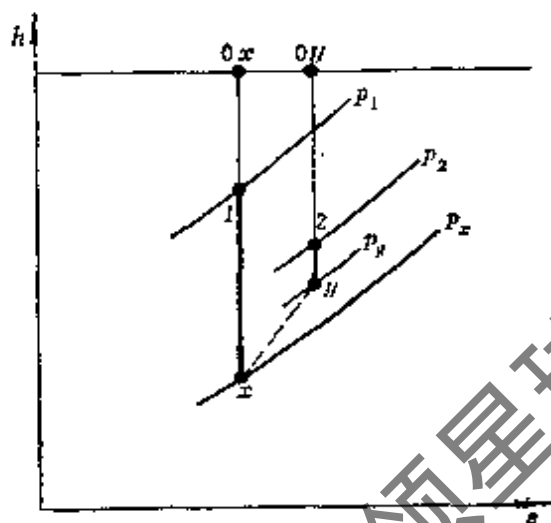


图 6-12 过程中有激波的 $T-s$ 图

因 x, y 在瑞利线上, 根据瑞利流的动量方程有

$$\frac{p_y}{p_x} = \frac{1 + \kappa M_x^2}{1 + \kappa M_y^2} \quad (6-34)$$

由上两式消去 $\frac{p_y}{p_x}$ 得到

$$\frac{M_x \sqrt{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_x^2}}{1 + \kappa M_x^2} = \frac{M_y \sqrt{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_y^2}}{1 + \kappa M_y^2}$$

从上式解出 M_y , 得到两个解, 即

$$M_y = M_x$$

$$M_y^2 = \frac{M_x^2 + \frac{2}{\kappa-1}}{\frac{2\kappa}{\kappa-1} M_x^2 - 1} \quad (6-35)$$

第一个解表明无激波, 第二个解才说明不连续面两侧状态之间必定存在的关系。将式(6-35)代入式(6-34), 得

$$\frac{p_y}{p_x} = \frac{2\kappa}{\kappa+1} M_x^2 - \frac{\kappa-1}{\kappa+1} \quad (a)$$

滞止压力之比可写成

$$\frac{p_{0y}}{p_{0x}} = \frac{p_{0y}}{p_y} \frac{p_y}{p_x} \frac{p_x}{p_{0x}}$$

将式(a)和式(6-4)代入上式, 并考虑到式(6-35), 得

$$\frac{p_{0y}}{p_{0x}} = \frac{\left(\frac{\frac{\kappa+1}{2} M_x^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_x^2} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}}{\left(\frac{2\kappa}{\kappa+1} M_x^2 - \frac{\kappa-1}{\kappa+1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}} \quad (6-36)$$

将上式代入式(6-32), 得

$$\frac{s_y - s_x}{R} = \frac{\kappa}{\kappa-1} \ln \left[\frac{2}{(\kappa+1) M_x^2} + \frac{\kappa-1}{\kappa+1} \right]$$

$$+\frac{1}{\kappa-1}\ln\left[\frac{2\kappa}{\kappa-1}M_x^2-\frac{\kappa-1}{\kappa+1}\right] \quad (6-36a)$$

仔细研究上式得到：当 $M_x > 1$ 时 $s_y > s_x$ ；当 $M_x < 1$ 时 $s_y < s_x$ 。将式 (6-36a) 简化成以下近似式后能容易地说明这一点。将式 (6-36a) 改写为

$$\frac{s_y - s_x}{R} = \ln \left\{ \left[1 + \frac{2\kappa}{\kappa+1} (M_x^2 - 1) \right]^{\frac{1}{\kappa-1}} \left[\frac{(\kappa+1)M_x^2}{(\kappa-1)M_x^2 + 2} \right]^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \right\}$$

令 $m = M_x^2 - 1$ ，得

$$\frac{s_y - s_x}{R} = \ln \left[\left(1 + \frac{2\kappa}{\kappa+1} m \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \left(1 + \frac{\kappa-1}{\kappa+1} m \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} (1+m)^{-\frac{\kappa}{\kappa-1}} \right]$$

当 $M_x \rightarrow 1$ 时， m 很小，上式右边每一括号内的数值都可以表示成类似于 $(1+\epsilon)$ 的形式。 $\epsilon \ll 1$ ，所以每一括号内项的对数都有 $\ln(1+\epsilon)$ 的形式。可用级数展开为

$$\ln(1+\epsilon) = \epsilon - \frac{\epsilon^2}{2} + \frac{\epsilon^3}{3} + \dots$$

合并同类项，发现 m 和 m^2 项的系数为零，只剩下

$$\frac{s_y - s_x}{R} = \frac{2\kappa}{(\kappa+1)^2} \frac{m^3}{3} + \text{高阶项}$$

略去高阶项后有

$$\frac{s_y - s_x}{R} = \frac{2\kappa}{(\kappa+1)^2} \frac{(M_x^2 - 1)^3}{3} \quad (6-37)$$

由上式看到，只有 $M_x > 1$ 时， $s_y - s_x$ 才会是正值。激波是不可逆绝热过程，熵必定增加，因而只有 $M > 1$ ，即只有超声速流才会发生激波。亚声速流是绝对不会发生激波的，所以只有下交点 x 可能是激波前的状态点。剩下的问题是激波后流速降低到什么程度，是降为亚声速还是仍有可能维持超声速。对于这一问题，式 (6-37) 无法回答，必须应用著名的普朗特方程才能解决。

按能量方程，有

$$c^2 + 2h = \text{常数} = c^2 + 2c_p T$$

因
$$c_p T = \frac{\kappa R}{\kappa - 1} T = \frac{a^2}{\kappa - 1}$$

所以
$$c^2 + \frac{2a^2}{\kappa - 1} = \text{常数} = \frac{2a_0^2}{\kappa - 1} = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \frac{2\kappa R T_0}{\kappa + 1} = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} c^{*2}$$

$$= \frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} a^{*2}$$

上式中取头尾两项,得

$$\frac{c^2}{a^{*2}} + \frac{2}{\kappa - 1} \frac{a^2}{a^{*2}} = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 1} \quad (a)$$

根据前面的定义, $\lambda = \frac{c}{a^*}$, 称为速度系数, 有

$$\lambda^2 = \frac{c^2}{a^{*2}} = \frac{c^2}{a^2} \frac{a^2}{a^{*2}} = M^2 \frac{a^2}{a^{*2}} \quad (b)$$

由式(a)、(b)消去 $\frac{a^2}{a^{*2}}$, 整理后得到下列常用公式:

$$\lambda^2 = \frac{\frac{\kappa + 1}{2} M^2}{1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2} \quad (6-38)$$

$$M^2 = \frac{\frac{2}{\kappa + 1} \lambda^2}{1 - \frac{\kappa - 1}{\kappa + 1} \lambda^2} \quad (6-38a)$$

从式(6-38)可以看到, λ 是亚声速流和超声速流的一个简单判据, 因为

$$M < 1 \text{ 时 } \lambda < 1$$

$$M > 1 \text{ 时 } \lambda > 1$$

$$M = 1 \text{ 时 } \lambda = 1$$

$$M = 0 \text{ 时 } \lambda = 0$$

$$M = \infty \text{ 时 } \lambda = \sqrt{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}}$$

用式(6-38a)取代式(6-35)中的 M_x 和 M_y , 可得 λ_x 、 λ_y 的简单关系式

$$\lambda_x \lambda_y = 1 \quad (6-39)$$

上式就是著名的普朗特方程。因为 $\lambda_x > 1$, 根据普朗特方程可以断定, 激波后流速必定降为亚声速。至此可以得到全部结论: 正激波的起点、终点与方向如图6-11所示, 也就是说, 只有从超声速突变为亚声速的激波才是可能的。此时压力增加, 等熵滞止压力减小, 熵增加。相反的过程(由亚声速到超声速的膨胀激波)是不可能发生的。

激波引起的熵产可按式(6-32)或式(6-36a)计算。知道了熵产, 不可逆损耗也就容易求得了(见例题6-2)。

以上讨论说明, 激波两侧的状态之间有一定的关系。当 M_x 已知时, 可按式(6-35)求得 M_y , 而 $\frac{T_y}{T_x}$ 、 $\frac{p_y}{p_x}$ 、 $\frac{p_{0y}}{p_{0x}}$ 和 $\frac{p_{0y}}{p_x} \left(= \frac{p_{0y}}{p_{0x}} \frac{p_{0x}}{p_x} \right)$ 又都是 M_x 与 M_y 的函数, 因而可以 M_x 为序, 将这些无量纲对比量列成表格, 以供查用。 $\kappa = 1.4$ 的理想气体的一维正激波对比量表见表6-4。

表 6-4 理想气体中的一维正激波函数表^[18] ($\kappa = 1.4$)

M_x	M_y	$\frac{p_y}{p_x}$	$\frac{T_y}{T_x}$	$\frac{p_{0y}}{p_{0x}}$	$\frac{p_{0y}}{p_x}$
1.0	0.0000	1.000	1.000	1.000	1.893
1.1	0.9118	1.245	1.065	0.999	2.133
1.2	0.8422	1.513	1.128	0.993	2.408
1.3	0.7860	1.805	1.191	0.979	2.714
1.4	0.7397	2.120	1.255	0.958	3.049
1.5	0.7011	2.458	1.320	0.930	3.413
1.6	0.6684	2.820	1.388	0.895	3.805
1.7	0.6405	3.205	1.458	0.856	4.224
1.8	0.6165	3.613	1.532	0.813	4.670

(续表6-4)

M_x	M_y	$\frac{P_y}{P_x}$	$\frac{T_y}{T_x}$	$\frac{P_{0y}}{P_{0x}}$	$\frac{P_{0y}}{P_x}$
1.9	0.5956	4.045	1.608	0.767	5.142
2.0	0.5774	4.500	1.688	0.721	5.640
2.1	0.5613	4.978	1.770	0.674	6.165
2.2	0.5471	5.480	1.857	0.628	6.716
2.3	0.5344	6.005	1.947	0.583	7.294
2.4	0.5231	6.553	2.040	0.540	7.897
2.5	0.5130	7.125	2.137	0.499	8.526
2.6	0.5039	7.720	2.238	0.460	9.181
2.7	0.4956	8.338	2.343	0.424	9.862
2.8	0.4882	8.980	2.451	0.389	10.569
2.9	0.4814	9.645	2.563	0.358	11.302
3.0	0.4752	10.333	2.679	0.328	12.066
3.1	0.4695	11.045	2.799	0.301	12.846
3.2	0.4643	11.780	2.922	0.276	13.656
3.3	0.4596	12.538	3.049	0.253	14.492
3.4	0.4552	13.320	3.180	0.232	15.354
3.5	0.4512	14.125	3.315	0.213	16.242
3.6	0.4474	14.953	3.454	0.195	17.156
3.7	0.4439	15.805	3.596	0.179	18.095
3.8	0.4407	16.680	3.743	0.164	19.060
3.9	0.4377	17.578	3.893	0.151	20.051
4.0	0.4350	18.50	4.05	0.139	21.07
4.5	0.4236	23.46	4.88	0.092	26.54
5.0	0.4152	29.00	5.80	0.062	32.65
5.5	0.4090	35.12	6.82	0.042	39.41
6.0	0.4042	41.83	7.94	0.030	46.82
6.5	0.4004	49.12	9.16	0.021	54.86
7.0	0.3974	57.00	10.47	0.015	63.55
7.5	0.3949	65.46	11.88	0.011	72.89
8.0	0.3929	74.50	13.39	0.008	82.87
8.5	0.3912	84.13	14.99	0.006	93.49
9.0	0.3898	94.33	16.69	0.005	104.75
9.5	0.3886	105.13	18.49	0.004	116.66
∞	0.3780	∞	∞	0	∞

例题 6-2 $M_x=2, p_x=700\text{MPa}, T_x=300\text{K}$ 的空气流过一道正激波, 试求激波后的速度 c_y 、滞止压力 p_{0y} 及激波的不可逆性 i 。环境温度为 $T_u=293\text{K}$ 。

解 根据 $M_x=2$ 查表 6-4, 得

$$M_y=0.5774 \quad \frac{T_y}{T_x}=1.688 \quad \frac{p_{0y}}{p_{0x}}=0.721 \quad \frac{p_{0y}}{p_x}=5.64$$

激波后的温度 T_y :

$$T_y=1.688T_x$$

激波后的速度 c_y :

$$\begin{aligned} c_y &= M_y a_y = M_y \sqrt{\kappa R T_y} \\ &= 0.5774 \times \sqrt{1.4 \times 0.287 \times 10^3 \times 1.688 \times 300} \\ &= 260 \text{ m/s} \end{aligned}$$

激波后滞止压力 p_{0y} :

$$p_{0y} = 5.64 p_x = 5.64 \times 700 = 3948 \text{ MPa}$$

激波的不可逆性 i

$$i = T_u \Delta s_y = -T_u R \ln \frac{p_{0y}}{p_{0x}} = -293 \times 0.287 \times \ln 0.721 = 27.5 \text{ kJ/kg}$$

若手头无正激波表, Δs_y 可根据式 (6-36a) 计算。于是

$$\begin{aligned} i = T_u \Delta s_y &= T_u R \left\{ \frac{\kappa}{\kappa-1} \ln \left[\frac{2}{(\kappa+1)M_x^2} + \frac{\kappa-1}{\kappa+1} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\kappa-1} \ln \left(\frac{2\kappa}{\kappa+1} M_x^2 - \frac{\kappa-1}{\kappa+1} \right) \right\} \end{aligned}$$

将 $M_x=2$ 代入上式, 得

$$i = T_u R \times 0.3273 = 293 \times 0.287 \times 0.3273 = 27.5 \text{ kJ/kg}$$

例题 6-3 滞止压力为 140kPa 的空气, 供给一个喉部面积为出口面积一半的缩放喷管, 气体排到静压为 100kN/m^2 的大气中。试证明喷管内存在一道正激波, 并求出 II 截面处气体的滞止压力、紧邻激波前后的马赫数、激波处的面积与喉部面积的比值以及激波的不可逆性。环境温度 $T_u=293\text{K}$ 。

解 已知: $p_0=140\text{kPa}, \kappa=1.4, p_B=100\text{kPa}, 2A^*=A_2$ 。

(1) 存在正激波的证明: 根据连续方程, 对于等熵壅塞流动有(出口截面参数以下标“2”表示):

$$\frac{\dot{m}}{A^*} \frac{\sqrt{c_p T_0}}{p_0} A^* = \left(\frac{\dot{m}}{A_2} \frac{\sqrt{c_p T_0}}{p_0} \right)_2 A_2$$

根据 $M = 1$ 查等熵函数表(表 6-3), 得

$$\frac{m\sqrt{c_p T_0}}{A^* p_0} = 1.281$$

所以 $\frac{m\sqrt{c_p T_0}}{A_2 p_0} = \frac{A^*}{A_2} \frac{m\sqrt{c_p T_0}}{A^* p_0} = \frac{1}{2} \times 1.281 = 0.64$

再根据 $\frac{m\sqrt{c_p T_0}}{A_2 p_0}$ 查表 6-3。出口截面上为亚声速时(即文特利管流)查得:

$$M_2 = 0.307 \quad \frac{p_2}{p_0} = 0.937$$

则 $p_2 = 0.937 \times 140 \text{ kPa} = 131.2 \text{ kPa} > 100 \text{ kPa}$

出口截面上为超声速时(缩放喷管)查得:

$$M_2 = 2.20 \quad \frac{p_2}{p_0} = 0.0938$$

所以 $p_2 = 0.0938 p_0 = 0.0938 \times 140 = 13.1 \text{ kPa} < 100 \text{ kPa}$

以上计算说明, 不论是文特利管还是喷管的等熵流, 出口截面的压力都不等于 10^5 N/m^2 , 因而在喉部和出口截面之间必定有一道正激波。

(2) 出口截面上气流的滞止压力 p_{02} : 除激波 xy 段外, 都为等熵流, 因此有

$$\begin{aligned} \frac{m\sqrt{c_p T_0}}{A_2 p_{02}} &= \frac{m\sqrt{c_p T_0}}{A^* p_0^*} \frac{A^*}{A_2} \frac{p_0^*}{p_{02}} \\ &= 1.28 \times \frac{1}{2} \times \frac{1.40}{p_{02}} = \frac{0.896}{p_{02}} \end{aligned}$$

用试凑法求 p_{02} 。假设一个 p_{02} , 求得 $\frac{p_2}{p_{02}}$ 及 $\frac{m\sqrt{c_p T_0}}{A_2 p_{02}} = \frac{0.896}{p_{02}}$, 再根据

$$\frac{m\sqrt{c_p T_0}}{A_2 p_{02}}$$

值从表上查 $\frac{p_2}{p_{02}}$ 。试凑过程和结果见表 6-5。最后得到

$$p_{02} = 111.6 \text{ kPa} \quad \frac{p_2}{p_{02}} = 0.896$$

激波前后的滞止压力比

$$\frac{p_{0x}}{p_{0y}} = \frac{p_0}{p_{02}} = \frac{140}{111.6} = 1.2545$$

(3) 紧邻激波前后的马赫数 M_x, M_y : 利用

$$\frac{p_{0y}}{p_{0x}} = \frac{p_{02}}{p_0} = \frac{111.6}{140} = 0.797$$

表 6-5

假设	计算	计算	根据 $\frac{0.896}{p_{02}}$ 查表 6-3	
p_{02} , kPa	$\frac{p_2}{p_{02}}$	$\frac{\dot{m}\sqrt{c_p T_0}}{A_2 p_{02}} = \frac{0.896}{p_{02}}$	$\frac{p_2}{p_{02}}$	M_2
120	0.833	0.747	0.974	0.365
115	0.870	0.779	0.903	0.376
111.6	0.896	0.803	0.896	0.4

查表 6-4 得到

$$M_x = 1.84 \quad M_y = 0.6078$$

(4) 激波处的面积 A_{xy} 与喉部面积 A^* 之比: 根据 $M_x = 1.84$, 从表 6-3 上查得

$$\frac{\dot{m}\sqrt{c_p T_0}}{A_{xy} p_{0x}} = 0.863$$

若按 $M_y = 0.6078$ 查表 6-3, 得

$$\frac{\dot{m}\sqrt{c_p T_0}}{A_{xy} p_{0y}} = 1.086$$

因为 $p_{0x} = p_0, p_{0y} = p_{02}$, 所以

$$\frac{A_{xy}}{A^*} = \frac{\dot{m}\sqrt{c_p T_0} / A^* p_{0x}}{\dot{m}\sqrt{c_p T_0} / A_{xy} p_{0x}} = \frac{1.281}{0.863} = 1.48$$

$$\text{或} \quad \frac{A_{xy}}{A_2} = \frac{\dot{m}\sqrt{c_p T_0} / A_2 p_{02}}{\dot{m}\sqrt{c_p T_0} / A_{xy} p_{0y}} = \frac{0.803}{1.086} = 0.739$$

因 $A_2 = 2A^*$, 所以

$$\frac{A_{xy}}{A^*} = 2 \frac{A_{xy}}{A_2} = 1.48$$

(5) 激波的不可逆性 i

$$i = T_u \Delta s_g = T_u (s_y - s_x)$$

$$= T_u R \ln \frac{p_{0x}}{p_{0y}}$$

$$= 293 \times 0.287 \times \ln \frac{140}{111.6}$$

$$= 19.1 \text{ kJ/kg}$$

即 $T-s$ 图(图 6-13) 中面积 34563 。从分析有效能损失来说, 有激波的过程

1xy2 可以用不可逆绝热过程 12 代替, 两者的损耗相等。

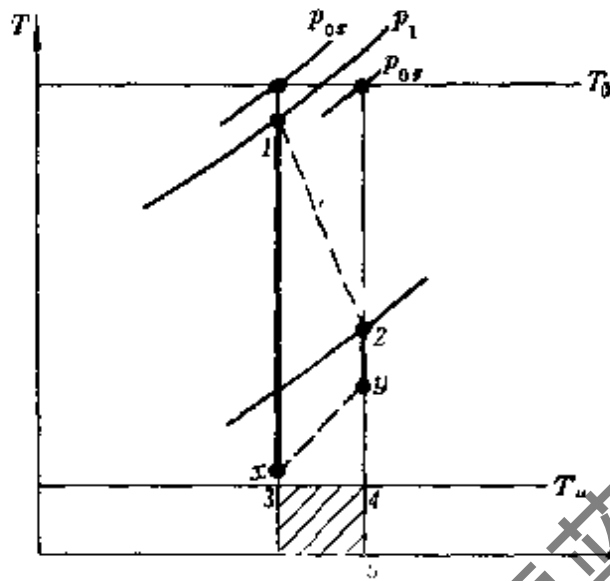


图 6-13

6-4 等截面摩擦管流

本节讨论第二类流动, 即输送管道内的流动。输送管道的任务在于把可压缩气体从一处转送到另一处。流动中没有采取特殊的措施对气体加热或冷却, 也无轴功, 所以没有能量效应。管道是等截面的, 因而壁面摩擦是引起流体属性变化的主要因素。对于这种流动, 有两种极限情况: 一是管道不长而流动足够快, 因而可看作绝热流动; 二是管道较长而流动足够慢, 与环境有充分的热交换, 因此除了流动的最初一段外, 可以作为等温流动分析。本节将讨论这两种极限情况下摩擦对流体属性的影响。

一、等截面管道中有摩擦的绝热流

等截面管道中有摩擦的绝热流动可假设是一维稳态稳流, 与外界没有热交换, 也无轴功, 高度不同所引起的影响与摩擦效应相比可以略去不计。这样的流动必满足以下方程:

$$\text{能量方程} \quad h + \frac{c^2}{2} = -h_0 = \text{常数}$$

$$\text{连续方程} \quad \rho c = \frac{\dot{m}}{A} = \text{常数}$$

状态方程
$$\frac{p}{\rho} = RT$$

服从上述三个方程的状态点的连线就是前面介绍过的范诺线。也就是说,在等截面管道内有摩擦的绝热流动中,各个状态都落在具有相同滞止焓值和相同密流的范诺线上。图 6-14 示出了滞止焓值相同但 $\frac{m}{A}$ 值不同的三条范诺线。

范诺流是有摩擦的绝热流动。根据热力学第二定律可知,流动中熵增加而滞止压力减小。流动中其它热力参数 p, ρ, T 的变化情况,可根据上述三个方程得到。理想气体作范诺流动时的能量方程为

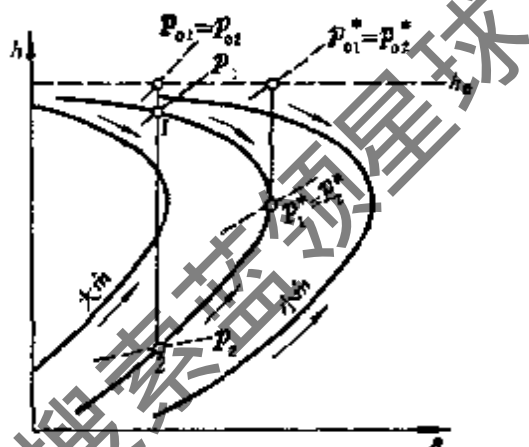


图 6-14 一组范诺线

$$dh + cdc = 0$$

或
$$c_p dT + cdc = 0 \quad (a)$$

所以
$$\frac{dT}{dc} < 0 \quad (b)$$

根据连续方程

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dc}{c}$$

可见
$$\frac{d\rho}{dc} < 0 \quad (c)$$

由状态方程得到

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dT}{T}$$

考虑到式(b)、(c),由上式可知

$$\frac{dp}{dc} < 0 \quad (d)$$

式(b)、(c)、(d)指出 T, ρ, p 随流速 c 的变化。 c 随 M 的变化

可推导如下。

根据马赫数的定义得

$$M^2 = \frac{c^2}{a^2} = \frac{c^2}{\kappa RT}$$

所以

$$\frac{dM^2}{M^2} = \frac{dc^2}{c^2} - \frac{dT}{T}$$

$$\frac{2dM}{M} = \frac{2dc}{c} - \frac{dT}{T} \quad (6-40)$$

将式(a)代入上式得到

$$\frac{dM}{dc} = \frac{M}{2} \left(\frac{2}{c} + \frac{c}{c_p T} \right)$$

因为 c_p 和 c 均为正, 所以

$$\frac{dM}{dc} > 0 \quad (e)$$

此外, 对于等截面管道中理想气体的有摩擦的绝热流动, 伍里斯方程式(6-13a)可简化为

$$(M^2 - 1) \frac{dc}{c} = -\frac{1}{RT} dw_f$$

所以

$$(M^2 - 1) \frac{dc}{c} < 0 \quad (f)$$

因此

$$M < 1 \text{ 时 } dc > 0$$

$$M > 1 \text{ 时 } dc < 0$$

再根据式(e)得

$$M < 1 \text{ 时 } dM > 0$$

$$M > 1 \text{ 时 } dM < 0$$

由上述得到的理想气体在等截面管内作有摩擦的绝热、无轴功的流动时, 可压缩流体属性的变化情况见表 6-6。因而, 假如

表 6-6

	亚声速流 ($M < 1$)	超声速流 ($M > 1$)	依 据
流速 c	增大	减小	式 (f)
马赫数 M	增大	减小	式 (e), (f)
压力 p	减小	增大	式 (d)
密度 ρ	减小	增大	式 (c)
温度 T	减小	增大	式 (b)
熵 s	增大	增大	热力学第二定律
滞止压力 p_0	减小	减小	式 (6-29)

管道的某一点处速度是亚声速的(如图 6-14 点 1), 则摩擦作用必使速度及马赫数增大, 而使气流的焓及压力减小。反之, 若流动起始是超声速的(如图 6-14 的 2 点), 则摩擦作用必使速度及马赫数减小而使气流的焓及压力增大。这两种流动都趋于 $M=1$ (见图 6-14 上的箭头方向)。相反方向的流动不可能发生。企图使流动连续地沿着范诺线越过 $M=1$ 的点是办不到的。

对于有摩擦的绝热流动来说, 亚声速流时马赫数沿着管道增大, 超声速流时则减少, 两者都是在 $M=1$ 处熵值达到最大。因而, 对应于一定的进口状态, 能够采用的最大可能管长(不改变进口状态而又无不连续而)就是使出口马赫数正好达到 1 的那个长度。此时我们就说流动发生了壅塞。若管长大于最大管长, 那么管内的流动必定会调整到使管的出口处保持 $M=1$ 。亚声速流的这一调整过程是通过自动减少流量, 恰好使得出口处 $M=1$ 来实现的。超声速流的调整过程通常伴有管内激波的形成。

最大管长的计算 定常流且不计体积力时, 动量方程式(6-6a)成为

$$dp + \frac{\rho c^2}{2} \cdot 4f \frac{dx}{D} + \rho \frac{dc^2}{2} = 0$$

上式除以 T 并利用 $\frac{p}{\rho} = RT$, 得

$$\frac{dp}{p} + \frac{\kappa}{2} \frac{dc^2}{\kappa RT} + \frac{\kappa}{2} M^2 \left(4f \frac{dx}{D} \right) = 0$$

所以

$$\frac{dp}{p} + \frac{\kappa}{2} dM^2 + \frac{\kappa M^2}{2} \frac{dT}{T} + \frac{\kappa M^2}{2} 4f \frac{dx}{D} = 0 \quad (a)$$

绝热流动中, T_0 不变。由式(6-3)得

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_0^2}$$

$$\frac{dT}{T} = - \frac{d\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2} \quad (6-41)$$

又因

$$\frac{m}{A} \rho c = \frac{p}{RT} M \sqrt{\kappa RT} = \text{常数}$$

所以

$$\frac{pM}{\sqrt{T}} = \text{常数}$$

得

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T} - \frac{dM}{M}$$

将式(6-41)代入上式, 得

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{2} \frac{d\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2} - \frac{dM}{M} \quad (6-42)$$

再将式(6-41)、(6-42)代入式(a), 消去 $\frac{dp}{p}$ 和 $\frac{dT}{T}$, 得

$$4f \frac{dx}{D} = \frac{\kappa+1}{2\kappa} \frac{d\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2} + \frac{2dM}{\kappa M^3} - \frac{\kappa+1}{2\kappa} \frac{dM^2}{M^2}$$

$$4f \frac{dx}{D} = \frac{(1-M^2)dM^2}{\kappa M^4 \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)}$$

对上式积分

$$\int_0^{L_{\max}} 4f \frac{dx}{D} = \int_{M^2}^1 \frac{1-M^2}{\kappa M^4 \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)} dM^2$$

得

$$4\bar{f} \frac{L_{\max}}{D} = \frac{1-M^2}{\kappa M^2} + \frac{\kappa+1}{2\kappa} \ln \frac{(\kappa+1)M^2}{2\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)} \quad (6-43)$$

式中, 积分限为: 下限取马赫数为 M 而 x 任意地取为零的截面, 上限取马赫数为 1 而 x 为管道最大可能长度 L_{\max} 的截面。 \bar{f} 是按长度平均的摩擦系数, 其定义是

$$\bar{f} = \frac{1}{L_{\max}} \int_0^{L_{\max}} f dx$$

式(6-43)给出了对应于任何起始马赫数 M 的 $4\bar{f} \frac{L}{D}$ 的最大值。

因为 $4\bar{f} \frac{L_{\max}}{D}$ 只是 M 数的函数, 所以使流动从给定的某个起始马赫数 M_1 变至给定的某个终止马赫数 M_2 所需的管长可由下式求得:

$$4\bar{f} \frac{L}{D} = \left(4\bar{f} \frac{L_{\max}}{D}\right)_{M_1} - \left(4\bar{f} \frac{L_{\max}}{D}\right)_{M_2} \quad (6-44)$$

通常 L_{\max} 由输送的距离所决定, 于是由式(6-44)可求得不使流动发生壅塞所必需的管径 D 。

熵产及不可逆性的计算 理想气体范诺流的熵产可按式(6-30b)求得。式(6-30b)以马赫数表示如下:

$$\begin{aligned}
\frac{s_2 - s_1}{R} &= \ln \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \left(\frac{T_0 - T_2}{T_0 - T_1} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\
&= \ln \left\{ \left(\frac{T_2/T_0}{T_1/T_0} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \left[\frac{T_0 \left(1 - \frac{T_2}{T_0} \right)}{T_0 \left(1 - \frac{T_1}{T_0} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \\
&= \ln \left(\frac{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_2^2} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \left[\frac{M_2^2}{M_1^2} \frac{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_2^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\
&= \ln \left[\frac{M_2}{M_1} \left(\frac{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_1^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_2^2} \right)^{\frac{\kappa+1}{2(\kappa-1)}} \right] \quad (6-45)
\end{aligned}$$

绝热流动中的熵产计算式也可按式 (6-12) 直接导得。式 (6-12) 为

$$ds_g = \frac{\frac{1}{2} c^2 \cdot 4f \frac{dx}{D}}{T} \quad [6-12]$$

不计体积力时有摩擦的绝热流的动量方程可根据式 (6-6a) 得到

$$dp + \frac{\rho c^2}{2} \cdot 4f \frac{dx}{D} + \rho \frac{dc^2}{2} = 0$$

将上式代入式 (6-12), 并利用 $p = \rho RT$ 的关系, 得到

$$ds_g = \frac{-\frac{dp}{p} - \frac{dc^2}{2}}{T} = -\frac{Rdp}{p} - \frac{Rcdc}{RT}$$

因 $-cdc = c_p dT$, $c_p = \frac{R\kappa}{\kappa-1}$, 代入上式, 有

$$\frac{ds_g}{R} = -\frac{dp}{p} + \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{dT}{T}$$

再以式 (6-41)、(6-42) 代入上式, 得到

$$\frac{ds_g}{R} = -\frac{\kappa+1}{2(\kappa-1)} \frac{d\left(1 + \frac{\kappa-1}{2}M^2\right)}{\left(1 + \frac{\kappa-1}{2}M^2\right)} + \frac{dM}{M}$$

将上式积分，得

$$\frac{s_2 - s_1}{R} = -\ln \left[\frac{M_1}{M_2} \left(\frac{1 + \frac{\kappa-1}{2}M_2^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2}M_1^2} \right)^{\frac{\kappa+1}{2(\kappa-1)}} \right]$$

此式即式 (6-45)。得到了不可逆绝热过程的熵产后，就能计算不可逆性 $I(I = T_u \Delta S_g)$ 。

为了给范诺流的计算提供方便，选择 $M=1$ 的状态（该状态的参数均加上角标“*”）为参考状态，可求得无量纲对比量公式。这些公式都用马赫数表示。于是也可以以马赫数为序，列出数表供查用。 $\kappa=1.4$ 的理想气体范诺流函数表见表 6-7。范诺流的对比量公式的推导如下。

对式(6-41)在任意截面 $M=M$ （该截面的物理量不用角标）， $T=T$ 和 $M=1$ （该截面的物理量以“*”号标出）， $T=T^*$ 的截面之间进行积分，得

$$\frac{T}{T^*} = \frac{\kappa+1}{2\left(1 + \frac{\kappa-1}{2}\right)M^2} \quad (6-46)$$

在上述截面间对式(6-42)积分，得到

$$\frac{p}{p^*} = \frac{1}{M} \sqrt{\frac{\kappa+1}{2\left(1 + \frac{\kappa-1}{2}\right)M^2}} \quad (6-47)$$

以 p_0, T_0 表示任意截面的滞止参数， p_0^*, T_0^* 表示 $M=1$ 的截面的滞止参数，从而有

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (a)$$

$$\frac{T_0^*}{T^*} = \left(\frac{p_0^*}{p^*} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (b)$$

联立式(6-46)、(6-47)、(a)、(b)，并考虑到绝热流动中 $T_0^* = T_0$ ，得到

$$\frac{p_0}{p_0^*} = \frac{1}{M} \sqrt[2]{\frac{2 \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2 \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}}}{\kappa+1}} \quad (6-48)$$

表 6-7 中的 $\frac{4fL_{\max}}{D}$ 由式(6-43)求得。

表 6-7 理想气体的范诺函数表 ($\kappa = 1.4$) [16]

M	$\frac{T}{T^*}$	$\frac{p}{p^*}$	$\frac{p_0}{p_0^*}$	$\frac{4fL_{\max}}{D}$
0	1.200	∞	∞	∞
0.10	1.198	10.944	5.822	66.922
0.20	1.190	5.455	2.964	14.533
0.30	1.179	3.619	2.035	5.299
0.40	1.163	2.696	1.590	2.308
0.50	1.143	2.138	1.340	1.069
0.60	1.119	1.763	1.188	0.491
0.70	1.093	1.493	1.094	0.208
0.80	1.064	1.289	1.038	0.072
0.90	1.033	1.129	1.009	0.015
1.00	1.000	1.000	1.000	0.000
1.10	0.966	0.894	1.008	0.010
1.20	0.932	0.804	1.030	0.034
1.30	0.897	0.728	1.066	0.065
1.40	0.862	0.663	1.115	0.100
1.50	0.828	0.606	1.176	0.136
1.60	0.794	0.557	1.250	0.172
1.70	0.760	0.513	1.338	0.208
1.80	0.728	0.474	1.439	0.242
1.90	0.697	0.439	1.555	0.274
2.00	0.667	0.408	1.688	0.305
2.10	0.638	0.380	1.837	0.334

(续表6-7)

M	$\frac{T}{T^*}$	$\frac{p}{p^*}$	$\frac{l^*}{D}$	$\frac{4f l_{max}}{D}$
2.20	0.610	0.355	2.005	0.361
2.30	0.583	0.332	2.193	0.386
2.40	0.558	0.311	2.403	0.410
2.5	0.533	0.292	2.637	0.432
2.6	0.510	0.275	2.896	0.453
2.7	0.488	0.259	3.183	0.472
2.8	0.467	0.244	3.500	0.490
2.9	0.447	0.231	3.850	0.507
3.0	0.429	0.218	4.235	0.522
3.1	0.411	0.207	4.657	0.537
3.2	0.394	0.196	5.121	0.550
3.3	0.378	0.186	5.629	0.563
3.4	0.362	0.177	6.184	0.575
3.5	0.348	0.169	6.790	0.586
3.6	0.334	0.161	7.450	0.597
3.7	0.321	0.153	8.169	0.607
3.8	0.309	0.146	8.951	0.616
3.9	0.297	0.140	9.799	0.625
4.0	0.286	0.134	10.7	0.633
4.5	0.238	0.108	16.6	0.668
5.0	0.200	0.089	25.0	0.694
5.5	0.170	0.075	36.9	0.714
6.0	0.146	0.064	53.2	0.730
6.5	0.127	0.055	75.1	0.743
7.0	0.111	0.048	104.1	0.753
7.5	0.098	0.042	141.8	0.761
8.0	0.087	0.037	190.1	0.768
8.5	0.078	0.033	251.1	0.774
9.0	0.070	0.029	327.2	0.779
9.5	0.063	0.026	421.1	0.783
∞	0	0	∞	0.822

二、等截面管道中有摩擦的等温流

上面讨论了流动足够快,来不及换热而看作绝热流动的情况。

在那样的流动中,亚声速流的速度沿程降低,超声速流的速度沿程升高。现在讨论流体在等截面管道内缓慢流动的情形。在缓慢流动中,流体得以和外界换热,所以除了管口一段外,流动可近似为等温流。对于等截面内有摩擦的等温流,其基本方程与上述绝热流不同之处体现在能量方程上。无轴功,并略去位能变化时,理想气体等温流的能量方程为

$$dq = c_p dT + \frac{dc^2}{2} = c_p dT_0 \quad (6-49)$$

由于是等温流, $dT=0$, 所以上式可简化为

$$dq = cdc \quad (6-49a)$$

式中, dq 为气体与外界交换的热量, 在伍里斯方程中以 dq_{out} 表示。由式(6-49)可知, 滞止温度的变化是热交换大小及方向的直接量度。由式(6-49a)得 $\frac{dq}{dc} > 0$ 。所以, 由外界吸热时流速增加, 而向外界放热时, 流速减小。对于等温流动, 伍里斯方程简化为

$$(M^2 - 1) \frac{dc}{c} = -\frac{dq_{out}}{c_p T} - \frac{1}{RT} dw_f$$

将式(6-49a)代入上式, 得

$$(M^2 - 1) \frac{dc}{c} = -\frac{cdc}{c_p T} - \frac{dw_f}{RT}$$

因为 $c_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}$, $M = \frac{c}{a}$, 上式简化为

$$(\kappa M^2 - 1) \frac{dc}{c} = -\frac{dw_f}{RT} \quad (6-50)$$

得到 $(\kappa M^2 - 1) \frac{dc}{c} < 0 \quad (6-50a)$

由上式和式(6-49a)可知:

$$M < \sqrt{\frac{1}{\kappa}} \text{ 时, } dc > 0, dq > 0, dT_0 > 0;$$

$M > \sqrt{\frac{1}{\kappa}}$ 时, $dc < 0, dq < 0, dT_0 < 0$ 。

式(6-40)用于等温流时,为

$$\frac{dM}{M} = \frac{dc}{c}$$

或

$$\frac{dM^2}{M^2} = \frac{dc^2}{c^2} \quad (6-51)$$

所以

$$\frac{dM}{dc} > 0 \quad (6-51a)$$

等截面的连续方程为

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{1}{2} \frac{dc^2}{c^2} = 0 \quad (6-52)$$

忽略体积力时,动量方程式(6-6a)成为

$$dp + \frac{\rho c^2}{2} \frac{4f}{D} dx + \rho c dc = 0$$

各项除以 p , 并注意到 $\rho c^2 = \kappa p M^2$, 得

$$\frac{dp}{p} + \frac{\kappa M^2}{2} \frac{4f}{D} dx + \frac{\kappa M^2}{2} \frac{dc^2}{c^2} = 0 \quad (a)$$

因

$$p_0 = p \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2 \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad [6-4]$$

写成微分形式为

$$\frac{dp_0}{p_0} = \frac{dp}{p} + \frac{\kappa M^2 / 2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2} \frac{dM^2}{M^2} \quad (b)$$

等温流状态方程简化为

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\rho}{\rho} \quad (6-53)$$

由式(a)、(6-52)、(6-53)联立,得

$$\frac{dp}{p} = - \frac{\kappa M^2}{2(1-\kappa M^2)} \frac{4f}{D} dx \quad (6-54)$$

由式(b)、(6-51)、(6-52)、(6-53)联立,得

$$\frac{dp_0}{p_0} = \frac{\kappa M^2 \left(1 - \frac{\kappa+1}{2} M^2\right)}{2(\kappa M^2 - 1) \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)} 4f \frac{dx}{D} \quad (6-55)$$

式(6-55)中, $\frac{1}{2}\kappa M^2 \cdot 4f \frac{dx}{D} / \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2\right)$ 恒为正,因此只要分析 $\left(1 - \frac{\kappa+1}{2} M^2\right) / (\kappa M^2 - 1)$ 的正负就可确定 dp_0 的正负。当 $M < \frac{1}{\sqrt{\kappa}}$ 时,必有 $\kappa M^2 < 1$ 和 $M < \sqrt{\frac{2}{\kappa+1}}$ 。这时式(6-55)的分子为正,分母为负,所以 $dp_0 < 0$ 。当 $M > \frac{1}{\sqrt{\kappa}}$ 时,要分两种情况分析。当 $\sqrt{\frac{1}{\kappa}} < M < \sqrt{\frac{2}{\kappa+1}}$ 时,式(6-55)的分子为正,分母也为正,所以 $dp_0 > 0$; 当 $M > \sqrt{\frac{2}{\kappa+1}}$ 时,式(6-55)的分子为负,分母为正,所以 $dp_0 < 0$ 。

至此,可知理想气体在等截面管道内作有摩擦的等温流动时流体的属性发生变化,见表 6-8。

由以上讨论可见,等温流的马赫数总是趋于 $1/\sqrt{\kappa}$ 。所以,正像 $M=1$ 代表连续的绝热流的极限一样, $M=1/\sqrt{\kappa}$ 代表连续的等温流的极限。因此,对于任意给定的 M 值,连续等温流就有一个最大管长。下面推导最大管长的计算式。

将式(6-51)、(6-52)、(6-53)联立,得

$$\frac{dp}{p} = -\frac{1}{2} \frac{dM^2}{M^2}$$

再与式(6-54)联立,消去 $\frac{dp}{p}$, 经整理得

$$4f \frac{dx}{D} = \frac{(1 - \kappa M^2)}{\kappa M^4} dM^2$$

表 6-8

	$M < 1/\sqrt{\kappa}$ (亚声速)	$M > 1/\sqrt{\kappa}$ (亚声速或超声速)	依 据
流速 c	增大	减小	式(6-50a)
马赫数	增大	减小	式(6-51a)
换热情况	吸热	放热	式(6-49a)
滞止温度 T_0	增大	减小	式(6-49)
密度 ρ	减小	增大	等截面的连续方程
压力 p	减小	增大	状态方程
滞止压力 p_0	减小	当 $M < \sqrt{2/(\kappa+1)}$ 时增大 当 $M > \sqrt{2/(\kappa+1)}$ 时减小	式(6-55), 注意到 $\sqrt{\frac{2}{\kappa+1}} > \sqrt{\frac{1}{\kappa}}$
熵	增加	可增可减, 视放热(焓流为负)与摩擦热(有熵产)的综合结果	热力学第二定律

将上式积分。积分下限取为 $x=0, M=M$ 处; 上限取 $M=1/\sqrt{\kappa}$ (超过 $1/\sqrt{\kappa}$ 后就不可能再是连续的等温流了), x 为最大管长。积分得

$$\int_0^{L_{\max}} 4f \frac{dz}{D} = \int_M^{\frac{1}{\sqrt{\kappa}}} \frac{(1-\kappa M^2)}{\kappa M^4} dM^2$$

$$4f \frac{L_{\max}}{D} = \frac{1-\kappa M^2}{\kappa M^2} + \ln(\kappa M^2) \quad (6-56)$$

若给定起始及终止的马赫数 M_1 和 M_2 , 那么所需管长按下式计算:

$$4f \frac{L}{D} = \left(4f \frac{L_{\max}}{D} \right)_{M_1} - \left(4f \frac{L_{\max}}{D} \right)_{M_2}$$

$$= \frac{1-\kappa M_1^2}{\kappa M_1^2} - \frac{1-\kappa M_2^2}{\kappa M_2^2} + \ln \frac{M_1^2}{M_2^2}$$

因为对应一个给定的 M 值, 就有一个连续等温流的最大管长, 因此

就有可能出现与绝热管流相类似的壅塞效应。不过，在通常遇到的长管流动中，所采用的马赫数非常低（也正因为流速较低，才能作为等温流处理）。当亚声速等温流趋近于极限马赫数时，全部流体属性沿管长变化得很快，单位长度要求的热交换量很大，而在没有采取热交换措施的前提下难以达到，所以等温流的极限马赫数实际上是达不到的。

不可逆性的计算 在等温流中，气体与外界有热交换，因此有熵流；系统内有摩擦，因而有熵产。熵产不为负，熵流则和外界热交换的方向有关，可正可负，所以气体的熵是增是减就取决于熵流与熵产之和的正负。气体熵变的大小并不能反映系统内摩擦不可逆性的程度，只有熵产的大小才能说明系统内由于摩擦而造成的有效能损耗的多少。根据式(4-17)

$$\Delta s_g = \Delta s - \Delta s_f \quad [4-17]$$

对于等温流

$$\Delta s = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta s_f = \frac{q}{T} = \frac{\Delta c^2}{2T}$$

所以

$$\Delta s_g = -R \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{\Delta c^2}{2T} \quad (a)$$

等截面的连续方程为

$$\rho_1 c_1 = \rho_2 c_2$$

理想气体等温流的声速不变，所以

$$\frac{\rho_1 c_1}{a} = \frac{\rho_2 c_2}{a}$$

$$\rho_1 M_1 = \rho_2 M_2$$

于是

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{M_1}{M_2} \quad (b)$$

将式(b)代入式(a), 得

$$\begin{aligned}\Delta s_g &= -R \ln \frac{M_1}{M_2} - \frac{c_2^2 - c_1^2}{2T} \frac{\kappa R T}{a^2} \\ &= R \ln \frac{M_2}{M_1} - \frac{\kappa R}{2} (M_2^2 - M_1^2)\end{aligned}\quad (6-57)$$

式中, 下标 1 和 2 分别表示进口与出口参数。求得了 Δs_g 后, 根据式 (6-11) 即可求取等截面管道内等温流由于摩擦而产生的不可逆性。

6-5 等截面管道中有热交换的流动

前面论述了截面积变化和壁面摩擦对流动状况的影响, 本节讨论无摩擦的等截面管道内流体与外界有热量交换(能量效应)时流体属性的变化。与外界交换热量要改变流体的滞止温度。这种截面积不变, 又无摩擦效应, 仅仅由换热引起滞止温度改变的流动过程称为纯 T_0 变化过程。实际上, 纯 T_0 变化过程是难以实现的。因为, 如果滞止温度是通过与外界换热而改变的话, 那么由于摩擦与传热机理的内在联系, 因而有传热就必然存在摩擦效应。如果滞止温度是由于燃烧而改变的话, 那么化学成分就必然变化。又如采用使液体往气流中蒸发的办法来降低滞止温度, 那么气流的质量流量和成分两者都会变化。

尽管纯 T_0 变化过程实际上难以实现, 但分析纯 T_0 变化过程能得出许多有实际意义的结论。当实际情况与假设的流动模型差别很小时, 所得结论的准确度是很高的。例如, 加热或冷却流体时, 管壁与气流间的温差很大, 则单位管长的摩擦效应相对于单位管长的换热效应来说要小得多, 因而可略去摩擦效应对流体流动状况的影响, 而看作是纯换热效应的作用。又如烃在空气中燃烧时, 燃料与空气的质量比很小, 因此化学成分的影响要比滞止温度

变化的影响小得多,也就可近似作为纯 T_0 变化过程分析。

等截面管内,无摩擦无轴功而有热交换的流动的基本物理方程如下(参阅图 6-15)。因截面不变,并假设无摩擦,动量方程可写成

$$p + \rho c^2 = \text{常数}$$

或

$$p_1 - p_2 = \frac{\dot{m}}{A} (c_2 - c_1)$$

连续方程为

$$\rho c = \text{常数}$$

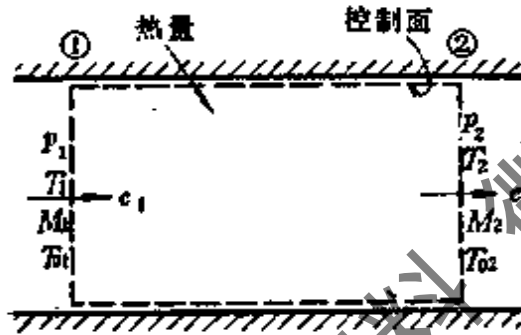


图 6-15

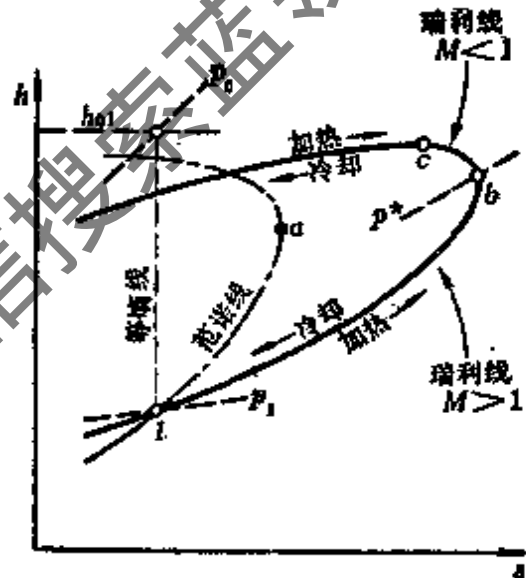


图 6-16

以上方程再加上理想气体的状态方程就可得到如前所述的瑞利线。瑞利线的一般形态见图 6-16。在最大熵值点上方的瑞利线分支对应于亚声速流,而下方的分支则对应于超声速流。

假设无摩擦,气体进行可逆过程,状态沿着瑞利线连续变化。加热时,气体的熵增加,放热时熵减少。因此,亚声速时加热,马赫数增大,冷却则马赫数减小;超声速时加热,马赫数减小,冷却则马赫数增大。这样,加热产生的影响与摩擦的影响相同,它总是使马赫数趋近于 1;而冷却则总是使马赫数向离开 1 的方向变化。因而当只有加热或者只有冷却时,流动均不能连续变化到超越 $M =$

1。不过,若加热到 $M=1$ 时随即冷却,流动就能连续穿过 $M=1$ 。这与等熵流中管道截面积采用收缩和扩张的组合相类似。

无论在亚声速还是在超声速时加热,所加入的热量都不能超过使排气马赫数等于1的加热量。所以,进口状态给定后,存在一个相应于管道出口处 $M=1$ 的最大加热量。若加热量超过该数值,则流动发生壅塞。对于亚声速流,起始马赫数将降低到与所给定的加热量相适应的数值。超声速时,当加热量和进口状态给定后,进口处有一个最小的允许马赫数,只有大于或等于此马赫数时,定常流动(无激波)才是可能的。

瑞利流是假设无摩擦、无轴功、有热交换的流动,其能量方程为

$$q = c_p(T_2 - T_1) + \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} = c_p(T_{02} - T_{01}) \quad (6-58)$$

可见,瑞利流的滞止温度的变化同样是衡量热交换量的直接尺度,所以瑞利线也称为纯 T_0 变化过程线。

对于纯 T_0 变化过程,伍里斯方程(6-13a)式可简化为

$$(M^2 - 1) \frac{dc}{c} = - \frac{dq_{out}}{c_p T}$$

将式(6-58)代入上式,考虑到 $c_p = \frac{\kappa R}{\kappa - 1}$ 及 $M = \frac{c}{\sqrt{\kappa R T}}$,化简得

$$(\kappa M^2 - 1) \frac{dc}{c} = - \frac{dT}{T} \quad (6-59)$$

从上式可知:

$$\text{当 } M < \sqrt{\frac{1}{\kappa}} \text{ 时 } \frac{dc}{dT} > 0$$

$$\text{当 } M > \sqrt{\frac{1}{\kappa}} \text{ 时 } \frac{dc}{dT} < 0$$

将式(6-40)代入式(6-59),得

$$(\kappa M^2 + 1) \frac{dc}{c} = \frac{2dM}{M} \quad (6-60)$$

由式(6-60)可知, 不论亚声速还是超声速, 都有

$$\frac{dc}{dM} > 0$$

根据连续方程可知

$$\frac{d\rho}{dc} < 0$$

根据动量方程

$$p + \rho c^2 = \text{常数}$$

和连续方程

$$\rho c = \text{常数}$$

得

$$p + \frac{(\rho c)^2}{\rho} = \text{常数}$$

$$dp + (\rho c)^2 \left(-\rho^{-2} dp \right) = 0$$

$$\frac{dp}{d\rho} = c^2 > 0$$

动量方程也可写成

$$p_1 - p_2 = \frac{\dot{m}}{A} (c_2 - c_1)$$

利用连续方程 $\rho c = \text{常数}$, 并注意到, 对于理想气体有 $\rho c^2 = \kappa p M^2$, 上式可化为

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1 + \kappa M_1^2}{1 + \kappa M_2^2} \quad (6-61)$$

根据式(6-4)有

$$\frac{p_{02}}{p_{01}} = \frac{p_2}{p_1} \frac{\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M_2^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}}{\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M_1^2\right)^{\kappa/(\kappa-1)}}$$

将式(6-61)代入上式得

$$\frac{p_{02}}{p_{01}} = \frac{1 + \kappa M_1^2}{1 + \kappa M_2^2} \cdot \frac{\left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M_2^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}}}{\left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M_1^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}}} \quad (6-62)$$

现分析流动中滞止压力的变化情况。如以截面 2 为管道中的任意截面(其物理量不用下标),而截面 1 上的马赫数是 1 (该截面的物理量用下标“*”标出)。以 $M_1 = 1, M_2 = M$ 代入式(6-62),得

$$\frac{p_0}{p_0^*} = \frac{1 + \kappa}{1 + \kappa M^2} \left[\frac{2 \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)}{1 + \kappa} \right]^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}} \quad (6-63)$$

因为 $\kappa > 1, M > 0$, 可证明

$$\frac{p_0}{p_0^*} \geq 1 \quad p_0 \geq p_0^* \quad (6-64)$$

上式等号对应于 $M = 1$ 的情况。根据式(6-64)并结合图6-16可以得到:当加热流体时,流体的 M 朝着 $M = 1$ 的方向变化,那么滞止压力也就由 p_0 朝着 p_0^* 变化,所以根据式(6-64)可知,加热时滞止压力减小。流体冷却时, M 数朝着离开 1 的方向变化,那么滞止压力就由 p_0^* 朝着 p_0 变化,于是根据式(6-64)可知冷却时滞止压力增大。

至此,可列出纯 T_0 变化过程中流体各属性的变化情况(见表6-9)。

为了列出瑞利流的函数表以供计算时查用,采用上一节介绍的方法,选择 $M = 1$ 的状态为参考状态,导出对比量公式,然后以马赫数 M 为独立变量列表。 $\kappa = 1.4$ 的理想气体的瑞利流函数表见表6-10。

由式(6-61)、(6-63),有

表 6-9

	加 热		冷 却		依 据
	$M < 1$	$M > 1$	$M < 1$	$M > 1$	
滞止温度 T_0	增大	增大	减小	减小	式(6-58)
马赫数 M	增大	减小	减小	增大	图6-16上瑞利线
速度 c	增大	减小	减小	增大	式(6-60)
密度 ρ	减小	增大	增大	减小	$\rho c = \text{常数}$, 所以 $\frac{d\rho}{dc} < 0$
压力 P	减小	增大	增大	减小	由动量方程、连续方程 联立得到 $\frac{dp}{d\rho} > 0$
温度 T	$M < \sqrt{\frac{1}{\kappa}}$, 增大 $1 > M$ $> \sqrt{\frac{1}{\kappa}}$, 减小	增大	$M < \sqrt{\frac{1}{\kappa}}$, 减小 $1 > M$ $> \sqrt{\frac{1}{\kappa}}$, 增大	减小	式(6-59)
滞止压力 p_0	减小	减小	增大	增大	式(6-64)
熵 s	增大	增大	减小	减小	图6-16上瑞利线

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{1 + \kappa M_1^2}{1 + \kappa M_2^2}$$

$$\frac{p_0}{p_0^*} = \frac{\kappa + 1}{1 + \kappa M^2} \left[\frac{2 \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2 \right)}{\kappa + 1} \right]^{\frac{\kappa}{\kappa - 1}}$$

利用状态方程有

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

将 $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{M_2}{M_1} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$ 及式(6-61)代入上式, 得

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{M_2^2}{M_1^2} \frac{(1 + \kappa M_1^2)^2}{(1 + \kappa M_2^2)^2} \quad (6-65)$$

且有

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_2^2}{M_1^2} \frac{1 + \kappa M_1^2}{1 + \kappa M_2^2} \quad (6-66)$$

根据能量方程有

$$\frac{T_{02}}{T_{01}} = \frac{T_2}{T_1} \frac{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_2^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_1^2}$$

将式(6-65)代入上式,得

$$\frac{T_{02}}{T_{01}} = \frac{M_2^2}{M_1^2} \frac{(1 + \kappa M_1^2)^2}{(1 + \kappa M_2^2)^2} \frac{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_2^2}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M_1^2} \quad (6-67)$$

以上式(6-61)、(6-65)、(6-66)及式(6-67)四个公式中,取截面1处 $M_1=1, T_1=T^*$, 截面2处 $M_2=M, T_2=T$, 就得 $\frac{p}{p^*}, \frac{T}{T^*}, \frac{c}{c^*}$ 及 $\frac{T_0}{T^*}$ 四个对比量公式,加上式(6-63)即可列出瑞利流以 $M=1$ 的状态为参考状态的函数表,见表6-10。

例题6-4 空气及燃料的气态混合物,以61m/s的速度进入冲压发动机的燃烧室,其温度为50°C,绝对压力为 $0.352 \times 10^5 \text{Pa}$ 。此混合物在所采用的特定燃料-空气比值下,每千克混合物的反应热 ΔH 为1164kJ/kg。试求燃烧室出口处的气流属性。假设摩擦可以略去不计,截面积为常数,反应物和反应产物的相对分子质量及比热容都与空气相同。

解 根据题意,气流流过燃烧室可作为瑞利流(加热)处理。

(1) 进口截面上气流的属性

已知: $c_1=61\text{m/s}, p_1=0.352 \times 10^5 \text{Pa}, T_1=273+50=323\text{K}$ 。

声速 a_1 $a_1 = \sqrt{\kappa R T_1} = \sqrt{1.4 \times 287 \times 323} = 360\text{m/s}$

马赫数 M_1 $M_1 = \frac{c_1}{a_1} = \frac{61}{360} = 0.169$

根据 M_1 借助于表6-3可算得滞止温度及等熵滞止压力。由表6-3查得

$$\frac{p_1}{p_{01}} = 0.980 \quad \frac{T_1}{T_{01}} = 0.995$$

所以

$$p_{01} = \frac{0.352 \times 10^5}{0.980} = 0.359 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_{01} = \frac{323}{0.995} = 324 \text{ K}$$

(2) 为了分析燃烧过程的变化, 先按 $M_1 = 0.169$ 从表 6-10 查对比量:

$$\left(\frac{T_0}{T_0^*}\right)_1 = 0.128 \quad \left(\frac{T}{T^*}\right)_1 = 0.153 \quad \left(\frac{p}{p^*}\right)_1 = 2.308$$

$$\left(\frac{p_0}{p_0^*}\right)_1 = 1.2435 \quad \left(\frac{c}{c^*}\right)_1 = 0.0663$$

表 6-10 理想气体瑞利流函数表 ($\kappa = 1.4$)⁽¹⁶⁾

M	$\frac{T_0}{T_0^*}$	$\frac{T}{T^*}$	$\frac{p}{p^*}$	$\frac{p_0}{p_0^*}$	$\frac{c}{c^*}$
0.00	0.0000	0.0000	2.400	1.268	0.0000
0.10	0.0468	0.0560	2.387	1.259	0.0237
0.20	0.1736	0.2066	2.273	1.235	0.0909
0.30	0.3469	0.4089	2.141	1.199	0.1918
0.40	0.5290	0.6151	1.961	1.157	0.3137
0.50	0.6914	0.7901	1.778	1.114	0.4444
0.60	0.8189	0.9167	1.596	1.075	0.5745
0.70	0.9085	0.9929	1.423	1.043	0.6975
0.80	0.9689	1.0255	1.266	1.019	0.8101
0.90	0.9921	1.0245	1.125	1.005	0.9110
1.00	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1.10	0.994	0.960	0.891	1.005	1.078
1.20	0.979	0.912	0.796	1.019	1.146
1.30	0.958	0.859	0.713	1.044	1.205
1.40	0.934	0.805	0.641	1.078	1.256
1.50	0.909	0.753	0.578	1.122	1.301
1.60	0.884	0.702	0.524	1.176	1.340
1.70	0.860	0.654	0.476	1.240	1.375
1.80	0.836	0.609	0.434	1.316	1.405
1.90	0.814	0.567	0.396	1.403	1.431
2.00	0.793	0.529	0.364	1.503	1.455
2.10	0.774	0.494	0.335	1.616	1.475

(续表6-10)

M	$\frac{T_0}{T_0^*}$	$\frac{T}{T^*}$	$\frac{p}{p^*}$	$\frac{T_0}{p_0^*}$	$\frac{c}{c^*}$
2.20	0.756	0.461	0.309	1.743	1.494
2.30	0.740	0.431	0.286	1.886	1.510
2.40	0.724	0.404	0.265	2.045	1.525
2.5	0.710	0.379	0.246	2.222	1.538
2.6	0.697	0.356	0.229	2.418	1.550
2.7	0.685	0.334	0.214	2.634	1.561
2.8	0.674	0.315	0.200	2.873	1.571
2.9	0.664	0.297	0.188	3.136	1.580
3.0	0.654	0.280	0.176	3.424	1.588
3.1	0.645	0.265	0.166	3.741	1.596
3.2	0.637	0.251	0.156	4.087	1.603
3.3	0.629	0.238	0.148	4.465	1.609
3.4	0.622	0.225	0.140	4.878	1.615
3.5	0.616	0.214	0.132	5.328	1.620
3.6	0.610	0.204	0.125	5.817	1.625
3.7	0.604	0.194	0.119	6.349	1.629
3.8	0.599	0.185	0.113	6.926	1.633
3.9	0.594	0.176	0.108	7.550	1.637
4.0	0.589	0.1683	0.1026	8.23	1.641
4.5	0.570	0.1354	0.0818	12.50	1.656
5.0	0.556	0.1111	0.0667	18.63	1.667
5.5	0.545	0.0927	0.0554	27.21	1.675
6.0	0.536	0.0785	0.0467	38.95	1.681
6.5	0.530	0.0673	0.0399	54.68	1.686
7.0	0.524	0.0583	0.0345	75.41	1.690
7.5	0.520	0.0509	0.0301	102.29	1.693
8.0	0.516	0.0449	0.0265	136.62	1.695
8.5	0.513	0.0399	0.0235	179.92	1.698
9.0	0.511	0.0356	0.0210	233.88	1.699
9.5	0.509	0.0321	0.0188	300.41	1.701
∞	0.490	0	0	∞	1.714

(3) 纯 T_0 变化过程滞止温度的增量为

$$T_{02} - T_{01} = \frac{\Delta H}{c_p} = \frac{1164}{1.0048} = 1158 \text{K}$$

$$T_{02} = T_{01} + 1158 = 324 + 1158 = 1482 \text{K}$$

$$\frac{T_{02}}{T_{01}} = \frac{1482}{324} = 4.5748$$

(4) 利用 $\frac{T_{02}}{T_{01}}$ 可以求出截面 2 处气流的属性。首先算出

$$\left(\frac{T_0}{T_0^*}\right)_2 = \left(\frac{T_0}{T_0^*}\right)_1 \frac{T_{02}}{T_{01}} = 0.128 \times 4.5748 = 0.5868$$

根据得到的 $\left(\frac{T_0}{T_0^*}\right)_2$ 值查表 6-10, 得

$$M_2 = 0.433 \quad \left(\frac{p}{p^*}\right)_2 = 1.901 \quad \left(\frac{T}{T^*}\right)_2 = 0.677$$

$$\left(\frac{p_0}{p_0^*}\right)_2 = 1.1425 \quad \left(\frac{c}{c^*}\right)_2 = 0.3563$$

按下列关系求出截面 2 处的气流属性:

$$T_2 = T_1 \frac{(T/T^*)_2}{(T/T^*)_1} = 323 \times \frac{0.677}{0.153} = 1428 \text{K}$$

$$p_2 = p_1 \frac{(p/p^*)_2}{(p/p^*)_1} = 0.352 \times 10^6 \times \frac{1.901}{2.308} = 0.290 \times 10^6 \text{Pa}$$

$$p_{02} = p_{01} \frac{(p_0/p_0^*)_2}{(p_0/p_0^*)_1} = 0.359 \times 10^6 \times \frac{1.1425}{1.2435} = 0.330 \times 10^6 \text{Pa}$$

$$c_2 = c_1 \frac{(c/c^*)_2}{(c/c^*)_1} = 61 \times \frac{0.3563}{0.0663} = 328 \text{m/s}$$

下面求取流动能保持指定起始条件时反应热的极大值。这时, 流动出现壅塞现象, 出口马赫数 $M = 1$ 。若以 T_{03} 表示壅塞状态时的滞止温度, 则

$$T_{03} = T_{01} \frac{(T_0/T_0^*)_3}{(T_0/T_0^*)_1} = 324 \frac{1}{0.128} = 2530 \text{K}$$

于是 $(\Delta H)_{\max} = c_p (T_{03} - T_{01}) = 1.0048 \times (2530 - 324) = 2217 \text{kJ/kg}$

当燃料-空气比增大到相应于此反应热的极大值后, 如使混合物再进一步富油, 就会使质量流量减小, 从而使起始马赫数也减小。

习 题

6-1 试证, 对于空气中很弱的激波, 有

$$\frac{p_{0x} - p_{0y}}{p_{0x}} \approx 1.3(M_x - 1)^2$$

6-2 试求：(a) $\kappa=1$ 的理想气体的正激波方程的极限形式；(b) 波前马赫数远大于 1 的理想气体的正激波方程的简单渐近形式。

6-3 试用瑞利线证明：在理想气体的情况下，膨胀激波的存在将容许制成第二类永动机。

6-4 把一根长 L 、直径为 D 的绝热管置于静压为 $4 \times 10^5 \text{Pa}$ 处。空气由喉部面积为该管面积一半的缩放喷嘴流入该管，喷嘴进口处滞止压力为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 。管内的摩擦系数 $f = 0.005$ ， $L/D = 20$ 。试证明管内存在正激波，并计算出口处气流的马赫数。

6-5 比热比 $\kappa = 2$ 的理想气体流过一根由放电加热的等截面管道。忽略内壁摩擦、热损失和磁性力，气体以 $M = 0.707$ 的马赫数流入管道。试求输入电量达最大容许值时动能增量与输入电量的比值。

6-6 从压力为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 的储气罐给一个缩放喷管供气，空气再经一根短管排入另一可变压力的气室中。短管的横截面积为喷管喉部面积的两倍，忽略流动中的摩擦和热交换。(1) 若排气管为等截面管，试确定短管中的静压范围。在这个静压范围内，正激波位于喷管的扩张段中。(2) 若排气管是锥形的，面积沿程减少 25%，试说明正激波不能达到喷管扩张段末端。

6-7 设有一缩放喷管，喉部面积为出口面积的一半，气源的滞止压力为 $1.4 \times 10^5 \text{Pa}$ ， $\kappa = 1.4$ 。气流通过该管并排到静压为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 的大气中去。求喷管出口截面上气体的滞止压力。

6-8 密度为 1.6kg/m^3 、压力为 68.95kPa 的理想气体通过一正激波，速度由 456m/s 降低到 152m/s 。求激波上下游的密度、压力和焓的变化，以及上下游的马赫数和激波的不可逆损耗。环境温度 $T_0 = 290 \text{K}$ 。

6-9 马赫数为 2.4、静压力为 130kPa 、滞止温度为 450K 的空气流通过一正激波。求激波下游的速度、声速和激波的不可逆损耗。

6-10 空气流过如图 6-17 所示的通道。若管子的摩擦系数为 0.005，试求：(a) 估计空气流的最大流量；(b) 要达到最大流量，背压应在什么范围内？

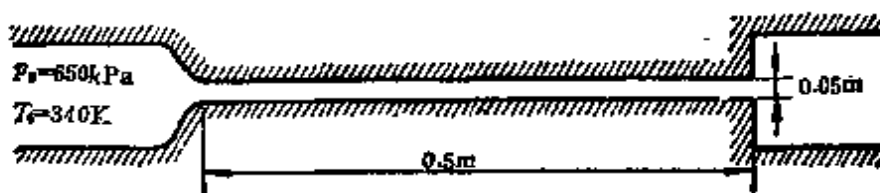


图 6-17

第七章 实际气体状态方程

热力工程中用到的许多工质,其工作过程所经历的某些状态,若用理想气体状态方程进行分析计算,往往会造成很大的偏差。因此,有必要探讨反映实际气体 $p-v-T$ 关系的状态方程,以及实际气体热力性质和热力过程的计算方法。

如果知道了反映工质 $p-v-T$ 关系的状态方程和比热容,则可以通过热力学微分方程,推算诸如焓、熵、内能等其他热力性质。

在工程计算和分析中,适用于多种工质的通用状态方程是非常重要的,不仅可用以推算还没有准确实验数据的某些工质的 p, v, T 参数,而且在某些状态范围内用它们代替比较复杂的一些工质的专用方程,也能满足工程计算的要求。此外,对于混合工质来说,由于组成及成分多种多样,不可能一一加以实验研究,因此通用状态方程就显得更为重要。

本章着重介绍热工计算中常用的通用状态方程,包括半经验的状态方程,以及基于对比态原理的状态方程和计算图表。并介绍如何利用纯质数据来计算气体混合物 p, v, T 性质的方法。

本章仍采用宏观分析方法。为了对实际气体本质有更深入的了解,将简要地介绍分子间的相互作用力以及各种实际气体的区分。

7-1 气体分子间的相互作用力 实际气体的区分

一、气体分子间的相互作用力^[21]

实际气体的状态不符合 $pv=RT$ 关系的主要原因,是由于理

想气体的模型和状态方程,是在假定气体分子不占有容积,气体分子之间没有相互作用力的基础上建立的。而实际气体分子却占有容积,并且分子间有相互作用力,这使得实际气体不能完全符合理想气体状态方程。理想气体状态方程仅反映气体分子相距很远时,即 $p \rightarrow 0$, 或 $v \rightarrow \infty$ 时的 $p-v-T$ 关系。

气体分子相距较远时相互吸引,相距很近时相互排斥。范德瓦尔斯(Van der Waals)早在 1873 年就注意到了这种力的影响和分子本身占有容积的事实,提出了著名的范德瓦尔斯状态方程,因而常把分子间的吸引力称为范德瓦尔斯引力。下面简单介绍分子间吸引力及排斥力的本质。

1. 范德瓦尔斯引力

分子间引力主要包括三个方面,即静电力、诱导力和色散力。静电力指分子的永久偶极矩间的相互作用;诱导力指被诱导的偶极矩与永久偶极矩间的相互作用;色散力指诱导偶极矩间的相互作用。现分别给以简单说明^[21]。

(1) 静电力(葛生力) 1912年葛生(W. H. Keesom)提出,范德瓦尔斯引力就是极性分子的偶极矩间的引力。

我们知道,分子是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成的,正负电荷的总值相等,整个分子成中性。但正负电荷的中心既可重合也可不重合,前者称为非极性分子,后者称为极性分子。

分子极性的大小用偶极矩来量度。这个概念是 1912 年德拜(Debye)提出的。两个带电荷 $+e$ 和 $-e$ 的质点相距 l 时,体系的偶极矩 μ 等于 e 和 l 的乘积,即

$$\mu = el$$

偶极矩是一个向量。化学上规定正方向为从正电荷到负电荷。因为分子中原子间距的数量级为 10^{-8} cm, 电荷的数量级为 10^{-10} 电子伏特 (CGSE), 故偶极矩的数量级是 10^{-18} esu·cm。习惯上

把 $10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$ 作为偶极矩的单位, 称为德拜, 以符号 D 表示。
 $1D = 10^{-18}\text{esu}\cdot\text{cm}$, 例如 H_2O 的偶极矩为 $1.85D$ 。

葛生认为, 极性分子的永久偶极矩间有静电相互作用, 作用力的性质和大小与它们的相对方向有关。按照偶极矩 μ_1 和 μ_2 的不同取向, 两个极性分子间的作用力可以是吸引力或排斥力。详细分析表明, 当两个偶极矩方向相同时, 相互作用势能为负, 并达最小值; 当两个偶极矩方向相反时, 势能为正, 并达最大值。如果 μ_1 、 μ_2 在各种相对方向出现的几率相同, 则相互作用平均势能 $E_K = 0$ 。然而, 按照玻尔兹曼分布定律, 温度越低, μ_1 和 μ_2 在低势能的相对方向出现的可能性越大, 因此对各种方向加和后, 平均静电相互作用势能 $E_K \neq 0$, 而是

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT r^6}$$

式中, r 为两偶极矩的中心距离, k 为玻尔兹曼常数。

对于同类分子, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, 故

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT r^6}$$

不同类分子平均静电相互作用势能和各分子的偶极矩的平方成正比, 和温度成反比, 并与分子间距的负 6 次方 r^{-6} 成正比。

(2) 诱导力(德拜力) 德拜注意到, 一个分子的电荷分布受到其他分子电场的影响, 因而提出诱导力。例如, 一个极性分子, 如 HCl , 和一个 Ne 原子的相互作用。 Ne 没有永久偶极矩, 然而在极性分子的电场影响下, Ne 原子的电子云相对原子骨架(原子核及内层电子)发生相对移动, 原子骨架也发生变形, 即 Ne 原子被诱导极化, 产生一个诱导偶极矩。诱导偶极矩的平均值 μ 与分子所在位置的有效电场 F 成正比, 即

$$\mu = \alpha F$$

α 称为极化率, 其值与温度无关。 μ 称为诱导偶极矩。

永久偶极矩与被其诱导的偶极矩之间的相互作用, 称为诱导作用。诱导作用不仅发生在极性分子与非极性分子之间, 也发生在极性分子与极性分子之间, 因为极性分子并不是刚性的, 可以相互极化而产生诱导作用。

不同分子间的诱导相互作用势能 E_D 为

$$E_D = -(\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2) / r^6$$

对于同类分子, 有

$$E_D = -2\alpha\mu^2 / r^6$$

可见, 诱导势能和分子间距的负 6 次方 r^{-6} 成正比。

(3) 色散力(伦敦力) 以上两种作用力中, 相互作用的分子中至少有一个分子是极性分子, 不能说明非极性分子间也有作用力。1930 年伦敦(F. London)提出了范德瓦尔斯引力的量子力学理论, 使人们对非极性分子间作用力的本质有了较深入的了解。

惰性分子的电子云分布是球形对称的, 偶极矩等于零, 它们之间应该没有静电力和诱导力, 但实验结果表明, 惰性气体分子间的范德瓦尔斯引力依然存在。另一方面, 即使是极性分子, 用前面静电相互作用和诱导相互作用势能的公式计算得到的范德瓦尔斯引力也要比实验值小得多。因此可以推论, 除以上两种力之外一定有第三种力存在。这种力就是色散力。

色散力产生的原因可简单解释如下。例如 Ne 分子, 外层电子围绕核是对称分布的, 因而不存在永久偶极矩, 但这只是就时间平均效果而言。在某一瞬间, 电子环绕核可以是非对称分布的, 原子具有瞬间偶极矩, 它产生的电场将会使邻近分子极化。两个诱导偶极矩间的相互作用表现为相互吸引, 这就是色散作用。

色散力产生的相互作用势能 E_L 可近似为

$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

式中, I_1, I_2 是分子 1, 2 的电离能, α_1, α_2 是它们的极化率, r 为分子中心距离。对于同类分子, 上式可简化为

$$E_L = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{r^6}$$

1930 年, 伦敦导出了下列公式:

$$E_L = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} h\nu \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

其中 ϵ_0 为介电常数, h 为普朗克常数, ν 为极化轨道频率。可以证明, 公式形式和表示光色散频率相同, 因此这种范德瓦尔斯引力称为色散力。在这里, 色散力这个名称并不体现这种作用力的本质。色散力总是相互吸引的。色散力相互作用势能 E_L 和 r^{-6} 成正比。

对于具有偶极矩 μ 和极化率 α 的同类分子, 三种相互作用势能之和 E 为

$$E = E_K + E_D + E_L = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}\alpha^2 I \right)$$

表 7-1 示出了三种力在某些物质中的比例。

表 7-1 范德瓦尔斯力的分配

分子	偶极矩 D	极化率 $\text{cm}^3 \times 10^{24}$	相互作用势能, $\text{kJ} \times 10^{22}$			
			E_K	E_D	E_L	E
Ar	0	1.63	0.000	0.000	69.5	69.5
CO	0.10	1.99	0.0003	0.057	67.5	67.56
HCl	1.03	2.63	18.6	5.4	111	135.0
NH ₃	1.50	2.24	84	10	70	164.0
H ₂ O	1.84	1.48	190	10	47	247.0

总而言之,范德瓦尔斯引力具有以下一些特性:(1)它是存在于分子或原子间的一种作用力。(2)它是吸引力,作用势能的数量级是 $0.41868 \sim 4.1868 \text{ J/mol}$ (约比化学键能小一两个数量级)。(3)范德瓦尔斯引力的作用范围约为 $3 \sim 5 \text{ \AA}$ ($3 \sim 5 \times 10^{-10} \text{ m}$)。(4)范德瓦尔斯引力中最主要的是色散力。色散力的大小与极化率的平方成正比,但对于极性强的分子,例如 H_2O , 主要作用力是静电力,即对于强极性分子,静电力的作用不但不可忽略,而且占有主要地位。

2. 氢键

有些化合物中,氢原子可以同时和两个电负性很大而原子半径较小的原子(O、F、N等)相结合。这种结合称为氢键。一般认为,H和另外两个原子X、Y相结合成 $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ 时,其中X-H基本上是共价键,而 $\text{H}\cdots\text{Y}$ 则是强力的有方向的范德瓦尔斯引力。一个分子的X-H键与另一个分子的原子Y相结合而形成的氢键,称为分子间氢键。一个分子的X-H键与它内部的原子Y相结合而形成的氢键称为分子内氢键。由于X-H的电偶矩很大,H的半径很小(0.3 \AA),且又无内层电子,因此允许带有部分负电荷的Y原子充分接近它,产生相当强烈的静电吸引作用而构成氢键。这种吸引作用能一般在 41.86 J/mol 以下,比化学键的键能小,但和范德瓦尔斯引力数量级相同,所以常把氢键归入范德瓦尔斯引力。但是,氢键有两个与一般范德瓦尔斯引力不同的特点,即它的饱和性与方向性。氢键的饱和性表现在X-H只能和一个Y原子相结合。因为H原子很小,而X、Y原子都相当大,另一个Y原子接近时,受到的X、Y原子的排斥力大于H原子的吸引力。另一方面,X-H的电偶极矩与Y的相互作用,只当 $\text{X-H}\cdots\text{Y}$ 在同一直线上时才最强烈,这就是氢键具有方向性的原因。

氢键的强弱和X及Y的电负性的大小有关,电负性越大,则

氢键越强。氢键的强弱还与Y的半径的大小有关,半径越小,越能接近H-X,因此氢键越强。这些推论和实验结果是一致的。例如F的电负性最大而半径很小,所以F-H...F是最强的氢键,O-H...O次之,O-H...N又次之,N-H...F更次之。C-H一般不能构成氢键。Cl的电负性颇大,但其原子半径也大,所以O-H...Cl氢键很弱,O-H...S更弱。在我们经常遇到的介质中,水、氨、醇类就是氢键流体。

3. 相斥力

原子间和分子间不仅有相互吸引力,而且当其距离很小时相互间有相斥力。相斥力的产生有两种情况。首先,当分子相互接近至电子云相互渗透时,电子负电荷间有相斥作用,而且核荷间也有相斥作用。此外,根据泡利不相容原理,当分子间外层轨道中的电子发生交换时,自旋同向电子相互回避,产生相斥力。

分子间的相互作用力常常用相互作用势能函数来表示。势能函数的具体表达式和分子作用力性质有关。例如,勒纳-琼斯(Lennard-Jones)分析了球形非极性分子间的相互作用,认为势能是相斥能 A/r^m 和相吸能 $-B/r^n$ 之和,并把相互作用势能 $E = \varphi(r)$ 表示成

$$E = \varphi(r) = Ar^{-m} - Br^{-n}$$

式中, r 为分子间距。根据以上有关范德瓦尔斯引力的分析,取 $n=6$ 。至于相斥能与 r 的关系,根据几种气体数据,近似取 $m=12$ 。 A 和 B 是和物性有关的常数,上述函数也可用下列表达式表示:

$$E = \varphi(r) = 4e_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (7-1)$$

上式称为勒纳-琼斯势能函数。式中, σ 为零势能时的分子间距, e_0 是最大吸引势能,都是和物性有关的常数。当分子间距 $r \rightarrow \infty$

或吸力势能项等于斥力势能项时, $\varphi(r)$ 均等于零。

图 7-1 示意地表示了这种分子相互作用势能函数和分子间距的关系。 $r = \sigma$ 时, 吸力势能项等于斥力势能项, $\varphi(r) = 0$ 。 $r < \sigma$ 时, 随着 r 的减小斥力势能增加很快, 相互作用势能主要是斥力势能。 $r > \sigma$ 时, 随着 r 的增加斥力势能很快降低, 而吸力势能则很快提高, 当 r 为某一数值时吸力势能达最大值 ϵ_0 。其后, 随着 r 的增加吸力势能减小, 当分子距离很远时相互作用势能趋于零。

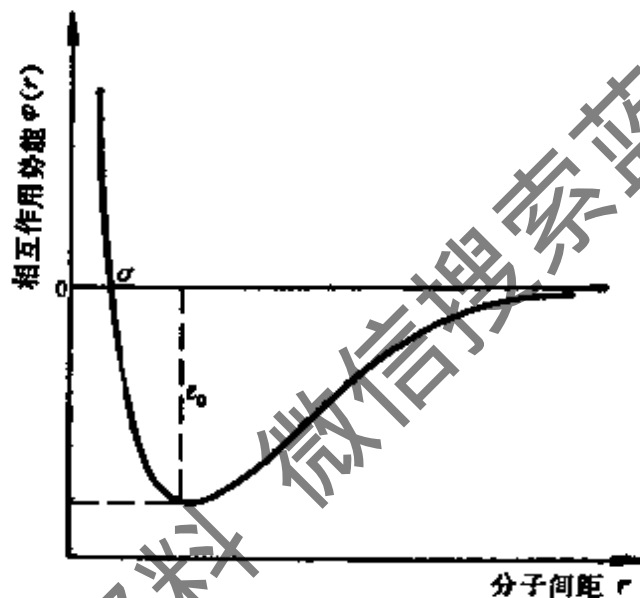


图 7-1 勒纳-琼斯势能

对于极性分子, 相互作用势能还决定于分子的取向, 因此需要用其他模型来描述相互作用势能函数^[20]。

二、实际气体的区分

根据分子间相互作用力性质的不同, 可以把实际气体区分为以下几类。

1. 极性气体

由极性分子组成的气体或流体称为极性气体或极性流体。极性气体分子有永久偶极矩, 相互作用力除色散力和诱导力外, 强极性气体的静电力较大。氢键作用气体也可看成极性气体的一种形式。水蒸气、氨和某些氟里昂气体都是极性气体, 其液相则为极性

液体,或统称为极性流体。

2. 非极性气体

由非极性分子组成的气体或流体称为非极性气体或非极性流体。非极性气体分子没有永久偶极矩,相互作用力主要是色散力,即瞬时的诱导偶极矩之间的作用力,如重的惰性气体 Ar、Kr、Xe 等,有时称为简单流体。

3. 量子气体

分子量很小的轻气体,如 Ne、H₂、He、D₂ 等称为量子气体。在低温时,这些气体分子可能占据的能级数很少,因此能量变化是离散型而不是连续型,即低温时平动能模必须量子化,因此,有显著的量子效应。

如何分辨气体是极性还是非极性气体呢?工程上常用的方法是查阅文献给出的物质的偶极矩。例如 H₂O、NH₃、C₂H₅OH、SO₂ 的偶极矩分别为 1.8、1.5、1.7、1.6D,属于强极性物质。NO、NO₂、CO 的偶极矩分别为 0.2、0.4、0.1D,属弱极性物质。至于氟里昂类,如 R13(CCl₃F₃)、R-12(CCl₂F₂)、R-11(CCl₃F)、R-114(C₂Cl₂F₄) 均为 0.5D,而 R-142(C₂H₃ClF₂) 的偶极矩却高达 2.1D。正丁烷、异丁烷分别为 0 及 0.1D,苯为 0.0D,而吡啶(C₅H₅N)却为 2.3D。常见物质的偶极矩见附录二。

匹察(Pitzer)提出^[10],可以利用下列判别式来区分流体的极性:

$$\mu_r = \frac{\mu^4 p_c^2}{T_c^4} \quad (7-2)$$

式中, μ 为偶极矩[D], p_c 为临界压力[atm], T_c 为临界温度[K]。 $\mu_r = 0$ 的流体为非极性流体, $\mu_r < 0.5 \times 10^{-6}$ 的流体为微极性流体, $\mu_r > 0.5 \times 10^{-6}$ 的流体为强极性流体。

有时,把非极性流体和微极性流体称为标准流体。

不同种类实际气体的作用力性质不同，从统计力学得到的相应的分子相互作用势能函数也不同。用相当于相似原理的对比态理论来研究实际气体性质时，这三类气体属于三种不同类型，严格说不能归类于同一热相似组中。

7-2 实际气体与理想气体偏差的宏观特性

一、 $Z = f(p, T)$ 关系图显示的实际气体与理想气体的偏差

在7-1节中，我们从分子相互作用力的角度研究了实际气体和理想气体模型存在偏差的原因。如果利用实际流体 $p-v-T$ 关系的实验数据，绘成 $pv/(RT)$ 与压力及温度的关系图，就能更直观地从宏观角度看到实际气体与理想气体偏差的一般特性。图7-2是流体压缩因子 Z 与 p, T 的关系图。图中压力、温度分别用临界压力及临界温度的倍数表示，如 $8p_c, 5T_c$ 等。这种图形不仅表示某种特定流体，而且展示了一般流体的性质。

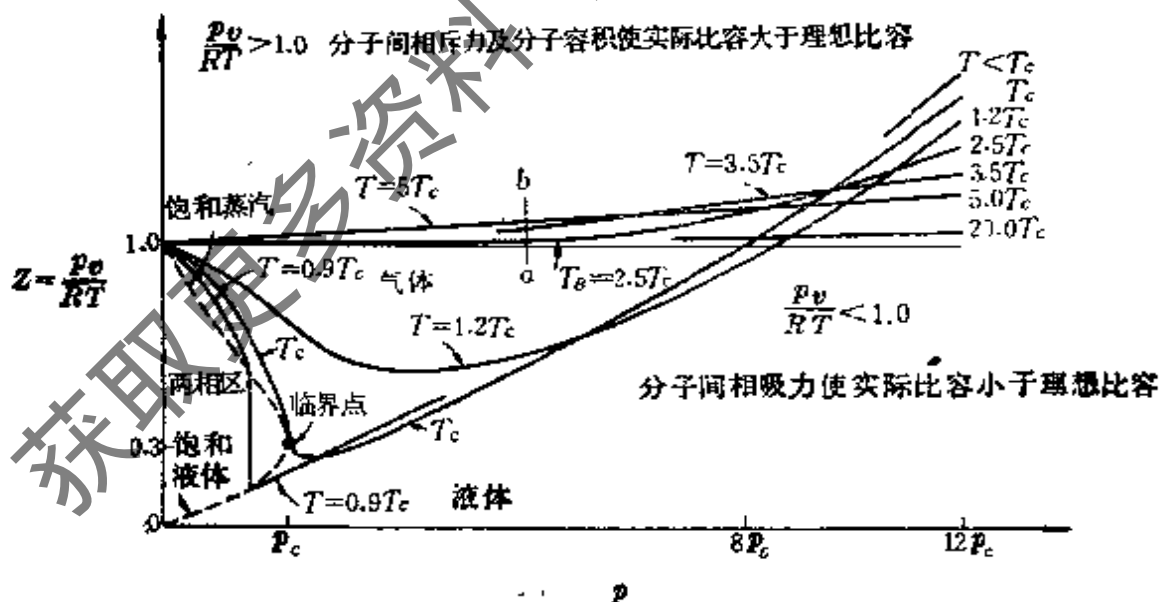


图 7-2 流体压缩因子和压力、温度的关系

首先说明压缩因子 Z 的概念。理想气体状态方程为 $pv_{id} = RT$ 。实际气体的状态方程可以写成 $pv = ZRT$ ，其中 $Z = pv/(RT)$ 。

如果用这两个状态方程描写同一状态,则可得

$$Z = \frac{v}{v_{id}}$$

也就是说,压缩因子实质上表示实际气体比容与相同温度、相同压力下理想气体比容之比。

从图 7-2 可见, $p \rightarrow 0$ 时在所有温度下 $\frac{pv}{RT} \rightarrow 1$, $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{RT} = 1$, 即压力极低时气体趋于理想气体。再分析临界等温线 T_c 。从 $p=0$, $Z = \frac{pv}{RT} = 1$ 开始, 随着压力增加, Z 很快下降, 在临界点时 Z 小于 0.3。 $Z < 1$, 可认为是由于实际气体分子间相互吸引力起主要作用, 使得实际气体的比容小于同温同压下理想气体的比容; 当压力大于 p_c 时图中等温线斜率为正, 并且随着压力升高压缩因子有可能大于 1。这是由于分子非常靠近, 以至斥力起主要作用, 使得实际气体的比容大于同温同压下理想气体的比容。

当 $T < T_c$ (如 $T = 0.9T_c$) 时, 等温线从 $p=0$, $Z=1$ 处开始随 p 升高而下降, 然后穿过汽液两相区。这时, 对纯质来说等温线也是等压线, 因此垂直向下, 直至和饱和液体线相交, 然后再转而向上, 并与临界等温线相交。由于液体密度大大地高于气体密度, 分子间相互作用力使饱和液体的压缩因子 Z 大大低于 1, 而且比同温同压下的饱和蒸气也小得多。

当 $T > T_c$ (如 $T = 1.2T_c$) 时, 等温线形状类似等 T_c 线, 但由于温度增加, 吸引力影响减弱, 因此实际气体比容较理想气体比容减小得少些。

当 $T \approx 2.5T_c$ 时, 在 $p \rightarrow 0$ 处等温线斜率为零, 我们把 $p \rightarrow 0$ 时等温线斜率为零时的温度称为波义耳温度 T_B 。这时

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T_B} = 0$$

当 $T > T_B$ 时, 在 $p \rightarrow 0$ 处等温线斜率亦为正, 超过波义耳温度时 $Z > 1$, 即实际气体由于分子占有容积, 而且在高密度时分子间有相斥力, 使气体容积大于同温同压下的理想气体比容。当 $T_B < T < 5T_c$ 而压力不太高, 例如 $p < 5p_c$ 时, 随着温度升高, 等温线斜率增加。斜率最大的等温线为 $T = 5T_c$ 线, 这时的温度又称折回温度。而当 $T > 5T_c$, 等温线斜率下降, 但永远为正值, 即 $Z > 1$ 。

从图中可见, 由于不同温度下的等温线可能相交, 因此在恒压下增加温度并不一定使状态更接近理想气体。如图中的 $a-b$ 线, 这时 $Z > 1$, 在同压下, 把温度从 $T = 3.5T_c$ 提高至 $T = 5T_c$, Z 值反而偏离 1 更远。

总而言之, 对于某种流体是否可按理想气体分析处理, 主要决定于流体所处的状态及分析计算的要求。例如, $p \rightarrow 0$ 时实际流体总可以当作理想气体来处理。如果要估算利用理想气体方程计算实际气体的偏差, 则只要知道流体的状态参数 p 、 T 及临界参数 p_c 、 T_c , 就可以根据常用的对比态参数图(附录三图 1)查出 Z 值。假若 $Z = 0.98$, 这时用理想气体状态方程计算比容的误差为

$$\frac{v_{id} - v}{v} = \frac{1}{Z} - 1 = 2\%$$

二、实际气体状态方程的一般热力学特性

现在, 我们可以从实际气体的 $p-v-T$ 规律与理想气体不同的宏观特点, 来分析实际气体状态方程的一般热力学特性。

所谓状态方程, 一般指物质的 $p-v-T$ 关系式。根据实验结果绘出的一般流体的 $p-v-T$ 特性图, 例如图 7-2, 本身就是状态方程的图解形式。对于解析型的状态方程, 显然也应该满足一般特性图显示出的对所有流体都存在的如下的共同性质。

1. 任意状态方程在 $p \rightarrow 0$ 的任何温度下都应能简化为理想气体状态方程, 即要满足

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{RT} = 1 \quad Z=1$$

从图 7-2 可见, 当温度趋于无穷时, 等温线为趋于 $Z=1$ 的直线, 故状态方程应满足

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{pv}{RT} = 1 \quad Z=1$$

2. 对于实际流体的临界等温线来说, 在 $p-v$ 图上临界点是驻点及拐点。临界点这一性质的数学表达式为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0$$

及

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$$

因此, 实际气体状态方程必须满足上述数学特性。

3. 理想气体在 $p-T$ 图上的等容线是直线, 其斜率随密度的增加而增加。实际气体的等容线如图 7-3 所示, 除了高密度及低温情况外, 基本上是直线。因此, 实际气体状态方程的等容线也应满足图 7-3 所显示的形状, 且降低密度或增加温度时所有等容线

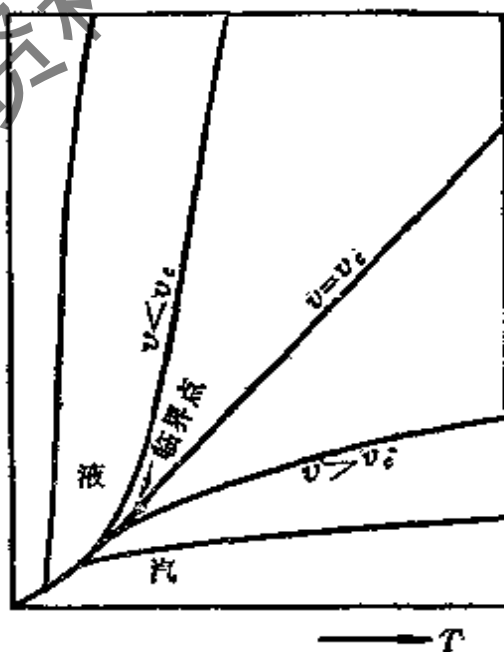


图 7-3 $p-T$ 图上的等容线

趋于直线,即

$$p \rightarrow 0 \text{ 时} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

$$T \rightarrow \infty \text{ 时} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v = 0$$

4. 实际气体在 $Z-p$ 图上的等温线如图 7-2 所示。由图可见, $p \rightarrow 0$ 时, 如 $T < T_B$, 则等温线斜率为负; 如 $T > T_B$, 则等温线斜率为正。斜率最高的等温线在折回温度 $T = 5T_c$ 处, 超过折回温度, 斜率下降但为正值。因此, 实际气体状态方程的温度范围如果包括 $T < T_B$ 至 $T > 5T_c$, 就应全部满足上述性质。如果温度范围只包括 $T < T_B$, 那就应满足等温线在 $Z-p$ 图上斜率为负的性质, 其余类推。即

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, v} = 0$$

在折回温度处

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial p} = 0$$

5. 倘若状态方程要同时适用于气相及液相的容积计算, 并能应用于相平衡计算, 则必须满足纯质在气相及液相中的化学势相等, 即

$$\mu^v = \mu^l$$

建立一个既适用于所有流体, 而且温度、压力又包括宽广的范围, 并能确切反映实际流体的行为的通用方程, 是很困难的。至今还没有这种方程。在实用上, 有些比较准确的方程是针对专门物质和某些状态范围而提出的, 例如水蒸气方程^[22], 某些制冷剂的专用方程, 等等。

另外, 有些方程虽然可以通用于几种物质, 但往往限定在某一状态范围内使用, 这时方程可以有较简单的形式。

7-3 维里状态方程

表示实际气体 $p-v-T$ 关系的解析型状态方程很多, 无论是专用方程或通用方程, 都可以从物质的微观结构和宏观特性两方面来分析并建立方程。通常先从理论上提供方程的模型, 再根据实验数据拟合方程的有关经验常数。一般说, 物质的不同聚集态用不同的方程来描述。本章主要讨论实际气体状态方程, 但有些方程既适用于气相, 也适用于液相, 选择及使用方程时应注意其使用范围。

本节介绍维里方程。

一、方程的型式

1901年, 卡莫凌-昂尼斯(Kamerlingh-Onnes)用幂级数的展开式来表示气体的状态方程^[20]。常用的展开式为

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (7-3)$$

也可写成压力的幂级数展开式

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (7-4)$$

式(7-3)、(7-4)称为维里方程。系数 B 、 B' 、 C 、 C' 、 D 、 D' ... 分别称为第二、第三、第四... 维里系数。对于纯质来说, 维里系数是温度的函数; 对于混合物来说, 维里系数是温度及成分的函数。

把式(7-3)改写成

$$p = RT \left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \frac{D}{v^4} + \dots \right)$$

并代入式(7-4), 合并同类项, 再和式(7-3)比较, 就可得两式维里系数的关系为

$$B' = \frac{B}{RT}$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

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

当压力趋于零或容积趋于无穷时,式(7-3)、(7-4)都简化为 $Z=1$, 即趋于理想气体状态。各维里系数项展示出偏离理想气体状态的程度。

二、第二维里系数的拟合及截断型维里方程

在极低密度下有准确的 p, v, T 实验数据时,可根据下述方法求第二、第三维里系数。根据式(7-3)

$$Z - 1 = \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

$$p \rightarrow 0 \text{ 时} \quad B = \lim_{p \rightarrow 0} (Z - 1)v \quad (7-5)$$

$$C = \lim_{p \rightarrow 0} [(Z - 1)v - B]v \quad (7-6)$$

如把第二维里系数的关系式改写成

$$\frac{B}{RT} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{Z - 1}{p}$$

则从图 7-4 可见, $\frac{B}{RT}$ 正是 $p \rightarrow 0$ 时 $Z-p$ 图上等温线的斜率, 而第

二维里系数 B , 就是 $p \rightarrow 0$ 时 $Z-p$ 图上等温线的斜率乘以 RT 。

可见, B 值的正负和气体的波义耳温度直接有关。在低压下, 如 $T < T_B$, 等温线斜率为负, 而温度永远为正值, 故得出 B 为负值。

当 $T > T_B$ 时, 等温线斜率为正, B 为正值。当 $T = T_B$ 时, B 值为零。

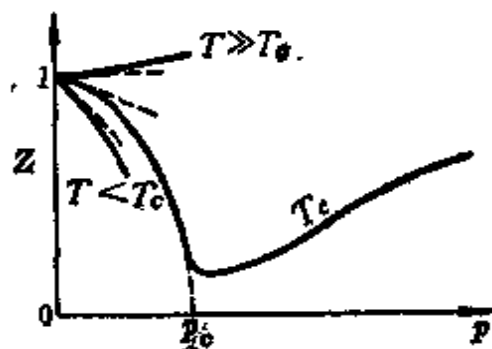


图 7-4

第二维里系数是温度 T 的函数, 一般整理成倒幂次型式, 例如

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^3} + \dots$$

式中, b_1, b_2, \dots 为常数, 根据实验数据拟合求取。

为了得到维里系数和从 p, v, T 实验数据得出的 $Z-p$ 图之间的更直观的关系, 我们仍以图 7-2 中 $T=1.2T_c$ 的等温线为例来分析。低压时曲线近似为直线, 从直线的斜率 $B/(RT)$ 可得第二维里系数。压力升高时, 曲线弯曲向下, 第三维里系数就显得重要了。如压力更高, 等温线转而弯曲向上, 此时要考虑高次维里项。

综上所述, 工程上计算气体压缩因子时, 如压力低于临界压力的一半, 即 $p < 0.5p_c$, 则应用截断至第二维里系数的维里方程已足够准确, 即

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} \quad (7-7)$$

由于 B 仅是温度的函数, 上式表明, 截断至第二维里系数的维里方程中的压缩因子, 沿某一等温线只是压力的线性函数。如果 $T > T_c$, 则应用截断至第三维里系数的维里方程。此时压力可以延伸至 $p = p_c$, 而仍有一定的准确度。截断至第三维里系数的维里方程的型式为

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \quad (7-8)$$

压力越高, 则要用有更多维里系数的维里方程。

维里方程主要应用于计算气体在低压及中等压力下的状态。

为了得到一些维里系数的数量概念, 表 7-2 列出了 N_2 在 0°C 时第二、第三维里系数的关系。

三、维里系数的微观解释

前面从经验的角度分析了维里方程, 并导出了计算维里系数

表 7-2

p, atm	B/v	C/v^2
1	-0.0005	0.000003
10	-0.005	+0.0003
100	-0.5	+0.03

的方法。应用统计力学，可以从理论上对维里方程及维里系数作出解释。

气体由大量离散微粒(分子)组成，气体的宏观 $p-v-T$ 特性由分子力场中相互作用的微观性质所决定。影响分子相互作用的最基本因素首先是分子本身的性质，它决定了分子相互作用力的形式，这在 7-1 节中曾作过简要介绍。其次是分子间距离，当分子间距离很大时(即在低密度下)分子间相互作用力可以忽略，气体性质趋于理想气体特性，即 $Z=1$ 。当系统的密度增加时，分子间的平均距离减少，分子间相互作用就显得更重要。如果把所有分子合起来的总体性质，看成是各种数目分子相互作用的结果的总合，则可以归结为：在非常小的密度下，分子间相互作用可忽略，即分子可当作是相互独立的；在稍高密度下“二分子”相互作用显著，即在同一时刻，两个分子相互作用是主要的；在更高密度下，“三分子”相互作用显著；等等。由此，按统计力学对维里方程的解释， B/v ， C/v^2 ，… 逐项表示两个、三个以至 N 个分子相互作用而造成的实际气体性质相对于理想气体的偏差。气体密度越高，应考虑项数越多，同时，也揭示出可以通过分子力场的力学模型来计算维里系数。

维里 (Virial) 这个词由拉丁语“Vires”导出，表示“力”的意思。

四、维里系数的理论求解

维里方程中的维里系数，也可以用统计力学的方法把它表示为分子间势能的函数，一旦选取到合适的势能函数，原则上就可以计算出维里系数。因此，维里方程也可以认为是有严格理论基础的方程。

勒纳-琼斯势能函数式(7-1)，实质上表示球形对称的非极性分子在分子只有两两相互作用时的相互作用势能 $\varphi(r)$ 。根据统计力学，考虑分子两两相互作用的第二维里系数可以写成^[20]

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} (1 - e^{-\varphi(r)/(kT)}) r^2 dr$$

式中， N_A 是阿伏伽德罗常数， k 是玻尔兹曼常数， $\varphi(r)$ 是两个分子相互作用时的能量， r 是两个分子之间的距离。可见，有了分子相互作用势能函数，就可确定第二维里系数。

最简单的模型是没有吸引力的刚球模型。它的分子相互作用关系见下式及图 7-5:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & r \leq \sigma \\ \varphi(r) &= 0 & r > \sigma \end{aligned}$$

图 7-5 没有吸引力的刚球模型势能



按照这种模型，分子是直径为 σ 的不允许变形的刚球。当 $r > \sigma$ 时 $\varphi(r) = 0$ ，表示没有吸引力；当 $r = \sigma$ 时势能无穷大，即表示相斥力极大。将上式代入 $B(T)$ 表示式中，得

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi N_A \left[\int_0^{\sigma} (1 - e^{-\varphi(r)/(kT)}) r^2 dr \right. \\ &\quad \left. + \int_{\sigma}^{\infty} (1 - e^{-\varphi(r)/(kT)}) r^2 dr \right] \\ &= \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \end{aligned}$$

把上式代入式(7-7)可得实际气体状态方程

$$pv = RT \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\pi N_A \sigma^3}{v} \right) \quad (7-9)$$

σ 可以认为是刚球碰撞直径, 一种更合理的定义, 是把它看成是两个以能量 kT 相互碰撞的分子可以相互接近的最短距离, 并常常可以用范德瓦尔斯状态方程的常数 b 来计算。可以证明, 范德瓦尔斯常数 b 约为全部分子体积总和的四倍

$$b = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3$$

利用没有吸引力的刚球模型, 还可以算出第三、第四、第五维里系数:

$$C = \frac{5}{8} b^2$$

$$D = 0.2869 b^3$$

$$E = (0.115 \pm 0.005) b^4$$

从简单刚球模型得出的结论是, 维里系数和温度无关, 而且都是正值。用这样的结论来描述实际气体的所有状态, 显然是不够准确的。但是, 如果用在很高温度下, 则仍有其一定的近似性。

对于惰性气体及其他简单的非极性气体, 常常利用勒纳-琼斯势能函数表示分子相互作用而得到较好的近似。维里系数的计算可以参考有关文献^[19, 20]。

用统计力学方法计算维里系数虽然有严格的理论基础, 但除刚球模型外, 要计算第四维里系数 D 以上的高次项是很困难的, 一般只算到第三维里系数。因此, 工程上利用数据拟合等宏观方法求维里系数, 仍然是主要方法。

五、第二维里系数的计算

工程上, 低压气体和蒸气的第二维里系数, 常用对比态关系来推算。式(7-7)可写成

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 - \frac{Bp_c}{RT_c} \frac{p_r}{T_r}$$

$\frac{Bp_c}{RT_c}$ 是无量纲量, 称为对比第二维里系数。

对于非极性或轻微极性流体, 可以用森那波罗斯 (Tsonopoulos) 提供的公式^[19]来计算对比第二维里系数:

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

$$B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad (7-10)$$

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

式中, ω 称为偏心因子, 是物性常数, 其物理意义将在 7-4 节中介绍。物质的 ω 值可参看附录二。

对于极性气体, 用对比态关系计算第二维里系数往往不如非极性气体准确。此处介绍滑蒂勒 (Vetere) 推荐的方法^[19]:

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = g^{(0)} + \omega g^{(1)} + \omega_p g^{(2)}$$

$$g^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3}$$

$$g^{(1)} = 0.073 + \frac{0.46}{T_r} - \frac{0.50}{T_r^2} - \frac{0.097}{T_r^3} - \frac{0.0073}{T_r^8}$$

$$g^{(2)} = 0.1042 - \frac{0.2717}{T_r} + \frac{0.2388}{T_r^2} - \frac{0.0716}{T_r^3} + \frac{1.502 \times 10^{-4}}{T_r^8}$$

式中 ω 为偏心因子。 ω_p 的定义式为

$$\omega_p = \frac{T_b^{1.72}}{M} - 263$$

T_b 为标准沸点 [K], M 为相对分子质量。式(7-11)不适用于水、甲醇、乙醇。

关于维里方程的应用简单归纳如下:

从原理上说, 维里状态方程式 (7-3)、(7-4) 可以在任意准确度上符合气体的等温线。然而, 要用统计力学方法得出维里系数,

只能用没有吸引力的刚球这样粗糙的模型才能得到高次的维里系数。假如要用实验数据进行拟合,也很少能超过第四维里系数,因为为了算出维里系数,要有范围广泛而且精确的 p, v, T 实验数据。实用上,一般只用于密度小于临界密度范围以内,即:当 $\rho < 0.5\rho_c$, 或压力低于临界压力的一半时,可采用截断到第二维里系数的方程式(7-7);当密度 $0.5\rho_c < \rho < \rho_c$, 且 $T > T_c$ 时,可用截断到第三维里系数的维里方程式(7-8)。对于亚临界等温线来说,不可能利用只有一组维里系数的截断型维里方程。因此,维里方程往往只用于表达气相的 $p-v-T$ 关系。

例题 7-1 根据水蒸气表上 $t=260^\circ\text{C}$ 时所给出的 p, v 数据,拟合第二、第三、第四维里系数。

解 式(7-5)及(7-6)为

$$B = \lim_{p \rightarrow 0} (Z-1)v \quad [7-5]$$

$$C = \lim_{p \rightarrow 0} [(Z-1)v - B]v \quad [7-6]$$

因此,如以 $(Z-1)v$ 对 $1/v$ 作图,则等温线在 $1/v=0$ 处的截距为 B , 斜率为 C 。

如果把方程式(7-3)写成

$$(Z-1)v - B = C + \frac{D}{v} + \dots$$

则可根据式(7-5)求出的 B 值用 $[(Z-1)v - B]v$ 对 $1/v$ 画图,等温线在 $1/v=0$ 处的截距 C 值为

$$C = \lim_{\frac{1}{v} \rightarrow 0} \{[(Z-1)v - B]v\}_T$$

而 D 就是 $1/v=0$ 处等温线的斜率:

$$D = \lim_{1/v \rightarrow 0} \left\{ \frac{\partial [(Z-1)v - B]v}{\partial (1/v)} \right\}_T$$

图7-6是以 $(Z-1)V_m$ 和 $1/V_m$ 为坐标的图形。图上的状态点是 $p=0.025\text{MPa}$ 至饱和压力 $p=4.688\text{MPa}$ 范围内的有关数值。由图可见,密度低于约 $20 \times 10^{-5}\text{mol/cm}^3$ 时点较分散,而密度增加时变化趋于线性。曲线在 $1/V_m=0$ 处的截距为 $-142.2\text{cm}^3/\text{mol}$, 即为第二维里系数 B 。如果要从此图中求出 C

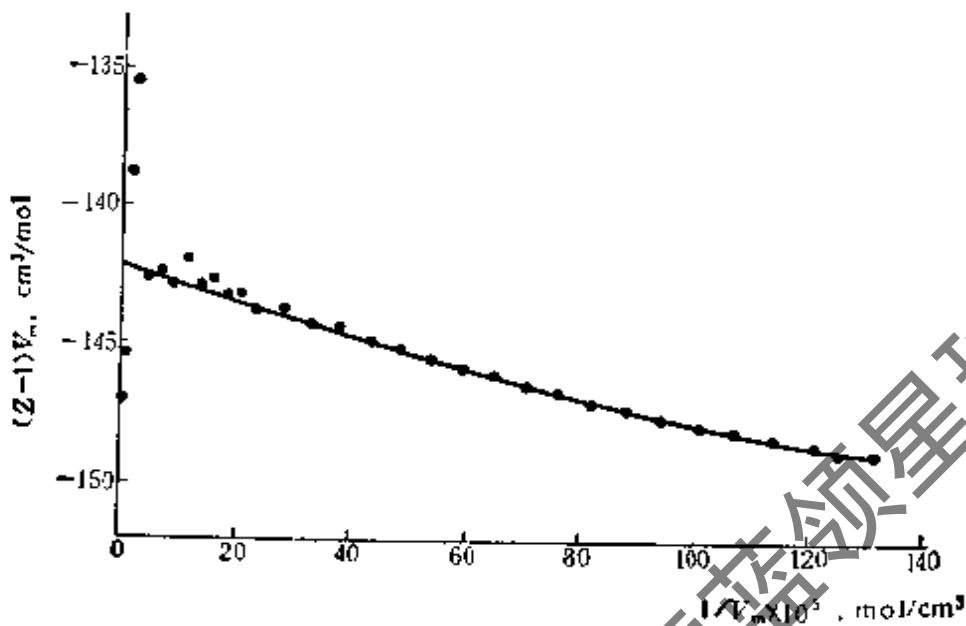


图 7-6

值，则随着在 $1/V_m = 0$ 处所画的切线不同 C 值会不同，数值约在 -6500 至 $-7500 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$ 之间。

图 7-7 是坐标为 $[(Z-1)V_m - B]V_m$ 及 $1/V_m$ 的图形。由图可见，当密度低于约 $50 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 时点很分散，而在高密度时可观察到线性的趋向。水蒸气在 260°C 及密度小于 $50 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$ 时， C 值对其压缩因子 Z 的影响较小，因此外推高密度时的直线来确定曲线的截距是完全满足要求的。这样得出的 C 值为 $-7140 \text{ cm}^6/\text{mol}^2$ 。从曲线的斜率可得 $D = 1.51 \times$

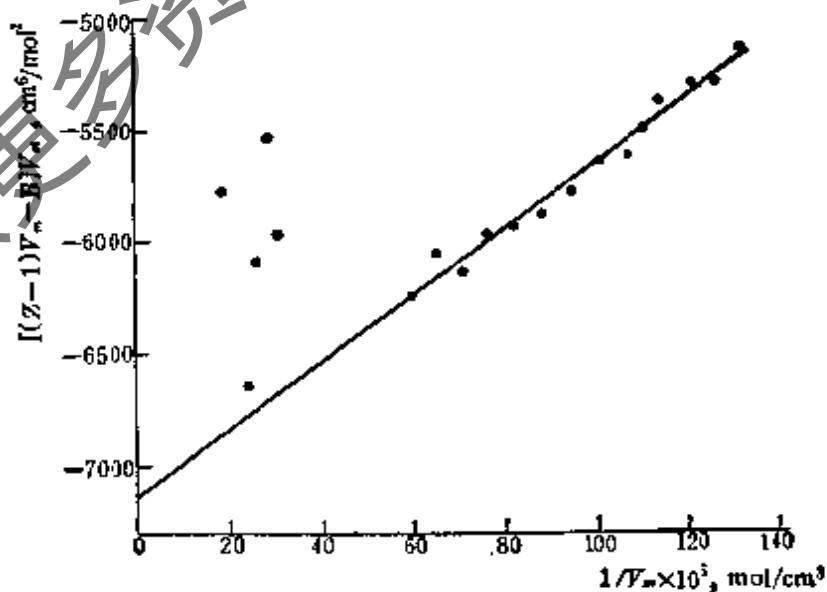


图 7-7

$10^6 \text{ cm}^3/\text{mol}^3$ 。

显然, C 和 D 值的确定是较粗糙的, 特别是 D 值的误差较大。

表 7-3 给出 $t=260^\circ\text{C}$ 时不同压力下蒸汽表中水蒸气比容 v 的数值, 以及利用上述方法求得维里系数后根据维里方程算出的 v 值。数据表明, 当 p 小于 0.5 MPa 时, 用截断至第二维里系数的维里方程拟合 260°C 蒸汽数据已足够准确, 即使 p 到达 2.5 MPa, C, D 项对 Z 的贡献也只有约 0.4%, 这就是为什么用在较高密度处拟合的直线(图 7-7)外推至 $1/V_m=0$ 处的截距足以决定 C 值的原因。表中数据表明, 计算值和蒸汽表给出的数据吻合得很好。这就说明, 用一个 $1/v$ 的四项多项式来拟合 260°C 时的等温线是完全合适的。

表 7-3

p MPa	B/v	C/v^2	D/v^3	v (计算值) dm^3/kg	v (蒸汽表值) dm^3/kg
0.001	-0.00003	-4×10^{-10}	2×10^{-14}	246046	246046
0.01	-0.00032	-4×10^{-8}	2×10^{-11}	25598	25598
0.1	-0.00322	-4×10^{-6}	2×10^{-8}	2452.6	2452.7
1.0	-0.03318	-0.00039	0.00002	237.8	237.9
2.5	-0.08816	-0.00274	0.00036	89.51	89.51
4.694	-0.18741	-0.01240	0.00346	42.16	42.31

7-4 二常数半经验方程

要推算并关联高密度下气体和液体的容积性质, 就要用到经验状态方程。

至今已提出过几百个状态方程, 有些方程包含与气体性质有关的两个常数项, 而有些则包含多达几十个常数项, 这里只介绍几种常用的通用状态方程。本节先介绍二常数半经验状态方程。

一、范德瓦尔斯方程

1873 年, 范德瓦尔斯提出了第一个有实用意义的状态方程,

该方程推动了对气体的 p 、 v 、 T 关系的理论研究和实验研究。他从分子间有相互作用力和分子占有容积出发，对理想气体的状态方程进行了修正，得出的实际气体方程的形式为

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (7-12)$$

式中， a 和 b 是两个与气体种类有关的常数。 b 表示分子不能自由活动的空间，是和分子本身占有容积有关的常数，而 $v-b$ 则是分子能自由活动的空间。式(7-12)右侧第一项 $RT/(v-b)$ 表示由于分子活动空间减少而使实际气体压力较理想气体增加，右侧第二项 $-a/v^2$ ，则表示由于分子间有相互吸引力而使分子对器壁碰撞时，使实际气体的压力有所减小。此压力也可称为内压力。 a 是反映分子相互吸引力强度的常数。

求取常数 a 、 b 有两种方法。

第一种方法 根据任意状态方程的临界等温线在临界点的数学特征，有

$$\left(\frac{\partial p_c}{\partial v_c}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p_c}{\partial v_c^2}\right)_{T_c} = 0$$

对于一个二常数方程来说，已知两个方程就可求解出常数 a 、 b 。

对式(7-12)求导数，得

$$\left(\frac{\partial p_c}{\partial v_c}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v_c^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$$

联立求解以上二式，并根据式(7-12)，可得 a 、 b 值为

$$a = \frac{9}{8} RT_c v_c = 27b^2 p_c = 3p_c v_c^2$$

$$b = \frac{v_c}{3}$$

以 a 、 b 值表示的临界参数为

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad v_c = 3b$$

由于用实验方法测定 p_c 、 T_c 较测定 v_c 容易且准确，因此一般利用 p_c 、 T_c 数据来计算 a 、 b 值。

联立求解上述 p_c 、 T_c 方程，得

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{27 (RT_c)^2}{64 p_c} \\ b &= \frac{RT_c}{8p_c} \end{aligned} \right\} \quad (7-13)$$

用这种方法求 a 、 b 值仅需知道气体的临界参数 p_c 和 T_c 。 a 、 b 值也仅是物性常数。

第二种方法 根据物质的 p 、 v 、 T 实验数据，用曲线拟合方法来求 a 、 b 值。算得的 a 、 b 值不仅和物性有关，而且和数据拟合的范围有关。

把式(7-12)写成

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

上式表明， v 为常数时，作 p 对 T 的关系直线，则所得直线的截距为 $-a/v^2$ ，斜率为 $R/(v-b)$ 。

范德瓦尔斯方程的准确度如何呢？把式(7-12)改写成

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p} + \frac{b}{T} - \frac{a}{pvT} + \frac{ab}{pv^3T}$$

当 $T \rightarrow \infty$ 时， $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ ，上式就成为理想气体状态方程。又从式(7-

12) 出发分析可知，当 $p \rightarrow 0$ 即 v 值极大时， $\frac{a}{v^2}$ 趋于零， b 相对于 v

可忽略，式(7-12)也成为理想气体方程。因此，范德瓦尔斯方程满足 $p \rightarrow 0$ 或 $T \rightarrow \infty$ 时能简化为理想气体状态方程这个条件。

范德瓦尔斯方程是 v 的三次方程，可以展开成

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$$

在临界点处, v 有三个相等实根, $T > T_c$ 时 v 有一个实根和两个虚根; 在 $T < T_c$ 的两相区 v 有三个不相等的实根。这意味着, 在 $T < T_c$ 的两相区, 从范德瓦尔斯方程得出的等温线形状和实验结果明显不相符, 因而原则上它只能应用于气相和液相。

范德瓦尔斯方程应用于临界点附近也是不够准确的。利用临界参数和 a, b 的关系式, 有

$$\frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 = Z_c$$

表示所有纯质临界压缩因子相同, 且均等于 0.375, 这 and 实际值相差较大。实验结果表明, 多数物质的临界压缩因子 Z_c 在 0.23~0.3 之间。

范德瓦尔斯方程已经提出 100 多年了, 它只在压力较低时才比较准确。今天, 这个方程用于计算可说是过时了。然而, 范德瓦尔斯方程的意义在于范德瓦尔斯提出的实际气体的物理模型至今仍影响着实际气体状态方程的发展, 许多后继方程都是由此衍生出来的。

二、R-K 方程

在近代的二常数状态方程中, 1949 年瑞里奇-邝 (Redlich-Kwong) 提出的方程得到广泛应用。该方程简称为 R-K 方程, 是由范德瓦尔斯方程衍生出来的, 其原型为

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (7-14)$$

在 R-K 方程中, 分子自由活动空间减小而引起实际压力增加项和范德瓦尔斯方程一样, 不同的是内压力项, R-K 方程考虑到温度对分子相互作用力的影响作了新的假定。

$R-K$ 方程也是密度的三次方程, 式(7-14)也可用压缩因子 Z 表示成

$$\left. \begin{aligned} Z^3 - Z^2 + (A^* - B^{*2} - B^*)Z - A^*B^* &= 0 \\ A^* &= \frac{\Omega_a p_r}{T_r^{2.5}} = \frac{ap}{R^2 T_r^{2.5}} \\ B^* &= \frac{\Omega_b p_r}{T_r} = \frac{bp}{RT} \end{aligned} \right\} \quad (7-14a)$$

式中, a, b 也是和物质种类有关的常数, 其值最好从 p, v, T 实验数据用最小二乘法拟合求得, 但当缺乏实验数据时, 仍然可以根据临界点的数学特征求取。由此得出

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{p_c} & b &= \frac{\Omega_b RT_c}{p_c} \\ \text{其中 } \Omega_a &= [9 \times (2^{1/3} - 1)]^{-1} = 0.4274802327\dots \\ \Omega_b &= \frac{2^{1/3} - 1}{3} = 0.086640350\dots \end{aligned} \right\} \quad (7-15)$$

从 $R-K$ 方程得 $Z_c = \frac{1}{3}$ 。和范德瓦尔斯方程相比, 有所改进, 但和物质实验数据相比仍有一定距离。

用 $R-K$ 方程计算非极性或轻微极性流体, 甚至某些极性物质的 p, v, T 性质, 所得结果都比较满意。应用时只需要知道气体常数 R 及临界参数 p_c, T_c , 使用方便, 型式也较简单。应用范围可达到密度 ρ 略大于临界密度 ρ_c 的一半, 而 $T > T_c$ 时, 即使压力很高也能得到较好的结果。用以推算气相容积, 一般误差不超过 5%。在临界点附近误差大些, 而用来推算含有氢键的物质, 误差会更大。

三、 $R-K$ 方程的索阿夫 (Soave) 修正式

由于 $R-K$ 方程应用方便, 许多研究工作者都想在原方程基础上进一步修正, 以便改进其精度, 特别希望改进用它计算汽液相平衡时的精度。其中比较成功的有 1972 年索阿夫提出的修正式, 常称

RKS 方程, 其形式为

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (7-16)$$

也可写成

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\Omega_a RTb}{\Omega_b v(v+b)} F \quad (7-16a)$$

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{\Omega_a b}{\Omega_b (v+b)} F \quad (7-16b)$$

式中 $a(T) = a_c \alpha = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2 \alpha}{p_c}$

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

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5})$$

$$m = f(\omega) = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$F = \frac{1}{T_r} [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

(7-17)

Ω_a 、 Ω_b 值见式(7-15)。索阿夫认为, 流体相平衡时用 R-K 方程计算误差较大的原因, 是由于 R-K 方程未能准确反映温度的影响。为此, 他用更为一般化的关系式 $a(T)$ 代替了 R-K 方程中的 $a/T^{0.5}$ 项。

只要知道物质的临界参数和偏心因子 ω , 就可以用式(7-16)来计算气相, 甚至液相的容积性质。

例题 7-2 $3 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ 的钢瓶中存放有 0.5 kg 氨气, 钢瓶放在 65°C 的恒温槽内。实验测得压力为 2.382 MPa, 试用下列方法推算气体压力, 并和实验值比较: (a) 理想气体状态方程; (b) R-K 方程。

解 (a) 应用理想气体状态方程

$$\text{摩尔容积 } V_m = \frac{V}{m/M} = \frac{3 \times 10^{-2}}{0.5/17.03} = 1.022 \text{ m}^3/\text{kmol} = 1.022 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\begin{aligned} \text{压力 } p &= \frac{R_m T}{V_m} = \frac{8.314 \times (273.15 + 65)}{1.022 \times 10^{-3}} = 2751.0 \times 10^3 \text{ Pa} \\ &= 2.751 \text{ MPa} \end{aligned}$$

$$\text{误差} = \frac{2.751 - 2.382}{2.382} \times 100\% = 15.49\%$$

(b) 应用 R-K 方程

$$p = \frac{R_m T}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5} V_m (V_m + b)}$$

$$a = \frac{0.42748 R_m^2 T_c^{2.5}}{p_c} \quad b = \frac{0.08664 R_m T_c}{p_c}$$

从附录二查得氨的 $T_c = 405.6 \text{ K}$, $p_c = 111.3 \text{ atm}$, 代入上式得

$$a = \frac{0.42748 \times 8.314^2 \times 405.6^{2.5}}{111.3 \times 101325} = 8.681 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{1/2} / \text{mol}^2$$

$$b = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 405.6}{111.3 \times 101325} = 0.0259 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$p = \frac{8.314 \times (65 + 273.15)}{(1.022 - 0.0259) \times 10^{-3}} - \frac{8.681}{338.15^{0.5} \times 1.022 \times (1.022 + 0.0259) \times 10^{-3}}$$

$$= 2384.42 \times 10^3 \text{ Pa} = 2.384 \text{ MPa}$$

$$\text{误差} = \frac{2.384 - 2.382}{2.382} \times 100\% = 0.084\%$$

例题 7-3 分别用 (a) 范德瓦尔斯方程, (b) R-K 方程, (c) RKS 方程计算 0°C 、 101.325 MPa (1000 atm) 下氮气的压缩因子 Z 值。已知实验值为 2.0685。

解 从附录二查得, 氮气的物性为 $T_c = 126.2 \text{ K}$, $p_c = 33.5 \text{ atm}$, $\omega = 0.040$, 相对分子质量 $M = 28.013$ 。

(a) 用范德瓦尔斯方程计算

把临界参数代入式 (7-13), 得

$$a = \frac{27}{64} \frac{(R_m T_c)^2}{p_c} = \frac{27 \times 8.314^2 \times 126.2^2}{64 \times 33.5 \times 101325} = 136.824 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$$

$$b = \frac{R_m T_c}{8 p_c} = \frac{8.314 \times 126.2}{8 \times 33.5 \times 101325} = 0.0386 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

将 a, b 值代入式 (7-12)

$$p = \frac{R_m T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\text{则有} \quad 1000 \times 101325 = \frac{8.314 \times 273.15}{V_m - 0.0386 \times 10^{-3}} - \frac{136.824 \times 10^{-3}}{V_m^2}$$

迭代解得

$$V_m = 0.0539 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

故
$$Z = \frac{pV_m}{R_m T} = \frac{1000 \times 101325 \times 0.0539 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 2.4047$$

误差
$$\frac{2.4047 - 2.0685}{2.0685} \times 100\% = 16.25\%$$

(b) 用 $R-K$ 方程计算

根据式(7-15), $R-K$ 方程的常数为

$$a = \frac{\Omega_a R_m^2 T_c^{2.5}}{p_c} = \frac{0.42748 \times 8.314^2 \times 126.2^2}{33.5 \times 101325}$$

$$= 138.64 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{1/2} / \text{mol}^2$$

$$b = \frac{\Omega_b R_m T_c}{p_c} = \frac{0.0867 \times 8.314 \times 126.2}{33.5 \times 101325} = 0.0268 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

代入 $R-K$ 方程式(7-14), 于是有

$$\begin{aligned} & 1000 \times 101325 + \frac{138.64 \times 10^{-3}}{273.15^{0.5} V_m (V_m + 0.0268) \times 10^{-3}} \\ &= \frac{8.314 \times 273.15}{(V_m - 0.0268) \times 10^{-3}} \end{aligned}$$

迭代后解得

$$V_m = 0.04407 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

故
$$Z = \frac{pV_m}{R_m T} = \frac{1000 \times 101325 \times 0.04407 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 1.9663$$

误差
$$\frac{1.9663 - 2.0685}{2.0685} \times 100\% = -4.94\%$$

(c) 用 RKS 方程计算

先求式(7-17)中的有关常数项

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 = 0.543$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) = 1 + 0.543 \times \left[1 - \left(\frac{273.15}{126.2} \right)^{0.5} \right] = 0.744$$

$$a(T) = \frac{\Omega_a R_m^2 T_c^2}{p_c} \alpha = \frac{0.42748 \times 8.314^2 \times 126.2^2}{33.5 \times 101325} \times 0.744^2$$

$$= 76.744 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$$

$$b = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 126.2}{33.5 \times 101325} = 0.0268 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

代入 RKS 方程(7-16)

$$p = \frac{R_m T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)}$$

则得 $1000 \times 101325 = \frac{8.314 \times 273.15}{(V_m - 0.0268) \times 10^{-3}} - \frac{76.744 \times 10^{-3}}{V_m(V_m + 0.0268) \times 10^{-3}}$

迭代解得 $V_m = 0.0449 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

$$Z = \frac{pV_m}{R_m T} = \frac{1000 \times 101325 \times 0.0449 \times 10^{-3}}{8.314 \times 273.15} = 2.003$$

误差 $\frac{2.003 - 2.0685}{2.0685} \times 100\% = -3.17\%$

四、*P-R*(Peng-Robinson)方程

1976年提出的 *P-R* 方程也是 *R-K* 方程的一种修正形式。方程为

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (7-18)$$

式(7-18)也是容积的三次型方程,如用压缩因子表示,则有

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (7-18a)$$

式中 $A = ap/R^2T^2$ $B = bp/RT$

其中 $a(T) = a(T_c)\alpha(T_r, \omega)$

$$b(T) = b(T_c)$$

$$a(T_c) = 0.45724R^2T_c^2/p_c$$

$$b(T_c) = 0.07780RT_c/p_c$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + \kappa(1 - T_r^{0.5})$$

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

可见, b 是 T_c, p_c 的函数, 而 a 和 T_c, p_c, ω 以及温度有关。*P-R* 方程和 *R-K* 方程不同之处是: *P-K* 方程考虑分子吸引力项的关系式较 *R-K* 方程复杂, *R-K* 方程为 $a/T^{0.5}$; *P-K* 方程右侧第二项的分母又引入一项 $b(v-b)$ 。

P-R 方程也是一个既适用于气相也能用于液相的状态方程, 计算气相容积的精度与 *RKS* 方程相当, 但液相及临界区的精度高于 *RKS* 方程。*P-R* 方程和 *RKS* 方程不适用于量子气体及强极性气体。

7-5 多常数半经验方程

一、贝蒂-布里奇曼(Beattie-Bridgeman)方程

1928年贝蒂-布里奇曼提出一个五常数的实际气体状态方程。把气体压力看成是由于分子动能引起的压力 p_k 和由于分子位能引起的内压力 p_p 之和,即

$$p = p_k + p_p$$

对于理想气体, $p_p = 0$, $p_k = \frac{RT}{v}$ 。分子运动论认为,气体压力是气体分子作用在单位器壁上的法向冲力。单位时间内作用在单位面积上的冲力,等于单位时间作用在单位面积上气体分子的动量变化。考虑到分子间有相互作用力,因此有些分子就可能在碰撞某壁面 X 后,并不象理想气体分子那样,反弹到另一面器壁后才折回,而是可能当分子走到容器中某一位置时就折回,而再碰撞到壁面 X 上。这样就增加了动量交换,或者说有了附加压力。这个附加压力和气体的密度成正比,可以表示成

$$p_k = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{B}{v} \right) = \frac{RT}{v^2} (v + B)$$

此处 B 值是常数。如果气体密度较大,以致每个分子的反弹能力受到围绕它的其他分子的干扰,这时 B 就应是气体密度的函数,最简单的表示是线性函数,即

$$B = B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right)$$

代入前式得

$$p_k = \frac{RT}{v^2} \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right]$$

运动较慢的分子相互碰撞时分子运动彼此影响,这时类似缔合分子,其后果和改变了气体的平均相对分子质量一样,因而气体常数

也发生变化。实验资料表明,可用下列修正式表示

$$R\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right)$$

R 是气体常数, c 是常数。由此得

$$p_k = \frac{RT(1 - c/vT^3)}{v^2} \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right]$$

分子位能引起的内压力,在范德瓦尔斯方程中是 $-a/v^2$, 此处把 A 当作和密度有关的函数,最简单的表示仍是线性关系

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{v} \right)$$

其中 A_0 、 a 均为常数。则 p_p 可表示成

$$p_p = -\frac{A_0}{v^2} \left[1 - \frac{a}{v} \right]$$

方程的最后形式为

$$p = \frac{RT(1 - c/vT^3)}{v^2} \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b}{v} \right) \right] - \frac{A_0}{v^2} \left(1 - \frac{a}{v} \right) \quad (7-20)$$

这就是具有五个常数 A_0 、 a 、 B_0 、 b 、 c 的状态方程。某些气体的贝蒂-布里奇曼常数数值见表 7-4。

这个方程是由理论分析得到方程的形式,然后从实验数据拟合出常数值的半经验方程。一般用于 $v > 2v_c$ 的情况下,在临界点附近不够准确。

以上介绍的半经验状态方程,都可以展开成维里型。贝蒂-布里奇曼方程的维里型为

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{\beta}{v^2} + \frac{\gamma}{v^3} + \frac{\delta}{v^4} \quad (7-20a)$$

其中

$$\beta = RTB_0 - A_0 - Rc/T^2$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - RB_0/T^2$$

$$\delta = RB_0bc/T^2$$

二、BWR (Benedict-Webb-Rubin) 方程

在经验状态方程中, 1940 年提出的 BWR 方程是最好的方程之一, 其形式为

$$p = \frac{RT}{v} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + (bRT - a) \frac{1}{v^3} + \frac{a\alpha}{v^6} + \frac{c(1 - \gamma/v^2)}{T^2} \frac{1}{v^3} e^{-\gamma/v^2} \quad (7-21)$$

方程具有 8 个常数 $B_0, A_0, C_0, b, a, c, \alpha, \gamma$ 。这个方程是在贝蒂-布里奇曼方程的基础上增加了高密度项, 扩大了应用范围。它是根据拟合轻烃的实验数据而导出的, 应用于烃类气体及非极性和轻微极性气体时有较高的准确度。当 $\rho < 1.8\rho_c$ 时, 用 BWR 方程计算这些气体压力的最大偏差为 1.75%, 平均偏差为 0.35% [19]。该方程还可以用于计算纯物质的蒸气压及相平衡特性, 也可用于液相。表 7-5 列出了 12 种物质的 BWR 方程常数。

1970 年, 斯达林 (K. E. Starling) 等又把 BWR 方程修正为有 11 个常数的状态方程, 又称 BWRS 方程。应用范围有所扩大, 在对比温度低至 $T_r = 0.3$ 、对比密度高达三倍临界密度时仍可用于估算气体的 p, v, T 性质。用于推算轻烃气体, 例如 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{N}_2$ 等气体的容积, 误差范围在 0.5~2.0% 之间, 有关常数见文献 [19]。

三、马丁-侯 (Martin-Hou) 方程

我国侯虞钧教授和马丁在对不同化合物的 p, v, T 数据分析后, 于 1955 年发表了一个精度较高, 常数的确定较同类方程简便, 适用范围广的解析型状态方程, 通常称为 $M-H$ 方程。1959 年马丁又作了修改, 表达形式为

$$p = \frac{RT}{v-b} + \frac{A_2 + B_2 T + C_2 \exp\left(-\frac{KT}{T_c}\right)}{(v-b)^2} + \frac{A_3 + B_3 T + C_3 \exp\left(-\frac{KT}{T_c}\right)}{(v-b)^3} + \frac{A_4}{(v-b)^4} + \dots$$

表 7-4 贝蒂-布里奇

气体名称	分子式	R J/(kg·K)	A_0 N·m ² /kg ²
氨	NH ₃	488.15	836.16
空气		286.95	157.12
氩	A	208.14	81.99
正丁烷	C ₄ H ₁₀	143.15	534.57
二氧化碳	CO ₂	188.93	262.07
一氧化碳	CO	296.90	173.78
乙 烷	C ₂ H ₆	276.62	659.89
乙 烯	C ₂ H ₄	296.58	793.50
乙 醚	C ₄ H ₁₀ O	112.22	577.59
氦	He	2078.18	136.79
正庚烷	C ₇ H ₁₆	83.01	551.18
氢	H ₂	4115.47	4904.92
甲烷	CH ₄	518.60	897.96
氖	Ne	411.98	52.89
氮	N ₂	296.69	173.54
氧化氮	N ₂ O	188.83	261.83
氧	O ₂	259.79	147.56
丙烷	C ₃ H ₈	188.67	622.24

曼方程常数^[9]

a m ³ /kg	B_0 m ³ /kg	b m ³ /kg	c m ³ ·k ² /kg
1.00012E-2	2.0052E-3	1.1223E-2	2.8003E+5
6.6674E-4	1.5919E-3	-3.801E-5	1.498E+3
5.8290E-4	9.8451E-4	0.0	1.499E+3
2.09388E-3	4.2391E-3	1.6225E-3	6.0267E+4
1.62129E-3	2.3811E-3	1.6444E-3	1.4997E+4
9.3457E-4	1.8023E-3	2.4660E-4	1.498E+3
1.95030E-3	3.1283E-3	6.3740E-4	2.995E+4
1.77112E-3	4.3370E-3	1.2833E-3	8.092E+3
1.67748E-3	6.1350E-3	1.6137E-3	4.499E+3
1.49581E-2	3.5004E-3	0.0	9.955
2.00398E-3	7.0733E-3	1.9159E-3	3.992E+4
-2.50530E-3	1.0376E-2	-2.1582E-2	2.4942E+2
1.15744E-3	3.4854E-3	-9.9013E-4	8.003E+3
1.08815E-3	1.0207E-3	0.0	50.10
9.3394E-4	1.8011E-3	-2.4660E-4	1.498E+3
1.62005E-3	2.3799E-3	1.6431E-3	1.498E+4
3.0097E-4	1.4452E-3	1.3148E-4	1.498E+3
1.66125E-3	4.1082E-3	9.7452E-4	2.719E+4

$$+ \frac{A_5 + B_5 T + C_5 \exp\left(-\frac{KT}{T_c}\right)}{(v-b)^5} \quad (7-22)$$

方程中 $K=5.475$, 有 $A_2, A_3, A_4, A_5, B_2, B_3, B_5, b, C_2, C_3, C_5$ 共十一个常数值。这些常数值不是由经验拟合得出, 而是由一般实际气体所共有的许多特性来确定的^[24]。一些气体的 $M-H$ 方程的常数可参考文献[4]。

这个方程不仅可用于烃类气体, 而且对 H_2O, NH_3 及氟里昂制冷剂 p, v, T 计算都有良好的结果。 $M-H$ 方程用于 NH_3, H_2O 及某些极性氟里昂等极性气体计算时, 密度 ρ 可达 $2.3\rho_c$ 。

曾经比较过用 $M-H$ 方程、 $R-K$ 方程、范德瓦尔斯方程计算的几种物质的不同状态。计算饱和水蒸气在 $p=1\sim 184\text{atm}$ 范围

表 7-5 BWR 方程常数

气体名称	分子式	A_5 $N \cdot m^6/kg^2$	B_5 m^3/kg	C_5 $N \cdot m^6 K^2/kg^2$
甲烷	CH_4	$7.31195E-2$	$2.65735E-3$	$8.89635E+6$
乙烯	C_2H_4	$4.30550E-2$	$1.98649E-3$	$1.69071E+7$
乙烷	C_2H_6	$4.66269E+2$	$2.08914E-3$	$2.01509E+7$
丙烷	C_3H_8	$3.50217E+2$	$2.02308E-3$	$2.51642E+7$
丙烷	C_3H_8	$3.58575E+2$	$2.20855E-3$	$2.65194E+7$
异丁烷	C_4H_{10}	$3.07308E+2$	$2.36826E-3$	$2.55256E+7$
异丁烷	C_4H_{10}	$2.88571E+2$	$2.06958E-3$	$2.98871E+7$
正丁烷	C_4H_{10}	$3.02865E+2$	$2.14127E-3$	$2.98168E+7$
异戊烷	C_5H_{12}	$2.49391E+2$	$2.2200E-3$	$3.40357E+7$
正戊烷	C_5H_{12}	$2.37376E+2$	$2.17426E-3$	$4.13424E+7$
正己烷	C_6H_{14}	$1.97242E+2$	$2.06498E-3$	$4.53437E+7$
正庚烷	C_7H_{16}	$1.77041E+2$	$1.98756E-3$	$4.79543E+7$

(续表7-5)

气体	a $N \cdot m^7/kg^2$	b m^3/kg^2	c $N \cdot m^7 K^2/kg^2$	α m^6/kg^3	γ m^6/kg^2
甲烷	12.1466	1.31523E-5	6.2577E-4	3.01853E-8	2.33469E-5
乙烯	1.19119	1.09451E-5	9.7139E-4	3.08173E-9	1.17469E-5
乙烷	1.28892	1.23191E-5	1.22361E-5	3.97220E-9	1.30701E-5
丙烯	1.05482	1.05806E-5	1.39829E-5	6.13014E-9	1.03453E-5
丙烷	1.12224	1.15892E-5	1.52759E+5	7.09776E-9	1.13317E-5
异丁烷	1.00195	1.25803E-5	1.47891E+5	5.48279E-9	1.00799E-5
异丁烯	0.97316	1.10774E-5	1.58056E+5	5.16963E-9	9.41616E-6
正丁烷	0.97334	1.18582E-5	1.63610E+5	5.62184E-9	1.00799E-5
异戊烷	1.01546	1.28545E-5	1.87887E+5	4.53682E-9	8.90805E-6
正戊烷	1.10159	1.28545E-5	2.22807E+5	4.83038E-9	9.13893E-6
正己烷	1.12913	1.47181E-5	2.40013E+5	4.40244E-9	8.99353E-6
正庚烷	1.04602	1.51575E-5	2.49275E+5	4.33982E-9	8.97754E-6

内的 14 个状态点的比容表明, 上述方程的平均误差相应为 0.8%、7.4% 和 53.8%。在 $T=560K$, $p=1\sim 300atm$ 范围内, 还分别用上述方程计算了 8 个状态点的氨的容积, 平均误差相应为 0.29%、0.9%、30.4%^[38]。

上述方程的缺点是只能应用于气相。最近, 侯虞均教授等又研究把该方程扩大应用于液相及相平衡, 包括混合物的计算。

例题 7-4 试用 BWR 方程计算 $1kmol$ 异丁烷在 $p=1.2 MPa$, $t=90^\circ C$ 时的容积。

解 BWR 方程[见式(7-21)]为

$$p = \frac{RT}{v} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{v^2} + (bRT - a) \frac{1}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{c(1 + \gamma/v^2)}{T^2} \cdot \frac{1}{v^3} e^{-\gamma/v^2} \quad [7-21]$$

从表 7-5 查出异丁烷 BWR 方程的八个常数, 并先由理想气体状态方程计算摩尔容积 $V_{m, id}$:

$$V_{m, id} = \frac{R_m T}{p} = \frac{8.314 \times (273.15 + 90)}{1.2 \times 10^6} = 2.51 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

以 $V_{m, id}$ 作为摩尔容积的初值, 并连同已知条件给出的 p, T 值代入式 (7-21) 试凑求解。最后得

$$V_m = 1.985 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

7-6 对比态原理及气体对比态状态方程

实际气体状态方程的型式很多, 且方程中包含有两个或多个与物质性质有关的常数。应用多常数方程时, 有时没有被分析物质的有关常数值, 甚至缺乏必要的实验数据, 因此很需要有一种应用方便又有通用性的计算方法, 用以推算实际气体的有关性质。

对比态原理就是被广泛应用于推算流体热力性质的方法之一。对比态原理和其他无量纲分析方法一样, 最大优点是有通用性, 可以从流体少数已知特征常数推算许多未知的热力性质。

对比态原理首先由范德瓦尔斯提出, 但要真正揭示对比态原理的本质, 还要从分子物理学来分析。

在 7-1 节中曾介绍过勒纳-琼斯势能函数

$$E = \varphi(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right) \right] \quad [7-1]$$

式中只包含两个和气体种类有关的常数—— ϵ_0 及 σ 。 ϵ_0 具有能量的量纲, σ 具有长度的量纲。重惰性气体分子间的相互作用力符合勒纳-琼斯提出的势能函数模型, 有几何上和图 7-1 完全相似的势能曲线。因此, 若以 ϵ_0 作为相互作用能 e 的单位, 以 σ 作为分子间距离的单位的单位的话, 则所有服从式 (7-1) 的无量纲相互作用能 e/ϵ_0 曲线将彼此完全相同。由统计力学分析表明, 如果以 $N_A \sigma^3$ 作为体积的度量单位 (N_A 为每摩尔物质包含的分子数), 温度单位用

ϵ_0/k , 压力的单位用 ϵ_0/σ^3 , 则就得到用无量纲的对比量表示的参数:

$$v_r^* = \frac{v}{N_A \sigma^3} \quad T_r^* = \frac{kT}{\epsilon_0} \quad p_r^* = \frac{p\sigma^3}{\epsilon_0}$$

并且, 对于所有相似物质有

$$p_r^* = p_r^*(T_r^*, v_r^*)$$

这就是通用的对比态方程。 p_r^* 是 T_r^* 及 v_r^* 的通用函数。函数的具体形式只和相互作用势能函数 $\varphi(r)$ 的模型有关, 而和气体种类无关。有关从分子物理学出发来讨论对比态原理的详细资料, 可以参阅分子物理、统计热力学方面的书籍。应指明, 从分子相互作用势能函数及用统计力学方法来建立对比态参数及对比态原理, 虽然显得有更严格的根据, 但由于要准确地决定分子特性参数 ϵ 及 σ 是很困难的, 因此在工程计算上宁可选用一些更为方便的对比参数表示法。

一、二参数对比态原理

1. 范德瓦尔斯对比态原理

对比态原理首先由范德瓦尔斯提出。因为一般物质都能以气、液、固相或其混合物存在, 并且有临界点、三相点、波义耳温度等共性, 因而如果能选取合适的比例尺度来表示每种物质的 p, v, T 参数, 则就可以用同一个三维 $p-v-T$ 热力面来显示不同物质的 $p-v-T$ 关系。

由于物质在临界状态时具有相似的性质, 范德瓦尔斯选取临界点为参考点, 以临界性质为对比基础。这时, 流体的温度、压力、容积分别用“对比”值来代替绝对值:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad v_r = \frac{v}{v_c}$$

上式分别表示对比压力、对比温度和对比容积。

这种对比参数的表示方法，后来曾从分子物理角度进行过分析。例如，对于重的非极性球形分子的惰性气体，其临界温度对比值满足 $T_{r,c}^* \approx 1.26$ ，临界压力对比值满足 $p_{r,c}^* \approx 0.117$ ，临界容积对比值满足 $v_{r,c}^* \approx 3.16$ 。也足以证明，可以用流体的临界性质作为比例因子。

范德瓦尔斯对比态原理的通用对比态方程，可以表示为

$$f(p_r, T_r, v_r) = 0$$

范德瓦尔斯对比态原理指出，各种物质的 p_r, T_r, v_r 三个对比态参数中，如果任意两个参数各自相同，则第三个参数相同。

用对比参数代入范德瓦尔斯方程式(7-12)，可得出对比态范德瓦尔斯方程为

$$p_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2}$$

式中不出现决定于个别物质的常数。

许多状态方程都可以写成对比态形式，因此范德瓦尔斯对比态原理比范德瓦尔斯对比态方程本身有着更普遍的意义。通常，把满足对比态原理，并遵循相同的对比态方程的所有物质，称为彼此热相似的物质。

称为二参数对比态原理的原因，是因为描述物质的 $p-v-T$ 关系时，如已知 p_r, T_r, v_r 中任两个参数，就可以知道第三个参数。

现在分析范德瓦尔斯对比态原理的准确性。由于

$$v_r = \frac{v}{v_c} = \frac{ZRT}{p} \bigg/ \frac{Z_c RT_c}{p_c} = \frac{Z}{Z_c} \frac{T_r}{p_r}$$

所以范德瓦尔斯对比态原理可写成另一种表达式形式

$$f\left(p_r, T_r, \frac{Z}{Z_c}\right) = 0$$

在临界点处，不同物质的 $p_r, T_r, Z/Z_c$ 三项均等于 1，因此，对处于临界点的所有物质来说，是严格符合范德瓦尔斯对比态原理的。再

分析气体在低压时的情况。由图 7-2 可知, 当 $p_r \rightarrow 0$ 时所有等温线均趋于 $Z=1$ 处, 因此 Z/Z_c 趋于极限 $1/Z_c$ 。不同物质的临界压缩因子 Z_c 不是常数, 大约在 $0.23 \sim 0.3$ 之间变化。这就意味着, 在低对比压力 p_r 下, 不同物质的 p_r, T_r 各自相同时, Z/Z_c 即 v_r 却不同。因而, 对于 Z_c 值不同的物质, 范德瓦尔斯对比态原理应用在低对比压力时误差较大, 这就是它的局限性。

2. 修正的二参数对比态原理

为了解决上述问题, 苏国楨曾引进一个新的定义^[1], 称为理想的对比容积 v_{ri} 。因为

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{p_r v_r}{T_r} \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{p_r v_r}{T_r} Z_c$$

如将 $v_r Z_c$ 组合成另一参数 v_{ri} , 则有

$$Z = \frac{p_r v_{ri}}{T_r}$$

或

$$v_{ri} = Z \frac{T_r}{p_r}$$

而且

$$v_{ri} = v_r Z_c = \frac{v}{v_c} \frac{p_c v_c}{RT_c} = \frac{v}{RT_c} = \frac{v}{p_c}$$

可见, 所谓理想对比容积, 是气体比容与假想的处于理想气体状态的临界比容 $v_{ci} = RT_c/p_c$ 之比。引入理想对比容积后, 通用的对比态方程可以写成

$$Z = f(p_r, T_r, v_{ri})$$

又因为 v_{ri} 仅是 Z 和 p_r, T_r 的函数, 所以有

$$f(p_r, T_r, Z) = 0$$

以上两式就是修正的二参数对比态原理的表达式。由于 $p_r \rightarrow 0$ 时任何气体都有 $Z=1$, 所以低对比压力状态时用这两个表达式计算

精度较高。对于临界点, 因为 $p_r = 1, T_r = 1$ 时 $Z = Z_c, Z_c$ 随物质不同而不同, 但用上面关系式都得到 Z_c 为常数值, 故用这个公式计算临界点和临界点附近的参数就不准确。

实践证明, 修正的二参数对比态原理应用于低压条件时, 比范德瓦尔斯对比态原理有更高的精度, 所以近期的文献和书籍较多采用修正的二参数对比态原理的概念。

3. 二参数对比态压缩因子图 $Z = f(p_r, T_r)$

不同作者提供过至少 20 多种通用的二参数压缩因子图, 但目前普遍认为由纳尔逊-奥勃特(Nelson-Obert)提供的三幅图(简称 $N-O$ 图)最为准确, 而且使用方便, 见附录三图 1.1~1.4^[26]。

附录三图 1.2 为低压条件($p_r = 0 \sim 1$)下的通用压缩因子图。该图根据 30 种气体实验数据绘成, 26 种非极性和轻微极性气体的最大偏差为 1%, 氢、氦、氨和水蒸气的最大偏差为 3~4%。图 1.3 由中压条件($p_r = 1 \sim 10$)下的 30 种气体的实验数据绘成, 除氢、氦和氟甲烷外, 最大偏差为 2.5%, 靠近临界点误差大。 $p_r > 1$ 时该图用于氨不太可靠, 而氟甲烷在低温下偏差达 7%。图 1.4 是在高压条件($p_r = 10 \sim 100$)下绘制的, 构图时实验点较少, $T_r = 1 \sim 3.5, p_r = 10 \sim 20$ 时偏差在 5% 以内。

在 7-1 节中曾指出, 氢、氦都是量子气体, 因此, 严格说他们和标准流体不能在同一热相似组中, 应该绘出专用的压缩因子图。在工程计算中, 如果氢、氦的温度高于波义耳温度 T_B , 则仍可利用 $N-O$ 图求取压缩因子, 但要采用如下的校正对比参数:

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} \quad p_r = \frac{p}{p_c + 8}$$

此式是经验公式。 T, T_c 单位为 K, p, p_c 单位为 atm 。不过, 倘若氢、氦温度低于 T_B , 由于低温下量子效应显著, 则即使采用上述校正关系, 也会造成高达 40% 的误差。

在 $N-O$ 图中引入了 $Z \sim v_{r1}$ 的曲线, 图中 v_{r1} 用 v_r' 表示。此时已知比容、温度、压力中任意两个参数及临界参数 T_r, p_r 就可以求第三个参数。

例题 7-5 在 10132.5 kPa (100 atm) 下, 1 kg 丙烷的体积为 $7.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 试用 $N-O$ 图求丙烷的温度。已知温度的实验值为 253.2°C 。

解 从附录二中查得: 丙烷的临界参数为 $T_c = 369.8 \text{ K}$, $p_c = 41.9 \text{ atm}$, 分子量 $M = 44.06$ 。故

$$p_r = p/p_c = 100/41.9 = 2.387$$

摩尔容积 $V_m = 7.81 \times 10^{-3} \times 44.06 = 0.3441 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

$$v_{r1} = \frac{V_m}{R_m T_c / p_c} = \frac{0.3441 \times 10^{-3}}{8.314 \times 369.8 / (41.9 \times 101.325)} = 0.475$$

查 $N-O$ 图 (附录三图 1.3), 从 $v_{r1} = 0.475$ 和 $p_r = 2.387$ 的交点, 内插得 $T_r = 1.43$ 。

故 $T = T_r T_c = 1.43 \times 369.8 = 528.81 \text{ K} = 255.7^\circ\text{C}$

误差 $\frac{255.7 - 253.2}{253.2} \times 100\% = 0.99\%$

二、三参数对比态原理

为了改进利用对比态原理推算物质热力性质的准确性, 有些研究工作者又提出在 p_r, T_r 以外引进第三个参数。

1. 以 Z_c 为第三参数

许多化合物的 Z_c 不相等, Z_c 不是常数, 因此很自然地会把 Z_c 作为第三个参数, 从而把对比态原理写成

$$Z = f(p_r, T_r, Z_c)$$

莱特生-格林康-霍根 (Lydersen-Greenkonn-Hougen) 分析了常用的 82 种物质的 Z_c 值, 根据 Z_c 值而把物质分为几组:

$Z_c = 0.23$	水
$0.24 < Z_c < 0.26$, 平均 $Z_c = 0.25$	氨、酯、醇
$0.26 < Z_c < 0.28$, 平均 $Z_c = 0.27$	80% 烃类
$0.28 < Z_c < 0.30$, 平均 $Z_c = 0.29$	$\text{O}_2, \text{N}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$

C_2H_6 、Ar、 H_2S 等莱特生等把物质分为 Z_c 等于0.23、0.25、0.27、0.29四组，对每种物质仍应用二参数对比态原理计算，并根据这个原理，构造了以 p_r 、 T_r 、 Z_c 三个参数来确定物质的压缩因子 Z 的表，简称LGH表^[6]。根据物质的 Z_c 值不同而把物质区分为四个热相似组，有着相同 Z_c 的物质才彼此热相似。

附录三图2就是以 $Z_c=0.27$ 时的LGH表绘制的压缩因子图。

2. 以偏心因子 ω 为第三参数

匹察(Pitzer)引入一个称为偏心因子 ω 的参数来改进对比态原理，提高了用对比态原理来推算容积性质和其他热力性质的精度。

匹察认为，球形、非极性，且可以忽略量子效应的物质是严格符合二参数对比态原理的。这些物质就是重的惰性气体氙、氪、氙，称为简单流体。其他一些非极性^或轻微极性物质(匹察称之为标准流体)并不严格符合二参数对比态原理。他认为，不规则形状的非极性分子间的相互作用力，不仅应考虑分子中心的相互作用，而且应该考虑分子各部分之间的相互作用。换句话说，不规则形状的分子之间的相互作用力，是分子各部分相互作用力之总和。引进一项新的参数“偏心因子 ω ”就是要考虑非中心部分相互作用的影响。

ω 表示分子的偏心性或非球形程度。重的惰性气体为球形分子， $\omega=0$ ；相对分子质量高的分子和形状不规则的烃类， ω 为正值。

决定 ω 最方便的经验方法，是分析物质远离临界点的蒸气压曲线的特征。从图7-8可见，对于像氙、氪、氙等简单流体来说，对比温度 $T_r=0.7$ 时的对比蒸气压 p_r 差不多严格等于0.1。匹察观察到，有偏心力场的分子的对比蒸气压低于简单流体，且偏心度越大，差别越大。因此，利用相同对比温度 $T_r=0.7$ 下的对比蒸气压

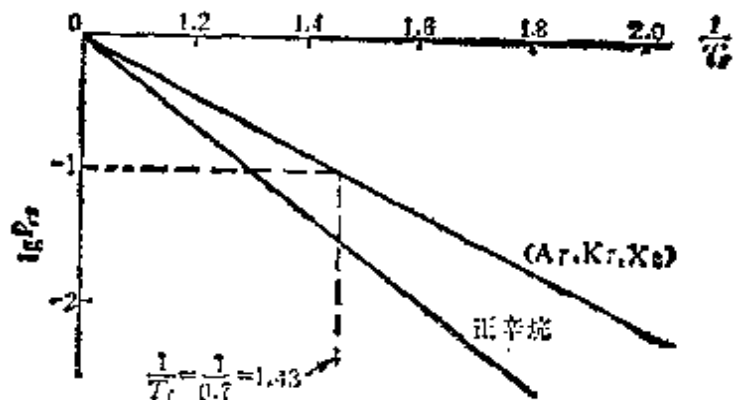


图 7-8 对比蒸气压和温度间的近似关系

与简单流体相比，就得出该物质偏心因子的数值。故匹察定义物质的偏心因子为

$$\omega = -1 - \lg(p_r)_{T_r=0.7}$$

可见，偏心因子也是物性常数，其值一般在 $0 \sim 0.7$ 之间。各种常见物质的 ω 值见附录二。

对于简单流体，压缩因子仅是 T_r, p_r 的函数。标准流体的压缩因子是 T_r, p_r 及偏心因子 ω 的函数：

$$Z = f(p_r, T_r, \omega)$$

令 Z 值以 $\omega = 0$ 处的幂级数展开式表达，则有

$$Z = \left[Z_{\omega=0} + \left(\frac{\partial Z}{\partial \omega} \right)_{\omega=0} \omega + \dots \right]_{T_r, p_r}$$

当 ω 值比较小，而趋近 $\omega = 0$ 时，可以忽略高阶项。上式简化成

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (7-23)$$

式中： $Z^{(0)}$ 是简单流体的压缩因子； $Z^{(1)}$ 是校正函数，即 $(\partial Z / \partial \omega)_{\omega=0}$ ； $\omega Z^{(1)}$ 项为标准流体相对于简单流体压缩因子的偏差项。 $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(1)}$ 都是 T_r 和 p_r 的函数。

匹察按三参数对比态原理编制了压缩因子 $Z^{(0)}, Z^{(1)}$ 表，范围为 $T_r = 0.5 \sim 4.0, p_r = 0.2 \sim 9.0$ 。近来，用对比态原理来推算标准流体的热力性质时，大多数采用引入偏心因子 ω 为第三参数的对比

态关系。这种方法只能应用于标准流体,而不能用于强极性、氢键或量子流体。

用计算机作物性计算时,对于烃类物质及其他标准流体,偏心因子可采用李-凯斯勒(Lee-Kesler)推荐的以下方程计算:

$$\omega = \frac{\ln p_{br} - 5.92714 + 6.09648/T_{br} - 1.28862T_{br} - 0.169347T_{br}^2}{15.2518 - 15.6875/T_{br} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577T_{br}^2} \quad (7-24)$$

式中, p_{br} 是在标准沸点下求得的物质的对比饱和蒸气压, T_{br} 是对比标准沸点。

如果是近似计算,也可采用埃特密斯脱(Edmister)推荐的方程:

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_{br}}{1 - T_{br}} \lg p_c - 1$$

式中 p_c 的单位为 atm。

三、L-K(Lee-Kesler)方程^[26]

除了对比态图表外,工程计算中还常采用对比态方程。

由于利用 BWR 方程计算非极性和轻微极性气体,特别是烃类气体的容积很成功,因而许多研究者都想把它化为通用对比态方程,其中较成功的有李-凯斯勒方程,简称 L-K 方程。它以 BWR 方程为基础,并采用匹察的以 ω 为第三参数的对比态原理,把压缩因子表示成

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (Z^{(R)} - Z^{(0)}) \quad (7-25)$$

其中 $Z^{(1)} = \frac{1}{\omega^{(R)}} (Z^{(R)} - Z^{(0)})$

R 代表参考流体。以正辛烷为参考流体,因为在宽广的范围内它是有准确的 $p-v-T$ 关系及焓数据的最重的烃。

L-K 方程表达式为

$$\frac{p_r v_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r^2} + \frac{D}{v_r^3} + \frac{c_4}{T_r^3 v_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{v_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v_r^2}\right) \quad (7-26)$$

其中

$$v_r = \frac{v}{v_{ci}} = \frac{v p_c}{R T_c}$$

$$B = b_1 - b_2/T_r - b_3/T_r^2 - b_4/T_r^3$$

$$C = c_1 - c_2/T_r + c_3/T_r^3$$

$$D = d_1 + d_2/T_r$$

$$Z^{(0)} = \frac{p_r v_r^{(0)}}{T_r} \quad Z^{(R)} = \frac{p_r v_r^{(R)}}{T_r}$$

正辛烷的偏心因子 $\omega^{(R)} = 0.3978$ 。

式(7-26)共有十二个常数项,李-凯斯勒分别利用氩和正辛烷的实验数据来拟合上述方程中简单流体及参考流体的常数,得到的结果见表7-6。

表 7-6 L-K 方程的常数

常数	简单流体	参考流体	常数	简单流体	参考流体
b_1	0.1181193	0.2026579	c_3	0.0	0.016901
b_2	0.265723	0.331511	c_4	0.042724	0.041577
b_3	0.154700	0.027655	$d_1 \times 10^4$	0.155488	0.48736
b_4	0.030323	0.203488	$d_2 \times 10^4$	0.623689	0.0740336
c_1	0.0236744	0.0313385	β	0.65392	1.226
c_2	0.0186984	0.0503618	γ	0.060167	0.03754

如果要应用 L-K 方程求某物质的压缩因子,则先根据已知状态参数 p, T 及该物质的临界参数 p_c, T_c 求出 p_r, T_r 。已知 p_r, T_r 后,把简单流体的常数代入式(7-26),就可得出 $v_r^{(0)}$,从而得到 $Z^{(0)}$ 。把参考流体的常数及 p_r, T_r 代入式(7-26),就可得出 $v_r^{(R)}$,从而求得 $Z^{(R)}$ 。然后根据物质的偏心因子,由式(7-25)求出该状态下的 Z 值。

$L-K$ 方程与匹察的压缩因子表相比, 不单提出了解析型方程, 便于计算机计算, 而且范围也扩大到 $T_r = 0.3 \sim 4$, $p_r = 0 \sim 10$ 。应用 $L-K$ 方程可以推算标准流体的容积。和 BWR 方程相比, $L-K$ 方程也可用于汽相和液相。但应用时, 只需要知道物质的 p_c 、 T_c 和 ω 值, 而不需要有各物质不同的 8 个常数。用这个方程推算容积及焓值, 包括混合物的计算, 结果都相当精确^[19]。对于 $(C_1 \rightarrow C_8)$ 烷烃及乙烯、丙烯、氮、二氧化碳和苯, 在宽广的温压范围内对 Z 值进行了计算, 与文献值比较, 偏差为: 过热气为 0.94%, 饱和蒸气为 1.02%; 饱和液为 1.231%。

附录三表 1.1、1.2 列出了 $L-K$ 方程的 $Z^{(0)}$ 及 $Z^{(1)}$ 值, 可用于内插计算。

例题 7-6 用附录三 $L-K$ 方程的压缩因子表推算二氟二氯甲烷(R-12)蒸气在 2067.03 kPa (20.4 atm) 及 366.5 K 时的摩尔容积。文献给出, 此状态下的摩尔容积为 $1.109 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。

解 由附录二查得, R-12 的 $T_c = 385.0 \text{ K}$, $p_c = 40.7 \text{ atm}$, $\omega = 0.176$, 故

$$T_r = 366.5/385.0 = 0.952 \quad p_r = 20.4/40.7 = 0.501$$

从附录三表 1.1、1.2, 内插得到 $Z^{(0)} = 0.759$, $Z^{(1)} = -0.085$, 故

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0.759 + 0.176 \times (-0.085) = 0.744$$

$$V_m = \frac{ZR_m T}{p} = \frac{0.744 \times 8.314 \times 366.5}{20.4 \times 101325} = 1.097 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\text{误差} = \frac{1.097 - 1.109}{1.109} \times 100\% = -1.08\%$$

假若用 $N-O$ 图计算本题, 由附录三 $N-O$ 图(图 1.2)查出 $Z = 0.77$, 则

$$V_m = \frac{ZR_m T}{p} = 1.135 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\text{误差} = \frac{1.135 - 1.109}{1.109} \times 100\% = 2.34\%$$

四、严家骏对比态方程

1978 年, 我国学者严家骏提出了一个实际气体通用状态方程^[27]。这个方程是从范德瓦尔斯对比态方程出发, 着重考虑了实

际气体中分子结合的现象，以及考虑到温度对分子吸引力及分子体积的影响而建立起来的。

范德瓦尔斯对比态方程又可写成

$$p_r = \frac{8}{3} \left[\frac{T_r}{v_r - \frac{1}{3}} - \frac{9/8}{v_r^2} \right]$$

严家骏认为，实际气体的临界压缩因子 Z_c 普遍低于从范德瓦尔斯对比态方程算出的 $Z_c = 3/8 = 0.375$ 的原因，是由于在临界状态下分子结合成复合分子（双分子、三分子等）。因此，气体的平均相对分子质量增加了（由 M 增至 M_c ），气体常数下降了（由 R 降至 R_c ）。临界压缩因子实测值 Z_c 与 $3/8$ 之差，恰恰反映了气体在临界状态下复合分子所占比例的大小，而且实际气体在不同状态下复合分子的数量是变化的。为此，他引入了一个表达分子结合规律性的系数 A ：

$$A = N/N_c = R/R_c = f(\text{物质特性, 所处状态})$$

式中， N 、 R 分别为给定状态下 1kg 气体的实际分子数和实际气体常数， N_c 、 R_c 则是临界状态下的实际分子数和实际气体常数。严家骏提出，不同状态下复合分子的情况不一样，对临界比容产生的影响可以用 $v_c A$ 来表示修正后的临界比容。

另一方面，假如引入 δ 及 T_r^δ 分别表示温度对分子所占容积及分子吸引力的影响，就得出一个通用的实际气体方程：

$$p_r = \frac{8}{3} \left[\frac{T_r}{\frac{v_r}{A} - \frac{\delta}{3}} - \frac{9/8}{T_r^\delta \left(\frac{v_r}{A}\right)^2} \right] \quad (7-27)$$

式中

$$A = \frac{3}{8Z_c} \left[1 - \frac{\left(1 - \frac{\delta}{3}\right) \left(1 - \frac{8}{3} Z_c\right)}{\left(v_r - \frac{\delta}{3}\right) T_r^\delta e^{1 - \frac{1}{T_r}}}$$

$$\delta = \sqrt{\frac{0.5 + \sqrt{0.25 + 0.375}}{0.5 + \sqrt{0.25 + 0.375T_r}}}$$

$$\lambda = \ln \frac{27}{8} - \ln \sqrt{\frac{0.5 + \sqrt{0.25 + 0.375}}{0.5 + \sqrt{0.25 + 0.375T_B/T_c}}} - 1$$

式中 T_B 为波义耳温度。单原子气体 $n=1.5$; 双原子气体 $n=2.5$, 多原子气体 $n=3$ 。

温度越高, 气体分子平均移动动能越大。可以设想, 分子直径越小, 则体现分子不能自由活动空间的范德瓦尔斯常数 b 值越小, 可用 δ 值来校正。若温度较低, 可以不考虑温度对分子体积的影响, 这时取 $\delta=1$, 同时取 $\lambda=0.2\sim 0.5$ 。

用上述方程对氯、氨、空气、 CO 、 CO_2 、 NH_3 、 H_2O 及烃类、氟里昂类气体进行计算, 准确度较 $R-K$ 方程高, 而且使用范围也更广^[27]。

1980年, 严家骏又在式(7-27)的基础上, 提出一个饱和蒸气通用状态方程。对于饱和蒸气, 对比温度较低($T_r \leq 1$), 温度对分子体积的影响可以忽略。方程的形式为^[28]

$$p_r = \frac{8}{3} \left[\frac{T_r}{A - \frac{1}{3}} - \frac{9/8}{T_r \left(\frac{v_r}{A} \right)^2} \right] \quad (7-28)$$

式中 $A = \frac{R(3v_r C + 1) - \sqrt{B^2(3v_r C - 1)^2 + 12v_r B(1 - C)}}{2(BC + C - 1)}$

$$B = \frac{1}{2} T_r^n - e^{1-1/T_r}$$

$$C = \frac{8}{3} Z_c$$

$$\lambda = \frac{\ln \frac{27}{8}}{\ln \frac{T_B}{T_c}} - 1$$

单原子气体 $n=1.5$, 双原子气体 $n=2$, 多原子气体 $n=2.25$ 。

严家驷对 52 种物质, 包括氢、氨、水、氟里昂、烃类、醇、醚、苯等, 利用上式进行了计算。除醋酸外, 计算得到的各种物质的容积性质均和文献值吻合得很好, 偏差在 1% 以内。

以上介绍了一些常用的解析型状态方程, 其中包括对比态方程、维里型方程, 并推荐了二参数、三参数对比态压缩因子图表。它们都可用于计算气体的容积, 大多数方程可用于混合物(有关混合法则将在 7-7 节中介绍), 其中一些方程及图表还可用来计算液相容积。

对状态方程及通用压缩因子图表应用的评价, 与计算的具体物质及其所处状态范围, 以及计算要求的精度有关。一般可归纳如下。

非极性和轻微极性气体的容积, 利用 $L-K$ 方程和 BWR 方程计算对于烃类气体的误差在 1~2% 以内, 而对于非烃气体, 包括极性不高的氟里昂类, 误差在 2~3% 以内, 但在临界区域附近及对强极性流体、氢键流体的计算, 偏差将增大。此二方程还可用于计算液相性质及汽液相平衡性质。RKS 方程、 $P-R$ 方程也适用于气相及液相及汽液相平衡计算。RKS 方程计算烃类气体和上述方程有同样的准确度, $P-R$ 方程对液相的计算精度优于 RKS 方程。

对于极性气体, 可用马丁-侯方程。

$R-K$ 方程原型和截断至第二维里系数的维里方程的计算精度较上述方程差些, 但由于比较简单, 也常用于迭代计算以节省计算机时间。 $R-K$ 方程用于容积计算的误差在 5% 以内。截断至第二维里系数的维里方程, 在 $\rho < \frac{1}{2} \rho_c$ 范围内才能保证上述精度。

如果采用对比态参数图表, 二参数 $N-O$ 图可用于较粗糙的估

算,而 $L-K$ 压缩因子表或 LGH 表有更高的精度。不过,对极性高的物质,如水、氨、醇类等,应用 $L-K$ 表会有很大偏差。至于量子气体,当 $T > T_B$ 时可以应用经验的修正公式,即

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} \quad p_r = \frac{p}{p_c + 8}$$

来求 Z 值。但是, $T < T_B$ 时采用这种方法也会导致不能容许的偏差。

在本章中没有介绍专用方程,读者需用时可查阅有关文献。

7-7 实际气体混合物

对于实际气体混合物,若气体间不起化学反应,则可以把每种混合物当作假想的纯质来处理,并确定其状态方程。想用实验方法来确定所有可能的混合物的状态方程是不实际的。目前的处理方法是,寻找利用各组成气体的纯质数据来计算混合物的 p, v, T 性质或其他热力性质的方法,即寻找合适的混合法则。

前面讨论的状态方程和图表,有些可以用于混合物。本节将介绍有关混合法则。

一、道尔顿、亚麦加特定律应用于实际气体及存在的问题

对于理想气体混合物,著名的道尔顿(Dalton)分压定律和亚麦加特(Amagat)分容积定律,分别关联了混合气体压力及组成气体分压力,以及混合气体容积和组成气体分容积的关系。有人提出,假如用实际气体状态方程 $pV = nZR_mT$ 来变换上述定律,是否可以求得相应的用于实际气体的道尔顿及亚麦加特定律呢?现分析如下。

若实际气体的压力、各组成气体的压力用下式表示:

$$\left. \begin{aligned} p &= \sum_1^k (p_i)_{T, V} \\ p &= \frac{ZnR_mT}{V} \quad p_i = \frac{Z_i n_i R_m T}{V} \end{aligned} \right\} \quad (7-29)$$

其中

上式称为道尔顿压力相加定律。注意， p_i 并不是理想气体的分压力，而是*i*组成气体在混合气体的 T, V 下呈现的压力，要根据解析型状态方程或用通用性压缩因子图求取。

由式(7-29)，组成气体*i*的压力和总压力之比，并不等于组成气体*i*的摩尔数 n_i 与混和气体摩尔数 n 之比，即

$$\frac{p_i}{p} = \frac{Z_i n_i}{Z n} \neq x_i$$

对于理想气体， $p_i = (x_i p)_{v, \tau_0}$ 。 x_i 为组成气体*i*的摩尔百分数。

式(7-29)又可表达为

$$\frac{Z n R_m T}{V} = \left(\frac{Z_1 n_1 R_m T}{V} + \frac{Z_2 n_2 R_m T}{V} + \dots \right)_{T, V}$$

$$Z = \left(\frac{Z_1 n_1}{n} + \frac{Z_2 n_2}{n} + \dots \right)_{T, V} = \sum (x_i Z_i)_{T, V} \quad (7-29a)$$

Z_i 是组成气体*i*在 T, V 与混合气体相同时的压缩因子。

实际气体总容积 V 和各组成气体分容积 V_i 也可用下式表示：

$$V = \sum_{i=1}^k (V_i)_{T, p} \quad (7-30)$$

式中

$$V = \frac{Z n R_m T}{p} \quad V_i = \frac{Z'_i n_i R_m T}{p}$$

上式称为亚麦加特容积相加定律。 V_i 不是理想气体分容积，而是气体*i*在混合气体 T, p 下的容积，同样要根据解析型状态方程或通用压缩因子图表求取。 Z'_i 是 T, p 与混合气体相同时组成气体*i*的压缩因子。

由上式可见，组成气体*i*所占分容积和混合气体总容积之比，不等于组成气体*i*的摩尔百分数，即

$$\frac{V_i}{V} = \frac{Z'_i n_i}{Z n} \neq x_i$$

这点和理想气体不同。对于理想气体， $V_i = (x_i V)_{p, \tau}$ ，并且 $p_i/p = V_i/V$ 。

式(7-30)又可表达为

$$\frac{ZnR_mT}{p} = \left(\frac{Z'_1n_1R_mT}{p} + \frac{Z'_2n_2R_mT}{p} + \dots \right)_{T,p}$$

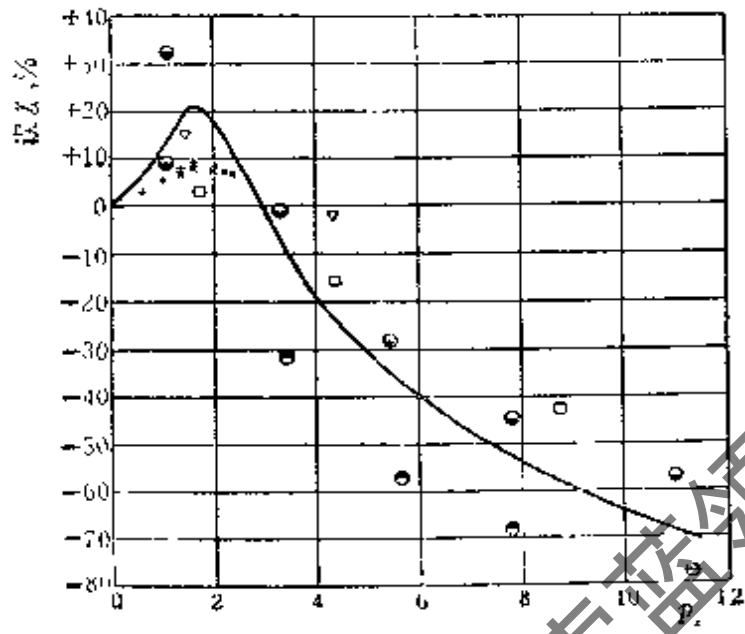
$$Z = \left(\frac{Z'_1n_1}{n} + \frac{Z'_2n_2}{n} + \dots \right)_{T,p} = \sum x_i Z'_i \quad (7-30a)$$

利用式(7-29a)、(7-30a), 似乎很容易从个别纯质气体的压缩因子求得混合气体的压缩因子, 然而实际应用上存在一些问题。首先, 上两式的形式虽然一样, 但对同一组成气体 i 来说, 在 T, V 与混合气体相同或 T, p 与混合气体相同时求得的压缩因子 Z_i 和 Z'_i 有不同的值, 由此求出的 Z 值也不相同。图 7-9 表示了用道尔顿压力相加定律、亚麦加特容积相加定律计算得到的几种混合气体的压缩因子值与实验值的比较。对图 7-9 展示的结果可以作如下解释。

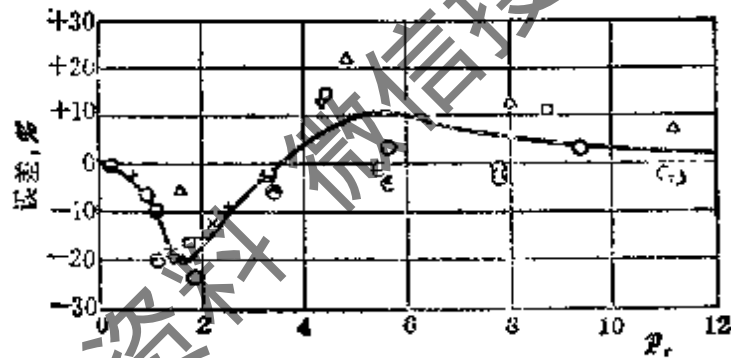
道尔顿压力相加定律假定每种组成气体都占有全部容积, 组成气体的密度大大小于混合气的密度, 而完全没有考虑不同类分子间相互作用的影响。从图 7-2 可见, 当 $T < T_B$ 时相互作用力先使 Z 值随压力增加(即密度增加)而下降, 压力再升高, 则 Z 值随压力增加而上升。所以, 用此法求得的混合气体的 Z 值, 在压力较低时比实验值高, 而在压力较高时则比实验值低。

亚麦加特容积相加定律假定每种组成气体处于混合气体的压力下, 因此组成气体的密度或者大于或者小于混合气体的密度。由于假定组成气体的压力和混合气体相同, 所以该定律考虑到了分子间的相互作用, 但不能反映在低压时相互作用应该减弱或可以忽略。用亚麦加特定律计算, 在低压及 $T < T_B$ 时算得的组成气体的 Z'_i 值往往小于其应有之值, 由此求得的混合气体 Z 值也小于实验值。

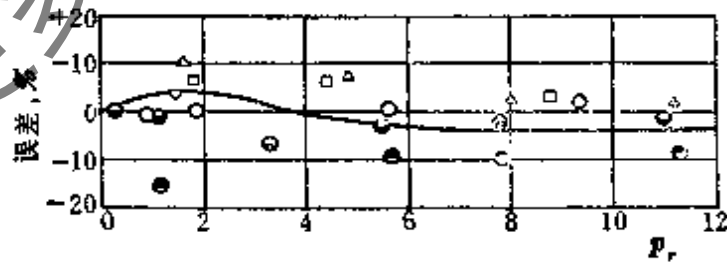
由图 7-9 可见, 对比压力较高时用容积相加定律计算混合物的 Z 值, 准确度较用压力相加定律计算要高得多, 因为考虑了不同



(a) 压力相加定律



(b) 容积相加定律



(c) 凯法则

- | | |
|---|---|
| ○ N_2 和 CO_2 ($T_{r,m}=1.38$) | △ CH_4 和 C_4H_{10} ($T_{r,m}=1.33$) |
| ● CH_4 和 CO_2 ($T_{r,m}=1.20$) | ▽ CH_4 和 C_2H_6 ($T_{r,m}=1.26$) |
| ⊙ C_2H_6 和 CO_2 ($T_{r,m}=1.02$) | + A 和 C_2H_4 ($T_{r,m}=1.37$) |
| □ CH_4 和 C_5H_{12} ($T_{r,m}=1.40$) | × O_2 和 C_2H_4 ($T_{r,m}=1.36$) |

图 7-9 用几种混合法则计算混合气体 Z 值的误差比较 ($T_{r,m}$ 接近于 1 的情况)

分子间相互作用的模型更能反映实际情况。

图 7-9c 是用凯 (Kay) 混合法则计算得到的结果与实验值的比较,将在后面讨论。

二、维里方程的混合法则

根据统计力学,可以用数学式表示混合气体维里方程的维里系数和各组成气体的维里系数之间的严格关系。对于有 m 种组成气体的混合气体,其维里系数为

$$B = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j B_{ij} \quad (7-31)$$

$$C = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m x_i x_j x_k C_{ijk} \quad (7-32)$$

余类推。式中: x 是摩尔百分数; i, j, k 表示不同的组成气体; 系数 B_{ij}, C_{ijk} 等称为交互作用系数, 仅是温度的函数, 并有如下性质:

$$B_{ij} = B_{ji}$$

$$C_{ijk} = C_{ikj} = C_{jki} = C_{kji} = C_{kij} = C_{kji}$$

B_{ii}, B_{jj} 等表示纯质相同分子间相互作用的第二维里系数。假如各维里系数的角码不同, 例如 B_{ij} , 则表示不同组成气体分子间的相互作用, 它本身是混合物的一种性质。对于截断至第二维里系数的维里方程, 应用于混合气体时, 需要知道纯质及不同组成间相互作用的维里系数 B_{ii} 及 B_{ij} 。 B_{ii} 的计算方法根据纯质考虑, 如式 (7-10)、(7-11)。 B_{ij} 称二元数据, 可用下式求解:

$$\left. \begin{aligned} B_{ij} &= \frac{R_m T_{cij}}{p_{cij}} (B^{(0)} + \omega_{ij} B^{(1)}) \\ p_{cij} &= \frac{Z_{cij} R_m T_{cij}}{V_{m,cij}} \\ T_{cij} &= (1 - k_{ij}) (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \\ V_{m,cij} &= \left(\frac{V_{m,ci}^{1/3} + V_{m,cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \\ Z_{cij} &= \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad \omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \end{aligned} \right\} \quad (7-33)$$

式中, k_{ij} 值是和 i, j 分子相互作用有关的常数, 称为二元交互作用参数, 其值可参看有关文献, 作为一级近似, 可取 $k_{ij} = 0$ 。计算 $B^{(0)}$ 及 $B^{(1)}$ 时, 对比温度 $T_r = \frac{T}{T_{c,ij}}$, T 为混合物的温度。

对于二元混合物, 式(7-31)、(7-32)可写成

$$B = x_1 x_1 B_{11} + x_1 x_2 B_{12} + x_2 x_1 B_{21} + x_2 x_2 B_{22}$$

或

$$B = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22}$$

$$C = x_1^3 C_{111} + 3x_1^2 x_2 C_{112} + 3x_1 x_2^2 C_{122} + x_2^3 C_{222}$$

三、其他状态方程的混合法则

各种状态方程用于混合物时, 往往有专门的混合法则。混合法则的确定, 通常先从理论上提出模型, 然后根据混合物的实验数据, 利用分析及数学方法, 拟定混合物的常数与纯质常数的关系。混合法则优劣的评价, 最终要由它是否能正确反映混合物的实验结果来鉴定。同一状态方程, 为了使它能适用于混合物或改进其适应性、准确度, 可以提出各种不同的混合法则。

根据纯质常数 Y 来确定混合物常数 Y_{ij} 有几种常用的经验组合方法:

$$(1) \quad Y_{ij} = \frac{Y_{ii} + Y_{jj}}{2} \quad (\text{线性组合})$$

$$(2) \quad Y_{ij} = (Y_{ii} Y_{jj})^{1/2} \quad (\text{平方根组合})$$

$$(3) \quad Y_{ij} = \left(\frac{Y_{ii}^{1/3} + Y_{jj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (\text{洛伦兹组合})$$

式中, Y 表示任意一种常数。回顾式(7-33), 可以看到这三种组合形式。

如果 Y_{ij} 主要和分子间吸引能有关, 或者 Y_{ii}, Y_{jj} 二值相差很小时, 常用线性组合。若 Y_{ij} 值与组成气体 i, j 的体积有关, 则常用洛伦兹组合。这是根据假设相互作用分子直径为 $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$,

而 $Y \propto \sigma^3$ 得出的。临界温度与分子内位能参数成比例, T_{cij} 是一个特性临界温度值。在许多情况下, 例如结构相似或化学相似的气体, 用平方根组合表示的 T_{cij} 和二元混合物 T_c 的实验值符合较好, 但对分子性质及尺寸差别大的二元系, 推算值和实验值相差较大, 实验值常小于临界温度的几何平均值。在式(7-33)中引进的 k_{ij} , 就是经验上用来调整不同二元混合物的特性的。当 Y_{ii} 与 Y_{jj} 相差很小时, 由三种组合法则所得结果相差甚微。

范德瓦尔斯方程及 $R-K$ 方程中的常数 a, b , 对混合物来说可用以下混合法则:

$$\left. \begin{aligned} a &= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j / a_{ij} \\ b &= \sum_{i=1}^m x_i b_i \\ a_{ij} &= \sqrt{a_i b_j} \end{aligned} \right\} \quad (7-34)$$

上述混合法则在各组成物质化学性质相似时才比较可靠。不然的话, 计算结果和混合物实验数据会很不一致。

用 $R-K$ 方程计算汽液相平衡时, 柏拉斯尼茨-崔 (Prausnitz-Chueh) [29] 提供了下面的混合法则:

$$\left. \begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \\ b &= \sum_i x_i b_i \\ a_{ij} &= \frac{(\Omega_{a_i} + \Omega_{a_j}) R_m^2 T_{cij}^{2.5}}{2 p_{cij}} \\ T_{cij} &= (1 - k_{ij}) (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \\ p_{cij} &= \frac{Z_{cij} R_m T_{cij}}{V_{m,ci}} \quad V_{m,cij} = \left(\frac{V_{m,ci}^{1/3} + V_{m,cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \\ Z_{cij} &= 0.291 - 0.08 \omega_{ij} \quad \omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \end{aligned} \right\} \quad (7-35)$$

如混合物中包含量子流体,则量子流体的有效临界温度 T_{ci} 、有效临界压力 p_{ci} (单位为 atm),用下列修正公式求算:

$$\left. \begin{aligned} T_{ci} &= \frac{T_{ci}^0}{1 + \frac{21.8}{mT}} \\ p_{ci} &= \frac{p_{ci}^0}{1 + \frac{44.2}{mT}} \end{aligned} \right\} \quad (7-36)$$

式中: T_{ci}^0 、 p_{ci}^0 是考虑了量子效应后的假临界温度及假临界压力,其值见附录三表3; T 为混合物的温度; m 为流体的相对分子质量。

RKS 方程用于混合物时式(7-16b)可写成

$$Z_m = \frac{V_m}{V_m - b_m} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{b_m}{V_m + b_m} \frac{F_m}{T_m} \quad (7-37)$$

式中

$$b_m = \sum_j b_j \quad b_j = \frac{\Omega_b R_m T_{cj}}{p_{cj}}$$

$$F_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) [T_{ci} T_{cj} / (p_{ci} p_{cj}) F_i F_j]^{1/2}}{\sum_j x_j T_{cj} / p_{cj}}$$

Ω_a 、 Ω_b 的定义见 $R-K$ 方程式(7-15), F_i 、 F_j 的定义见式(7-17)。至于二元交互作用参数 k_{ij} 的值,对于烃-烃相互作用近似为零。某些混合物的 k_{ij} 值见附录三表4。

$P-R$ 方程采用下列混合法则:

$$\left. \begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \\ b &= \sum_i x_i b_i \\ a_{ij} &= (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \end{aligned} \right\} \quad (7-38)$$

式中 k_{ij} 为二元交互作用参数,其值一般需由二元相平衡实验数据确定。

BWR 方程混合法则为

$$\left. \begin{aligned}
 A_0 &= \left[\sum_i (x_i A_{0i}^{1/2}) \right]^2 \\
 B_0 &= \left[\sum_i x_i B_{0i} \right] \\
 C_0 &= \left[\sum_i (x_i C_{0i}^{1/2}) \right]^2 \\
 a &= \left[\sum_i (x_i a_i^{1/3}) \right]^3 \\
 b &= \left[\sum_i (x_i b_i^{1/3}) \right]^3 \\
 c &= \left[\sum_i (x_i c_i^{1/3}) \right]^3 \\
 \alpha &= \left[\sum_i (x_i \alpha_i^{1/3}) \right]^3 \\
 \gamma &= \left[\sum_i (x_i \gamma_i^{1/2}) \right]^2
 \end{aligned} \right\} \quad (7-39)$$

四、混合气体的假临界常数

混合气体的性质也可以用对比态关系来计算，完全可以采用前面介绍过的有关纯质的通用图表及方程，关键在于如何确定混合物的假临界常数 p_{cm}, T_{cm} 。这种方法称为假临界常数法，即把混合气体看成有着临界常数 T_{cm} 及 p_{cm} 的假想纯质，然后利用实际气体状态方程或对比态关系求出其容积。

迄今已提出过许多种组合方法来确定假临界常数，但都是经验或半经验的。

凯首先提出一个经验方程，把混合气体假临界压力 p_{cm} 和假临界温度 T_{cm} 都用线性组合关系表示，即

$$T_{cm} = \sum x_i T_{ci} \quad (7-40)$$

$$p_{cm} = \sum x_i p_{ci} \quad (7-41)$$

x_i 为组成物 i 的摩尔百分数, T_{ci} , p_{ci} 相应表示组成物 i 的临界温度和临界压力。这个法则实际上是采用了摩尔百分数平均法。

凯组合法则很简单, 但用它计算得到的混合气的 Z 值与实验 Z 值比较说明, 当各组成的临界压力比值与临界温度比值在 0.5~2 之间时, 凯法则才能有较好的准确性, 即应用条件为

$$0.5 < \frac{T_{ci}}{T_{cj}} < 2$$

$$0.5 < \frac{p_{ci}}{p_{cj}} < 2$$

参见图 7-9c。

若混合气体中二组元的临界压力相差较大, 为了提高精度, 可用 MPG (Modify Prausnitz-Gunn) 法则, 即假临界温度仍取式 (7-40), 而假临界压力用下式确定:

$$p_{cm} = \frac{R_m (\sum x_i Z_{ci}) T_{cm}}{\sum x_i v_{ci}} = \frac{R_m (\sum x_i Z_{ci}) (\sum x_i T_{ci})}{\sum x_i v_{ci}} \quad (7-42)$$

若采用三参数对比态原理, 混合物的偏心因子可近似用下式计算:

$$\omega_m = \sum x_i \omega_i \quad (7-43)$$

凯法则和 MPG 法则中都没有包括二元或多元相互作用参数, 应用于各组成相似的混合物时, 计算精度在工程允许范围以内, 计算所得 Z 值的误差一般在 2% 以内。但是, 这些混合法则不能反映不相似物质组成的混合物, 尤其是极性物质。

对混合气体假临界常数法则有过许多研究, 有些是纯经验的, 有些则利用统计力学的方法, 都是选用一定的分子模型和分子相互作用内位能, 然后经过简化假设而得出。前面曾介绍过 $L-K$ 方程。李-凯斯勒提供了求混合物假临界常数的下列混合法则^[26]:

$$\begin{aligned}
 v_{ci} &= Z_{ci}RT_{ci}/p_{ci} \\
 Z_{ci} &= 0.2905 - 0.085\omega_i \\
 v_{cm} &= \frac{1}{8} \sum_j \sum_k x_j x_k (v_{cj}^{1/3} + v_{ck}^{1/3})^3 \\
 T_{cm} &= \frac{1}{8v_c} \sum_j \sum_k x_j x_k (v_{cj}^{1/3} + v_{ck}^{1/3})^3 \sqrt{T_{cj}T_{ck}} \\
 \omega_m &= \sum_j x_i \omega_j \\
 p_{cm} &= \frac{Z_{cm}RT_{cm}}{v_{cm}} = (0.2905 - 0.085\omega_m) RT_{cm}/v_{cm}
 \end{aligned} \tag{7-44}$$

式中, v_{cm} 、 T_{cm} 均为二次型。把 v_{cm} 、 T_{cm} 表示式展开, 其中的非平方项就是考虑各组成物间的相互影响。

利用矩阵, 可以把二次型展开。例如, 把有 4 个组成物的混合气体的 v_{cm} 展开, 则为

$$v_{cm} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 x_i x_j (v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3 = \frac{1}{8} (x_1 x_2 x_3 x_4) \cdot$$

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} (v_{c1}^{1/3} + v_{c1}^{1/3})^3 (v_{c1}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 (v_{c1}^{1/3} + v_{c3}^{1/3})^3 (v_{c1}^{1/3} + v_{c4}^{1/3})^3 \\ (v_{c2}^{1/3} + v_{c1}^{1/3})^3 (v_{c2}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 (v_{c2}^{1/3} + v_{c3}^{1/3})^3 (v_{c2}^{1/3} + v_{c4}^{1/3})^3 \\ (v_{c3}^{1/3} + v_{c1}^{1/3})^3 (v_{c3}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 (v_{c3}^{1/3} + v_{c3}^{1/3})^3 (v_{c3}^{1/3} + v_{c4}^{1/3})^3 \\ (v_{c4}^{1/3} + v_{c1}^{1/3})^3 (v_{c4}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 (v_{c4}^{1/3} + v_{c3}^{1/3})^3 (v_{c4}^{1/3} + v_{c4}^{1/3})^3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} \\
 &= \frac{1}{8} \{ x_1 [(v_{c1}^{1/3} + v_{c1}^{1/3})^3 x_1 + (v_{c1}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 x_2 + (v_{c1}^{1/3} + v_{c3}^{1/3})^3 x_3 \\
 & \quad + (v_{c1}^{1/3} + v_{c4}^{1/3})^3 x_4] + x_2 [(v_{c2}^{1/3} + v_{c1}^{1/3})^3 x_1 + (v_{c2}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 x_2 \\
 & \quad + (v_{c2}^{1/3} + v_{c3}^{1/3})^3 x_3 + (v_{c2}^{1/3} + v_{c4}^{1/3})^3 x_4] + x_3 [(v_{c3}^{1/3} + v_{c1}^{1/3})^3 x_1 \\
 & \quad + (v_{c3}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 x_2 + (v_{c3}^{1/3} + v_{c3}^{1/3})^3 x_3 + (v_{c3}^{1/3} + v_{c4}^{1/3})^3 x_4] \\
 & \quad + x_4 [(v_{c4}^{1/3} + v_{c1}^{1/3})^3 x_1 + (v_{c4}^{1/3} + v_{c2}^{1/3})^3 x_2 + (v_{c4}^{1/3} + v_{c3}^{1/3})^3 x_3 \\
 & \quad + (v_{c4}^{1/3} + v_{c4}^{1/3})^3 x_4] \}
 \end{aligned}$$

用 $L-K$ 混合法则计算非极性和轻微极性混合物, 尤其对烃类

气体来说,准确度较高。

习 题

7-1 试用下述三种方法计算 CO_2 在 $T=345\text{ K}$ 、摩尔容积为 $0.192 \times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{mol}$ 时的压力(MPa):

- (1) 理想气体状态方程;
- (2) 范德瓦尔斯方程;
- (3) $N-O$ 图。

在此状态下,实验得出 $p=9.7\text{ MPa}$ 。比较上述三种方法计算值与实验值的误差。

7-2 试把伯特洛(Bethelot)方程用对比态形式表示;用临界参数表示常数 a, b , 并与范氏方程的 a, b 值比较。伯特洛方程为

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

7-3 氧气盛于容积为 1 L 的刚性容器中,温度为 0°C ,压力为 10 MPa 。如容器冷却到 -100°C ,求终压为多少。

7-4 试分别用范德瓦尔斯方程、 $R-K$ 方程求波义耳温度 T_B , 以及 $\lim_{p \rightarrow 0} \mu_J = 0$ 时的温度关系式(μ_J 为焦汤系数)。

7-5 试证明焦汤系数 μ_J 可用下列方程表示:

$$\mu_J = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] = \frac{RT^2}{p c_p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p$$

7-6 50 L 的容器盛有 25 kg 温度为 15°C 的二氧化碳,打开容器上的阀门使 CO_2 慢慢逸出,当终压达到初压的一半时关闭阀门,此时温度为 0°C 。求从容器中逸出的二氧化碳的质量。

7-7 证明式(7-4)、(7-3)中的 $B' = B/(RT)$ 、 $C' = (C - B)^2/(RT)^2$ 、 $D' = (D + 2B^3 - 3BC)/(RT)^3$ 。

7-8 容积为 0.5 m^3 的丙烷贮罐能承受的极限压力为 2.75 MPa 。从安全角度考虑, 400 K 时容器中的压力为极限压力的一半,试用维里方程求此状态下能充入的丙烷为多少千克?已知丙烷的摩尔质量为 0.0441 g/mol 。

7-9 计算 300 K 时空气的第二维里系数(空气的摩尔成分为 79% 氮和 21% 氧的混合物)。实验值为 $-7.5 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{mol}$ 。

7-10 编写一个用 $R-K$ 方程计算物质在不同温度下的 $p-v$ 关系的计算机程序。

7-11 已知 P, T , 编写一个用 $P-R$ 方程求比容 v 的计算机程序。

7-12 已知 p, T , 编写一个用 BWR 方程求比容 v 的计算机程序, 并计算例题 7-4。

7-13 2 MPa、25°C 下 0.05 m³ 的乙烯在等容下冷却为饱和蒸气, 然后在等压下冷却成饱和液体。用通用压缩性因子图求最终压力、温度和容积。

7-14 试用 $L-K$ 表计算甲烷在 $p=20.265$ MPa (200 atm)、 $T=400$ K 时的比容 v 。

7-15 25°C 的饱和 CO₂ 蒸气压是 6.40 MPa。试用下列方法计算其比容: (a) 理想气体方程; (b) $R-K$ 方程; (c) BWR 方程; (d) $N-O$ 图。从 CO₂ 蒸气表查出的比容是 4.19×10^{-3} m³/kg。

7-16 200 K、6.0795 MPa (60 atm) 时 CO 的摩尔容积为 0.2356×10^{-3} m³/mol。试用下列方法计算给定 V_m, T 时的压力 p : (a) 理想气体方程; (b) $P-R$ 方程; (c) $N-O$ 图。

7-17 CH₄ 与 C₃H₈ 的 1 kmol 的混合气体, 成分为 $x_{\text{CH}_4}=75.3\%$, $x_{\text{C}_3\text{H}_8}=24.7\%$ 。当试验温度 $t=37.78^\circ\text{C}$ 、试验压力 $p=136.09$ atm 时测得 $Z=0.635$ 。用下列方法计算混合气体的容积, 并比较其误差:

(a) 理想气体; (b) 凯法则、 $N-O$ 图; (c) $L-K$ 法则、 $L-K$ 表; (d) $R-K$ 方程。

7-18 导出 $R-K$ 方程的维里型方程。

7-19 混合气体由 r 种纯质组成, 试用 $L-K$ 混合法则编写一个通过假临界常数法求混合气体压缩因子的通用程序。

7-20 欲配制一种由摩尔成分为 60% 的乙炔 (C₂H₂) 和摩尔成分为 40% 的 CO₂ 组成的混合气体, 使之在 1 m³ 的容器中压力为 100 MPa, 温度为 47°C。起初容器中贮有 47°C、压力为 p_1 的乙炔, 然后由 47°C、10 MPa 的二氧化碳管路将 CO₂ 送进容器, 直到容器中压力达到 10.0 MPa 为止。问 p_1 值应为多少才能在容器达到 10 MPa 时其中乙炔的摩尔成分为 60%。假定可应用凯法则。

7-21 摩尔成分为 50% CH₄ 及 50% n -C₇H₁₆ 的混合气体, 在 50°C 时的第二维里系数 $B = -517 \times 10^{-6}$ m³/mol。求在相同温度下摩尔成分为 25% CH₄ 及 75% n -C₇H₁₆ 的混合气体的第二维里系数。已知 50°C 时 CH₄ 的 $B = -33 \times 10^{-6}$ m³/mol, n -C₇H₁₆ 的 $B = -1512 \times 10^{-6}$ m³/mol。

第八章 实际气体的热力性质与过程

对于一个实际气体或实际流体状态方程的评价,不仅在于用它计算容积性质的准确性和难易繁简程度,还在于用它和某些可测热力参数能否准确地推算出焓及其他热力性质。

本章主要阐明,如何根据热力微分方程,得到利用状态方程及比热容关系计算热力性质和热力过程的方法。将介绍热工计算中常用到的内能、焓、熵、定压比热容及定容比热容,以至焦汤系数和逸度的计算方法,以及声速、等熵指数等热力性质的计算法。至于目前热工分析中很有用的焓参数,它的根据已知焓、熵等的计算式可以按焓的定义式计算。例如,对于稳态稳流的比焓焓,可以根据 $e_x = (h - h_0) - T_0(s - s_0)$ 这个基本公式计算出来,此处不作专门讨论。

本章仅限于分析定成分、单相、简单可压缩闭口系统。

8-1 导出热力性质关系式的条件和基本方法

同一状态下各种不同的热力性质之间存在着函数关系,状态方程就是同一状态下的 p, v, T 之间函数关系的表达式。利用由热力学第一、第二定律关联的热力状态参数的基本热力学方程,以及根据状态参数的微分在数学上是恰当微分的特性而得出的一般数学推论,可以导出热力性质的一般关系式。

热力学基本定律是通用的定律,可用于研究各种复杂的热力系。例如,热力系可以包括化学、电、磁等效应,即可存在各种外力场,并且有各种做功方式。但是,在大多数场合下我们遇到的是单相纯质或混合物的化学成分不变的系统,其做功方式是通过容积

膨胀。我们称这种系统为单相简单可压缩系统。“简单”二字表示系统只有一种做功方式，而“可压缩”指系统只能通过体积改变来做功。根据状态公理，这种系统只要有两个独立变量，即确定任意两个热力性质后，系统的状态就确定。本章讨论的热力性质关系式，仅限于分析定成分单相简单可压缩闭口系统的热力性质的函数关系式。这些关系式既适用于气体，也适用于液体。

对于一定成分的单相简单可压缩闭口系统，热力学第一、第二定律表示的热力状态参数之间关系的基本表达式为

$$du = Tds - pdv \quad (8-1)$$

$$dh = Tds + vdp \quad (8-2)$$

式(8-1)、(8-2)的应用不受过程性质及物质性质的限制。从焓、自由能、自由焓的定义，上两式又可写成

$$da = -sdT - pdv \quad (8-3)$$

$$dg = -sdT + vdp \quad (8-4)$$

a, g 分别表示摩尔自由能和摩尔自由焓。

式(8-1)至式(8-4)就是关联不同热力性质的四个基本热力学方程。

对于我们所分析的单相可压缩闭口系统来说，实验表明，系统的任意两个热力状态参数确定以后，其他状态参数也就决定。若用数学式表示任意热力参数 z 与 x, y 之间的关系 $z = f(x, y)$ ，则可以利用任意状态参数的微分是恰当微分的性质，导出一些有用的数学关系，以便于状态参数关系的变换。

应用最多的几个数学关系的简要说明如下。

$$1. \int_1^2 dz = z_2 - z_1$$

这个关系式表明，任意热力性质 z 只决定于状态，与到达这个状态所经历的过程性质无关。

$$2. \quad dz = M dx + N dy$$

即
$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

结合四个基本热力学方程, 就得出下列四个关系式, 称为麦克斯韦关系式:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (8-5)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \quad (8-6)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (8-7)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (8-8)$$

由此可见, 可以用可测状态参数间的关系, 例如 p, v, T 间的关系, 来表示不可测状态参数间的关系。

3. 进行热力偏导数的变换时, 常利用下面的关系式:

如果 $f(x, y, z) = 0$

因 $dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (a)$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad (b)$$

以式(b)代入式(a), 于是有

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz$$

选 x, z 为独立变量, 不管 dx, dz 为何值, 上式均正确。如取 $dz = 0, dx \neq 0$, 就得

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

即
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

上式称为倒数关系。

如取 $dx=0, dz \neq 0$, 则

$$\left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] = 0$$

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

上式称为循环关系。

8-2 热力性质的一质表达式

一、内能的一般表达式

倘若状态方程以压力为显函数, 即 $p=f(T, v)$, 则可以利用下面导出的关系式来求内能变化。

取 T, v 为独立变数, 则比内能 $u=f(T, v)$ 的变化为

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

现在把上式转化为可以通过 p, v, T 关系和其他可测量表示的关系

式。因为 $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v$, 而 c_v 可从实验测出, 剩下的问题是如何转

换 $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T$ 。因为

$$du = Tds - pdv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p$$

由麦克斯韦方程式(8-7), 上式可化为

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

由此可得

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \quad (8-9)$$

上式就是利用状态方程和比热容计算内能变化的一般表达式。对于定容过程

$$du_v = c_v dT$$

对于等温过程
$$du_T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

若求实际气体由某状态 1 到状态 2 的内能变化，就要对式 (8-9) 进行积分。因为定容比热容 c_v 本身也是状态参数，它不仅决定于温度，而且决定于比容，因此在积分时就要恰当地选择积分途径。根据状态参数和到达该状态的途径无关这一事实，可以选择方便的计算途径来进行积分。图 8-1 示出了一种简便的积分途径。首先，在恒温 ($T=T_1$) 下从 v_1 到 $v \rightarrow \infty$ ($p=0$) 积分。第二步在定容 ($v \rightarrow \infty, p=0$) 下由 T_1 到 T_2 积分。在这个过程中流体处于理想气体状态。第三步，在恒温 ($T=T_2$) 下从 $v \rightarrow 0$ 积分至 v_2 。由此可得

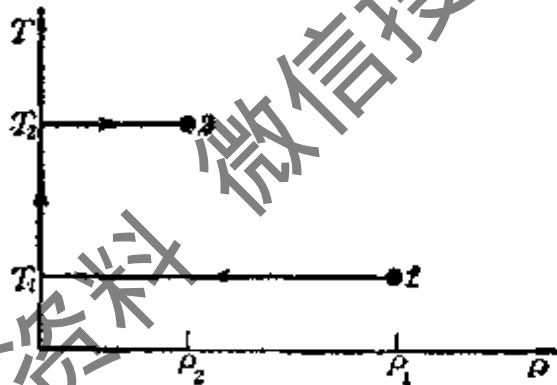


图 8-1

$$u_2 - u_1 = \left\{ \int_{v_1}^{v \rightarrow \infty} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \right\}_{T=T_1} + \left(\int_{T_1}^{T_2} c_{v\infty} dT \right)_{v \rightarrow \infty} + \left\{ \int_{v \rightarrow \infty}^{v_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv \right\}_{T=T_2} \quad (8-10)$$

可见，只要有理想气体定容比热容 $c_{v\infty}$ 随温度变化的关系，有以压力为显函数，即 $p=f(T, v)$ 的状态方程，就可以根据上式推算实际气体内能的变化。如果状态方程比较复杂，往往要借助电子计算机求解。

若状态方程以 v 为显函数，即 $v=f(p, T)$ ，这时利用下面的数

学变换可以改为较易积分的形式。根据循环关系

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

有
$$\left[\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp \right]_T = - \left[\int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \right]_T \quad (8-11)$$

上式在以状态方程推算热力性质的计算中很有用。

二、焓的一般表达式

如取 T, p 为独立变数, 则比焓 $h = f(T, p)$ 的变化为

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

因为

$$dh = T ds + v dp$$

所以

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T + v$$

根据麦克斯韦方程式(8-8)

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

又从定压比热容的定义式得

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

故得

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp \quad (8-12)$$

上式是利用状态方程和比热容计算焓变化的一般表达式。对于定压过程

$$dh_p = c_p dT$$

对于等温过程

$$dh_T = \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

若求任意二状态 1、2 间的焓差, 式(8-12)的积分可用图 8-2 所示的步骤。首先, 在恒温 ($T = T_1$) 下由 p_1 积分至 p_0 ($p_0 \rightarrow 0$)。然

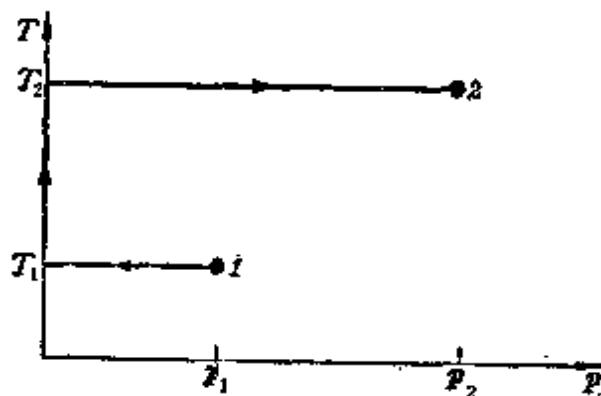


图 8-2

后, 在定压($p_0 \rightarrow 0$)下由 T_1 积分至 T_2 。在这个过程中流体处于理想气体状态。第三步在恒温($T = T_2$)下由 $p_0 \rightarrow 0$ 积分至 p_2 。于是

$$\begin{aligned}
 h_2 - h_1 = & \left\{ \int_{p_1}^{p_0 \rightarrow 0} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\}_{T=T_1} + \left(\int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT \right)_{p_0 \rightarrow 0} \\
 & + \left\{ \int_{p_0 \rightarrow 0}^{p_2} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\}_{T=T_2} \quad (8-13)
 \end{aligned}$$

式中 c_p^0 为理想气体态的定压比热容。可见, 知道 c_p^0 和温度的关系及 $v = f(T, p)$ 型状态方程, 就可以算出实际气体的焓差。

实际气体状态方程常常以 p 为显函数, 求导数 $(\partial v / \partial T)_p$ 不方便。为此, 可作如下变换: 因为

$$d(pv) = p dv + v dp$$

故
$$\left(\int_{p_1}^{p_2} v dp \right)_T = (p_2 v_2 - p_1 v_1) - \left(\int_{v_1}^{v_2} p dv \right)_T$$

由此, 恒温下由压力 $p_0 \rightarrow 0$ 积分至 p 的焓差, 根据式(8-13)、(8-11)、(8-12), 可以写成

$$\begin{aligned}
 (h - h_0)_T = & \left\{ \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\}_T \\
 = & (pv - p_0 v_0) - \left\{ \int_{v_0}^v \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dv \right\}_T \quad (8-14)
 \end{aligned}$$

三、熵的一般表达式

如果状态方程以压力为显函数, 即 $p=f(T, v)$, 则可以用类似内能关系式的求取方法, 得出比熵的关系式。因为

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT$$

利用麦克斯韦关系式(8-7)

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

以及定容比热容定义式

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \left(T \frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

代入上式, 可得

$$ds = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv + \frac{c_v}{T} dT \quad (8-15)$$

这就是利用状态方程和比热容计算熵变化的一般表达式。

若状态方程为 $v=f(T, p)$ 型, 则由

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

利用麦克斯韦关系式(8-8)

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

及定压比热容定义式

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = \left(T \frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

代入上式, 得

$$ds = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + \frac{c_p}{T} dT \quad (8-16)$$

上式是熵变化的另一种表达形式。

对式(8-16)积分时, 同样应考虑合适的积分途径。如果仍按

图 8-2 的途径——两个定温过程及一个压力趋于零时的定压过程——进行积分, 于是

$$s_2 - s_1 = \left[\int_{p_1}^{p_0 \rightarrow 0} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \right]_{T=\tau_1} + \left(\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{c_p^0}{T} dT \right)_{p_0 \rightarrow 0} + \left[\int_{p_0 \rightarrow 0}^{p_2} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \right]_{T=\tau_2} \quad (8-17)$$

在实际计算中, 如果状态方程以压力为显函数, 同样可以应用上述积分式。为了求导数方便起见, 利用式(8-11)就能把 $(\partial v / \partial T)_p$ 关系转变成 $(\partial p / \partial T)_v$ 关系。式(8-17)中等温过程项的积分可以表达成

$$(s - s_0)_T = \left[- \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \right]_T = \left[\int_{v_\infty}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \right]_T \quad (8-18)$$

可见, 只要知道理想气体的比热容 c_p^0 , 并根据状态方程的已知型式求出导数 $(\partial v / \partial T)_p$ 或 $(\partial p / \partial T)_v$, 就可以计算两状态点间的熵差。 p_0 指 $p \rightarrow 0$ 的理想气体态, v_∞ 相应指 $v \rightarrow \infty$ 的理想气体态。

四、定压、定容比热容的一般关系式

单相可压缩系统的定压比热容定义为

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

定容比热容定义为

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

由于热力偏导数只决定于状态, 因此 c_p 、 c_v 是热力性质, 并且是强度热力性质, 而不是广延热力性质。

可以利用 p 、 v 、 T 数据来计算等温下 c_v 随容积的变化和 c_p 随压力的变化, 而且还可以计算 $c_p - c_v$ 和 c_p / c_v 值。因为

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$$

令上式在等温下对压力求导数

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = \left[T \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \right]_T = \left[T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \right]_p$$

从麦克斯韦关系式(8-8)

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

得
$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (8-19)$$

因为
$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

令上式在等温下对比容求导数,并根据麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

得
$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (8-20)$$

比热容差

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p - T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v$$

式中

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

根据循环关系,又有
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$$

代入比热容差公式,整理后得

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \\ &= -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 / \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \quad (8-21)$$

而比热比

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_p - (c_p - c_v)} \quad (8-22)$$

综观式(8-19)至式(8-22)可知,通过状态方程来求 $(\partial c_p / \partial p)_T$, $(\partial c_v / \partial v)_T$ 和 $c_p - c_v$, c_p / c_v 值时,要用到状态方程的二阶导数,因

此误差总是较用相同状态方程求焓或内能时大。

考察式(8-21), 因为温度 T 总是大于零, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 > 0$, 而且从平衡稳定性分析, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$, 故 c_p 总是大于 c_v 而不能小于 c_v , 或者说, κ 决不能小于 1。对于液体和固体, 通常 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 相对很小, 因此 c_p 与 c_v 的差很小, 一般可忽略。利用关系式(8-21), 已知 c_p 和 c_v 中任意一个, 即可求出另一个。水在 4°C 时密度最大, 而

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$$

这时 $c_p = c_v$ 。当温度低至 T 趋于零时, $c_p = c_v$ 也趋于零。

五、焦汤系数的一般表达式

流体绝热节流的稳定过程中, 节流前后状态焓不变而压力降低, 焓不变时温度随压力变化的关系称焦汤系数。表示为

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$$

焦汤系数是状态参数, 也是流体的一种热力性质。从定义式可见: $\mu_J < 0$, 表示等焓时, T 对 p 有负斜率, 即节流后温度升高; $\mu_J > 0$, $(\partial T/\partial p)_h$ 为正, 即节流后温度降低; $\mu_J = 0$, 表示节流前后温度不变。

绝热节流的实验反映了实际流体和理想气体的偏差。实验中能观察到流体节流后温度下降 ($\mu_J > 0$) 或节流后温度升高 ($\mu_J < 0$) 的现象, 仅仅在 $\mu_J = 0$ 时节流前后的温度才相等, 这时

$$h_1 = h_2 \qquad T_1 = T_2$$

$\mu_J = 0$ 的状态正是节流后流体温度升高或降低的转折点, 这时的温度称为转换温度。

通过状态方程及比热容可以算出焦汤系数。

由焓的一般关系式

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad [8-12]$$

得

$$dT = \frac{1}{c_p} dh + \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp$$

又因

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial h} \right)_p dh + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h dp$$

比较以上两方程中 dp 项的系数后可得

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] \quad (8-23)$$

而转换温度, 即 $\mu_J = 0$ 时的转换温度可用下式求出:

$$T = \frac{v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} \quad (8-24)$$

由式(8-23)可知, 如有正确的定压比热容数据及合适的状态方程, 即可算出与正确的 μ_J 实验值相等的焦汤系数。反之, 由定压比热容和焦汤系数的实验数据, 也可以拟合状态方程。由于式(8-24)中 $(\partial v / \partial T)_p$ 是物性系数, 所以转换温度和物性有关, 也和状态有关。

六、逸度及逸度系数的一般表达式

逸度在实际气体计算中, 特别是溶液和相平衡计算中是很有用的热力性质。逸度的概念是 1901 年路易斯(G. N. Lewis)提出的。他从分析定温下摩尔自由焓变化的计算式出发引入了这个概念。

对单相简单可压缩闭口系统, 定温下

$$dg_T = (v dp)_T$$

对于理想气体, 上式可写成

$$dg_T = \frac{RT}{p} dp = RT d(\ln p)_T \quad (8-25)$$

对于实际气体

$$dg_T = \frac{ZRT}{p} dp = ZRT d(\ln p)_T \quad (8-26)$$

为了使实际气体自由焓的计算式保持和理想气体一样的简单形式，路易斯引进了逸度的概念，用逸度 f 代替式(8-25)中的压力 p 。逸度按下式定义：

$$\left. \begin{aligned} dg_T &= RT d(\ln f)_T \\ g_T &= RT(\ln f)_T + g(T) \\ \lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (8-27)$$

根据定义，逸度也是一个强度性状态参数。它在实际气体定温过程中的作用，和理想气体定温过程中压力 p 的作用一样。实际气体可逆定温技术功 $\int (vdp)_T$ 的计算，引用了逸度 f 之后，则保持了理想气体热力学关系所具有的同样简单的数学表达式。换句话说，逸度可以理解为假想压力。它和压力有着相同的量纲，是一个真实系统中， $(vdp)_T$ 和理想气体有同样作用时应有的压力。

气体逸度和压力一样，表示物质的逃逸势。系统中如有压力差，高压处物质总是向低压处移动；系统如有逸度差，逸度大处的物质总是向逸度小处移动。

随着实际气体接近理想气体， f 在数值上接近于 p 。当系统的 $p \rightarrow 0$ 时，逸度等于压力。令

$$\phi = \frac{f}{p} \quad (8-28)$$

ϕ 称逸度系数，它也是度量气体非理想性的标尺之一。在高压低温系统中，实际气体的 f 和 p 有时相差几倍。逸度系数是无量纲参数。

积分式(8-27)，可得出任意两状态间逸度和自由焓的关系，为

$$g_2 - g_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (8-29)$$

如果两个状态中一个状态的压力很低，所处状态可视为理想气体态，则

$$\int_{g^*}^g dg_T = \int_{f^*}^f RT (d \ln f)_T$$

或
$$g - g^* = RT \ln \frac{f}{p^*} \quad (8-29a)$$

式中上角标“*”表示处于理想气体态。在理想气体态下， $f^* = p^*$ 。

如何利用状态方程推算逸度系数呢？比较式(8-26)和(8-27)后得出

$$Z(d \ln p)_T = d(\ln f)_T$$

式中两边减去 $d(\ln p)_T$ 得

$$Z(d \ln p)_T - d(\ln p)_T = d(\ln f)_T - d(\ln p)_T$$

$$(Z-1)(d \ln p)_T = d\left(\ln \frac{f}{p}\right)_T$$

从压力 $p_0 \rightarrow 0$ 到压力 p 积分上式，可得

$$\int_{f/p=1}^{f/p} d\left(\ln \frac{f}{p}\right)_T = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p (Z-1) d(\ln p)_T$$

$$\ln(f/p) = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p (Z-1) d(\ln p)_T$$

或
$$\ln \phi = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p (Z-1) d(\ln p)_T \quad (8-30)$$

求得逸度系数后，根据逸度系数的定义式(8-28)就可以算出逸度。

8-3 余函数方程

上节阐述了如何从实际气体或实际流体状态方程及比热容，导出 p, v, T 以外的其他热力性质的计算公式。对于广延性质，其比性质及摩尔性质由状态方程及比热容得出的计算公式。根据状

态参数仅取决于状态本身而和到达该状态所经历的过程无关的特性，也可先计算理想气体的有关值，再加上实际流体与理想气体相应值的偏差而得到。

计算实际流体与理想气体的偏差，通常有两种方法。一种称偏差函数法，另一种称余函数法。

偏差函数定义式为

$$M'_r = M_{p,T} - M_{p_0,T}^0$$

M'_r 称为偏差函数。 $M_{p,T}$ 为状态 p, T 下某纯质（或成分不变的混合物）的任意广延性质或摩尔性质或比性质， $M_{p_0,T}^0$ 表示该性质在相同温度 T （若为混合物，则还要成分相同），但压力为很低压力 p_0 的理想状态下的相应值。

余函数的定义式为

$$M_r = M_{p,T}^* - M_{p,T} \quad (8-31)$$

M_r 称为余函数。它表示任意广延性质或摩尔性质或比性质 M ，在系统温度、压力下假定流体可看成理想气体时的性质 $M_{p,T}^*$ ，与实际流体态下相应性质 $M_{p,T}$ 之差。

所谓处于温度 T 、压力 p 下的理想气体态，是一种假想状态。气体温度为 T 而压力 $p \rightarrow 0$ 时可以认为是理想气体，服从 $pv = RT$ 关系。现在把它定温压缩至 p ，并假定它仍然能保持理想气体性质，服从理想气体规律。

比较偏差函数和余函数的定义，前者是实际状态值减去理想状态值，后者则相反，是理想状态值减去实际状态值。前者的理想状态是指处于 T, p_0 下的状态，而后者则为处于 T, p 下的状态。偏差函数的理想气体态易于理解，余函数的理想气体态仅是一种假想态。但是，余函数法最大的优点是无需另外假定一个压力 p_0 值，因此在实际计算中更为方便。

为了进一步说明余函数和偏差函数在定义理想气体态值之不

同处和其相互关系,下面用公式及图 8-3 予以说明。

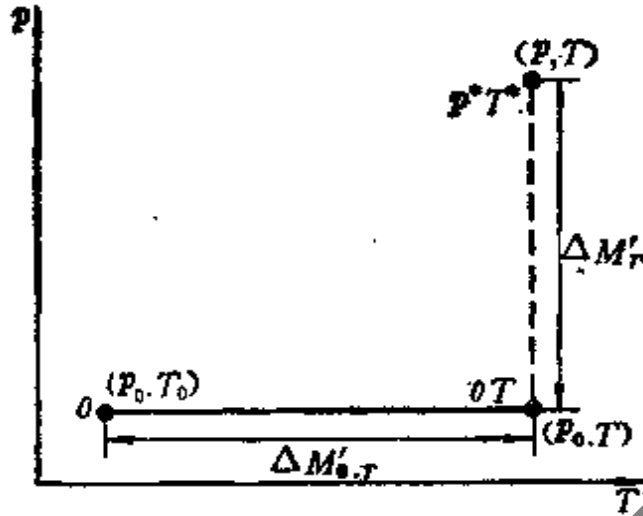


图 8-3

$$M_{p,T}^* = M_{p_0,T_0} + \Delta M'_{0,T} + \Delta M'_T \quad (a)$$

$$M_{p_0,T}^0 = M_{p_0,T_0} + \Delta M'_{0,T} \quad (b)$$

式中

$M_{p,T}^*$ ——在实际系统温度 T 、压力 p 下, 假定状态仍为理想气体态的热力性质;

M_{p_0,T_0} ——在某基准态 (p_0, T_0) 下的热力性质;

$\Delta M'_{0,T}$ ——从基准态 (p_0, T_0) 到达状态 $OT(p_0, T)$ 的热力性质的变量, 由于 p_0 足够低, 可按理想气体计算;

$\Delta M'_T$ ——等温下从 $OT(p_0, T)$ 到达假想理想气体状态 $p^*T^*(p, T)$ 的热力性质变量, 按理想气体计算;

$M_{p_0,T}^0$ ——在实际系统温度 T 及基准态压力 p_0 下的理想气体态的热力性质。

比较式 (a)、(b), 二者之差为 $\Delta M'_T$ 项。由于理想气体内能、焓仅是温度的函数, 与压力无关, $\Delta M'_T = 0$, 可见 $H_{p_0,T}^0 = H_{p,T}^*$, $U_{p_0,T}^0 = U_{p,T}^*$ 。因此, 对于内能、焓, 偏差函数和余函数的绝对值相等。然而, 由于理想气体的熵与压力有关, 这时 $\Delta M'_T \neq 0$, 即 $\Delta S'_T \neq 0$, 故熵的余函数值和其偏差函数值不相同, 应用时必须予以

注意。

本节主要介绍余函数法。由于焓、熵、比热容是热工分析计算中最常用的参数，本节将介绍有关焓、熵、比热容的通用余函数方程，以及某些基于对比态原理的余函数公式与图表，以便于计算。从本节的分析将会发现，余焓方程、余熵方程和逸度系数之间，知其二就可算出第三个。此外，在本节中还将介绍不同余函数之间的关系，以便从某些参数的余函数方程导出另外一些参数的余函数方程。

一、实际流体的余焓方程

现在介绍怎样从余函数的定义出发，导出余焓方程的一般关系式。

由定义，余焓

$$h_r = h_{p,r}^* - h_{p,r} \quad (8-32)$$

在等温下上式对压力求导数，得

$$\left(\frac{\partial h_r}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h_{p,r}^*}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial h_{p,r}}{\partial p}\right)_T \quad (a)$$

因为理想气体的焓只是温度的函数，所以上式右侧第一项

$$\left(\frac{\partial h_{p,r}^*}{\partial p}\right)_T = 0.$$

右侧第二项是实际气体焓在等温下随压力的变化。在推导式(8-12)时已经推导出此项和状态方程的关系，为

$$\left(\frac{\partial h_{p,r}}{\partial p}\right)_T = \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]_T$$

对于等温变化，则有

$$(dh_r)_T = - \left(\frac{\partial h_{p,r}}{\partial p}\right)_T dp = \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp \quad (b)$$

从压力 p_0 到 p 积分上式，得

$$h_r - h_{r,0} = \int_{p_0}^p \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp$$

当 $p_0 \rightarrow 0$ 时, $h_{r,0} = 0$, 故得

$$h_r = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \quad (T = \text{常数}) \quad (8-33)$$

上式就是余焓的通用方程。

分析方程式(8-33)及式(b)可见, 数值上, 余焓等于系统温度 T 下实际气体从某压力 $p_0 \rightarrow 0$ 增加至系统压力 p 时焓变量的负数。有了状态方程, 就可以求出余焓方程的具体形式。

因为任何解析型状态方程都可以用压缩因子 Z 及 p 、 T 关系表示, 通过下述的转换关系也可以把余焓方程用压缩因子表示。因为

$$v = \frac{ZRT}{p} \quad (c)$$

上式在定压下对 T 求导数, 则有

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{TR}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p + \frac{RZ}{p} \quad (8-34)$$

把式(8-34)及式(c)代入式(8-33), 得

$$h_r = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left[\frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

如果用对比参数表示, 并以 RT_c 除全式, 就得到对比态无量纲余焓方程

$$\frac{h_r}{RT_c} = \frac{h^* - h}{RT_c} = T_r^2 \int_{p_r \rightarrow 0}^{p_r} \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r} d(\ln p_r) \right]_{T_r}$$

根据上式, 可以利用对比态压缩因子图, 用图解法求出给定 T_r 、 p_r 下的导数 $(\partial Z / \partial T_r)_{p_r}$, 然后以 $T_r^2 (\partial Z / \partial T_r)_{p_r}$ 为纵坐标, $\ln p_r$ 为横坐标, 图解积分上述方程。从某一很低的基点压力 $p_r \rightarrow 0$ 处至待求压力 p_r 处的积分值是相应曲线下的面积, 即为无量纲余焓 $(h^* - h) / (RT_c)$ 值。

图 8-4 就是 $Z_c = 0.27$ 时的通用余焓图。图中纵坐标表示余

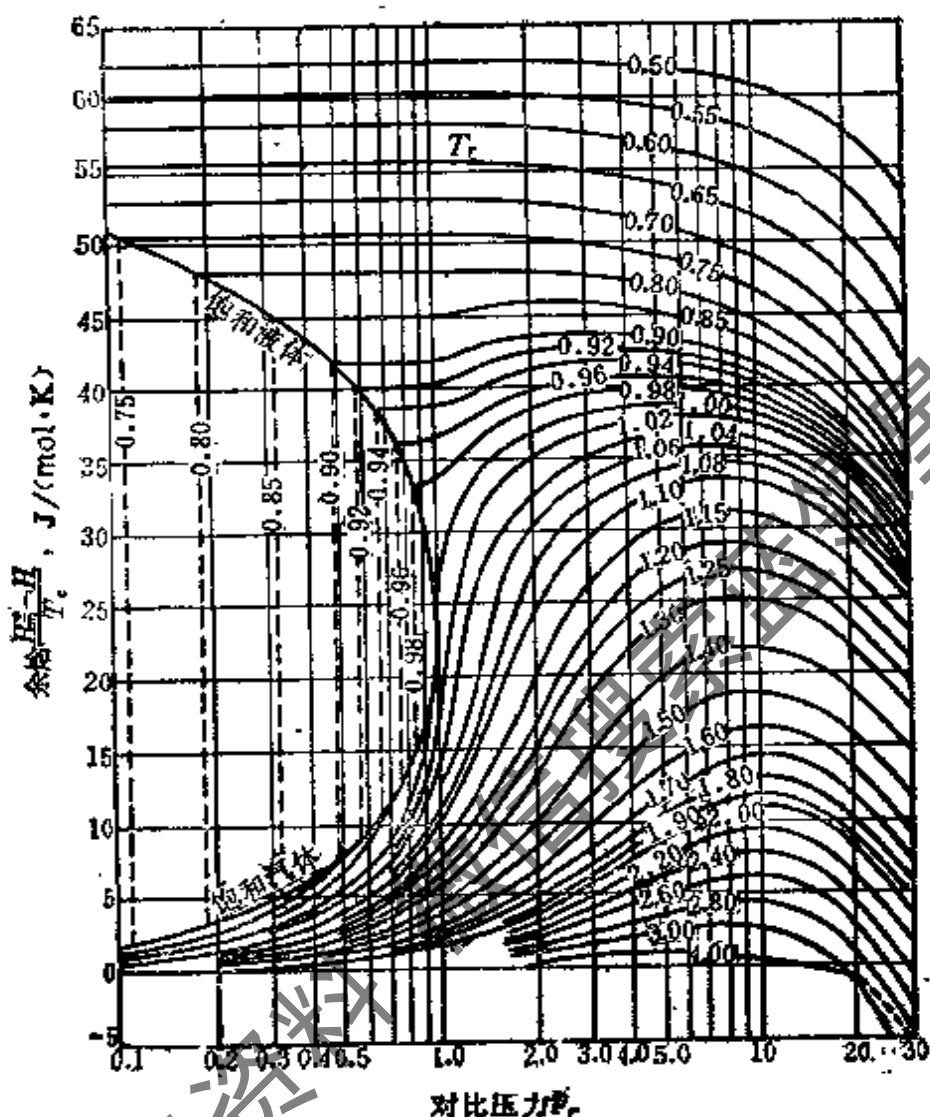


图 8-4 $Z_c = 0.27$ 的通用余焓图^[5]

焓 $(H_m^* - H_m) / T_c [J / (\text{mol} \cdot \text{k})]$ 值。

有了余焓方程，实际气体的焓值就可以通过理想气体的焓值加余焓值求出：

$$\begin{aligned}
 h_{p,T} &= h_{p,T}^* - h_r \\
 &= h_{p_0,T_0} + \int_{T_0}^T c_p^0 dT - \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \quad (8-35)
 \end{aligned}$$

式中， h_{p_0,T_0} 为基点的焓值。

对于任意两个状态之间焓的变化

$$(h_2)_{p_2,T_2} - (h_1)_{p_1,T_1} = (h_2^* - h_{2r})_{p_2,T_2} - (h_1^* - h_{1r})_{p_1,T_1}$$

$$= (h_2^* - h_1^*) - (h_{2r} - h_{1r})$$

即

$$h_2 - h_1 = -h_{2r} + \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT + h_{1r} \quad (8-36)$$

因此，要计算任意二状态间的焓差，只要知道理想气体态比热容 c_p^0 随温度变化的关系以及余焓方程就能求出，而余焓方程仅和状态方程有关。比较式(8-13)、(8-35)、(8-36)可见，在式(8-13)的积分途径中，两个等温过程的积分在数值上等于偏差函数，绝对值是余焓值。

二、实际流体的余熵方程

由定义，余熵为

$$s_r = s_{p,T}^* - s_{p,T} \quad (8-37)$$

在等温下上式对压力求导数，得

$$\left(\frac{\partial s_r}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial s_{p,T}^*}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial s_{p,T}}{\partial p}\right)_T \quad (a)$$

因为理想气体的熵和压力有关，上式右侧第一项不等于零，从式(8-16)可得 $(\partial s_{p,T}^*/\partial p)_T = R/p$ 。再分析上式右侧第二项。根据麦克斯韦尔关系式， $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$ 。由此得

$$\left(\frac{\partial s_r}{\partial p}\right)_T = \frac{R}{p} - \left(\frac{\partial s_{p,T}}{\partial p}\right)_T = \frac{R}{p} + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (b)$$

对于等温过程，上式又可写成

$$(ds_r)_T = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{R}{p} \right] dp \quad (c)$$

从压力 p_0 到 p 积分上式。于是

$$s_r - s_{r,0} = \int_{p_0}^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{R}{p} \right] dp$$

$p_0 \rightarrow 0$ 时 $s_{r,0} = 0$ ，故得

$$s_r = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - \frac{R}{p} \right] dp \quad (T = \text{常数}) \quad (8-38)$$

上式就是余熵的通用方程。

分析式(8-38)及式(b)、(c)可见,余熵并不等于在系统温度下由压力 p_0 增加至系统压力 p 时的熵变化值,而是该值与理想气体从 T, p_0 变化至 T, p 时熵变之差。

余熵方程也可以用压缩因子关系来表达。把式(8-34)代入式(8-38),得到

$$s_r = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p R \left[\frac{T}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{Z-1}{p} \right) \right] dp \quad (8-38a)$$

用无量纲对比参数表示的余熵通用式为

$$\begin{aligned} \frac{s_r}{R} = \frac{s^* - s}{R} = T_r \int_{p_r \rightarrow 0}^{p_r} \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r} d(\ln p_r) \right]_{T_r} \\ + \int_{p_r \rightarrow 0}^{p_r} [(Z-1)d(\ln p_r)]_{T_r} \end{aligned} \quad (8-38b)$$

可见,可以根据对比态压缩因子图用图解积分方法求出余熵值。

图 8-5 是 $Z_c = 0.27$ 时的对比态余熵图,纵坐标为余熵 $S_m^* - S$ [J/(mol·K)]值。

再分析式(8-38b)。由式(8-33b)可知,其右侧第一项恰为无量纲余焓除以 T_r ,右侧第二项恰为逸度系数 [见式(8-30)],故式(8-38b)可以表达为

$$\frac{s_r}{R} = \frac{h_r}{RT} + \ln \frac{f}{p} \quad (8-38c)$$

由此可知,余焓、余熵和逸度系数,知其二就可知道第三个。

图 8-6 是 $Z_c = 0.27$ 时的逸度系数图。图 8-7 是低压下余焓、余熵、逸度系数通用图的放大部分。

有了余熵方程,实际气体的熵就可以通过理想气体态熵加上余熵来求出:

$$s_{p,T} = s_{p,T}^* - s_r \quad (a)$$

理想气体态熵 $s_{p,T}^*$ 可用下式表示:

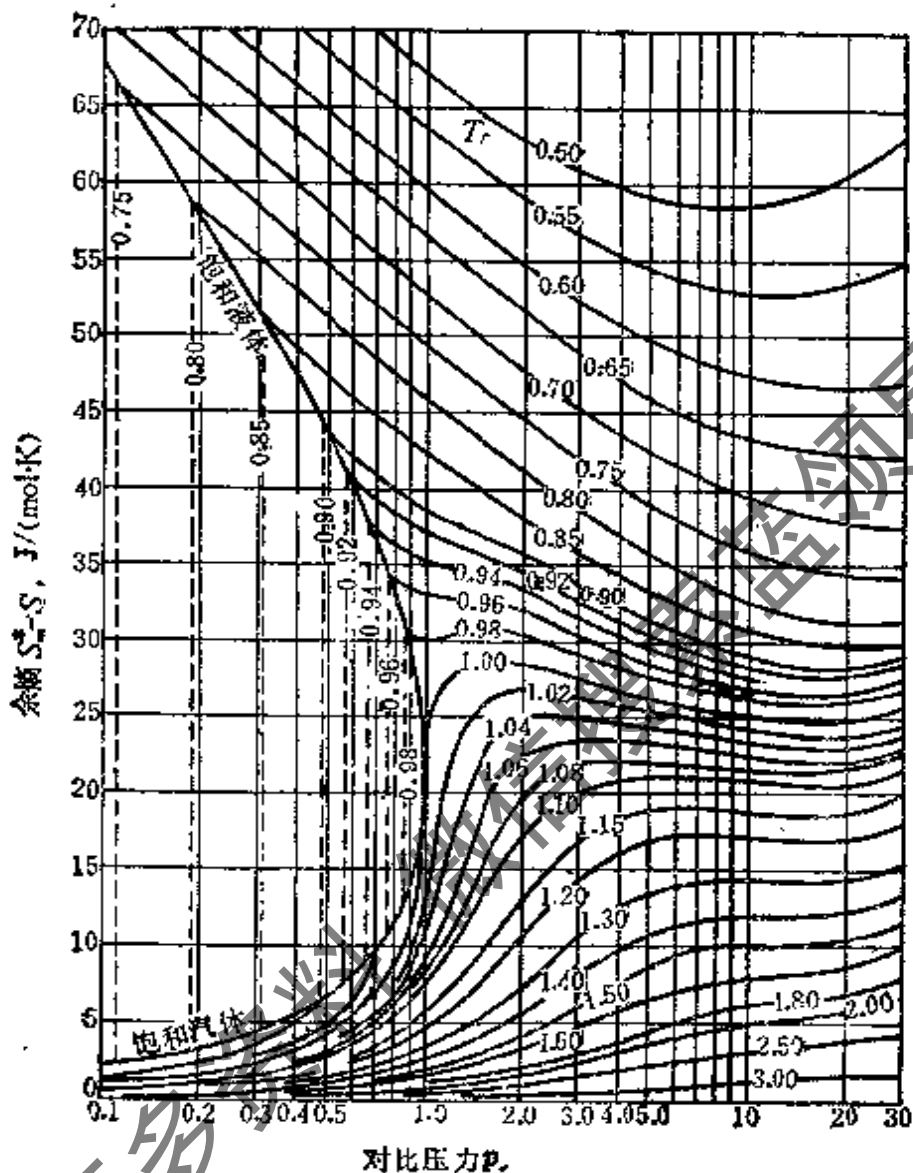


图 8-5 $Z_c = 0.27$ 的通用余熵图⁽⁵⁾

$$s_{p,T}^* = s_{p_0,T_0} + \int_{T_0}^T c_p^0 \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p}{p_0} \quad (b)$$

以式(b)及余熵关系式(8-38)代入式(a),得

$$s_{p,T} = s_{p_0,T_0} + \int_{T_0}^T c_p^0 \frac{dT}{T} - \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad (8-39)$$

对于任意两个状态间的熵变化,同样可用余函数关系表示为

$$(s_2)_{p_2,T_2} - (s_1)_{p_1,T_1} = (s_2^* - s_1^*) - (s_{2,r} - s_{1,r})$$

或

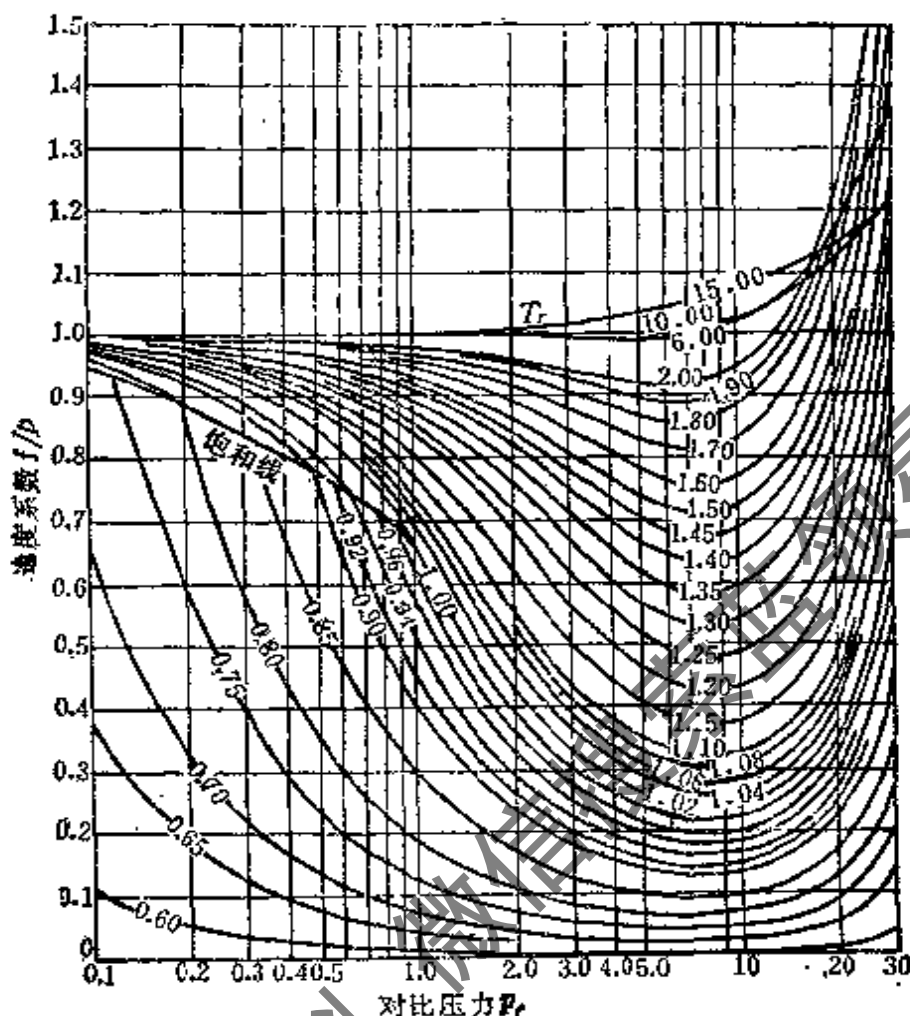


图 8-6 $Z_0 = 0.27$ 时的通用逸度系数图^[5]

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} - s_{2,r} + s_{1,r} \quad (8-40)$$

因此,要计算任意二状态间的熵变化,只要知道理想气体态比热容 c_p^0 随温度变化的关系以及余熵方程就可以求出,而余熵方程仅和状态方程有关。

比较式 (8-17)、(8-38) 及 (8-40) 知,上节介绍的计算熵变化的积分式 (8-17) 中,两个等温过程的积分数值上等于偏差函数,即等温下熵随压力的变化。它和式 (8-40) 中的余函数项不同。从式 (8-38) 可见,余熵为等温下从压力 p_0 增至 p 时实际气体熵变化与理想气体熵变化之差。

三、实际气体的余比热容方程

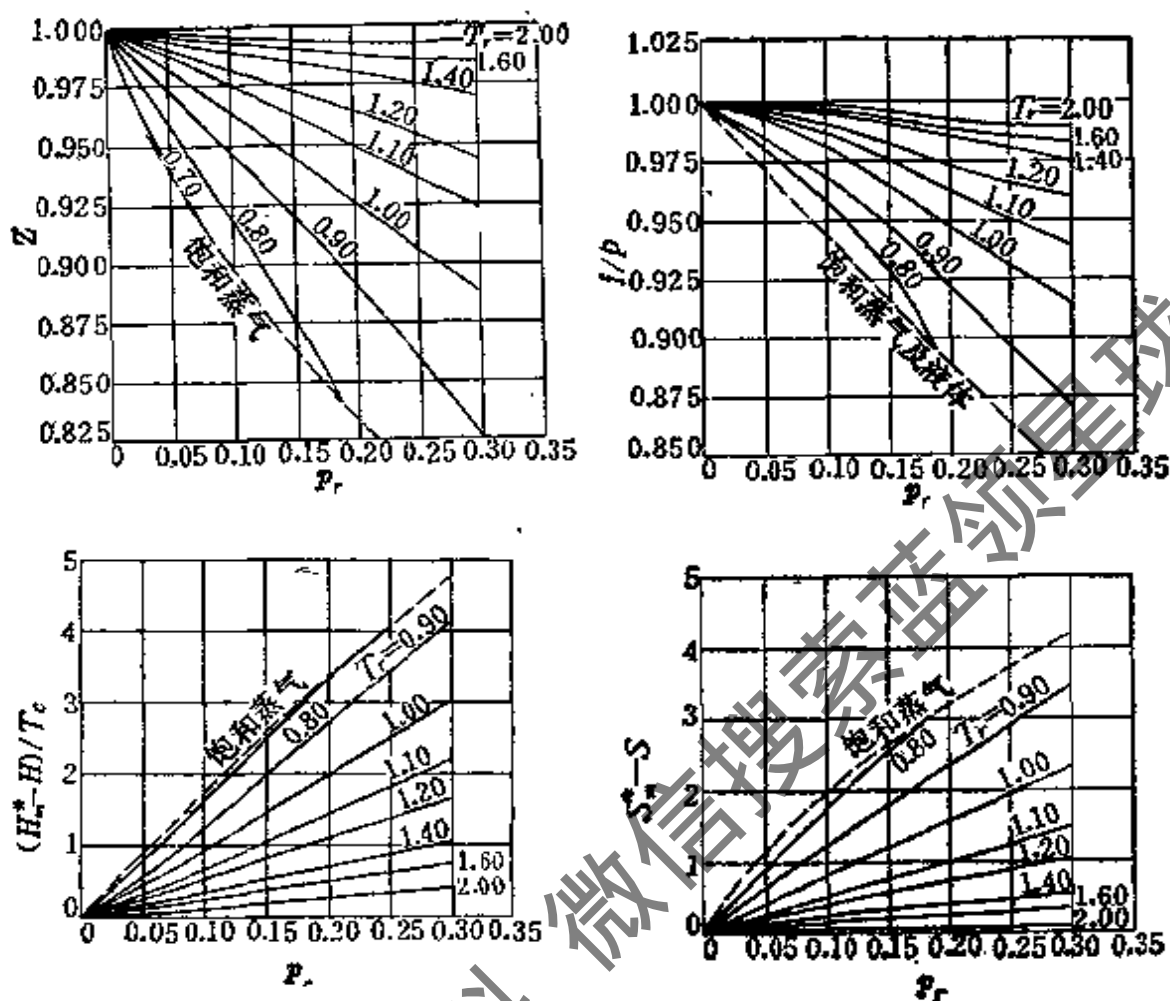


图 8-7 低压下 $Z_c = 0.27$ 时的通用图^[1]

实际气体的比热容 c_p, c_v 同样可在相同 p, T 下理想气体的相应值上加以校正而得到。对于定压比热容, 有

$$\begin{aligned} (c_p)_{p,T} &= (c_p^*)_{p,T} - (c_p)_r = (c_p^*)_{p,T} + \Delta c_p \\ &= (c_p)_{p_0,T}^* + (c_p - c_{p_0}^*)_T \end{aligned} \quad (8-41)$$

式中, Δc_p 是余比热容的负值。由于理想气体的比热容与压力无关, $(c_p^*)_{p,T} = (c_p^*)_{p_0,T}$, 所以 Δc_p 既表示偏差函数, 也是余比热容的负值。 Δc_p 是等温下压力从 p_0 增至 p 时比热容随压力的变化量, 故

$$-(c_p)_r = \Delta c_p = \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T dp = (c_p - c_p^*)_T \quad (8-42)$$

将式(8-19)代入上式, 得

$$\Delta c_p = -T \int_{p_0}^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (8-42a)$$

可见,有了状态方程,就可以求出 Δc_p 值。

实际气体的定容比热容也同样可以表示为

$$(c_v)_{p,T} = (c_v^*)_{p,T} - (c_v)_r = (c_v^*)_{v,\infty,T} + \Delta c_v \quad (8-43)$$

式中, Δc_v 为余比热容的负值,而 $(c_v^*)_{p,T}$ 等于比容为 ∞ 、温度为 T 时的理想气体的定容比热容 $(c_v^*)_{v,\infty,T}$ 。而有

$$-(c_v)_r = \Delta c_v = \int_{v_\infty}^v \left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T dv = (c_v - c_{v,\infty}^*)_T \quad (8-44)$$

故 Δc_v 表示定容比热容 c_v 在等温下从比容为 ∞ 处变化到 v 时比热容的变量。将式(8-20)代入(8-44),得

$$\Delta c_v = \int_{v_\infty}^v T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv \quad (8-44a)$$

可见,有了状态方程,就可求出 Δc_v 值。

综上所述,从状态方程推算 Δc_p 和 Δc_v 都要对状态方程求二次偏导,因此推算 Δc_p 、 Δc_v 的精度往往比推算焓的精度差些。尤其在临界区,状态方程本身的精度往往就较差,因而难以得出很准确的 Δc_p 、 Δc_v 数据。反过来说,如要得到较准确的 Δc_p 和 Δc_v 值,对状态方程应有更高的要求。

实际上, Δc_p 也可以用下面的关系求取:

$$\Delta c_p = (c_p - c_{p_0}^*)_T = \left[\frac{\partial}{\partial T} (h - h^*) \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{h - h^*}{T_0} \right) \right]_{p_0}$$

即从等压下余焓函数随温度的变化求 Δc_p 。图 8-8、8-9 分别表示根据二参数对比态原理求得的 Δc_p 及比热容差 $(c_p - c_v)$ 随 p_r 、 T_r 的变化曲线,可以用来较粗略地估算 Δc_p 及 $(c_p - c_v)$ 的值。

四、L-K 方程的余函数

各种状态方程都可以根据前面几节介绍的公式写出相应的余函数方程。李-凯斯勒根据他们提出的状态方程,不仅导出了可以

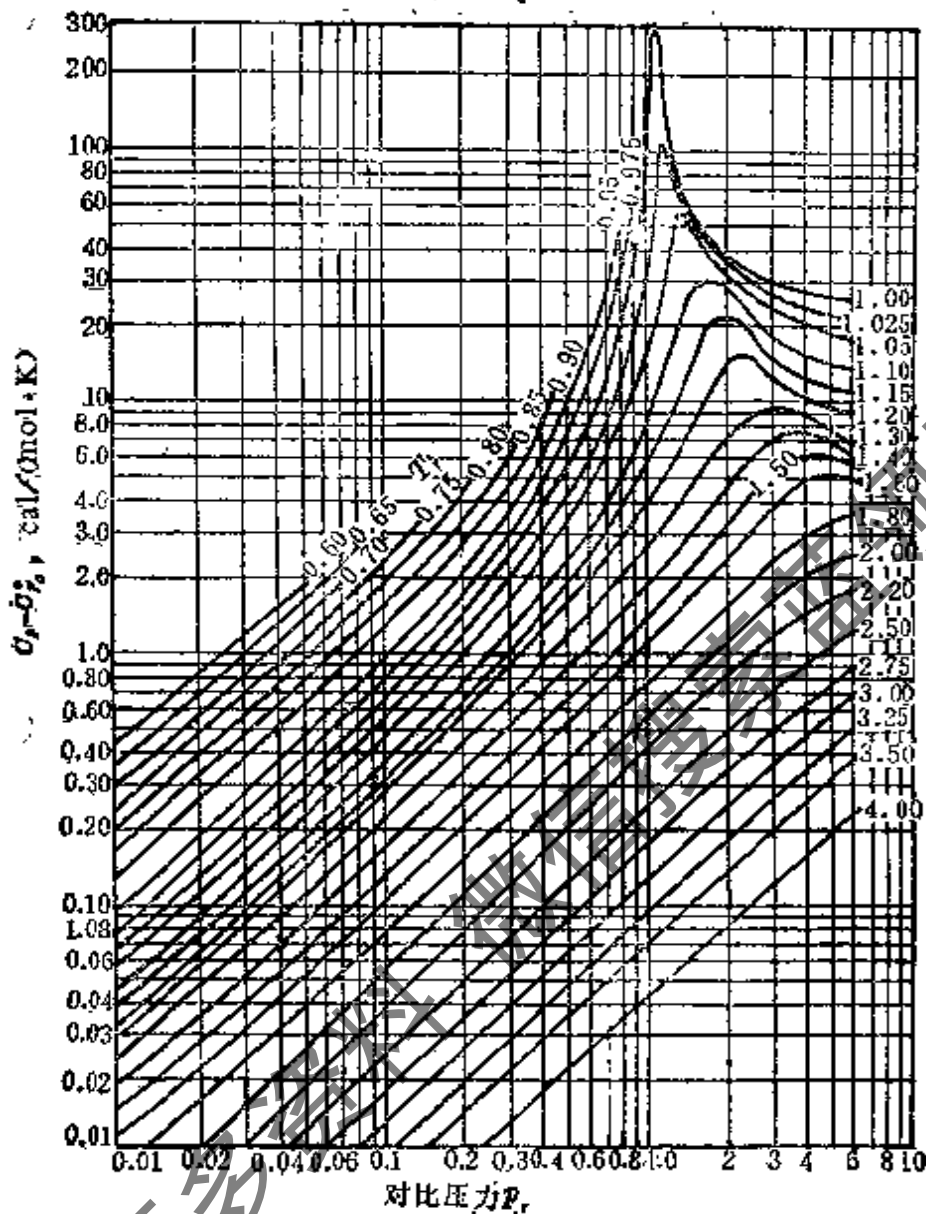


图 3-8 通用余比热容图

直接用于计算的各种余函数方程的解析式,而且列出了与 $L-K$ 方程相应的余焓、余熵、余比热容及逸度系数表^[19,24],无论计算机求解或手算实际气体的各种热力性质,都很方便。前面曾介绍, $L-K$ 方程的压缩因子用下列关系表示:

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} (Z^{(R)} - Z^{(0)})$$

$L-K$ 方程的各种余函数方程及逸度系数方程,都表示成类似

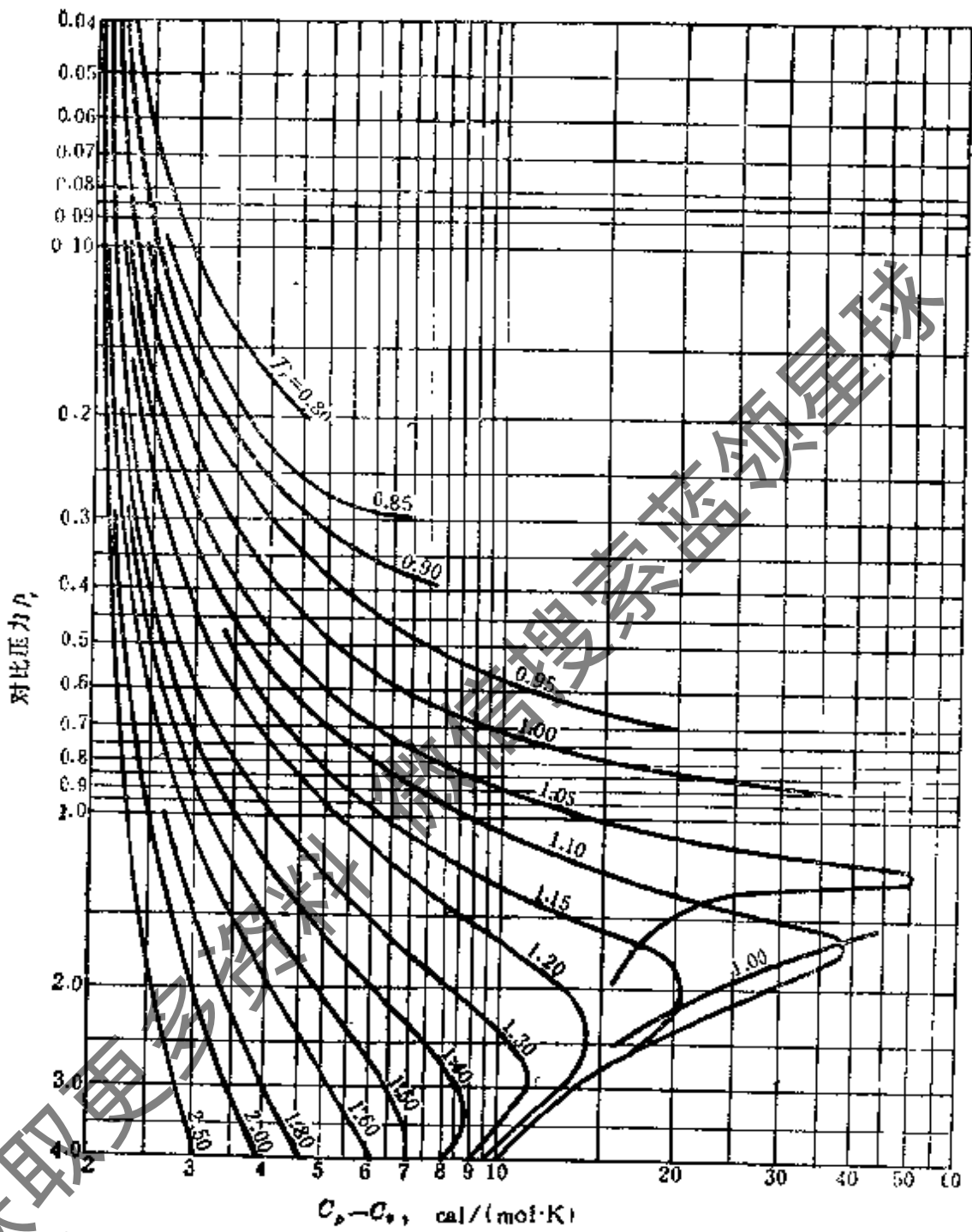


图 8-9 通用摩尔热容差 $C_p - C_v$ 图

于上式的无量纲形式。

余焓方程

$$\frac{h^* - h}{RT_c} = \left(\frac{h^* - h}{RT_c} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{h^* - h}{RT_c} \right)^{(1)}$$

$$= \left(\frac{h^* - h}{RT_c} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\frac{h^* - h}{RT_c} \right)^{(R)} - \left(\frac{h^* - h}{RT_c} \right)^{(0)} \right] \quad (8-45)$$

余焓方程

$$\begin{aligned} \frac{s^* - s}{R} &= \left(\frac{s^* - s}{R} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{s^* - s}{R} \right)^{(1)} \\ &= \left(\frac{s^* - s}{R} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\frac{s^* - s}{R} \right)^{(R)} - \left(\frac{s^* - s}{R} \right)^{(0)} \right] \end{aligned} \quad (8-46)$$

余比热容方程

$$\begin{aligned} \frac{c_p - c_p^*}{R} &= \left(\frac{c_p - c_p^*}{R} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{c_p - c_p^*}{R} \right)^{(1)} \\ &= \left(\frac{c_p - c_p^*}{R} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\frac{c_p - c_p^*}{R} \right)^{(R)} - \left(\frac{c_p - c_p^*}{R} \right)^{(0)} \right] \end{aligned} \quad (8-47)$$

逸度系数方程

$$\begin{aligned} \ln \frac{f}{p} &= \left(\ln \frac{f}{p} \right)^{(0)} + \omega \left(\ln \frac{f}{p} \right)^{(1)} \\ &= \left(\ln \frac{f}{p} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\ln \frac{f}{p} \right)^{(R)} - \left(\ln \frac{f}{p} \right)^{(0)} \right] \end{aligned} \quad (8-48)$$

$L-K$ 方程余函数的具体表达式见文献[24, 19]及附录三表5。附录三表1.3至1.10为 $L-K$ 方程的余函数 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c} \right)^{(0)}$ 、 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c} \right)^{(1)}$ 、 $\left(\frac{S_m^* - S_m}{R_m} \right)^{(0)}$ 、 $\left(\frac{S_m^* - S_m}{R_m} \right)^{(1)}$ 、 $\left(\frac{C_{p,m} - C_{p,m}^*}{R_m} \right)^{(0)}$ 、 $\left(\frac{C_{p,m} - C_{p,m}^*}{R_m} \right)^{(1)}$ 、 $\left(\lg \frac{f}{p} \right)^{(0)}$ 、 $\left(\lg \frac{f}{p} \right)^{(1)}$ 表。利用式(8-48)计算时注意,表中给出的是 $\lg \frac{f}{p}$ 而不是 $\ln \frac{f}{p}$ 值。

应用时,只需要知道流体的对比参数 p_r 、 T_r 及偏心因子 ω 值。以焓为例。根据待计算流体的状态、临界参数算出 p_r 、 T_r ;从附录三表1.3查出简单流体余焓项 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c} \right)^{(0)}$,又从表1.4查出实

实际流体余焓的校正项 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c}\right)^{(1)}$ ；然后据式(8-45)与流体的偏心因子 ω 得出 $\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c}$ 值；再根据理想气体焓 H_m^* 及 $R_m T_c$ ，就可算出实际气体的摩尔焓 H_m 。

由于 $L-K$ 方程仅能用于非极性和轻微极性流体，用它推算其他热力性质时，显然也只能用于非极性和轻微极性流体。

许多评论指出，利用 $L-K$ 方程计算非极性和轻微极性流体的余焓从而得到实际流体的焓值，精度很高，用以推算余比热容，在临界区误差较大^[19]。

五、不同余函数的关系

状态方程的型式很多，不可能一一列出每种方程的各个余函数。实际上，假如我们能得出余函数间的通用关系，就可以通过某些已知余函数关系求出另外一些余函数关系。

流体的解析型状态方程，一种是以压力为显函数，另一种是以比容为显函数。对于第一种情况，假定我们已导出比自由能 a 的余函数方程，则其他余函数方程就容易得到；对于第二种情况，假定我们已导出比自由焓 g 的余函数方程，也很易得到其他余函数关系。现分别阐述如下。

按自由能定义，等温时

$$da = -p dv$$

若从某假想理想气体态 p^*, T^* ($p^* = p, T^* = T$) 相对应的比容 v^* 积分到系统的比容 v ，则

$$a^* - a = \int_{v^*}^v p dv$$

因为上式有一积分限是实际气体状态，另一是理想气体状态，计算不方便。为此，把它分成两部分：

$$a^* - a = \int_{\infty}^v p dv - \int_{\infty}^{v^*} p^* dv$$

积分前, 为避免无穷大积分的困难, 在上式右边加减 $\int_{\infty}^v (RT/v) dv$,

从而得到余自由能为

$$a^* - a = \int_{\infty}^v \left(p - \frac{RT}{v} \right) dv + RT \ln \frac{v}{v^*} \quad (8-49)$$

有了余自由能和状态方程的关系式后, 其他余函数可以表示成

$$\begin{aligned} s^* - s &= - \frac{\partial}{\partial T} (a^* - a)_v \\ &= - \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv - RT \ln \frac{v}{v^*} \end{aligned} \quad (8-50)$$

$$h^* - h = (a^* - a) + T(s^* - s) + RT(1 - Z) \quad (8-51)$$

$$u^* - u = (a^* - a) + T(s^* - s) \quad (8-52)$$

$$g^* - g = (a^* - a) + RT(1 - Z) \quad (8-53)$$

再根据式(8-38c), 逸度系数可用其他余函数关系表示为

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{a - a^*}{RT} - (1 - Z) \quad (8-54)$$

所以, 已知任一个 $p = f(T, v)$ 型方程及给定流体状态下的 p, v 值, 就可以利用上列各式求各种余函数。

如果已知状态方程为 $v = f(T, p)$ 型, 这时可以先从分析自由焓着手。等温时

$$dg = v dp$$

采用上述类似方法, 可得余自由焓为

$$\begin{aligned} g^* - g &= - \int_{p_0 \rightarrow 0}^p v dp + \int_{p_0 \rightarrow 0}^{p^*} v^* dp \\ &= - \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp + RT \ln \frac{p^*}{p} \end{aligned}$$

$$= - \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (8-55)$$

有了余自由焓和状态方程的关系式后,其他余函数可以表示成

$$s^* - s = - \frac{\partial}{\partial T} (g^* - g)_p = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p} \right] dp \quad (8-56)$$

可见,上式就是过去导出的式(8-38)。又

$$h^* - h = (g^* - g) + T(s^* - s) \quad (8-57)$$

如果把式(8-55)、(8-56)代入上式,就可以得出与式(8-33)完全相同的形式,即

$$h^* - h = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \right] dp \quad [8-33]$$

其他余函数及逸度系数关系为

$$u^* - u = (g^* - g) - T(s^* - s) - RT(1 - Z) \quad (8-58)$$

$$a^* - a = (g^* - g) - RT(1 - Z) \quad (8-59)$$

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{s_r}{R} + \frac{h_r}{RT} - \frac{g^* - g}{RT} \quad (8-60)$$

纵观方程(8-49)至(8-60)可知,只要有了状态方程和余自由能方程、余焓方程,或余自由焓方程,其他余函数就能非常方便地用一些代数式求得。

表 8-1 列出了一些解析型状态方程的余函数方程的具体型式。其中只表示了余自由能、余焓和状态方程,其他热力性质的余函数方程可以用本节介绍的关系式写出。方程中有关常数项的计算方法,对纯质来说,见 7-3 至 7-5 节中有关状态方程的说明。如应用于混合物,各常数的计算方法见 7-7 节有关方程的混合法则。

表 8-1 几种状态方程及其余函数方程

1. R-K 方程:式(7-14)、(7-14a)、(7-15)、(7-34)、(7-35)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}$$

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^{1.5}(v+b)}$$

$$a^* - a = RT \ln \frac{v-b}{v} + \frac{a}{T^{0.5}b} \ln \frac{v+b}{v} + RT \ln \frac{v}{v^*}$$

$$s^* - s = -R \ln \frac{v-b}{v} + \frac{a}{2.6T^{1.5}} \ln \frac{v+b}{v} - R \ln \frac{v}{v^*}$$

其中: $v^* = \frac{RT}{p}$; a, b 值的计算公式, 纯质见式(7-15), 混合物见式(7-34)或(7-35)

2. RKS 方程: 式(7-16)、(7-16a)、(7-16b)、(7-17)、(7-37)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\Omega_a RT b}{\Omega_b v(v+b)} F$$

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{b}{v+b} F$$

$$a^* - a = RT \left(\ln \frac{v-b}{v} + \frac{\beta}{b} \ln \frac{v+b}{v} + \ln \frac{v}{v^*} \right)$$

式中: $\beta = \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - \bar{k}_{ij}) \left(\frac{\Omega_{a_i} \Omega_{a_j} b_i b_j F_i F_j}{\Omega_{b_i} \Omega_{b_j}} \right)^{1/2}$

$$s^* - s = -R \left(\ln \frac{v-b}{v} - \frac{\gamma}{b} \ln \frac{v+b}{v} + \ln \frac{v}{v^*} \right)$$

式中: $\gamma = \frac{-1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - \bar{k}_{ij}) \left(\frac{\Omega_{a_i} \Omega_{a_j} b_i b_j F_i F_j}{\Omega_{b_i} \Omega_{b_j}} \right)^{1/2} \left(\frac{f(\omega_i)}{F_i^{0.5}} + \frac{f(\omega_j)}{F_j^{0.5}} \right)$

$$f(\omega_j) = 0.480 + 1.574\omega_j - 0.176\omega_j^2$$

$$F_j = \frac{1}{T_r} [1 + f(\omega_j)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

b_j 值由式(7-17)计算, \bar{k}_{ij} 值见附录三表 4

3. P-R 方程: 式(7-18)、(7-18a)、(7-19)、(7-38)

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$$

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^3-B^2) = 0$$

$$a^* - a = RT \ln \frac{v-b}{v} - \frac{a}{\sqrt{2}b} \ln \frac{v-0.414b}{v+2.414b} + RT \ln \frac{v}{v^*}$$

$$s^* - s = -R \ln \frac{v-b}{v} + \frac{\beta}{\sqrt{2}b} \ln \frac{v-0.414b}{v+2.414b} - R \ln \frac{v}{v^*}$$

式中: $\beta = \frac{\partial a}{\partial T}$

4. BWR 方程: 式(7-21)、(7-39)

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{RT}{v} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{v^2} + \frac{bRT - a}{v^3} \\
 &\quad + \frac{aa}{v^6} + \frac{c}{v^2 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right) \\
 Z &= 1 + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{RTv} + \frac{bRT - a}{RTv^2} + \frac{aa}{RTv^3} \\
 &\quad + \frac{c}{RT^2 v^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right) \\
 a^* - a &= -\left(\frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{v}\right) - \frac{bRT - a}{2v^2} - \frac{aa}{5v^3} \\
 &\quad - \frac{x}{T^2 \gamma} \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2v^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right)\right] + RT \ln \frac{v}{v^*} \\
 s^* - s &= \frac{B_0 R + 2C_0 T^{-3}}{v} + \frac{bR}{2v^2} - \frac{2c}{T^2 \gamma} \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2v^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right)\right] - R \ln \frac{v}{v^*}
 \end{aligned}$$

式中有关常数参见表 7-5, 混合物见式(7-39)

5. 马丁·侯方程: 式(7-22)

$$\begin{aligned}
 p &= \sum_{i=1}^5 \frac{f_i(T)}{(v-b)^i} \\
 Z &= \frac{v}{RT} \sum_{i=1}^5 \frac{f_i(T)}{(v-b)^i} \\
 a^* - a &= RT \ln \frac{v-b}{v} - \sum_{i=2}^5 \frac{f_i(T)}{(i-1)(v-b)^{i-1}} + RT \ln \frac{v}{v^*} \\
 s^* - s &= -R \ln \frac{v-b}{v} + \sum_{i=2}^5 \frac{B_i + \frac{K}{T} C_i \exp(KT/T_0)}{(i-1)(v-b)^{i-1}} - R \ln \frac{v}{v^*}
 \end{aligned}$$

6. 维里方程: 式(7-7)、(7-31)

$$\begin{aligned}
 p &= \frac{RT}{v} + \frac{BRT}{v^2} \\
 Z &= 1 + \frac{B}{v} \\
 a^* - a &= -\frac{BRT}{v} + RT \ln \frac{v}{v^*} \\
 s^* - s &= BR/v + \frac{RT}{v} \frac{dB}{dT} - R \ln \frac{v}{v^*}
 \end{aligned}$$

例题 8-1 把乙烷由 0.1 MPa、45°C 可逆等温地压缩至 7 MPa。试用

通用对比态图计算, 压缩 1 kg 乙烷压缩机所需轴功和过程换热量。

解 本题可作为稳态稳流过程来分析。对于 1 kg 流体, 热力学第一定律表达式为

$$q = (h_2 - h_1) + \Delta KE + \Delta PE + w_s$$

对可逆等温过程, 有

$$q = T(s_2 - s_1) = T_2 s_2 - T_1 s_1$$

则

$$-w_s = h_2 - h_1 - (T_2 s_2 - T_1 s_1) + \Delta KE + \Delta PE$$

忽略流体进入和离开压缩机时的动能差 ΔKE 及位能差 ΔPE , 故得,

$$-w_s = g_2 - g_1 = RT \ln(f_2/f_1)$$

状态 1 和状态 2 的逸度系数可从图 8-6、8-7 求出。先从附录一查出乙烷的临界参数: $T_c = 305.4 \text{ K}$, $p_c = 4.88 \text{ MPa}$ 。相对分子质量为 30.07。于是

$$p_{r1} = \frac{0.1}{4.88} = 0.0205$$

$$p_{r2} = \frac{70}{4.88} = 1.434$$

$$T_{r1} = T_{r2} = \frac{318.2}{305.4} = 1.042$$

从图 8-6、8-7 得

$$\frac{f_2}{p_2} = 0.6 \quad f_2 = 0.6 \times 7 = 4.2 \text{ MPa}$$

$$\frac{f_1}{p_1} = 1 \quad f_1 = 1.0 \times 0.1 = 0.1 \text{ MPa}$$

由此, 可逆压缩 1 kg 乙烷压缩机耗功为

$$-w_s = g_2 - g_1 = RT \ln f_2/f_1 = \frac{8.314}{30.07} \times 318.2 \times \ln \frac{4.2}{0.1} = 328.8 \text{ kJ/kg}$$

换热量可以通过对比态通用余熵图或通用余焓图求得。因为

$$g_2 - g_1 = (h_2 - h_1) - T(s_2 - s_1) = h_2 - h_1 - q$$

故 $q = (h_2 - h_1) - (g_2 - g_1)$

从通用对比态余焓图 8-4、8-7, 得

$$\frac{H_{m,2}^* - H_{m,2}}{T_0} = 26.0 \quad \frac{H_{m,1}^* - H_{m,1}}{T_0} < 0.1$$

因为

$$H_{m,1}^* = H_{m,2}^* = H_{m,1}$$

$$H_{m,2} = H_{m,2}^* - H_{m,2r}$$

$$H_{m,1} = H_{m,1}^* - H_{m,1r}$$

故 $H_{m,2} - H_{m,1} = H_{m,1r} - H_{m,2r} = -26 \times 305.4 = -7943 \text{ J/mol}$

$$q = (h_2 - h_1) - (g_2 - g_1) = \frac{-7943}{30.07} - 328.8 = -593 \text{ kJ/kg}$$

8-4 导数压缩因子 Z_p 、 Z_T 及其在推算 热力性质中的应用

一、导数压缩因子

计算流体的热力性质时，常常要计算热力偏导数。勃里奇曼把单相简单可压缩流体的热力偏导数，表示为实验容易测得的 c_p 、 $(\partial v/\partial T)_p$ 、 $(\partial v/\partial p)_T$ 的关系。在这个基础上，雷德(Reid)和沃伯特(Valbert)首先提出了导数压缩因子 Z_p 、 Z_T 的概念，并把勃里奇曼表改写成 c_p 、 Z 、 Z_p 、 Z_T 的关系表(见附录四)。

导数压缩因子的定义从下面的推导得出。因为

$$v = \frac{ZRT}{p}$$

得

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \right]$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} \left[Z - p \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T \right]$$

雷德和沃伯特定义 Z_p 、 Z_T 为

$$Z_p = Z - p \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = Z - p_r \left(\frac{\partial Z}{\partial p_r}\right)_{T_r} \quad (8-61)$$

$$Z_T = Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = Z + T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{p_r} \quad (8-62)$$

因而得到

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} Z_T \quad (8-63)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} Z_p \quad (8-64)$$

式(8-61)、(8-62)就是导数压缩因子 Z_p 和 Z_T 的定义式。显然,导数压缩因子仅决定于状态。如式(8-63)、(8-64)所示,导数压缩因子 Z_p 和 Z_T 完全可以从 p, v, T 实验数据得出。

二、用导数压缩因子关联流体热力性质^[80]

如果流体热力性质的表达式包含有热力偏导数,那么这些性质常可以用 Z, Z_p, Z_T, c_p 的关系式来表示。

1. 流体等压容积膨胀系数 α 、等温压缩系数 β

流体等压容积膨胀系数 α 的定义为

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

把实际气体压缩因子 $Z = \frac{pv}{RT}$ 及式(8-63)代入上式,可得

$$\alpha = \frac{p}{ZRT} \frac{R}{p} Z_T = \frac{Z_T}{ZT} \quad (8-65)$$

流体等温压缩系数 β 的定义为

$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

把式(8-64)及压缩因子 Z 关系式代入上式,得

$$\beta = \frac{p}{ZRT} \frac{RT}{p^2} Z_p = \frac{Z_p}{Zp} \quad (8-66)$$

利用循环关系,还可得

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{(\partial v / \partial T)_p}{-(\partial v / \partial p)_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T} \frac{Z_T}{Z_p} \quad (8-67)$$

2. 流体比热容差 $c_p - c_v$ 及比热比 $\kappa = c_p / c_v$

根据单相介质热力微分方程式(8-21)及式(8-65)、(8-67),比热容差公式可表示为

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = v T \alpha \cdot \frac{\alpha}{\beta} = R \frac{Z_T^2}{Z_p} \quad (8-68)$$

根据比热比的定义式, 得

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_p - (c_p - c_v)} = \frac{c_p}{c_p - \left(\frac{R Z_T^2}{Z_p} \right)} = \frac{Z_p}{Z_p - \frac{R}{c_p} Z_T^2} \quad (8-69)$$

3. 焦汤系数 μ_J

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{T (\partial v / \partial T)_p - v}{c_p} \quad [8-24]$$

将式(8-63)代入上式并整理, 得

$$\mu_J = \frac{RT}{c_p p} (Z_T - Z) \quad (8-70)$$

4. 等熵过程指数 n_s, m_s

如果实际气体等熵过程方程表示为 $p v^{n_s} = \text{常数}$ 及 $\frac{p^{m_s}}{T} = \text{常数}$,

则过程指数

$$n_s = \frac{Z}{Z_p - \frac{R Z_T^2}{c_p}}$$

注意上式和 κ 的表达式(8-69)不同, 前者分子为 Z_p , 后者分子为 Z 。而

$$m_s = \frac{R}{c_p} Z_T$$

有关实际气体过程方程和过程指数的详细讨论将在 8-6 节阐明, 这里仅说明等熵过程指数可以用 Z, Z_p, Z_T, c_p 关系表示, 而且 n_s 的表达式和 κ 的表达式不同。

5. 流体声速 a

按声速定义

$$a = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_s}$$

对于实际气体, 以等熵过程方程 $p v^{n_s} = \text{常数}$ 代入上式, 且 $\rho = 1/v$,

可得实际气体声速的通用表达式如下:

$$a = \sqrt{n_s p v} = \sqrt{n_s Z R T} \quad (8-71)$$

可见,一旦知道流体的温度、等熵指数和压缩因子,就可以求出该流体在该状态下的声速。根据等熵指数 n_s 的表达式,声速 a 可表示为

$$a = \sqrt{\frac{Z^2 R T}{Z_p - \frac{R Z_T^2}{c_p}}} \quad (8-71a)$$

三、勃里奇曼表

上面仅推导了几种流体热力性质用 Z, Z_p, Z_T, c_p 表示的表达式。利用勃里奇曼表(见附录四)可以得出各种热力偏导数的关系。

勃里奇曼提供了一个方法,把每个偏导数写成两个量之比

$$\left(\frac{\partial x_j}{\partial x_k}\right)_{x_i} = \frac{(\partial x_j / \partial \alpha_i)_{x_i}}{(\partial x_k / \partial \alpha_i)_{x_i}} = \frac{(\partial x_j)_{x_i}}{(\partial x_k)_{x_i}}$$

式中 α_i 是任意的新变量, $(\partial x_j)_{x_i}$ 是 $(\partial x_j / \partial \alpha_i)_{x_i}$ 的简写符号。经过推证^[4],勃里奇曼得出无须选择各个 α_i 值的结论。他令 $(\partial T)_p = -(\partial p)_T = 1$, 并利用基本热力微分关系,得出了 28 个热力偏导数的表达式。公式适用于单相简单可压缩流体。1962 年雷德和沃伯特又把它写成导数压缩因子 Z_T, Z_p 的形式^[10]。

例题 8-2 利用勃里奇曼表,写出焦汤系数及 $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ 的表达式。

解 1. 求焦汤系数 μ_J 表达式

按定义

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$$

可以写成

$$\mu_J = \frac{(\partial T)_h}{(\partial p)_h}$$

根据勃里奇曼表

$$\mu_J = \frac{(\partial T)_h}{(\partial p)_h} = \frac{v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{-c_p} = \frac{RT}{c_p p} (Z_T - Z)$$

2. 等温下实际气体内能随容积变化的方程 $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T &= \frac{(\partial u)_T}{(\partial v)_T} = \frac{T(\partial v/\partial T)_p + p(\partial v/\partial p)_T}{-(\partial v/\partial p)_T} \\ &= \frac{\frac{RT}{Z_p}(Z_T - Z_p)}{\frac{Z_p RT}{p^2}} = \frac{p}{Z_p}(Z_T - Z_p) = \frac{Z_T p}{Z_p} - p\end{aligned}$$

按 Z_T, Z_p 的定义式, 得

$$\frac{Z_T}{Z_p} \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

故可得

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

四、L-K 方程的 Z_p, Z_T 分析表达式^[30]

前面讨论了 Z_p, Z_T 在推算流体热力学性质中的作用。如果有 Z_p, Z_T 的分析表达式或计算图表, 则便于推算流体热力学性质。考虑到用 L-K 方程计算非极性和轻微极性流体的热力学性质, 被公认为是最准确而又应用方便的方程之一。著者导出了 L-K 方程的 Z_p, Z_T 的分析表达式, 在 $p_r = 0.01 \sim 10, T_r = 0.3 \sim 4$ 范围内计算了 L-K 方程的 $Z_p^{(0)}, Z_p^{(1)}, Z_T^{(0)}, Z_T^{(1)}$ 值, 并列成表格 (见附录三表 2.1~2.4)。

与 L-K 方程原方程一样, 定义

$$Z_p = Z_p^{(0)} + \omega Z_p^{(1)} = Z_p^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (Z_p^{(R)} - Z_p^{(0)}) \quad (8-72)$$

$$Z_T = Z_T^{(0)} + \omega Z_T^{(1)} = Z_T^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (Z_T^{(R)} - Z_T^{(0)}) \quad (8-73)$$

上两式中

$$Z_p^{(0)} = Z^{(0)} - p_r \left(\frac{\partial Z^{(0)}}{\partial p_r}\right)_{T_r} \quad Z_p^{(R)} = Z^{(R)} - p_r \left(\frac{\partial Z^{(R)}}{\partial p_r}\right)_{T_r}$$

$$Z_T^{(0)} = Z^{(0)} + T_r \left(\frac{\partial Z^{(0)}}{\partial T_r}\right)_{p_r} \quad Z_T^{(R)} = Z^{(R)} + T_r \left(\frac{\partial Z^{(R)}}{\partial T_r}\right)_{p_r}$$

式(8-72)、(8-73)建立了简单流体和参考流体的导数压缩因子、偏心因子和流体压缩因子间的关系。参考流体仍为正辛烷, $\omega^{(R)} = 0.3978$ 。根据 $L-K$ 方程得出的 $Z_p^{(0)}$ 及 $Z_p^{(R)}$ 的一般分析表达式为

$$Z_p^{(0)} \text{ (或 } Z_p^{(R)}) = Z^2 / \left\{ 1 + \frac{2Bp_r}{ZT_r} + \frac{3Cp_r^2}{Z^2T_r^2} + \frac{6Dp_r^5}{Z^5T_r^5} + \frac{C_4p_r^2}{Z^2T_r^5} \left(3\beta + \left[5 - 2\left(\beta + \frac{\gamma p_r^2}{Z^2T_r^2} \right) \right] \frac{\gamma p_r^2}{Z^2T_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma p_r^2}{Z^2T_r^2}\right) \right\} \quad (8-74)$$

$Z_T^{(0)}$ 及 $Z_T^{(R)}$ 的一般表达式为

$$Z_T^{(0)} \text{ (或 } Z_T^{(R)}) = \frac{Z_p}{Z} \left[1 + \frac{(b_1 + b_3/T_r^2 + 2b_4/T_r^3)p_r}{ZT_r} + \frac{(C_1 - 2C_3/T_r^3)p_r^2}{Z^2T_r^2} + \frac{\alpha_1 p_r^5}{Z^5T_r^5} - \frac{2C_4 p_r}{Z^2T_r} \left(\beta + \frac{\gamma p_r^2}{Z^2T_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma p_r^2}{Z^2T_r^2}\right) \right] \quad (8-75)$$

式中, B, C, D 见式(7-26), $b_1, b_3, b_4, c_1, c_3, c_4, \beta, \gamma$ 均为常数, 其值见表 7-6。

如果在给定 p, T 下, 用表 7-6 中简单流体的有关常数以及 $Z^{(0)}$ 值代入式(8-74), 可求出 $Z_p^{(0)}$ 值; 再用 $Z^{(0)}, Z_p^{(0)}$ 代入式(8-75), 可求出 $Z_T^{(0)}$ 值。在相同的 T_r 及 p_r 下, 用参考流体的有关常数及 $Z^{(R)}$ 值代入式(8-74), 可求出 $Z_p^{(R)}$; 再以 $Z_p^{(R)}, Z^{(R)}$ 代入式(8-75), 可求出 $Z_T^{(R)}$ 。最后, 利用式(8-72)、(8-73), 就可以求出给定流体在 T_r, p_r 下的 Z_p 及 Z_T 值。

为了检查用 $L-K$ 方程得出的 Z_p, Z_T 的表达式的准确性, 作者计算了 R-22 及 N_2 的一些热力性质, 并和有关文献数据作了比较。在有可靠的 c_p 数据时, 一般有较好的精度。对于 CO_2 , 在压力 $p = 10 \sim 60$ MPa、温度 $T = 300 \sim 1000$ K 的范围内, 计算了 30 个点, 其与文献值的平均偏差为: 绝热指数 n_s 为 1.46%, 声速 a 为 0.93%。对于 R-22, 在 $p = 1 \sim 15$ kgf/cm², $t = 10 \sim 90^\circ C$ 的范围内, 声速 a 的计算值与文献值的平均偏差为 0.05%, $c_p - c_v$ 的平均偏差为 1.25%, 比热比 $\kappa = c_p/c_v$ 的平均偏差为 0.35%。对于 N_2 , 在

$p=10\sim 100\text{ atm}$, $T=150\sim 500\text{ K}$ 范围内, 声速 a 的计算值与文献值的平均偏差为 -0.32% 。和 $L-K$ 原方程一样, 靠近临界点的数据误差将大些。

例题 8-3 计算 116 atm , 305 K 下乙烷的声速。在此状态下声速的实验值为 583 m/s 。 $p\rightarrow 0$ 时乙烷的摩尔热容 $C_{p,m}^0 = 53.59\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

解 声速计算公式

$$a = \sqrt{n_s p v} = \sqrt{n_s Z R T} \quad [8-71]$$

从附录二查得乙烷的 $p_c = 48.16\text{ atm}$, $T_c = 305.42\text{ K}$, $\omega = 0.0908$, 相对分子质量 $M = 30.07$ 。故

$$p_r = 2.4086 \quad T_r = 0.9986$$

由附录三表 1.1, 1.2 内插得 $Z^{(0)} = 0.3746$, $Z^{(1)} = -0.0961$, 故

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0.3746 + 0.0908 \times (-0.0961) = 0.3658$$

由附录三表 1.9, 1.10 查得 $\frac{\Delta C_{p,m}^{(0)}}{R_m} = 4.5040$, $\frac{\Delta C_{p,m}^{(1)}}{R_m} = 11.7664$ 。由此得

$$\Delta C_p = \left(\frac{\Delta C_{p,m}^{(0)}}{R_m} + \omega \frac{\Delta C_{p,m}^{(1)}}{R_m} \right) \frac{R_m}{M} = (4.5040 + 0.0908 \times 11.7664) \times \frac{8.314}{30.07} = 1.541\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

故得

$$c_p = c_p^0 + \Delta c_p = \frac{53.59}{30.07} + 1.541 = 3.323\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

由附录三表 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 内插得出的 $Z_p^{(0)}$, $Z_p^{(1)}$, $Z_T^{(0)}$, $Z_T^{(1)}$ 值分别为 0.0609 , -0.0255 , 0.5558 , 0.2930 , 因而

$$Z_p = Z_p^{(0)} + \omega Z_p^{(1)} = 0.0609 + 0.0908 \times (-0.0255) = 0.0586$$

$$Z_T = Z_T^{(0)} + \omega Z_T^{(1)} = 0.5558 + 0.0908 \times 0.2930 = 0.5824$$

等嫡指数

$$n_s = \frac{Z}{Z_p - \frac{R}{c_p} Z_T^2} = \frac{0.3658}{0.0586 - \frac{8.314 \times 0.5824^2}{3.323 \times 30.07}} = 12.13$$

声速

$$a = \sqrt{n_s Z R T} = \sqrt{12.13 \times 0.3658 \times \frac{8314}{30.07} \times 305} = 611.7\text{ m/s}$$

误差

$$\frac{611.7 - 583}{583} = 4.9\%$$

从本例题可见,压力变化对实际气体比热容影响很大。 c_p 值的准确性影响着推算其他热力性质的准确性。本例题的声速计算假如仍按理想气体定值比热容关系来求解,则

$$a = \sqrt{\kappa RT} = \sqrt{\frac{9}{7} \times \frac{8314}{30.07} \times 305} = 329.28 \text{ m/s}$$

误差 $\frac{329.28 - 583}{583} = -43.5\%$

应指出, $L-K$ 方程导数压缩因子 Z_p 、 Z_T 分析表达式和数据表(附录三表 2.1~2.4),适用于非极性和轻微极性流体热力性质的推算,而对强极性 & 量子流体不适用。

8-5 实际气体热力过程分析方法

从热力工程的角度来看,实施热力过程的目的通常不外乎两个方面:一是实现预期的能量转换,二是达到预期的状态变化。对热力过程的分析计算常包括两方面的内容,即确定过程中工质状态变化的规律和相应的能量转换的特性。具体说,就是计算过程中参数的变化和工质与外界交换的功和热。如果工质在过程经历的状态变化范围内可以当作理想气体处理的话,对理想气体可逆过程的分析计算是比较简单的。若工质要当作实际流体处理,某些常用工质从实验和理论得出的一些热力计算图,如水蒸气、氨、某些氟里昂制冷剂等都有如 $h-s$ 图、 $\log p-h$ 图、 $T-s$ 图等可供计算使用。但是,大多数实际流体,特别是混合物,都没有这类图表。就是已有图表的工质,在计算机技术日益发展的今天,也有必要掌握用解析式计算热力过程的方法。

一、热力过程的能量交换

分析计算热力过程的热量和功,自然应以热力学第一、第二定律为基础。对于单相简单可压缩闭口系统,热力学第一、第二定律的综合关系式为

$$Tds = du + pdv = dh - vdp$$

上式仅表示状态参数之间的关系，因此不管过程性质如何总是成立的。然而，如果要对上式进行积分，显然只有准静态过程才能积分，这就意味着上式可用于不可逆准静态过程。对于可逆过程，单位工质换热量 q 、膨胀功 w 及技术功 w_t 分别可用下列等式表达：

$$\left. \begin{aligned} q &= \int Tds \\ w &= \int pdv \\ w_t &= -\int vdp \end{aligned} \right\} (8-76)$$

式(8-76)是可逆过程 q 、 w 、 w_t 计算的通式。具体应用时，则要结合过程的特征以及所选用的状态方程来对上式进行积分。

二、给定初终态时确定初终态间热力性质变化量的方法

在热力性质的一般表达式(8-2节)及余函数方程(8-3节)的讨论中曾指出，计算两个确定状态之间热力性质的变化量，可以利用状态参数变化与所经历的过程无关的特性，选择不同的路径进行。选择路径的原则是计算方便，而且所需数据有可靠的资料。

现以分析不可逆绝热膨胀过程的熵增为例，归纳并分析上而曾讨论过的计算方法。

图 8-10 是不可逆绝热膨胀过程 1-2 在 $h-s$ 图上的表示。工质经历此过程的熵变化，可以通过以下两种途径计算。

1. 偏差函数法

由 2 到 1 的状态参数计算，可以通过三步过程达到： $2 \rightarrow 2^\circ$ ， $2^\circ \rightarrow 1^\circ$ ， $1^\circ \rightarrow 1$ 。其中 1° 、 2° 是处于很低压力 p_0 ，而温度分别为 T_1 、 T_2 时的状态。在此状态下工质可以当作理想气体处理，而 $2^\circ \rightarrow 1^\circ$ 过程也就可以按理想气体热力过程来分析计算。过程 $2 \rightarrow 2^\circ$ 及 $1 \rightarrow 1^\circ$ 是实际气体状态在等温下达到压力为 p_0 的理想状态的过

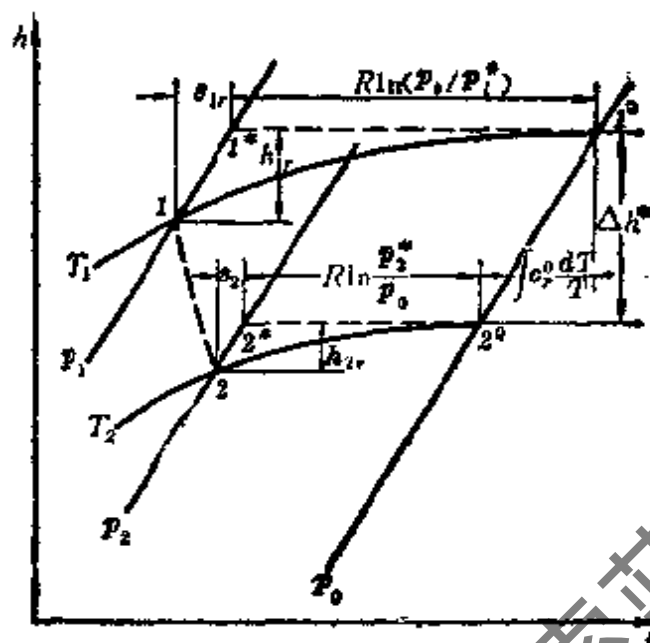


图 8-10 $h-s$ 图

程, 这两个过程的热力性质变化量正是偏差函数。因此, 二状态之熵差可写作

$$\begin{aligned}
 s_2 - s_1 &= (s_2 - s_2^0)_{T_2} + (s_2^0 - s_1^0)_{p_0} + (s_1^0 - s_1)_{T_1} \\
 &= \int_{p_0}^{p_2} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T_2} dp + \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \frac{dT}{T} + \int_{p_1}^{p_0} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{T_1} dp \quad (8-77)
 \end{aligned}$$

用这种方法, 只需要有理想气体比热容 $c_p^0 = f(T)$ 的关系, 而不需要知道实际气体的比热容, 但偏差函数 $\int_{p_0}^p \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp$ 的计算, 需要知道所选取的基准态 p_0 的数值。

2. 余函数法

从图 8-10 可知, 由 2 到 1 的状态参数计算, 也可以通过另一种三步过程达到: $2 \rightarrow 2^*$, $2^* \rightarrow 1^*$, $1^* \rightarrow 1$ 。其中 1^* , 2^* 是分别处于与 1, 2 相同的压力、温度下的假想理想气体态。 $2^* \rightarrow 1^*$ 仍可作理想气体过程处理, 而 $2 \rightarrow 2^*$ 及 $1^* \rightarrow 1$ 两个过程的热力性质变量的绝对值正是余函数。由此, 二状态间熵的变化可写成

$$s_2 - s_1 = (s_2 - s_2^*)_{p_2, T_2} + (s_2^* - s_1^*)_{p_0} + (s_1^* - s_1)_{p_1, T_1}$$

$$= -s_{2r} + \left(\int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) + s_{1r} \quad (8-78)$$

采用余函数法,也同样只需知道理想气体 $c_p^0 = f(T)$ 的关系,而无需知道实际气体的比热容。这样,数据来源就可靠得多,而且用余函数方法无需假定某种参考态,因而计算较偏差函数法方便。

当然,用两种方法计算得到的结果是完全一致的。图8-10清楚地表示了两种“三步过程法”的关系。由图8-10可见,用偏差函数表达的 $\Delta s = s_2 - s_1$ 的计算式,可用下面步骤来计算:

$$\begin{aligned} s_2 - s_1 &= (s_2 - s_2^0)_{T_2} + (s_2^0 - s_1^0)_{p_0} + (s_1^0 - s_1)_{T_1} \\ &= (s_2 - s_2^*)_{T_2} + (s_2^* - s_2^0)_{T_2} + (s_2^0 - s_1^0)_{p_0} \\ &\quad + (s_1^0 - s_1^*)_{T_1} + (s_1^* - s_1)_{T_1} \\ &= -s_{2r} - R \ln \frac{p_2^*}{p_0} + \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_0}{p_1^*} + s_{1r} \\ &= -s_{2r} + \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} + s_{1r} \end{aligned}$$

上式和式(8-78)完全相同。

任意广延性质及摩尔性质及其比性质 M 随状态变化的变化值,都可以用下列关系表示:

$$[M]_{p_2, T_2} - [M]_{p_1, T_1} = \underbrace{[M]_{p_2, T_2}^* - [M]_{p_1, T_1}^*}_{A} + \underbrace{[M]_{1r}}_B - \underbrace{[M]_{2r}}_C \quad (8-79)$$

即通过两个余函数关系 B 、 C 和一个理想气体关系 A 共“三步”,来计算已知初终态的实际气体热力性质变化值。

8-6 实际气体多变过程和多变过程指数^[31, 32]

热力过程计算中,往往知道初态及过程性质。若已知过程为等温、定压、定容等,即已知一个状态参数在状态变化中为恒值的过程,那么,如果知道终态另外一个参数,则终态也就确定了。这

时,初终态间热力性质的变化就可以采用上节归纳的方法来计算。假若对终态来说,仅仅知道一个状态参数,那么要决定终态的其余参数,往往还要知道过程方程式。

一、过程方程及过程指数通用表达式

在理想气体热力过程分析中,曾作如下假定:状态变化过程满足 $pv^n = \text{常数}$, 且把 n 为常数的过程称为多变过程, n 称为过程指数。

对于实际气体,通常把多变过程方程表达为

$$pv^n = C \quad (8-80)$$

$$p^m/T = C' \quad (8-81)$$

n, m 均为过程指数,分别表示热力过程中,压力 p 随比容 v , 温度 T 随压力 p 的变化关系,而 C, C' 为过程常数。方程适用于可逆过程和不可逆准静态过程,并假定过程指数 n, m 在过程中不变。

现在介绍如何推导通用过程指数表达式。

将式(8-80)、(8-81)微分,整理后得

$$n = \frac{v dp}{p dv} = - \frac{d \ln p}{d \ln v} \quad (8-82)$$

$$m = \frac{p dT}{T dp} = \frac{d \ln T}{d \ln p} \quad (8-83)$$

上两式可认为是过程指数 n, m 的定义式。

根据式(8-12)

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad [8-12]$$

上式各项乘以 $\frac{p}{T dp \cdot c_p}$, 整理后得

$$\frac{p dT}{T dp} = \frac{p}{T c_p} \left[\frac{dh}{dp} - v + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \quad (a)$$

又从实际气体状态方程得

$$\frac{p}{T} = \frac{ZR}{v} \quad (b)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T} \left[1 + \frac{T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p\right] \quad (c)$$

以式(b)、(c)代入式(a), 于是

$$m = \frac{pdT}{Tdp} = \frac{ZR}{c_p} \left[\frac{dh}{vdp} + \frac{T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \right] \quad (8-84)$$

这就是过程指数 m 的通用表达式。

又因

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dp} &= \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp} \\ \frac{1}{n} &= -\frac{p dv}{v dp} = -\frac{p}{v} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{dT}{dp} \right] \end{aligned}$$

上式中, 如 $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ 、 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 项以实际气体关系代入, 而 $\frac{dT}{dp}$ 根据式(8-84)关系代入, 则

$$\begin{aligned} n &= -\frac{v dp}{p dv} \\ &= \frac{1}{1 - \frac{p}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T - \frac{ZR}{c_p} \left[\frac{dh}{v dp} + \frac{T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \right] \left[1 + \frac{T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \right]} \end{aligned} \quad (8-85)$$

上式就是过程指数 n 的通用表达式。

若把导数压缩因子 Z_p 、 Z_T , 及由 $e = dh/(vdp)$ 定义的 e 代入 n 、 m 的表达式(8-84)、(8-85), 则有

$$m = \frac{R}{c_p} [Z(e-1) + Z_T] \quad (8-86)$$

$$n = \frac{Z}{Z_p - \frac{RZ_T}{c_p} [Z(e-1) + Z_T]} = \frac{Z}{Z_p - mZ_T} \quad (8-87)$$

e 称为过程特征比。它表示微小过程的焓变化和最大可用技术功 vdp 之比。

由式(8-87)、(8-86)可见,过程指数的数值不单和过程特征比 e 有关,而且和所处状态有关,因为 Z, Z_p, Z_T, c_p 等均决定于状态。因而,严格说 n, m 要等于常数只能对微小过程而言,对于一个有限过程,就算过程特征比 e 沿程不变, n, m 仍是变值。

二、过程特征比 e

为了进一步分析过程特征比 e 的意义,取单位质量微元工质作分析对象。单相简单可压缩闭口系的热力学第一、第二定律的综合表达式为

$$dh = Tds + vdp$$

一般说,封闭系统经历微小过程的熵变化 ds 由两部分组成,即

$$ds = \frac{dq}{T} + ds_{irr} \quad \text{或} \quad Tds = dq + Tds_{irr}$$

$\frac{dq}{T}$ 表示由于系统和外界发生热交换而对系统引起的熵流,其中 T 是气体温度。 ds_{irr} 表示系统进行不可逆过程由于摩擦等不可逆性形成的熵产。根据热力学第二定律, $ds_{irr} \geq 0$, 我们引入“耗散能” $d\psi = Tds_{irr}$ 来表示系统中由于摩擦等耗散效应消耗的能量。显然, $d\psi \geq 0$, 即系统耗散能不可能小于零。因此,我们可以把过程特征比 e 写成

$$e = \frac{dh}{vdp} = 1 + \frac{Tds}{vdp} = 1 + \frac{dq + d\psi}{vdp} \quad (8-88)$$

可以说,过程特征比反映了系统与外界的能量交换特征及不可逆性的影响程度。对于可逆过程, $d\psi = 0$, 则上式简化成

$$e = \frac{dh}{vdp} = 1 + \frac{dq}{vdp}$$

即只反映过程中系统与外界的能量交换特征。

式(8-88)只是对微小过程而言。对于有限过程,要对式(8-88)进行积分。显然,只有可逆或不可逆准静态过程才能对上式积分。有摩擦的气体过程,一般可按准静态过程处理,即通常说的按当量可逆过程积分。这时

$$e = \frac{\Delta h}{\int_1^2 v dp} = 1 + \frac{\int_1^2 T ds}{\int_1^2 v dp} = 1 + \frac{q + \psi}{\int_1^2 v dp} \quad (8-88a)$$

由此得出的过程特征比,可以理解为有限过程的平均过程特征比。

绝热过程是叶轮机械和一些往复运动机械中常遇到的过程,这些过程的过程特征比有特别含意。

对于可逆绝热过程(定熵过程),因为 $d\psi = 0, dq = 0$, 故 $e = 1$, 即 $dh = v dp$ 。它指明,定熵微小过程的技术功 $v dp$ 数值上等于初终态的焓差。

不可逆绝热过程在透平式机械中有重要的意义。图 8-11a、b 分别表示不可逆绝热膨胀和压缩的准静态变化过程,过程线 1-2

下面的面积等于 $\int_1^2 T ds$ 。

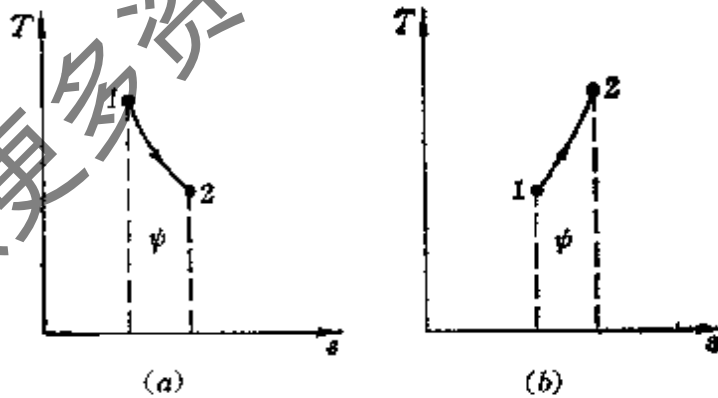


图 8-11

因为 $\int_1^2 T ds = q + \psi$, 对于绝热过程 $q = 0$, 故 $\int_1^2 T ds = \psi$, 即过程线下面的面积表示过程的内部耗散能 ψ 。通常把耗散能 ψ 称为摩擦热。而这个名词实际上并不恰当,因为热力学中指的“热量”是

系统与外界的交换能，而耗散能 ψ 却是一种在系统内部的而不是与外界交换的能量。

对于不可逆绝热过程，有

$$e = \frac{dh}{vdp} = 1 + \frac{d\psi}{vdp}$$

因此，在不可逆绝热过程中， e 表示不可逆耗散能对当量可逆过程 1-2 的技术功 vdp 的相对影响，因而它有效率的意义。不可逆绝热过程 $e \neq 1$ 。对于膨胀透平， $0 < e < 1$ ，它表示工质从状态 1 经历 1-2 过程到达状态 2 时，初终态的焓差 Δh （忽略状态 1、2 间进出口动能差及位能差时透平对外所作的功）与过程可逆技术功 $\int_1^2 vdp$ 的比值。 e 值亦称为多变效率 (η_{pol})。 e 越接近 1，过程不可逆损失越小，越接近可逆过程。

对于压缩机，称 $1/e$ 为多变效率， $\frac{1}{e} = \frac{vdp}{dh}$ ， $0 < \frac{1}{e} < 1$ 。它表示从状态 1 经历 1-2 过程压缩到状态 2 时，可逆压缩功 $\int_1^2 vdp$ 与压缩机实际消耗功 Δh 之比值。 $1/e$ 越趋近于 1，表示不可逆损失越小，过程越接近可逆。

三、几种典型过程的过程指数表达式

根据实际气体过程指数的通用表达式(8-87)、(8-86)，以及各种过程的 e 值表达式，就可以得出特定的过程指数表达式。

1. 可逆绝热(定熵)过程

因为 $e = 1$ ，故得

$$m_s = \frac{R}{c_p} Z_T$$

$$n_s = \frac{Z}{Z_T - \frac{RZ_T^2}{c_p}}$$

对于理想气体

$$m_s^* = \frac{R}{c_p} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$

$$n_s^* = \frac{1}{1 - \frac{R}{c_p}} = \frac{c_p}{c_v} = \kappa$$

可见，实际气体定熵过程指数 $n_s \neq \frac{c_p}{c_v}$ ， $m_s \neq \frac{\kappa - 1}{\kappa}$ 。由于 $e = 1$ ，实际气体的定熵指数完全决定于物性和状态。例如，有些水蒸气的 $h-s$ 图上表示了定熵指数和声速曲线。

2. 定容过程

$$dv = 0 \quad n_v \rightarrow \infty$$

$$m_v = Z_p / Z_T$$

对于理想气体

$$n_v^* \rightarrow \infty$$

$$m_v^* = 1$$

3. 等温过程

$$m_T = 0$$

$$n_T = Z / Z_p$$

对于理想气体

$$m_T^* = 0$$

$$n_T^* = 1$$

4. 定焓过程

$$m_h = R(Z_T - Z) / c_p$$

$$n_h = Z \left/ \left[Z_p - \frac{RZ_T}{c_p} (Z_T - Z) \right] \right.$$

对于理想气体

$$m_h^* = 0$$

$$n_h^* = 1$$

5. 定压过程

$$n_p = 0$$

对于理想气体

$$n_p^* = 0$$

若 T 、 v 关系用 $vT^\alpha = C$ 表示，则

$$\alpha = -\frac{T dv}{v dT} = -\frac{T}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\left[1 + \frac{T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right] = -\frac{Z_T}{Z}$$

这里要指出，上式中 α 的意义与等压容积膨胀系数的意义是不同

的, 这里的 α 是一个无量纲数。对于理想气体 $\alpha = -1$, 即 $v/T = C$ 。

6. 不可逆绝热过程

过程指数要根据过程特征比 e (即多变效率) 以及气体性质和状态来定, 即采用式(8-87)、(8-86)来计算 n 、 m 的值。

从以上推导可见, 在工质为理想气体时, 各种典型过程的过程指数的表达式的形式是我们熟知的。

热力过程进行时, 如有一个热力状态参数保持定值, 例如定压、定温、定容、定焓过程, 则决定过程指数时无需知道 e 值。某热力参数沿程不变本身就决定了过程的性质, 过程指数仅由所在状态的 Z 、 Z_p 或 Z_T 以及 c_p 值来决定。对于不可逆绝热过程和任意多变过程, 需要根据过程能量交换特征 e 值来确定过程指数。

由于过程指数和状态有关, 如果没有专门的计算图线或公式可用的话, 对于一个有限过程, 可以采用平均指数, 计算方法可参考文献[31, 32]。最简单的近似方法是分别计算初终状态的指数, 然后求出算术平均值, 或用 $n = -\lg(p_2/p_1)/\lg(v_1/v_2)$ 计算。

8-7 几种实际气体典型热力过程的计算

一、定容过程

1. $dv = 0, v_1 = v_2$ 。如已知初态及终态的 p_2 或 T_2 , 则可根据 $pv = ZRT$ 求取其余的 p, v, T 参数。

2. $\Delta h = (h_2^* - h_1^*) - (h_{2r} - h_{1r})$ 。已知初态 p_1, T_1 , 终态 p_2, T_2 就可求得 Δh 。

$$3. \Delta u = \int_1^2 c_v dT, \text{ 或 } \Delta u = \Delta h - \Delta(pv) = \Delta h - v\Delta p$$

$$4. \Delta s = (s_2^* - s_1^*) - (s_{2r} - s_{1r}) = \int_1^2 c_p^0 \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} - (s_{2r} - s_{1r})$$

$$5. q = \Delta u$$

$$6. \int_1^2 p dv = 0$$

$$7. -\int_1^2 v dp = v(p_1 - p_2)$$

注意: 定容过程中 $\Delta h \doteq \int c_p dT$ 。

二、定压过程

1. $dp=0, p_1=p_2$ 。已知初态及终态 p_2 以外的另一参数时, 可以利用状态方程求 p, v, T 中其余未知参数。

$$2. \Delta h = \int_1^2 c_p dT = (h_2^* - h_1^*) - (h_{2r} - h_{1r}) \\ = \int_1^2 c_p^0 dT - (h_{2r} - h_{1r})$$

$$3. \Delta u = \Delta h - p(v_2 - v_1)$$

$$4. \Delta s = (s_2^* - s_1^*) - (s_{2r} - s_{1r}) = \int_1^2 c_p^0 \frac{dT}{T} - (s_{2r} - s_{1r})$$

$$5. q = \int_1^2 c_p dT = \Delta h$$

$$6. \int_1^2 p dv = p(v_2 - v_1)$$

$$7. -\int_1^2 v dp = 0$$

注意: 定压过程中 $\Delta u \doteq \int_1^2 c_v dT$ 。

三、等温过程(图 8-12)

$$1. dT=0, T_1=T_2$$

$$2. \Delta h \doteq 0, \Delta h = h_{1r} - h_{2r}$$

$$3. \Delta u \doteq 0, \Delta u = \Delta h - \Delta(pv)$$

$$4. \Delta s = -R \ln \frac{p_2}{p_1} = (s_{2r} - s_{1r})$$

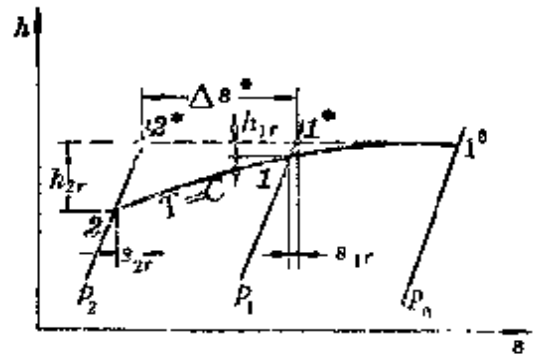


图 8-12 定温压缩 $h-s$ 图

5. 对可逆过程: $q = T(s_2 - s_1)$

$$6. -\int_1^2 v dp = -\left(\Delta h - \int T ds\right) = -\Delta h + T(s_2 - s_1) \\ = g_1 - g_2 = RT \ln(f_1/f_2)$$

$$7. \int_1^2 p dv = \Delta(pv) - \int_1^2 v dp$$

注意: 实际气体等温过程的 $\Delta h \approx 0, \Delta u \approx 0$ 。

四、定熵过程(图 8-13)

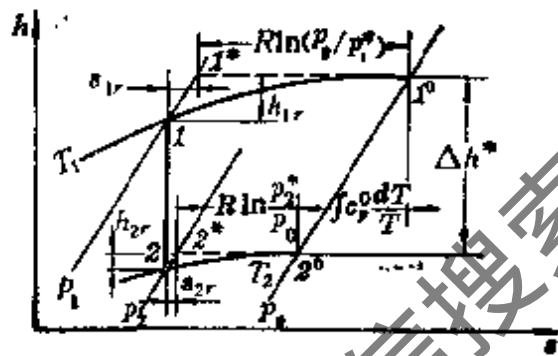


图 8-13 定熵膨胀 $h-s$ 图

1. $ds = 0, pv^{n_s} = C, \frac{p^{m_s}}{T} = C^1$
2. $\Delta h = (h_2^* - h_1^*) - (h_{2r} - h_{1r})$
3. $\Delta u = \Delta h - \Delta(pv)$
4. $\Delta s = \int_1^2 \frac{c_p^0 dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} - (s_{2r} - s_{1r}) = 0$

5. $q = 0$

6. 当系统进出口处工质的动能差、位能差可忽略时, 轴功

w_s 为

$$w_s = -\Delta h = -\int_1^2 v dp$$

$$-\int_1^2 v dp = \frac{n_s}{n_s - 1} Z_1 RT_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n_s - 1}{n_s}} \right]$$

$$7. \int_1^2 p dv = \frac{1}{n_s - 1} Z_1 RT_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n_s - 1}{n_s}} \right]$$

$$\eta_{\text{pol},c} = \frac{\int_1^2 v dp}{h_2 - h_1}$$

其中 $\int_1^2 v dp$ 按不可逆绝热的当量多变过程积分。

如果已知绝热效率 $\eta_{\text{ad},T}$ 或 $\eta_{\text{ad},c}$, 计算步骤可采用如下次序: (1) 给出定熵过程终点温度 T_{2s} 的初值, 用熵差方程迭代至 $\Delta s_{1-2s} = 0$, 此时的终点温度为 T_{2s} ; (2) 根据初态参数 p_1, T_1 及终态参数 p_2, T_{2s} , 计算定熵过程初终态焓差 Δh_{1-2s} ; (3) 根据已知的 η_{ad} 及 Δh_{1-2s} , 算出实际过程的初终态焓差 Δh_{1-2} ; (4) 假定实际的不可逆绝热过程终点温度 T_2 的初值, 利用焓差方程试凑求解, 直至焓差方程计算值逼近实际值 Δh_{1-2} , 此时的 T_2 即为实际过程的终点温度; (5) 根据 T_2 值及其他已知状态参数, 求出实际过程初终态熵变化 Δs_{1-2} 及其他热力性质变化。

若已知的是多变效率 $\eta_{\text{pol},T}$ 或 $\eta_{\text{pol},c}$, 计算步骤可以采用如下次序: (1)、(2) 步骤与上法相同, 即先确定 T_{2s} 和 Δh_{1-2s} , 然后利用下述三个方程来确定终点 2:

$$h_2 - h_1 = (h_2^* - h_1^*) - (h_{2T} - h_{1T}) \quad (a)$$

$$\eta_{\text{ad},T} = \Delta h_{1-2} / \Delta h_{1-2s}$$

$$\text{或} \quad \eta_{\text{ad},c} = \Delta h_{1-2s} / \Delta h_{1-2} \quad (b)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\eta_{\text{ad},c}}{\eta_{\text{pol},c}} &= \frac{\Delta h_{1-2s}}{\int_1^2 v dp} = \frac{\Delta h_{1-2s}}{\frac{n}{n-1} Z_1 R T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]} \\ \text{或} \quad \frac{\eta_{\text{ad},T}}{\eta_{\text{pol},c}} &= \frac{\int_1^2 v dp}{\Delta h_{1-2s}} = \frac{\frac{n}{n-1} Z_1 R T_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]}{\Delta h_{1-2s}} \end{aligned} \right\} \quad (c)$$

方程 (a)、(b)、(c) 中共有三个未知量 $T_2(h_2)$ 、 η_{ad} 、 n , 三个方程联立求解就可以确定 T_2 和平均过程指数 n 值。一旦 p_2, T_2 已知, 则 Δh_{1-2} 和 Δs_{1-2} 就可以用通用的焓变化、熵变化方程算出。

2. 不可逆绝热过程 $q=0$ 。

3. 若忽略工质在系统进出口的动能、位能变化, 则轴功为

$$w_s = \Delta h = \int_1^2 v dp$$

表8-2归纳了常遇到的实际气体热力过程的计算公式。

例题 8-4 试用BWR方程计算 1 kg 异丁烷从 $p_1=1.2$ MPa, $t_1=90^\circ\text{C}$ 经汽轮机等熵膨胀到 $p_2=0.3$ MPa 时, 汽轮机所作的轴功及出口温度 t_2 。已知临界参数 $T_c=408.14$ K, $p_c=36$ atm, 相对分子质量 $M=58.124$ 。

$$c_p^0 = (-0.332 + 9.189 \times 10^{-2} T - 4.409 \times 10^{-6} T^2 + 6.915 \times 10^{-9} T^3) \times \frac{4.1868}{58.124} \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

解 BWR 方程式(7-21)为

$$p = \frac{RT}{v} - (B_0 RT - A_0 - C_0/T^2) \frac{1}{v^2} + (bRT - a) \frac{1}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{c(1+\gamma/v^2)}{T^2} \frac{1}{v^3} e^{-\gamma/v^2}$$

1. 求终态温度 t_2

由初态 1 等熵膨胀至终态 2 的终态参数, 可通过过程 $1 \rightarrow a \rightarrow 0 \rightarrow 2$ 来计算, 见图 8-15。即有

$$\Delta s_{12} = \Delta s_{1a} + s_{a0} + \Delta s_{02} = 0$$

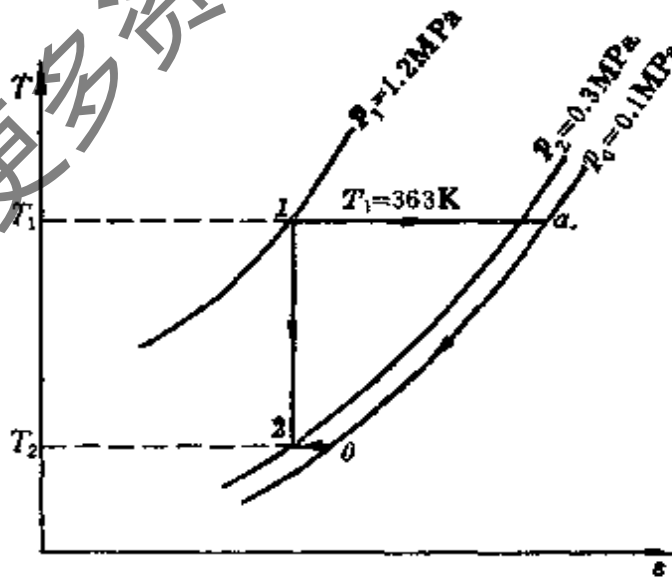


图 8-15

表 8-2 实际气体热

项 目	过程		
	定容过程	定压过程	等温过程
多变过程指数	$n_v = \infty,$ $m_v = Z_p/Z_T$	$n_p = 0, \alpha = -Z_T/Z$	$n_T = Z/Z_p, m_T = 0$
过程方程式	$v = C$ $p^{m_v}/T = C$	$p = C$ $vT^\alpha = C$	$pv^{n_T} = C$ $T = C$
基本状态参数关系式	$\frac{p_2}{p_1} = \frac{Z_2 T_2}{Z_1 T_1}$	$\frac{v_2}{v_1} = \frac{Z_2 T_2}{Z_1 T_1}$	$\frac{p_2}{p_1} = \frac{Z_2 v_2}{Z_1 v_1}$
Δu 计算式	$\Delta u = c_{v,av}(T_2 - T_1)$	$\Delta u = \Delta h - p(v_2 - v_1)$	$\Delta u = \Delta h - (p_2 v_2 - p_1 v_1)$
Δh 计算式	$\Delta h = (h_2^* - h_1^*)$ $- (h_{2r} - h_{1r})$	$\Delta h = c_{p,av}(T_2 - T_1)$ $\Delta h = \int_1^2 T ds$ $= c_{p,av}(T_2 - T_1)$ $- (h_{2r} - h_{1r})$	$\Delta h = h_{2r} - h_{1r}$ $\Delta h = T(s_2 - s_1)$ $+ \int_1^2 v dp$
Δs 计算式	$\Delta s = (s_2^* - s_1^*)$ $- (s_{2r} - s_{1r})$	$\Delta s = c_{p,av} \ln \frac{T_2}{T_1}$ $- (s_{2r} - s_{1r})$	$\Delta s = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$ $- (s_{2r} - s_{1r})$
$\int_1^2 p dv$ 计算式 ^① 可逆膨胀功 $w = \int_1^2 p dv$	$\int_1^2 p dv = 0$	$\int_1^2 p dv = p(v_2 - v_1)$	$\int_1^2 p dv = \Delta(pv)$ $- \int_1^2 v dp = (p_2 v_2 - p_1 v_1)$ $- (g_2 - g_1)$
$-\int_1^2 v dp$ 计算式 可逆技术功 $w_t = -\int_1^2 v dp$	$-\int_1^2 v dp$ $= v(p_1 - p_2)$	$-\int_1^2 v dp = 0$	$-\int_1^2 v dp =$ $-(\Delta h - T\Delta s)$ $- g_1 - g_2$ $- RT \ln(f_1/f_2)$
可逆过程 q 计算式	$q = \Delta u$ $= c_{v,av}(T_2 - T_1)$	$q = \Delta h$ $= c_{p,av}(T_2 - T_1)$	$q = T(s_2 - s_1)$

注：(1) 计算 $\int p dv$ 、 $\int v dp$ 等项时，如用到过程指数 n 值，应该是过程的平均指数。计算方法可参考文献[31, 32]。

(2) 不可逆绝热过程可按准静态的多变过程处理。这时，本栏计算公式中

力过程计算公式表

定焓过程	定熵过程	多变过程 ^②
$n_k = Z / [Z_p - \frac{RZ_T}{c_p}(Z_T - Z)]$ $m_k = \frac{R}{c_p}(Z_T - Z)$	$n_s = Z / (Z_p - RZ_T^2/c_p)$ $m_s = \frac{R}{c_p}Z_T$	$n = Z / (Z_p - \frac{RZ_T}{c_p}[Z(e-1) + Z_T])$ $m = \frac{R}{c_p}[Z(e-1) + Z_T]$
$pv^{n_k} = C$ $p^{m_k}/T = C$	$pv^{n_s} = C$ $p^{m_s}/T = C$	$pv^n = C$ $p^{m}/T = C$
$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n_k}, \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{m_k}$	$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n_s}, \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{m_s}$	$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n, \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^m$
$\Delta u = (p_1 v_1 - p_2 v_2)$	$\Delta u = - \int_1^2 p dv$	$\Delta u = \Delta h - (p_2 v_2 - p_1 v_1)$
$h_2 - h_1$	$\Delta h = (h_2^* - h_1^*) - (h_{2r} - h_{1r})$ $\Delta h = \int_1^2 v dp$	$\Delta h = (h_2^* - h_1^*) - (h_{2r} - h_{1r})$ $\Delta h = \int_1^2 T ds + \int_1^2 v dp$
$\Delta s = (s_2^* - s_1^*) - (s_{2r} - s_{1r})$	$s_2 = s_1$	$\Delta s = (s_2^* - s_1^*) - (s_{2r} - s_{1r})$
	$\int_1^2 p dv = \frac{Z_1 RT_1}{n_s - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n_s - 1}{n_s}}\right]$	$\int_1^2 p dv = \frac{Z_1 RT_1}{n - 1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n - 1}{n}}\right]$
	$- \int_1^2 v dp = h_1 - h_2$ $- \int_1^2 v dp = \frac{n_s}{n_s - 1} Z_1 RT_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n_s - 1}{n_s}}\right]$	$- \int_1^2 v dp = \frac{n}{n - 1} Z_1 RT_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n - 1}{n}}\right]$
$q = 0$	$q = 0$	$q = \int_1^2 T ds$

最简单近似为 $n = \lg(p_2/p_1) / \lg(v_1/v_2)$, 或分别计算状态 2, 1 的 n_2, n_1 , 再求算平均值。

$q = 0$, 而 $\int_1^2 T ds = \psi$, $e = 1 + \frac{d\psi}{v dp}$ 。 e 为膨胀机的多变效率; $1/e$ 为压缩机的多变效率。

在 a 至 0 过程中压力较低,可按理想气体热力过程来处理。

已知的各状态点参数为 $p_1 = 1.2 \text{ MPa}$, $t_1 = 90^\circ\text{C}$ ($T_1 = 363 \text{ K}$), $p_a = p_0 = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$, $T_a = T_1 = 363 \text{ K}$, $T_0 = T_2$, $p_2 = 0.3 \text{ MPa} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。而

$$v_a = \frac{RT_1}{p_a} = \frac{8.314 \times 10^3 \times 363}{58.124 \times 10^5} = 0.52 \text{ m}^3/\text{kg}$$

v_1 值可按下列方法求取:由理想气体状态方程计算 v_1 , 作为初值。初值 $v_1 = 0.0428 \text{ m}^3/\text{kg}$, 用初值 v_1 代入 BWR 方程试凑求解。最后得出 $v_1 = 0.034 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

下面计算三步过程的熵变化。根据式(8-18)

$$\Delta s_{1a} = \left[\int_{c_1}^{v_a} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \right]_{T_1}$$

令 BWR 方程在等容下对温度求导数,得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v} + \left(B_0 R + \frac{2C_0}{T^3} \right) \frac{1}{v^2} + \frac{bR}{v^2} - \frac{2c}{T^3 v^3} e^{-\gamma/v^2} - \frac{2c}{T^3} \frac{\gamma}{v^5} e^{-\gamma/v^2}$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \Delta s_{1a} &= \left[\int_{c_1}^{v_a} \left[\frac{R}{v} + \left(B_0 R + \frac{2C_0}{T^3} \right) \frac{1}{v^2} + \frac{bR}{v^2} - \frac{2c}{T^3 v^3} e^{-\gamma/v^2} - \frac{2c}{T^3} \frac{\gamma}{v^5} e^{-\gamma/v^2} \right] dv \right]_{T_1} \\ &= R \ln \frac{v_a}{v_1} + \left(B_0 R + \frac{2C_0}{T_1^3} \right) \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_a} \right) + \frac{1}{2} bR \left(\frac{1}{v_1^2} - \frac{1}{v_a^2} \right) \\ &\quad + \frac{c}{\gamma T_1^3} \left(e^{-\frac{\gamma}{v_a^2}} - e^{-\frac{\gamma}{v_1^2}} \right) - \frac{c}{T_1^3} \left[e^{-\gamma/v_a^2} \left(\frac{1}{v_a^2} + \frac{1}{\gamma} \right) - e^{-\gamma/v_1^2} \left(\frac{1}{v_1^2} + \frac{1}{\gamma} \right) \right] \end{aligned}$$

把已知数据代入上式后得 $\Delta s_{1a} = 0.401 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

$$\begin{aligned} \Delta s_{a0} &= \left(\int_{T_a}^{T_0} c_p^0 \frac{dT}{T} \right)_{p_a} = \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^3) \frac{dT}{T} \\ &= a \ln(T_2/T_1) + b(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} c(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} d(T_2^3 - T_1^3) \\ &= \left[-0.332 \ln(T_2/363) + 9.189 \times 10^{-2}(T_2 - 363) + 2.0245 \times 10^{-5} \right. \\ &\quad \left. (T_2^2 - 363^2) + 2.305 \times 10^{-9}(T_2^3 - 363^3) \right] \times \frac{4.1868}{58.124} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta s_{02} &= \left[\int_{v_0}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \right]_{T_2} = R \ln v_2/v_0 + (B_0 R + 2C_0/T_2) \\ &\quad \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_2} \right) + \frac{1}{2} bR \left(\frac{1}{v_0^2} - \frac{1}{v_2^2} \right) - \frac{c}{\gamma T_2^2} (e^{-\gamma/v_0^2} - e^{-\gamma/v_2^2}) \\ &\quad - \frac{c}{T_2^2} \left[e^{-\gamma/v_2^2} \left(\frac{1}{v_2^2} + \frac{1}{\gamma} \right) - e^{-\gamma/v_0^2} \left(\frac{1}{v_0^2} + \frac{1}{\gamma} \right) \right] \end{aligned}$$

初值 T_2 可用理想气体绝热过程来计算:

$$T_2 = T_1 (p_2/p_1)^{\frac{k-1}{k}} = 363 \times \left(\frac{3}{12} \right)^{\frac{1.3-1}{1.3}} = 264 \text{ K}$$

把初值 T_2 代入 BWR 方程求出 v_2 。又根据 p_0, T_2 用理想气体状态方程求 v_0 。然后利用上面计算式算出 Δs_{1a} 及 Δs_{02} 。若满足 $\Delta s_{1a} + \Delta s_{a0} + \Delta s_{02} = 0$, 则所假设的初值 T_2 正确。不然的话, 重新假设 T_2 数值, 直至 $\Delta s_{12} = 0$ 的 T_2 为正确值。经几次迭代后, 得出

$$T_2 = 294 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \text{此时} \quad \Delta s_{1a} &= 0.401 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) & \Delta s_{a0} &= -0.391 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \\ \Delta s_{02} &= -0.0077 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad \Delta s_{12} = \Delta s_{1a} + \Delta s_{a0} + \Delta s_{02} = 0.0023 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

在上述 T_2 及 p_2 状态下的比容由式(7-21)求得, $v_2 = 0.126 \text{ m}^3/\text{kg}$, 而 T_2, p_0 状态下的比容 v_0 可从理想气体状态方程求得, $v_0 = 0.421 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

2. 求汽轮机所作的轴功 w_s

若忽略汽轮机进汽管及排气管动能差与位能差, 则工质经历绝热过程对外作的轴功为

$$\begin{aligned} w_s &= h_1 - h_2 = \Delta h_{1a} + \Delta h_{a0} + \Delta h_{02} \\ \Delta h_{1a} &= h_a - h_1 = (p_a v_a - p_1 v_1) - \left[\int_{v_1}^{v_a} \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dv \right]_{T_1} \\ &= (p_a v_a - p_1 v_1) - \left\{ \int_{v_1}^{v_a} \left[\frac{RT_1}{v} + \left(B_0 RT_1 - A_0 - \frac{C_0}{T_1^2} \right) \frac{1}{v^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (bRT_1 - a) \frac{1}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{c(1+\gamma/v^2)}{T_1^2} \frac{1}{v^3} e^{-\gamma/v^2} - \frac{T_1 R}{v} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - T_1 \left(B_0 R + \frac{2C_0}{T_1^2} \right) \frac{1}{v^2} - \frac{bRT_1}{v^3} + \frac{2c}{T_1^2} \frac{1}{v^3} e^{-\gamma/v^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{2c}{T_1^2} \frac{\gamma}{v^5} e^{-\gamma/v^2} \right] dv \right\}_{T_1} \\ &= (p_a v_a - p_1 v_1) - \left\{ \left(A_0 + \frac{3C_0}{T_1^2} \right) \left(\frac{1}{v_a} - \frac{1}{v_1} \right) + \frac{a}{2} \left(\frac{1}{v_a^2} - \frac{1}{v_1^2} \right) \right. \end{aligned}$$

$$-\frac{a\alpha}{5}\left(\frac{1}{v_a^5}-\frac{1}{v_1^5}\right)+\frac{3}{2}\frac{c}{\gamma T_1^2}(e^{-\gamma/v_a^2}-e^{-\gamma/v_1^2})$$

$$\frac{3}{2}\frac{c}{T_1^2}\left[e^{-\gamma/v_a^2}\left(\frac{1}{v_a^2}+\frac{1}{\gamma}\right)-e^{-\gamma/v_1^2}\left(\frac{1}{v_1^2}+\frac{1}{\gamma}\right)\right]\}$$

代入具体常数和热力参数后, 得出

$$\Delta h_{1,a}=43.7 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta h_{a0}=h_0-h_a=\int_{T_1}^{T_0} c_p^0 dT=\int_{T_1}^{T_0} (a+bT-cT^2+dT^3) dT$$

$$=\left[-0.332\times(294-363)+\frac{1}{2}\times 9.189\times 10^{-2}\times(294^2-363^2)\right.$$

$$\left.-\frac{1}{3}\times 4.409\times 10^{-5}\times(294^3-363^3)+\frac{1}{4}\times 6.915\times 10^{-8}\right.$$

$$\left.\times(294^4-363^4)\right]\times\frac{4.1868}{58.124}$$

$$=-125.88 \text{ kJ/kg}$$

Δh_{02} 的计算公式类似于 $\Delta h_{1,a}$ 。此时温度为 T_2 , 积分限改为由 v_0 至 v_2 。代入数据后求得 $\Delta h_{02}=-10.687 \text{ kJ/kg}$, 故

$$\Delta h_{1,2}=\Delta h_{1,a}+\Delta h_{a0}+\Delta h_{02}$$

$$=-92.865 \text{ kJ/kg}$$

故相对于每千克异丁烷汽轮机所作轴功为

$$w_a=-\Delta h_{1,2}=h_1-h_2=92.865 \text{ kJ/kg}$$

例题 8-5 压力为 25.33 MPa (250 atm)、温度为 400K 的氮气, 在透平机中可逆绝热地膨胀至出口压力 0.507 MPa (5 atm), 流率是 1 kg/s。如果氮气服从 $R-K$ 方程, 试计算输出功率。氮气在 1 atm 下的定压比热容为

$$c_p^0=(6.908-0.3753\times 10^{-5}T+1.930\times 10^{-8}T^2-6.861\times 10^{-11}T^3)$$

$$\times\frac{4.1868}{28.013} \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$$

解 从附录二查得氮的临界参数为 $T_c=126.2\text{K}$ 、 $p_c=33.5\text{atm}$ 。相对分子质量 $M=28.013$ 。 $R-K$ 方程式 (7-14) 为

$$p=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}$$

式中

$$a=\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{p_c}=\frac{0.42748\times 8314^2\times 126.2^{2.5}}{28.013^2\times 33.5\times 1.01325\times 10^5}$$

$$=176.675 \text{ Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{K}^{0.5}/\text{kg}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c} = \frac{0.08664 \times 8314 \times 126.2}{28.013 \times 33.5 \times 1.01325 \times 10^6}$$

$$= 0.00096 \text{ m}^3/\text{kg}$$

把 $p_1 = 25.33 \text{ MPa}$, $T_1 = 400 \text{ K}$, $R = \frac{8314}{28.013} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 及上述 a 、

b 值代入 R - K 方程式 (7-14), 得出 $v_1 = 0.0051 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

为了求出状态 2 的温度 T_2 , 采用试凑法。若给出的 T_2 值满足 $\Delta s_{12} = 0$, 则此 T_2 值为正确值。

本题用余函数法来计算三步过程的熵变化, 即

$$\Delta s_{12} = (s_2^* - s_1^*) - (s_{2r} - s_{1r}) = 0$$

从表 8-1 导出的 R - K 方程的余熵方程为

$$s_r = -R \ln \frac{v-b}{v} + \frac{a}{2bT^{1.5}} \ln \frac{v+b}{v} - R \ln \frac{v}{v^*}$$

其中 $v^* = RT/p$ 。将 $v_2, v_2^* = \frac{RT_2}{p_2}$ 及 $v_1, v_1^* = \frac{RT_1}{p_1}$ 代入 s_r 的计算式后, 再代入 Δs_{12} 方程并整理, 得

$$\Delta s_{12} = \left[\int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right] + R \ln \frac{T_1 p_2 (v_2 - b)}{T_2 p_1 (v_1 - b)}$$

$$- \frac{a}{2b} \left[\frac{1}{T_1^{1.5}} \ln \left(\frac{v_1 + b}{v_1} \right) - \frac{1}{T_2^{1.5}} \ln \left(\frac{v_2 + b}{v_2} \right) \right] \quad (a)$$

$$\text{其中 } \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 \frac{dT}{T} = \left[-6.903 \ln \frac{400}{T_2} + 0.3753 \times 10^{-3} (400 - T_2) \right. \\ \left. - 0.965 \times 10^{-6} (400^2 - T_2^2) - 2.287 \times 10^{-9} (400^3 - T_2^3) \right] \\ \times \frac{4.1868}{28.013}$$

先给出一个 T_2 的初值, 代入 R - K 方程, 根据 p_2, T_2 及常数 a, b 求出 v_2 。然后将此 T_2 及 v_2 值代入熵变化方程式 (a) 计算 Δs_{12} 。若 $\Delta s_{12} = 0$, 则假设的 T_2 值正确, 否则重新给出另一 T_2 值, 重复上述步骤, 直至 $\Delta s_{12} \approx 0$ 。经过几次试凑后, 求出的 T_2 的正确值为 $T_2 = 124 \text{ K}$ 。

在 $p_2 = 0.507 \text{ MPa}$, $T_2 = 124 \text{ K}$ 下, 由 R - K 方程算出的比容为 $v_2 = 0.069 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。

利用求出的 T_2 值可计算出 $\Delta h_{12} = h_2 - h_1$:

$$h_2 - h_1 = (h_2^* - h_1^*) - (h_{2r} - h_{1r}) = \int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT + h_{1r} - h_{2r} \quad (b)$$

R-K 方程的余焓方程为

$$h_r = -\frac{bRT}{v-b} + \frac{a}{T^{1.5}(v+b)} - \frac{3a}{2bT^{0.5}} \ln \frac{v+b}{v} \quad (c)$$

将 a, b, R 值及 v_2, T_2 代入式 (c) 得 h_{2r} , 将 v_1, T_1 代入式 (c) 得 h_{1r} , 计算结果为

$$h_{2r} = 5.93 \text{ kJ/kg}$$

$$h_{1r} = 15.81 \text{ kJ/kg}$$

而

$$\int_{T_1}^{T_2} c_p^0 dT = \int_{400\text{K}}^{1200\text{K}} [(6.903 - 0.3753 \times 10^{-3}T + 1.930 \times 10^{-6}T^2 - 6.861 \times 10^{-9}T^3)] dT \times \frac{4.1868}{28.013} = -282.37 \text{ kJ/kg}$$

把上述计算值代入式 (b), 得

$$h_2 - h_1 = -282.37 + 15.81 - 5.93 = -272.5 \text{ kJ/kg}$$

忽略透平进出口工质动能及位能变化, 由绝热透平的能量平衡可得透平轴功率为

$$\dot{W}_s = m(h_1 - h_2) = 1 \times 272.5 = 272.5 \text{ kJ/s} = 272.5 \text{ kW}$$

习 题

8-1 导出 $(\partial u / \partial p)_T$, $(\partial u / \partial T)_p$, $(\partial T / \partial v)_u$ 和 $(\partial h / \partial s)_v$ 的表达式其中不包含特性 h, u 式 s_c .

8-2 对于单相纯质, (a) 导出以比热容和 p, v, T 参数表示的 $p-T$ 图上等熵线斜率的一般表达式, (b) 假设纯质为单原子气体 ($c_p^0 = \frac{5}{2}R$), 试问在 $p-T$ 图上等熵线斜率和等容线斜率之间有什么关系?

8-3 若等压容积膨胀系数 $\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ 为常数, 试证明下式成立:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -vT\alpha_p^2$$

8-4 绝热压缩系数

$$\beta_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$$

等温压缩系数

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

(a) 证明声速公式 $a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s}$ 可以写成 $a = \sqrt{\frac{1}{\beta_s \rho}}$ 。

(b) 已知20°C时乙醇的 $\rho = 788 \text{ kg/m}^3$, $\beta_s = 9.13 \mu\text{m}^2/\text{N}$, $\beta_T = 1117 \mu\text{m}^2/\text{N}$, 求乙醇的声速。又容积为10 l的气缸内盛有20°C的乙醇, 压力为0.1 MPa, 如在等温下压缩乙醇, 使其压力增至20 MPa, 求过程中对乙醇所作的功。

8-5 对符合范德瓦尔斯方程的气体, 证明:

$$(a) u = c + \int c_v dT - \frac{a}{v}$$

$$(b) s = c + \int \frac{c_v}{T} dT + R \ln(v-b)$$

$$(c) c_p - c_v = \frac{R}{1 - 2a(v-b)^2 / (RTv^3)}$$

(d) 对于可逆绝热过程

$$T(v-b)^{R/c_v} = C \quad \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b)^{1-R/c_v} = C$$

8-6 若气体服从: (a) 理想气体状态方程, (b) 范氏方程, 试表示其 α_p, β_T 。 α_p, β_T 的定义为

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

8-7 20 MPa, -70°C 的 N_2 气经绝热总态稳流过程节流至 2 MPa, 试用通用对比态余焐图求 N_2 的终温。

8-8 把乙烷由 0.1 MPa, 25°C 可逆等温压缩至 5 MPa, 试用通用对比态图计算压缩 1 kg 乙烷所需的压缩功及过程换热焓。

8-9 氮气在 8 MPa, 150 K 下经节流至 0.5 MPa。当氮气通过管道某一距离后, 测得氮气温为 125 K, 试用通用对比态余焐, 余焐图计算 1 kg 氮气在这段管道中的换热量及熵变化。理想气体态氮的比热容 $c_p^0 = 1.0416 \text{ kJ/kg}$ [从氮表计算得: $q = 61.92 \text{ kJ/kg}$, $s_2 - s_1 = 1.0825 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$]。

8-10 接题 7-14, 计算甲烷的 h, s, c_p 。在基准态, 即 $p_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 300 \text{ K}$ 时, $h_0 = 1200 \text{ kJ/kg}$, $s_0 = 11.62 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}$ 。

8-11 氮气在压力为 25.33 MPa (250 atm), 温度为 400 K 下进入透平作可逆绝热膨胀, 出口压力为 0.5071 MPa (5 atm), 流率为 1 kg/s。试用 $L-K$ 方程图表计算透平功率。

8-12 CO_2 进入喷管时压力 $p_1=6 \text{ MPa}$, 温度 $t_1=60^\circ\text{C}$, 等熵流经喷管, 出口压力 $p_2=4 \text{ MPa}$ 。试选用一种状态方程, 编写计算机程序, 计算喷管出口速度。

8-13 R-11(CFC1_3) 从 $p_1=1.2 \text{ MPa}$, $t_1=130^\circ\text{C}$ 经透平膨胀至 $p_2=0.1 \text{ MPa}$ 。透平绝热效率 $\eta_{\text{ad}}=0.75$, 流量为 5 kg/s 。试选用一种状态方程, 编写计算机程序, 计算 R-11 流经透平后的出口温度 t_2 、比容 v_2 以及透平功率。

8-14 R-22(CHClF_2) 从 $p_1=0.6 \text{ MPa}$, $t_1=6^\circ\text{C}$ 压缩至 $p_2=1 \text{ MPa}$ 。压缩机绝热效率 $\eta_{\text{ad}}=0.75$ 。试选用一种状态方程, 编写计算机程序, 计算压缩机出口处 R-22 的温度 t_2 、比容 v_2 及压缩 1 kg R-22 所需的功。

8-15 5.5 MPa , 150°C 的乙烷在换热器内冷却到 50°C 。进入换热器的容积流量为 $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$, 求换热量。

8-16 丙烷流过等截面管子。在该管进口截面处的速度为 25 m/s , 压力为 2.75 MPa , 温度为 100°C , 出口截面处压力为 0.7 MPa 。气体在管内流动时没有热交换。求丙烷流出管子时的温度和速度。

8-17 CO_2 以低速在 115°C , 7 MPa 的管内流动而进入喷管, 喷管出口速度为 250 m/s 。假设流动为定熵, 试利用通用图求终压与终温。

8-18 摩尔成分为 50% 甲烷和 50% 氮的混合气体, 在 -15°C , 20 MPa 下进入绝热喷管, 出口条件为 -85°C , 5.9 MPa 。(a) 计算出口速度; (b) 过程是否违背热力学第二定律?

8-19 实用上常需要具有一定成分和压力的气体混合物。它的制备方法是: 先将某一组分充入容器, 并使之处于某压力 p_1 , 而当充入第二组分到要求的压力时, 混合物成分也能达到定值。现要在 50L 的透热容器中制备由摩尔成分为 80% C_2H_6 、20% CO_2 组成的气体混合物, 温度、压力分别为 25°C 和 10 MPa 。容器开始盛有 25°C 和一定压力 p_1 的 CO_2 , 然后轻轻打开阀门, C_2H_6 便缓慢地从母管进入容器, 直至容器压力达到 10 MPa 。母管中 C_2H_6 温度为 25°C , 压力为 10 MPa , 试计算: (a) 如终态成分为 80% C_2H_6 , p_1 应为多少? (b) 充气过程中传热量和熵变化各为多少?

8-20 摩尔成分为 85% 甲烷、15% 乙烷的混合物, 盛于 3.5 MPa , 40°C 、 0.2 m^3 的绝热箱内。箱阀不慎打开, 在关闭之前压力迅速降至 2 MPa 。(a) 假设混合物均匀, 计算从箱内逸出的质量。(b) 箱内温度恢复到环境温度 40°C 时压力为多少?

8-21 40°C、2.028 MPa 的甲烷气流后压力降至 0.506 MPa, 试求节流后甲烷的温度[实验值为 286.8 K]。甲烷理想气体态比热容为

$$c_p = (14.156 + 75.547 \times 10^{-3}T - 18.0 \times 10^{-6}T^2) / 16.043 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

8-22. 甲烷气由 0.69 MPa、26.7°C 经压缩机压缩至 3.45 MPa。压缩机绝热效率为 80%。压缩后气体在 3.45 MPa 下定压冷却至 38°C, 气体流量为 30000 m³/h (在 0.1013 MPa、15°C 下的测量值)。试用余函数方法求压缩机功率及在冷却器中的放热率 (用甲烷物性表得出的结果为: 压缩机功率为 2129 kW, 压缩终温为 182°C; 冷却器中的放热率为 2113 kJ/s)。

8-23 导出 $Z = 1 + \frac{Bp}{RT}$ 的 $\ln \phi$ 表达式。利用 $\frac{Bp_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$ 关系, 计算 CO₂ 在 -40°C 及 506.7 kPa 时的逸度系数 ϕ 及逸度 f 。

8-24 计算 CO₂ 在 4 MPa、400 K 时的等熵指数 n_s 及声速 a [m/s] (文献数据相应为 $n_s = 1.263$, $a = 297.3$ m/s), 并计算等压容积膨胀系数 α 及等温压缩系数 β 。

8-25 计算下列气体在 290 K、80 MPa 时的逸度:

(1) 纯氧; (2) 纯氮; (3) 摩尔成分为 30% O₂ 及 70% N₂ 的气体 (分别应用凯法则、MPG 法则)。

8-26 计算等摩尔数的 CO₂ 及 CH₄ 在 500 K、50.66 MPa (500 atm) 时的压缩因子 Z 、余焓 $\frac{H^* - H}{T_c}$ 、余熵 $S^* - S$ 以及逸度系数 f/p (分别应用凯法则及 MPG 法则)。

第九章 溶液的热力性质

在第七、八两章中，介绍了流体的 $p-v-T$ 关系及其他热力性质的推算方法，研究对象限于单相、简单可压缩、定成分、定质量的闭口系统。也就是说，分析对象若是纯质，则取纯质的气相或液相，并且作功的方式只有膨胀功的闭口系为分析计算对象；如果分析由几种纯质组成的混合物，则除了单相及只有膨胀功的闭口系条件外，还要求是定成分，即闭口系内部不发生化学反应。

在实际热工过程中，常会遇到由几种纯质液体或纯质气体组成的系统。这种系统中，如果发生相变或化学反应，那末系统热力状态的变化可能伴随有质量及成分的变化。这时，系统的广延热力性质和构成系统的各种物质的摩尔数有关，而不仅仅是两个独立状态参数（广延量或强度量）的函数。

本章主要介绍如何计算多组成变成分系统的热力性质，分析单相变成分简单可压缩系统的热力性质与系统状态（包括成分）的关系，并介绍有关计算方法。本章的内容是研究相平衡及化学反应平衡的基础。

单相多组成系统常称为溶液，本章就是要讨论溶液的热力性质。

9-1 基本概念及定义

在本章讨论之前，有必要先介绍一下与溶液热力学有关的一些术语的定义。

1. 纯质

纯质指化学结构相同的物质。化学结构一般指物质的分子结

构,例如常遇到的 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 NH_3 、 H_2O 等。空气由 O_2 、 N_2 和其他惰性气体组成,不能称为纯质。广义说,纯质是指有相同化学结构的各种物态的化学物质。这里指的化学物质,可以是分子、原子、离子或根团?

2. 相

所谓系统中的相,是指系统中物质的化学成分及物理结构都均匀一致的部分。所谓化学成分均匀一致不一定指纯质,一般气相混合物也是化学成分均匀一致的。物理结构均匀一致指系统的聚集态是全部气态,或全部液态,或全部固态,而且有相同的物理性质,但是,不能认为物质处于液态或固态就只有一相,例如固态冰就有多相, He^4 的液氦也有液氦 I 和液氦 II 两相,其性质显著不同。

3. 组分与组成

组成系统的化学物质称为系统的组成或组元。

系统的“组成数”和“组分数”有时是不相同的,组成数表示构成系统的化学物质的总数目,而独立组成数才称为组分数。举例说,如果系统内部发生化学反应,则系统中每种组成的数量和别种组成的数量有一定的关系。譬如,分析高温下水蒸气分解为氢气和氧气的系统: $H_2O(g) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ 。这个系统由三种物质组成,故组成数=3。但是,这三种组成并不都是独立变量,其数量关系受化学反应方程的制约。上例中组成数为3,然而组分数为1,因为 H_2O 、 H_2 、 O_2 三种组成中,只有其中一种(任一种)能独立地改变其数量。因此,对于有化学反应的系统,特别应注意组成数和组分数两个概念的差别。对于无化学反应的系统,组成数和组分数相同,例如,常温下 O_2 、 H_2 、 H_2O 的气体混合物不产生化学反应,这个系统有三种组成,也有三种组分,因为每种组成的数量都可以

独立变化。对于无化学反应的系统，习惯上用组分或组元来称呼系统中各种化学物质。

4. 成分

系统的成分系指系统有哪些组成，各组成在系统中所占的百分数。系统的组成改变或者组成的百分数改变，都会引起系统成分的改变。

5. 均匀系与非均匀系

均匀系指物体内部空间各点的状态参数均匀一致的系统。在忽略外力场的影响下，单相系参数有均匀一致的特性，故一般单相系是均匀系，而多相系则为非均匀系。例如，一般情况下，几种气体的混合物形成单相均匀系，酒精和水混合可以形成单相均匀系，而水蒸气和水滴混合，虽然是纯质，却是两相非均匀系。同样，空气中喷入水滴，或汽油和水混合而形成两液相，都是多相非均匀系的例子。

6. 混合物与溶液

混合物和溶液的共同点是多组成系统。混合物指多组成非均匀系，而溶液指多组成均匀系，即单相系。

气体混合物和气相溶液的概念常等同起来。在一般情况下，气体混合物化学成分和物理结构都是均匀一致的，可以认为是气相溶液。

液相溶液如氨的水溶液，溴化锂的水溶液，又如 R-11、R-12、R-113 与油可完全互溶成均相溶液。悬浮液和乳浊液则是多相系统，称为混合物而不是溶液。如油、水混合物，氟里昂和水实际上互不溶解，形成非均匀混合物。

合金是多组成的固相溶液，各组成间形成联合晶体。

综上所述，溶液是均匀系，而且是多组成的单相系。

本章的分析对象是多组成单相且成分发生变化的简单可压缩

系统, 主要讨论变成分气体及液体溶液的热力性质。

9-2 变成分系统的基本方程组 化学势

一、基本方程组

在第八章中, 我们介绍了与热力性质有关的四个基本热力学方程:

$$du = Tds - pdv \quad [8-1]$$

$$dh = Tds + vdp \quad [8-2]$$

$$da = -sdT - pdv \quad [8-3]$$

$$dg = -sdT + vdp \quad [8-4]$$

这四个方程是从分析定成分、定质量的单相简单可压缩闭口系得出的。

如系统含有 n 摩尔物质, 则系统的广延热力性质之间的关系, 可以表示为

$$dU = TdS - pdV \quad (a)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (b)$$

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

$$dG = -SdT + Vdp \quad (d)$$

这些关系式表明, 闭口系的热力性质是系统任意两个热力性质的函数, 即系统的任意两个热力性质一经确定, 系统的状态就确定了。

上述这组关系式不单可以应用于纯质, 也可以用于溶液, 然而必须是定质量、定成分的溶液。

现在分析变成分系统, 一种由 r 种物质组成的溶液。若对此系统加入某些组成物质, 则系统的总内能 U 将增加, 同时系统的成分也发生变化。

式(a)表明, 对于定成分、定质量系统, 系统内能的变化仅取决于广延性质熵 S 及容积 V , 即 $U = f(S, V)$ 。现在, 由于有物质加

入系统(这时是开口系而不是闭口系),系统内能增加,增加值和加入系统的物质的种类和数量有关。因此,对于变成分系统,系统的内能不仅和熵及容积有关,而且和系统各组成的摩尔数有关。假如以 n_1, n_2, \dots, n_r 分别表示 r 种组成的摩尔数,则变成分系统的内能可用下列函数表示:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_r) \quad (9-1)$$

内能变化的全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (9-1a)$$

式中各项分别表示由于系统熵、容积以及成分变化而引起的内能变化。方程右侧第一项 $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} dS$, 表示定容、定成分、定质量下内能随熵的变化。下角标 n 表示总摩尔数及各组成的摩尔数不变, 即定质量、定成分。根据式(a)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} = T$$

方程右侧第二项 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} dV$, 表示定熵、定成分、定质量下内能随容积的变化。根据上页式(a)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} = -p$$

右侧第三项表示定熵、定容下, 当 r 种组成的摩尔数变化时所引起的内能变化。这里, 下角标 " $n_j (j \neq i)$ " 表示各次变化中只有组成 i 的摩尔数在变化, 而其他组成的摩尔数维持不变。

把以上两式代入式(9-1a), 得到

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (9-1b)$$

方程(9-1b)可以应用于变成分的开口系或闭口系。在开口系中,溶液如因相变或其他原因而与外界发生质量交换时,系统的成分及质量都会发生变化;在闭口系中,若系统内部发生化学反应,则尽管系统的总质量不变,而系统成分却因反应而发生变化。

$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)}$ 是溶液中第 i 种组成的一种热力性质,称为第 i 种组成的化学势 μ_i , 即

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)}$$

把化学势的表达式代入(9-1b),可得

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (9-1c)$$

同理,对于变成分溶液系统的其他广延性质 H 、 A 、 G , 也可用下面几组表达式表示:

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (9-2)$$

相应的全微分形式为

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (9-2a)$$

从395页式(b)得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n} = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n} = V$$

代入式(9-2a),则有

$$dH = TdS + Vdp +$$

$$+ \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (9-2b)$$

在上式两侧减去 $d(pV)$, 则

$$d(H - pV) = dU = TdS + Vdp - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j (j \neq i)} dn_i$$

和式(9-1c)相比较, 可见

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j}$$

因此, 式(9-2b)又可表示成

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (9-2c)$$

用同样的推导方法, 可得

$$A = A(T, V, n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (9-3)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (9-3a)$$

据395页式(c)得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n} = -S \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n} = -p$$

代入上式, 得

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} dn_i \quad (9-3b)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (9-3c)$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (9-4)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j(j \neq i)} dn_i \quad (9-4a)$$

从式(d)得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V$$

代入上式,得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j(j \neq i)} dn_i \quad (9-4b)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (9-4c)$$

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} \end{aligned} \quad (9-5)$$

由此,变成分、单相、简单可压缩系统的基本热力学方程组可以写成

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad [9-1c]$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad [9-2c]$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad [9-3c]$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad [9-4c]$$

与定成分、定质量系统的基本方程组相比,主要多了后面一项。要进一步了解最后一项的意义,需要进一步探讨化学势的性质和

作用。

二、化学势

第二章对化学势已有过简明的描述,指出:闭口系中驱使物质改变的势叫化学势。下面进一步分析它在溶液中的意义和作用。

从式(9-5)可见,化学势 μ_i 表示系统成分不变时,在 T, p 不变,或 T, V 不变,或 S, p 不变,或 S, V 不变的条件下,相应的自由焓、自由能、焓、内能随第 i 种组成摩尔数 n_i 的变化率。为易于理解起见,假想有一个 S, V 不变而溶液总摩尔数 n 为无限大的系统。这时,加入一摩尔 i 组成并不影响溶液成分的变化,而系统的内能却增加了。这增加的内能就是系统中 i 组成的化学势。

可见,化学势是溶液中组成的热力性质。 i 组成的化学势,是溶液系统在某些特定条件下,作为该系统的特征函数的广延量参数对该组成摩尔数的变化率。从式(9-5)可见,第 i 组成化学势的数值,与特征函数的型式无关,化学势的单位是 J/mol 。

化学势和溶液的状态(包括成分)有关。系统的组成或组成百分数发生变化,化学势均变化。然而,化学势虽然和成分有关,但和溶液的数量无关,因此化学势 μ 是强度热力性质。

所以称之为“化学势”,是因为它是组成的化学能位的量度。温差是传递热量的驱动力,压差是传递容积功的驱动力,而化学势差则是传递质量的驱动力。分析式(9-1c),可以说压力是由于容积改变而引起内能改变的势位,温度是由于熵改变引起内能改变的势位, μ_i 是由于成分改变而引起内能改变的势位。更为普遍的解释是: μ_i 是由于 i 组成摩尔数改变而引起的相应特征广延性质改变的势位。

对化学势的定义和性质有了较充分的理解后,我们再看变成成分、单相、简单可压缩系统基本热力学方程组式(9-1c)~(9-4c)。与定成分、定质量系统不同之处是,系统中任意一个组成 i 的摩尔

数变化,都会引起广延性质的变化。其变化值用该组成的化学势乘以该组成摩尔数的变化来表示,即 $\mu_i dn_i$,而所有组成摩尔数变化对广延性质的影响,用 $\sum_i \mu_i dn_i$ 表示。变成分系统中内能、焓、自由能、自由焓的变化值可以用相应的表达式来计算,然而 μ_i 值可以用式(9-5)中任何一个等式来计算。

请读者注意,在本节的讨论中,对于溶液的构成我们用了“组成”而不是“组分”的概念。对于无化学反应的系统,本节讨论的“组成”和“组分”是一致的,但对有化学反应的系统,这里的“组成”指化学反应前后的各种可能存在的化学物质,而“组分”数少于组成数。倘若用溶液的组分数代替组成数,将会少算了某些可能的组成变化对广延热力性质变化的贡献。

9-3 广延热力性质与偏摩尔热力性质

一、偏摩尔热力性质

在单相系中,所有广延性质都可以认为是温度、压力和成分的函数。对于任意广延量 Y ,可用如下的函数关系表示:

$$Y = Y(T, p, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

或写成 $Y = nY_m$, Y_m 为广延性质的摩尔性质,也是溶液的强度性质。 Y_m 可指摩尔容积 V_m 、摩尔内能 U_m 、摩尔焓 H_m 、摩尔热容 $C_{p,m}$ 、摩尔熵 S_m 、摩尔自由能 A_m 、摩尔自由焓 G_m 等。

任意广延热力性质如 V 、 S 、 H 、 G 等均可以表示为 T 、 p 、 n 的函数。 Y 的全微分为

$$\begin{aligned} dY = & \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T,n} dp \\ & + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i \end{aligned} \quad (9-6)$$

无论是闭口系或开口系的平衡态单相系,上式均正确。 dY 为由于压力变化、温度变化,以及成分变化而引起的某广延性质的变化。

对于一个定成分、定质量的单相系统,不仅 $dn=0$, 而且 $dn_i=0$, 因此式(9-6)中右侧第三项为零。即 T, p 一定时, 该系统任意广延性质有确定的数值。对于变成分系统, T, p 一定时成分变化也会引起广延性质的变化。本节专门分析在 T, p 不变的条件下, 溶液广延性质随组成的摩尔数变化的有关关系式。以后将介绍这些关系式在溶液热力性质计算中的作用。

当 T, p 不变时, 据式(9-6)可得

$$dY_{T,p} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i$$

定义 Y_i 为

$$Y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j(j \neq i)} \quad (9-7)$$

Y_i 称为 i 组成的偏摩尔热力性质, 常称为偏摩尔参数。 Y_i 上的“—”表示偏摩尔参数。将 Y_i 的表达式代入式(9-6), 得

$$dY_{T,p} = \sum_{i=1}^r Y_i dn_i \quad (9-8)$$

从定义式(9-7)及式(9-8)可见, i 组成的偏摩尔性质, 是在给定 T, p 和成分下, 向含有 i 组成的无限多的溶液中加入一摩尔 i 组成所引起的广延热力性质的变化量。偏摩尔性质和状态(包括成分)有关而和系统的总量无关, 故偏摩尔性质是溶液中组成的强度热力性质。

因为讨论偏摩尔参数总是对于等温等压系统而言, 上节讨论的四个化学势的表达式中, 只有

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \bar{G}_i$$

才是偏摩尔热力性质。

任何一种物质 i 在溶液中的偏摩尔性质 \bar{Y}_i 与纯质 i 在相同 T, p 下的摩尔性质 $Y_{m,i}$ 是不同的。只在极限情况下, 当 i 组成的摩尔浓度 $x_i = 1$, 即为纯质的情况时才有 $Y_{m,i} = \bar{Y}_i$ 。从上述分析可知, 在 T, p 不变的条件下, i 组成的化学势 μ_i 等于 i 组成的偏摩尔自由焓 \bar{G}_i 。对于纯质 i , 其化学势就等于摩尔自由焓 $G_{m,i}$ 。

现在来分析式(9-8), 它描述等温、等压溶液中, 溶液广延性质的变化与各组成的摩尔数变化 dn_i 以及偏摩尔性质 \bar{Y}_i 的关系, 表明了由于系统成分变化而引起的广延性质的变化量。例如, 对于溶液的容积变化, 可以表示为各组成偏摩尔容积与组成的摩尔数变化的乘积之和

$$dV_{T,p} = \sum_{i=1}^r \bar{V}_i dn_i$$

二、广延性质与偏摩尔性质

现在进一步分析等温、定压溶液中溶液的广延性质与偏摩尔性质的关系。

根据实验可知, T, p 不变时溶液的广延性质 V 与各组成的摩尔数成正比, 即

$$V = f(n_1, n_2, \dots, n_r)$$

当每种组成都增加 λ 倍时, 系统的成分不变, 而系统的总容积比原来增加 λ 倍, 即

$$f(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_r) = \lambda f(n_1, n_2, \dots, n_r) \quad (a)$$

如果用数学术语来表达这样的实验结果, 则称广延性质 V 是组成的一阶齐次函数。

这里先介绍齐次函数的欧拉定理。这个定理在热力学中用处

很大。

对于多元函数 $f(z_1, z_2, \dots, z_r)$, 当使每个独立变量 z 均增加 λ 倍时, 若有

$$f(\lambda z_1, \lambda z_2, \dots, \lambda z_r) = \lambda^m f(z_1, z_2, \dots, z_r) \quad (9-9)$$

则称函数 $f(z_1, z_2, \dots, z_r)$ 为 z 的 m 阶齐次函数。

比较式 (a) 与式 (9-9) 可见, 式 (a) 中 $m=1$, 也就是说, 定温、定压下容积 V 是各组成摩尔数的一阶齐次函数。实际上, 溶液的其他广延性质, 如 U 、 H 、 G 、 S 等都有如式 (a) 所表示的性质, 即广延性质在 T 、 p 不变的系统中是各组成摩尔数的一阶齐次函数。

对于广延性质的摩尔性质 Y_m 来说, 在等温、定压系统中, 当各组成增加相同倍数 λ 时, 溶液的数量虽然增多了, 但系统的成分没有变化, Y_m 不变。用式 (9-9) 表示时, 相当于 $m=0$, 故 Y_m 是各组成摩尔数的零阶齐次函数。

齐次函数的欧拉定理为: 设 $f(z_1, z_2, \dots, z_r)$ 为 m 阶齐次函数, 则

$$z_1 \frac{\partial f}{\partial z_1} + z_2 \frac{\partial f}{\partial z_2} + \dots + z_r \frac{\partial f}{\partial z_r} = m f$$

即
$$\sum_{i=1}^r z_i \left(\frac{\partial f}{\partial z_i} \right)_{z_j} = m f \quad (9-10)$$

根据欧拉定理, 可以推导出它的一个推论: 若 $f(z_1, z_2, \dots, z_r)$ 为 m 阶齐次函数, 则 $\frac{\partial f}{\partial z_1}$, $\frac{\partial f}{\partial z_2}$, \dots 均是 $(m-1)$ 阶齐次函数, 即

$$\sum_{i=1}^r z_i \frac{\partial}{\partial z_i} \left(\frac{\partial f}{\partial z_k} \right)_{z_j (j \neq k, i)} = (m-1) \frac{\partial f}{\partial z_k} \quad (9-11)$$

欧拉定理及其推论的证明见附录七。

把齐次函数的欧拉定理应用于溶液。因为等温、定压下广延

性质是组成摩尔数的一阶齐次函数,根据式(9-10),则有

$$\sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial Y_i}{\partial n_i} \right)_{n_j} = Y$$

或
$$Y_{T,p} = \sum_{i=1}^r n_i \bar{Y}_i \quad (9-12)$$

例如,对于溶液的容积 V ,可以写成

$$\begin{aligned} V_{T,p} &= n_1 \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_j} + n_2 \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_j} \\ &+ \cdots + n_k \left(\frac{\partial V}{\partial n_r} \right)_{T,p,n_j} = \sum_{i=1}^r n_i \bar{V}_i \end{aligned}$$

同理可得

$$U_{T,p} = \sum_{i=1}^r n_i \bar{U}_i, \quad H_{T,p} = \sum_{i=1}^r n_i \bar{H}_i, \quad \dots$$

式(9-12)是关于溶液性质的一个重要关系式。它表明,等温、定压溶液系统的广延性质,等于溶液中各组成的摩尔数与该组成相应偏摩尔性质乘积的和。这个数学式反映了从热力性质实验所得到的特性。从式(9-12)看到,可以通过组成的偏摩尔性质来计算溶液的广延性质。

实际上,溶液中各组成是充分混和的,不可能再保持各组成的原有性质。式(9-12)指出溶液广延性质在各组成中如何分配。偏摩尔性质可以看作溶液中组成的摩尔性质,而 $n_i \bar{Y}_i$ 表示 i 组成对这个广延性质的贡献。

三、有关偏摩尔性质的几个基本关系式

对式(9-12)微分,则有

$$dY_{T,p} = \sum_{i=1}^r n_i d\bar{Y}_i + \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i dn_i$$

而
$$dY_{T,p} = \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i dn_i \quad [9-8]$$

比较以上两式可知,当 T, p 不变时必有

$$\sum_{i=1}^r n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad (9-13)$$

上式指出,溶液中如有 r 种组成,则仅有 $(r-1)$ 个偏摩尔性质 \bar{Y}_i 为独立变数。由于化学势 $\mu_i = \bar{G}_i$ 为偏摩尔性质,故可写成

$$\sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = \sum_{i=1}^r n_i d\bar{G}_i = 0 \quad (T, p \text{ 为常数}) \quad (9-13a)$$

即 r 个化学势中,仅有 $(r-1)$ 个 μ_i 为独立变数。

式(9-13)、(9-13a)都表示偏摩尔性质的约束关系,称为吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)方程。这个方程在相平衡研究中有重要作用,将在以后的有关章节中介绍。更一般的吉布斯-杜亥姆方程可用下面方法导出。

由于 U 是 S, V, n_i 的一阶齐次函数,利用欧拉定理得出

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} V + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j (j \neq i)} n_i$$

即
$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (a)$$

根据自由焓的定义式

$$G = U + pV - TS$$

式(a)等同于

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (b)$$

将式(b)微分,得

$$dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i \quad (c)$$

式(c)减式(9-4c),得

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0 \quad (9-14)$$

这就是一般化的吉布斯-杜亥姆方程。

根据欧拉定理的推论,因为溶液广延性质是组成摩尔数的一阶齐次函数,该函数对某组成摩尔数的导数为零阶齐次函数。对于零阶齐次函数,根据欧拉定理得

$$\sum_{i=1}^r z_i \frac{\partial}{\partial z_i} \left(\frac{\partial f}{\partial z_k} \right)_{T, p, n_j, (j \neq k)} = 0$$

故

$$\sum_{i=1}^r n_i \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial Y}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_j, (j \neq k, i)} = 0$$

或

$$\sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_j, (j \neq i, k)} = 0 \quad (9-15)$$

式(9-15)反映出偏摩尔性质对某一组成摩尔数的偏导数之间的约束关系。例如,由式(9-15),一个二组成系统的偏摩尔容积,可以写成

$$n_1 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial n_2} \right)_{T, p} + n_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial n_2} \right)_{T, p} = 0$$

或以总摩尔数 n 除上式,因

$$n = n_1 + n_2, \quad x_1 + x_2 = 1$$

得

$$(1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} \right)_{T, p} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} \right)_{T, p} = 0 \quad (9-16)$$

在关联偏摩尔参数和溶液热力性质时,常用到上述关系。这将在 9-4 书中加以说明。

下面归纳一下有关偏摩尔性质的几个有用公式:

$$dY_{T,p} = \sum_{i=1}^r \bar{Y}_i dn_i \quad [9-8]$$

$$Y_{T,p} = \sum_{i=1}^r n_i \bar{Y}_i \quad [9-12]$$

$$\sum_{i=1}^r n_i d\bar{Y}_i = 0 \quad [9-13]$$

$$\sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_j(j \neq k,i)} = 0 \quad [9-15]$$

四个公式的共同前提是,系统等温、定压。式(9-8)从能量平衡方程得到,给出溶液成分变化和广延性质变化的关系。式(9-12)从欧拉定理导出,反映了广延性质实验的一般特性。式(9-13)是吉布斯-杜亥姆方程的一般形式。它指出,对于任意一种偏摩尔性质 \bar{Y}_i , 只有 $(r-1)$ 个独立变数。式(9-15)从欧拉定理推论得出,表明偏摩尔性质对某一组成摩尔数的偏导数之间的约束关系。

溶液的广延性质的摩尔性质,与偏摩尔性质的关系可以表示为

$$Y_{m,T,p} = \frac{Y}{\sum n_i} = \sum_{i=1}^r x_i \bar{Y}_i$$

$$\sum_{i=1}^r x_i d\bar{Y}_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^r x_i \left(\frac{\partial \bar{Y}_i}{\partial x_k} \right)_{T,p,n_j(j \neq i,k)} = 0$$

这里没有一个与式(9-8)相对应的公式,因为在系统的 T 、 p 及成分不变条件下,各组成以相同的比例增加或减少,并不引起 Y_m 的变化。对于溶液系统中任意广延性质的摩尔性质 Y_m , 虽然是强度性质,但其值不仅和系统的温度 T 、压力 p 有关,而且和系统由哪些物质组成及组成间相对数值有关。

上述关系可用于任何广延量,以自由焓为例,有

$$\begin{aligned}
 dG_{T,p} &= \sum_{i=1}^r \bar{G}_i dn_i = \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \\
 G_{T,p} &= \sum_{i=1}^r n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^r n_i \mu_i \\
 \sum_{i=1}^r n_i d\bar{G}_i &= \sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = 0 \\
 \sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_j} &= \sum_{i=1}^r n_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_j} = 0
 \end{aligned} \tag{9-17}$$

四、 i 组成各偏摩尔性质之间的关系

溶液中,广延性质之间的任一关系式,可以转变为对溶液中某一指定组成 i 的相应偏摩尔性质之间的关系式。下面以偏摩尔自由焓为例进行分析。

等温、定压下,化学势 $\mu_i = \bar{G}_i$ 。化学势的全微分式为

$$d\bar{G}_i = d\mu_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_j} dn_k \tag{a}$$

因 $dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$ [9-4c]

对上式写出麦克斯韦关系式,得

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,n} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p,n} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = -\bar{S}_i \tag{b}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \bar{V}_i \tag{c}$$

以式(b)、(c)代入式(a),得

$$d\bar{G}_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp + \sum_{k=1}^r \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_j} dn_k$$

上式与式(9-4a)相类似。对于成分不变的系统,则有

$$d\bar{G}_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp$$

上式类似于定成分闭口系方程式。可见,在溶液系统中,组成的各种偏摩尔性质之间有与纯质类似的关系式。只要把溶液中广延性质的关系式对*i*组成摩尔数求导数,就可以得到*i*组成偏摩尔性质之间的关系式。例如,因为

$$G = H - TS$$

在*T*、*p*、*n_j*不变条件下,上式对*n_i*求导数,得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

即

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

同理可得

$$\bar{H}_i = \bar{U}_i + p\bar{V}_i$$

$$\bar{A}_i = \bar{U}_i - T\bar{S}_i$$

其他关系式也可以用同样办法进行转换。例如:因为

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

当*T*、*p*、*n_j*不变时令上式对*n_i*求导数,得

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,p,n_j} \right]_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} - T \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \right]_{T,p,n_j}$$

调换求导次序,则

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \right]_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} - T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \right]_{p,n}$$

于是

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial p} \right)_{T,n} = \bar{V}_i - T \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T} \right)_{p,n}$$

9-4 偏摩尔热力性质的计算

一、用截距法求二元系统的偏摩尔性质

对于二组成(或称二元)系统, 求偏摩尔性质最方便的方法是截距法。

以容积为例。如果有一种二元液相溶液, 配制时, 在恒温、恒压下把组成 2 不断加入数量固定的组成 1 的系统中, 并且每加入一定数量的组成 2 后即测定溶液的体积, 结果得如图 9-1 所示的浓度与溶液摩尔容积 V_m 的关系曲线 $B-D-B'$ 。若要知道组成 2 的摩尔百分数为 x_2 时的偏摩尔容积, 在 $B-D-B'$ 曲线中成分为 x_2 处画一切线, 与 $x_2=0$ 及 $x_2=1$ 处的纵坐标交于 c 及 c' , 则长度

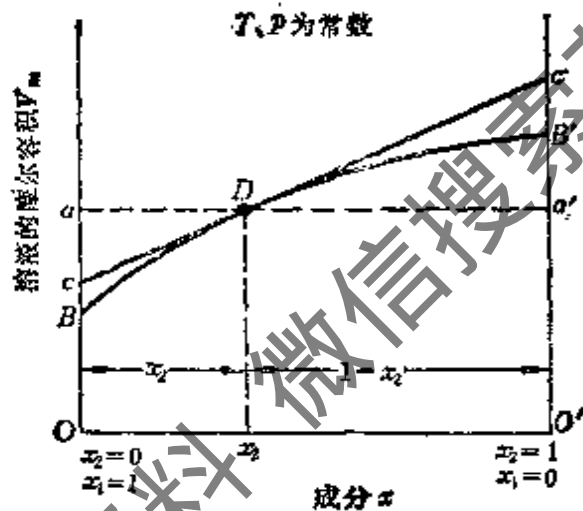


图 9-1 二元系统摩尔容积-成分图

$$\overline{Oc} = \bar{V}_1, \quad \overline{O'c'} = \bar{V}_2。$$

即利用切线的截距求出二组成的偏摩尔容积 \bar{V}_1 及 \bar{V}_2 。

证明如下。

图 9-1 中, 线段

$$\overline{Oc} = \overline{Oa} - \overline{ca}$$

而

$$\overline{Oa} = V_m$$

为待求浓度下溶液的摩尔容积。由图可见

$$\overline{ca} = x_2 \left(\frac{dV_m}{dx_2} \right) = x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

故得

$$\bar{O}c = V_m - x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (a)$$

同理 $\bar{O}'c' = V_m + \bar{c}'a' = V_m + (1-x_2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (b)$

从另一方面看, 根据式(9-12), 溶液的摩尔容积 V_m 可以用偏摩尔容积关系计算

$$V_m = \sum_{i=1}^2 x_i \bar{V}_i = x_2 \bar{V}_2 + (1-x_2) \bar{V}_1 \quad (c)$$

又根据欧拉定理的推论式(9-16), 得到

$$(1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} = 0 \quad (d)$$

式(c)对 x_2 求导数, 得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} &= x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} + \bar{V}_2 \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} \\ &\quad - x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} - \bar{V}_1 \left(\frac{\partial x_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} \\ &= \bar{V}_2 + x_2 \left(\frac{\partial \bar{V}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} - \bar{V}_1 + (1-x_2) \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} \end{aligned} \quad (e)$$

以式(d)代入式(e), 得

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} = \bar{V}_2 - \bar{V}_1 \quad (f)$$

联立式(f)、式(c)得

$$\bar{V}_1 = V_m - x_2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (g)$$

$$\bar{V}_2 = V_m + (1-x_2) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (h)$$

比较式(g)、(h)与式(a)、(b), 可知

$$\bar{O}c = \bar{V}_1 \quad \bar{O}'c' = \bar{V}_2$$

观察图 9-1, \overline{BO} 和 $\overline{B'O'}$ 分别代表实验条件 T 、 p 下纯质 1 及纯质 2 的摩尔容积。在此 T 、 p 条件下, 组成 1 和组成 2 的偏摩尔容积和纯质的摩尔容积不同。如图 9-1 所示, 当组成 2 的摩尔分数为 x_2 时

$$V_1 = \overline{Oc} \neq \overline{OB} \quad V_2 = \overline{O'c'} \neq \overline{O'B'}$$

而且随着成分不同曲线的切点位置不一样, 偏摩尔容积也不同。正如前面曾指出过的, 偏摩尔热力性质是溶液中组成的热力性质, 是相对于一定的 T 、 p 及成分下溶液中组成的强度性质。上面的分析清楚地表明, 对于给定的二组成系统, 当 T 、 p 不变但系统成分变化时, 同样会产生偏摩尔容积的变化。

由截距法求偏摩尔性质的证明可见, 这个方法并不限于求偏摩尔容积。只要已知在一定 T 、 p 条件下二元系统某一摩尔热力性质和成分的关系, 就可以得出类似于图 9-1 中的 $B-D-B'$ 曲线, 同样也可在指定成分下画出曲线的切线, 则切线与纵坐标的截距就是该热力性质的偏摩尔性质。此法常用以求偏摩尔焓。与式 (g)、(h) 相类似, 偏摩尔焓和溶液摩尔焓的关系式为

$$H_1 = H_m - x_2 \left(\frac{\partial H_m}{\partial x_2} \right)_{T,p}$$

$$H_2 = H_m + (1-x_2) \left(\frac{\partial H_m}{\partial x_2} \right)_{T,p}$$

原则上, 对于二元系统的其他偏摩尔热力性质, 例如偏摩尔吉布斯函数等, 都可用截距法求得类似的公式。以 \bar{Y} 表示溶液的任意偏摩尔性质, 则

$$\bar{Y}_1 = Y_m - x_2 \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (9-18)$$

$$\bar{Y}_2 = Y_m + (1-x_2) \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (9-19)$$

式中 Y_m 是溶液的相应摩尔热力性质。

例题 9-1 20°C 时, 不同浓度的甲醇水溶液的密度如下表所示, 试用截距法求甲醇质量分数为 0.2、0.4、0.6、0.8、0.9 时的偏摩尔容积 $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 。

甲醇质量, %	0	20	40	60	80	90	100
密度, g/cm ³	0.9982	0.9666	0.9345	0.8946	0.8469	0.8202	0.7850

解 先将密度换算为摩尔容积 V_m , 然后作 $V_m = f(x_{\text{CH}_3\text{OH}})$ 的曲线, 见图 9-2 所示。在曲线上的指定浓度处作切线, 使切线和纵轴相交。在 $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0$ 和 $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.0$ 处的截距 Oc 及 $O'c'$, 即为 $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 。

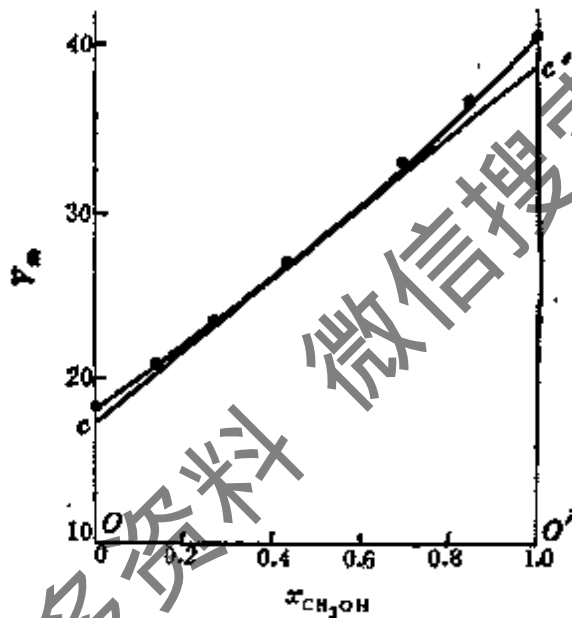


图 9-2

例如, 当甲醇质量百分数为 40% 时 $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 27.27$, 溶液的摩尔容积 $V_m = 23.35 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 平均相对分子质量 $M = 21.82$, $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 17.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 39 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

例题 9-2 在水中加入甲醇降低冰点而作为防冻液。现要配制质量百分数为 40% 甲醇和 60% 水的防冻液 $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 问在 20°C 时需要多少容积的水和多少容积的甲醇混合, 才能配出 $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 防冻液?

解 所需数据可从例题 9-1 中得到。溶液的摩尔容积 V_m 为

$$V_m = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

下标 1 代表水, 下标 2 代表甲醇。

20°C 时, 40% (质量) 甲醇水溶液的偏摩尔容积为

$$\bar{V}_1 = 17.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\bar{V}_2 = 39.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

将组成的质量百分数换算为摩尔百分数, 有

$$x_2 = 0.2727 \quad x_1 = 0.7273$$

则 $V_m = 0.2727 \times 39.0 + 0.7273 \times 17.5 = 23.36 \text{ cm}^3/\text{mol}$

所需总摩尔数 $n = \frac{V}{V_m} = \frac{2000}{23.36} = 85.58 \text{ mol}$

而 $n_1 = 0.7273 \times 85.58 = 62.32 \text{ mol}$

$$n_2 = 0.2727 \times 85.58 = 23.34 \text{ mol}$$

在 20°C 时, 纯质水及纯质甲醇的摩尔容积 $V_{m,1}$ 及 $V_{m,2}$ 为

$$V_{m,1} = 18.04 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad V_{m,2} = 40.46 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

故所需水及甲醇的容积为

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 18.04 \times 62.22 = 1122.4 \text{ cm}^3 = 1.122 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 40.06 \times 23.34 = 945.1 \text{ cm}^3 = 9.45 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

二、利用状态方程计算偏摩尔容积

如果有合适的状态方程, 则不仅气相溶液, 而且液相溶液的偏摩尔容积也可以通过状态方程来求出。对于以压力为显函数的状态方程, 偏摩尔容积用下式表示更为方便^[29]:

$$V_i = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T, V_m, n_j (j \neq i)}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)} = f(x, T, V_m) \quad (9-20)$$

许多资料介绍了用状态方程计算偏摩尔容积的方法^[29]。例如, 对于 R-K 方程, 如果混合法则采用式(7-35), 则由式(9-20)可得^[20]

$$V_i = \frac{\frac{R_m T}{V_m - b} \left(1 + \frac{b_i}{V_m - b}\right) \frac{2 \left(\sum_{j=1}^r x_j a_{ij}\right) - a b_i / (V_m + b)}{V_m (V_m + b) T^{1/2}}}{\frac{R_m T}{(V_m - b)^2} - \frac{a}{T^{0.5} \left[\frac{2V_m + b}{V_m^2 (V_m + b)^2}\right]}}$$

本书不准备详细讨论利用状态方程计算偏摩尔容积的方法。图 9-3 是利用 $L-K$ 方程计算乙烷-正庚烷偏摩尔容积的计算结果与实验数值的比较。计算公式见文献[48]。

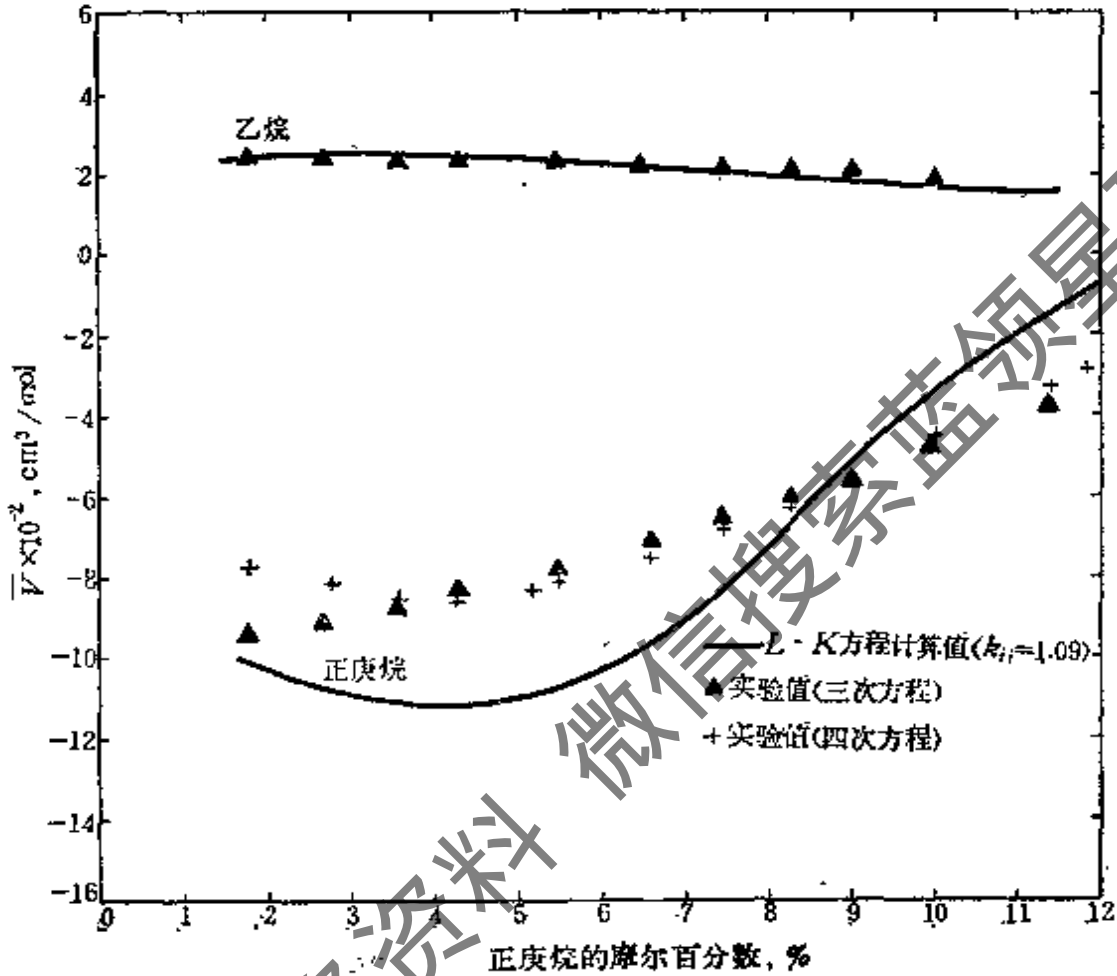


图 9-3 乙烷-正庚烷的偏摩尔容积

9-5 混合过程热力性质的变化

9-4 节阐述了广延性质与偏摩尔性质的关系，指出溶液中任一广延性质可以通过等温等压下偏摩尔性质的关系来求取，即

$$Y_{T,p} = \sum_{i=1}^r n_i Y_i$$

本节将讨论溶液的广延性质和各组成的纯质相应的广延性质的关系。

几种温度、压力相同的理想气体混合时，混合过程并没有容积

变化,即混合后混合气体的总容积等于各组成气体原来容积之和,这就是亚麦加特分容积定律。但是,几种温度、压力相同的实际气体混合时,由于相同组成以及不同组成的分子之间都有相互作用力,以致混合后的总容积不一定等于混合前各组成纯质的容积之和。对于液相溶液、固相溶液来说,混合时也有相同的性质。

任意广延量 Y 在混合过程中的变化用下式表示。

$$\Delta Y_{\text{mix}} = Y_{\text{sol}} - Y_{\text{consti}}$$

上式右侧第一项表示混合后溶液的总 Y 值,第二项表示混合前各纯质的 Y 值之总和。因而得

$$Y_{\text{sol}} = \Delta Y_{\text{mix}} + Y_{\text{consti}}$$

如果 $\Delta Y_{\text{mix}} = 0$, 则 $Y_{\text{sol}} = Y_{\text{consti}}$

若能从实验或理论计算求出 ΔY_{mix} , 则就可以根据纯质数据,利用上式计算出溶液的广延性质 Y_{sol} 。因此, ΔY_{mix} 是溶液热力学性质计算中的重要热力学量。本节将导出计算混合过程中容积、焓、熵、自由焓的变化关系。

本章中规定以下符号表示法:

1. 溶液的广延性质: V, H, G, S ;
2. 每摩尔溶液性质: V_m, H_m, G_m, S_m ;
3. 溶液中 i 组成的偏摩尔性质: $\bar{V}_i, \bar{H}_i, \bar{G}_i, \bar{S}_i$;
4. 纯质 i 的摩尔性质: $V_{m,i}, H_{m,i}, G_{m,i}, S_{m,i}$ 。

溶液的任意广延热力学性质,可以表示成

$$Y = \Delta Y_{\text{mix}} + \sum n_i Y_{m,i}^0 \quad \text{或} \quad \Delta Y_{\text{mix}} = Y - \sum n_i Y_{m,i}^0 \quad (9-21)$$

$Y_{m,i}^0$ 为纯质 i 在某指定标准态下的摩尔热力学性质。关于标准态的选择,本章以后还要讨论。对于由几种液相纯质混合成稳定液相溶液的情况,常取溶液的温度、压力状态为标准态。这时

$$Y = \Delta Y_{\text{mix}} + \sum n_i Y_{m,i} \quad \text{或} \quad \Delta Y_{\text{mix}} = Y - \sum n_i Y_{m,i} \quad (9-21a)$$

在这种情况下,可以定义溶液的热力学性质与同温、同压下组成溶

液的各种纯质的热力性质的和式之差，称为混合过程热力性质的变化。

本节先讨论几种个别情况，但分析方法可推广到式(9-21)所示的一般情况。

一、混合过程容积的变化

以 ΔV_{mix} 表示混合过程容积的变化，则

$$\Delta V_{\text{mix}} = V_{\text{sol}} - V_{\text{consti}}$$

式中，右侧第一项表示混合后溶液的总容积

$$V_{\text{sol}} = \sum_{i=1}^r n_i V_i$$

右侧第二项表示在与溶液 T, p 相同的条件下，组成的纯质容积之和

$$V_{\text{consti}} = \sum_{i=1}^r n_i V_{m,i}$$

由此可得

$$\Delta V_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^r n_i V_i - \sum_{i=1}^r n_i V_{m,i} = \sum_{i=1}^r (V_i - V_{m,i}) n_i \quad (9-22)$$

可见，混合过程中容积的变化是由于 i 组成的偏摩尔容积不等于纯质 i 的摩尔容积而引起的。

例题 9-2 中， 20°C 纯水的摩尔容积 $V_{m,1} = 18.04\text{cm}^3/\text{mol}$ ，纯甲醇的 $V_{m,2} = 40.06\text{cm}^3/\text{mol}$ ，而在甲醇浓度为 $x_2 = 0.2727$ 的溶液中，水的偏摩尔容积为 $V_1 = 17.5\text{cm}^3/\text{mol}$ ，甲醇的偏摩尔容积为 $V_2 = 39.0\text{cm}^3/\text{mol}$ ，因此纯质容积相应为

$$V_{\text{consti}} = \sum_{i=1}^2 n_i V_{m,i} = 2.067 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

而所形成的溶液容积为

$$V_{\text{sol}} = 2 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

故 $\Delta V_{\text{mix}} = -0.067 \times 10^{-3} \text{m}^3$

即混合后体积缩小了 3.35%。这是由于水及甲醇两种极性分子相互吸引,混合后体积减小之故。

二、混合过程焓的变化

混合过程焓的变化为

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{mix}} &= H_{\text{sol}} - H_{\text{consti}} \\ &= \sum_{i=1}^r n_i H_i - \sum_{i=1}^r n_i H_{m,i} = \sum_{i=1}^r (H_i - H_{m,i}) n_i \end{aligned} \quad (9-23)$$

ΔH_{mix} 为混合过程的热效应。

例如,在一定压力下, n_1 摩尔的氨(NH_3)和 n_2 摩尔的水(H_2O)同时流入量热计,让他们放热或吸热而保持恒温。实际上 NH_3 、 H_2O 的混合为放热效应(见图 9-4),可测出混合热 Q_{mix} 。

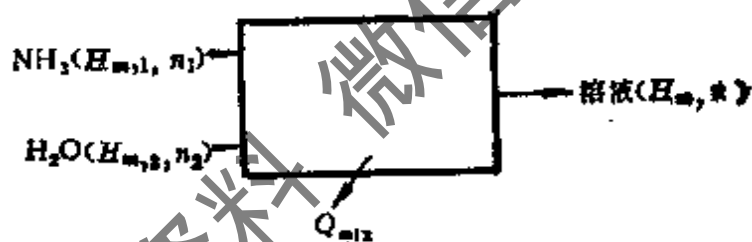


图 9-4

根据稳流能量方程

$$n_1 H_{m,1} + n_2 H_{m,2} = n H_m + Q_{\text{mix}}$$

对于 1 摩尔溶液,以溶液摩尔数 n 除上式,得

$$x_1 H_{m,1} + x_2 H_{m,2} - H_m = q_{\text{mix}}$$

或
$$\Delta H_{m,\text{mix}} = H_m - (x_1 H_{m,1} + x_2 H_{m,2}) = -q_{\text{mix}}$$

可见, $\Delta H_{m,\text{mix}}$ 的绝对值等于混合热。

溶液的焓可以根据纯质焓及混合热求出,即

$$H_m = \Delta H_{m,\text{mix}} + (x_1 H_{m,1} + x_2 H_{m,2})$$

通常采用这种方法来构造溶液的焓-浓度(H_m-x) 图。研究用实

验方法测量混合热的技术,称为溶液量热学。

当固体、液体或气体溶解在液体中时,可以放热,也可以吸热。在整个过程中,系统(包括两种纯组成和以后形成的溶液)都保持同样的温度。

如果 1 摩尔的溶质 2 溶解,则

$$-Q_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} = H - (nH_{m,1} + H_{m,2})$$

这时, $Q_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}}$ 为每摩尔溶质的溶解热,称为积分溶解热。温度对溶解的影响,大致是温度越高溶解热越少,但并不一定完全如此。压力对溶解热的影响常可忽略,因为压力对液体、固体的影响非常小。

在等温情况下,把 1 摩尔的纯溶剂加于有限量和一定浓度的溶液中,所发生的热效应称为稀释热。

若溶解一无限小的溶质于一定浓度的溶液中,或溶解 1 摩尔溶质于极大量的溶液中,使溶液的浓度仅有无限小的变化,此时所发生的热效应称为微分溶解热。

积分溶解热和微分溶解热的数值可能有很大的差别。在浓溶液中这个差别比较显著,不但数值不同,而且符号也可能不同,但随着浓度的降低,其差别逐渐减小,在无限稀释的溶液中,两者相等。在热力学分析中,经常用到微分溶解热。在一般手册中,大多数列有积分溶解热数据。

三、混合过程热力性质变化的无量纲关系式

类似于混合过程中的容积变化和焓变化,其他广延性质在混合过程中的变化可表示为

$$\Delta S_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^r n_i \bar{S}_i - \sum_{i=1}^r n_i S_{m,i} = \sum_{i=1}^r (\bar{S}_i - S_{m,i}) n_i \quad (9-24)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^r n_i \bar{G}_i - \sum_{i=1}^r n_i G_{m,i} = \sum_{i=1}^r (\bar{G}_i - G_{m,i}) n_i \quad (9-25)$$

$$\Delta A_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^r n_i \bar{A}_i - \sum_{i=1}^r n_i A_{m,i} = \sum_{i=1}^r (\bar{A}_i - A_{m,i}) n_i \quad (9-26)$$

混合过程中, 热力性质的变化可用一组无量纲关系式表示。根据混合过程性质变化的一般式, 可写成

$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta G_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= \frac{1}{R_m T} \sum_{i=1}^r [x_i (\bar{G}_i - G_{m,i}^0)] \\ \frac{p \Delta V_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= \frac{p}{R_m T} \sum_{i=1}^r [x_i (\bar{V}_i - V_{m,i}^0)] \\ \frac{\Delta H_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= \frac{1}{R_m T} \sum_{i=1}^r [x_i (\bar{H}_i - H_{m,i}^0)] \\ \frac{\Delta S_{m,\text{mix}}}{R_m} &= \frac{1}{R_m} \sum_{i=1}^r [x_i (\bar{S}_i - S_{m,i}^0)] \end{aligned} \right\} \quad (9-27)$$

上述一组公式可用 $\bar{G}_i - G_{m,i}$ 的有关导数表示。因为

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial p} \right)_T \quad (a)$$

$$= S_{m,i} = \left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial T} \right)_p \quad (b)$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (c)$$

$$-\bar{S}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (d)$$

故 $G_{m,i} = H_{m,i} - T S_{m,i} = H_{m,i} + T \left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial T} \right)_p$

以 $T^2 R_m$ 除上式, 移项并整理后得

$$H_{m,i} = -R_m T^2 \left(\frac{\partial G_{m,i} / (R_m T)}{\partial T} \right)_p \quad (e)$$

用类似的方法可导出偏摩尔焓和偏摩尔自由焓的关系, 为

$$H_i = -R_m T^2 \left\{ \frac{\partial [\bar{G}_i / (R_m T)]}{\partial T} \right\}_{p,x} \quad (f)$$

将式(a)~(f)代入式(9-27),可得

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta G_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= \frac{1}{R_m T} \sum_{i=1}^r [x_i (\bar{G}_i - G_{m,i}^0)] \\
 \frac{p \Delta V_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= \frac{1}{R_m T} \sum_{i=1}^r \left\{ x_i \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_{m,i}^0)}{\partial \ln p} \right]_{T,x} \right\} \\
 \frac{\Delta H_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= - \sum_{i=1}^r \left\{ x_i \left[\frac{\partial [(\bar{G}_i - G_{m,i}^0) / (R_m T)]}{\partial \ln T} \right]_{p,x} \right\} \\
 \frac{\Delta S_{m,\text{mix}}}{R_m} &= - \frac{1}{R_m T} \sum_{i=1}^r \left\{ x_i \left[\frac{\partial (\bar{G}_i - G_{m,i}^0)}{\partial \ln T} \right]_{p,x} \right\}
 \end{aligned} \tag{9-27a}$$

从本节分析可见,要根据溶液各组成在溶液的 T 、 p 状态下(或某指定标准态下)纯质的热力性质来推算溶液的热力性质,关键在于计算混合过程热力性质的变化 ΔY_{mix} 。而计算 ΔY_{mix} 的关键又在于计算偏摩尔热力性质。式(9-27a)表明,如果知道了 \bar{G}_i 和 $G_{m,i}^0$,即 i 组成的化学势 μ_i 和纯质在标准态下的化学势 μ_i^0 ,以及它们在定成分条件下随温度、压力变化的关系,那末原则上就可以求出混合过程各种广延性质的摩尔性质的变化值。

9-6 溶液的化学势、逸度与逸度系数

化学势在变成分系统中有特别重要的意义。上一节的分析显示出 i 组成的化学势在溶液热力性质的计算中的作用。

当物质处于两相时,如果两相平衡,则同一组成在两相中的化学势相等,即

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_i^{\text{II}}$$

上角标 I、II 分别表示两相。这个关系式在一般工程热力学教科书中已有介绍,在本书第十章中还将进一步论证。这个方程是相平衡研究中把两个相的热力性质关联起来的重要公式。

由于 $\mu_i = \bar{G}_i$, 而等温下的化学势又是逸度的单值函数,因此

在相平衡中可以把化学势相等的关系用逸度相等关系表示，这在溶液计算中更为方便。例如，对于汽液平衡，有

$$f^V = f^L$$

式中上角码 V 、 L 分别表示汽、液相。

本节将探讨溶液系统中， i 组成的化学势和组成 i 的逸度的关系，以及计算组成的逸度和逸度随温度、压力、成分变化的方法。

一、组成 i 的化学势、逸度、逸度系数

第八章中曾引入逸度 f 及逸度系数 ϕ ，为

$$\begin{cases} dg_T = RTd(\ln f)_T \\ g_T = RT(\ln f)_T + g(T) \\ \lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \end{cases} \quad [8-27]$$

$$\phi = \frac{f}{p} \quad [8-28]$$

上述这组公式是对纯质气体提出的，分析它的推导过程后可知，公式可用于简单可压缩系统的纯质气相、液相或固相系统，公式也适用于定成分、定质量的溶液，这时 g 、 f 指溶液的摩尔自由焓及溶液的逸度， p 、 T 则指整个溶液系统的压力和温度。

对于变成分系统， i 组成的逸度 f_i 也可用类似的公式来定义

$$\begin{cases} d\mu_i = d\bar{G}_i = R_m T (d \ln f_i)_T \\ \mu_i = \bar{G}_i = R_m T (\ln f_i)_T + c_i(T) \end{cases} \quad (9-28)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{x_i p} \right) = 1 \quad (9-29)$$

$$\hat{\phi}_i = \frac{f_i}{x_i p} \quad (9-30)$$

由此，溶液系统中， i 组成的化学势可以利用 i 组成的逸度 f_i 的关系式表示。 f_i 中用符号 “ $\hat{}$ ” 而不用 “ $-$ ”，因为它不是偏摩

尔性质。许多教科书习惯用 f_i 表示纯质逸度。 f 表示定成分溶液的逸度； f_i 表示溶液中 i 组成的逸度。

式 (9-29) 中分母用 $x_i p$ 而不用分压 p_i ，因为当 i 组成的分压 $p_i \rightarrow 0$ 时，系统不一定处于理想气体状态，只有溶液压力 $p \rightarrow 0$ 时，系统才处于理想气体状态。 i 组成的逸度系数用 $\hat{\phi}_i$ 表示。

引入逸度概念是为了便于处理实际气体，但其定义同样适用于液相及固相溶液。在三相平衡时 $\mu_i^g = \mu_i^l = \mu_i^s$ ，根据式 (8-28)，必有 $\hat{f}_i^g = \hat{f}_i^l = \hat{f}_i^s$ ，上角标 S 表示固相。由此，液相或固相溶液中， i 组成的逸度可定义为与液相（或固相）平衡时 i 组成蒸气的逸度。

f_i 是溶液中 i 组成的热力性质，并且是强度性质，它表示 i 组成的假想分压力。由于它和 \bar{G}_i 相联系，故其数值不仅决定于状态参数 T, p ，而且和溶液的成分有关。

i 组成的逸度和化学势间的关系也可以表示为

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + R_m T \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (9-31)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_m T \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (9-32)$$

上角标“0”表示标准态性质。标准态的选取将在以后介绍。

二、计算 i 组成的逸度、逸度系数的基本公式

对于纯质和定质量、定成分混合物，我们曾经导出了利用状态方程计算逸度系数的方法，即

$$\ln (f/p) = \int_0^p (\bar{Z} - 1) d(\ln p)_T \quad [8-30]$$

至于溶液中 i 组成的逸度系数，同样可以写成

$$\ln \frac{f_i}{x_i p} = \int_0^p (\bar{Z}_i - 1) d(\ln p)_T$$

$$\text{或} \quad R_m T \ln \hat{\phi}_i = \int_0^p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} - \frac{R_m T}{p} \right] dp \quad (9-33)$$

如果状态方程为显压型, 则用下列型式更便于计算:

$$R_m T \ln \hat{\phi}_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{R_m T}{V} \right] dV - R_m T \ln Z \quad (9-34)$$

式中, V 为溶液的总容积, Z 为溶液在总压 p 、温度 T 及容积 V 下的压缩因子, $Z_i = p\bar{V}_i / (R_m T)$ 。

式(9-34)推导如下:

由式(9-3c)

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i$$

得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n} = -p$$

$$A(T, V, n) - A^*(T, V^*, n) = - \int_{V^*}^V p dV$$

上角标“*”表示理想气体状态, $p^* \rightarrow 0$ 而 $V^* \rightarrow \infty$ 。对上式右侧加

减 $\int_{V^*}^V \frac{nR_m T}{V} dV$, 得

$$A(T, V, n) - A^*(T, V^*, n) = \int_{V^*}^V \left(\frac{nR_m T}{V} - p \right) dV - \int_{V^*}^V \frac{nR_m T}{V} dV$$

当 T, V, n_j 为常数时, 上式对 n_i 求导数, 则

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \left(\frac{\partial A^*}{\partial n_i} \right)_{T, V^*, n_j} = \int_{V^*}^V \left[\frac{R_m T}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \right] dV - R_m T \ln \frac{V}{V^*} \quad (a)$$

因为

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \bar{G}_i \\ \left(\frac{\partial A^*}{\partial n_i} \right)_{T, V^*, n_j} &= \left(\frac{\partial G^*}{\partial n_i} \right)_{T, p^*, n_j} = \bar{G}_i^* \end{aligned}$$

代入式(a), 得

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^* = \int_{V^*}^V \left[\frac{R_m T}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \right] dV - R_m T \ln \frac{V}{V^*} \quad (b)$$

根据式(9-28), 上式等号左侧可写成

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^* = R_m T \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^*} = R_m T \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i p^*} \quad (c)$$

$$\text{而 } R_m T \ln \frac{V}{V^*} = R_m T \ln \left[\frac{Z n R_m T}{p} / \frac{n R_m T}{p^*} \right] = R_m T \ln Z + R_m T \ln \frac{p^*}{p} \quad (d)$$

以式(c)及式(d)代入式(b), 整理后得式(9-34):

$$R_m T \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i p} = R_m T \ln \hat{\phi}_i = \int_V^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{R_m T}{V} \right] dV - R_m T \ln Z$$

可见, 从原则上说, 只要有描写溶液的 $V=f(p, T)$ 或 $p=f(V, T)$ 的解析型状态方程, 就可以积分式(9-33)或式(9-34), 得出供计算用的 i 组成的逸度系数 $\hat{\phi}_i$ 的表达式。表 9-1 是几个常用解析型状态方程的 $\ln \hat{\phi}_i$ 表达式^[19, 24]。

表 9-1 逸度系数表达式 $\hat{\phi}_i = \hat{f}_i / (y_i p)$

1. R-K 方程: 式(7-14)、(7-15)、(7-35)

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{V_m + b_i}{V_m + b} - \ln Z + \frac{a b_i}{b^2 R_m T^{1.5}} \left(\ln \frac{V_m + b}{V_m} - \frac{b}{V_m + b} \right) - \frac{2 \sum_j y_j a_j}{b R_m T^{1.5}} \ln \frac{V_m + b}{V_m}$$

2. RKS 方程: 式(7-16)、(7-17)、(7-37)

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln Z + \ln \frac{V_m}{V_m + b} + \frac{a(T)}{b R_m T} \left\{ \frac{b_i}{b} - 2 \sum_j \frac{(1 - \bar{k}_{ij}) [a_i(T) a_j(T)]^{0.5}}{a(T)} y_j \right\} \ln \frac{V_m + b}{V_m}$$

3. BWR 方程: 式(7-21)、(7-39)

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln Z + \frac{1}{R_m T} [(B_0 - B_{0i}) R_m T - 2(A_0 A_{0i})^{0.5} - 2(C_0 C_{0i})^{0.5} T^{-2}] V_m^{-1} + \frac{3}{2 R_m T} [R_m T (b^2 b_i)^{1/3} - (a^2 a_i)^{1/3}] V_m^{-2} + \frac{3}{5 R_m T} [a (a^2 a_i)^{1/4} + a (a^2 a_i)^{1/5}] V_m^{-5}$$

$$+ \frac{1}{R_m T} \cdot 3V_m^{-2} (c^2 c_i)^{1/3} T^{-2} \left(\frac{1 - e^{-\gamma V_m^{-2}}}{\gamma V_m^{-2}} - \frac{e^{-\gamma V_m^{-2}}}{2} \right)$$

$$- \frac{1}{R_m T} \frac{2V_m^{-2} c \gamma_i}{T^2 \gamma} \left(\frac{1 - e^{-\gamma V_m^{-2}}}{\gamma V_m^{-2}} - e^{-\gamma V_m^{-2}} \frac{1 + \gamma V_m^{-2}}{2} \right)$$

4. 截断型维里方程: 式(7-7)、(7-33)

$$\ln \phi_i^V = \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - B \right) p / (R_m T)$$

5. $P-R$ 方程: 式(7-18)、(7-18a)、(7-19)、(7-38)

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right)$$

$$\cdot \ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}$$

式中 $A = ap / (R_m^2 T^2)$, $B = bp / (R_m T)$, $Z = pV_m / (R_m T)$

例题 9-3 由氢和丙烷组成的二元气态混合物中, 氢的摩尔百分数含量为 20.8%。71.6°C 时混合物压力为 37.476 atm。试用 $R-K$ 方程求混合物中 H_2 的逸度系数。测得 $\phi_{H_2}^L$ 的实验值为 1.439。

解 氢是量子气体, 按式(7-36)求出有效临界温度 T_{ci} 及有效临界压力 p_{ci} :

$$T_{ci} = \frac{T_{ci}^0}{1 + \frac{21.8}{mT}} \quad p_{ci} = \frac{p_{ci}^0}{1 + \frac{44.2}{mT}}$$

从附录三表 3 查得: 氢的假临界温度 $T_{ci}^0 = 43.6\text{K}$, 假临界压力 $p_{ci}^0 = 20.2\text{atm}$ 。对于 H_2 , 算得

$$V_{m,c} = 51.5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$T_{ci} = \frac{43.6}{1 + \frac{21.8}{2 \times 344.75}} = 42.26 \text{ K}$$

$$p_{ci} = \frac{20.2}{1 + \frac{44.2}{2 \times 344.75}} = 18.89 \text{ atm}$$

从附录二查出丙烷物性数据, 根据文献, 氢-丙烷系统的 ωk_{ij} 值取 0.07, 即有

组成	T_c [K]	p_c [atm]	$V_{m,c}$ [cm ³ /mol]	ω	k_{ij}
$H_2(1)$	42.26	18.89	51.5	-2.2	0.07
$C_3H_8(2)$	369.8	41.9	203	0.152	

题中给定成分为:

$$y_1 = 0.208, y_2 = 1 - 0.208 = 0.792.$$

计算 $R-K$ 方程常数:

$$a_{11} = \frac{0.4278 \times 82.06^2 \times 42.26^{2.5}}{18.89} = 1.770 \times 10^6 \text{ atm} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{K}^{1/2} / \text{mol}^2$$

$$a_{22} = \frac{0.4278 \times 82.06^2 \times 369.8^{2.5}}{41.9} = 1.808 \times 10^8 \text{ atm} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{K}^{1/2} / \text{mol}^2$$

$$b_1 = \frac{0.0867 \times 82.06 \times 42.26}{18.89} = 15.92 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$b_2 = \frac{0.0867 \times 82.06 \times 369.8}{41.9} = 62.79 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

根据式 (7-35)

$$T_{c12} = (1 - 0.07) \times (369.8 \times 42.26)^{1/2} = 116.26 \text{ K}$$

$$V_{c12} = \frac{1}{8} (51.5^{1/3} + 203^{1/3})^3 = 110.5 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\omega_{12} = \frac{-0.22 + 0.152}{2} = -0.034$$

$$Z_{c12} = 0.291 - 0.08 \times (-0.034) = 0.288$$

$$p_{c12} = \frac{0.288 \times 82.06 \times 116.26}{110.5} = 24.86 \text{ atm}$$

$$a_{12} = \frac{2 \times 0.4278 \times 82.06^2 \times 116.26^{2.5}}{2 \times 24.86} = 1.72 \times 10^7 \text{ atm} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{K}^{1/2} / \text{mol}^2$$

$$a = 0.208^2 \times 1.77 \times 10^6 + 2 \times 0.208 \times 0.792 \times 1.72 \times 10^7 + 0.792^2 \times 1.808 \times 10^8 = 1.163 \times 10^8 \text{ atm} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{K}^{1/2} / \text{mol}^2$$

$$b = 0.208 \times 15.92 + 0.798 \times 67.79 = 53.42 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

将有关参数代入 $R-K$ 方程:

$$\left(p + \frac{a}{T^{0.5} V_m (V_m + b)} \right) (V_m - b) = R_m T$$

$$\left(37.476 + \frac{1.163 \times 10^8}{344.8^{1/2} V_m (V_m + 53.42)} \right) (V_m - 53.42) = 82.06 \times 344.8$$

迭代解得 $V_m = 563.01 \text{ cm}^3 / \text{mol}$

从表 9-1 中查出 $R-K$ 方程逸度系数表达式, 并将已算出的数据代入, 得

$$\ln \hat{\phi}_1 = \ln \frac{563.01}{563.01 - 53.42} + \frac{15.92}{563.01 - 53.42} - \ln \frac{37.476 \times 563.01}{82.06 \times 344.8}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1.163 \times 10^8 \times 15.92}{82.06 \times 344.8^{3/2} \times 53.42^2} \times \left(\ln \frac{563.01 + 53.42}{563.01} - \frac{53.42}{563.01 + 53.42} \right) \\
 & - \frac{2 \times (0.208 \times 1.770 \times 10^6 + 0.792 \times 1.72 \times 10^7)}{82.06 \times 344.8^{1/2} \times 53.42} \ln \frac{563.01 + 53.42}{563.01} \\
 & = 0.3396
 \end{aligned}$$

$$\hat{\phi}_1^v = 1.404$$

误差

$$\frac{1.404 - 1.439}{1.439} \times 100 = -2.40\%$$

上例说明了如何利用状态方程求溶液中某组成的逸度系数 $\hat{\phi}_i^v$ 的方法。选用 $R-K$ 方程和柏拉斯尼茨-崔提供的混合法则式 (7-35), 计算组成的逸度系数相当准确。

在混合法则中, 引入了二元相互作用参数 k_{ij} 。这个数值对计算的准确度影响如何呢? 图 9-5 是柏拉斯尼茨等^[20]用 $R-K$ 方程

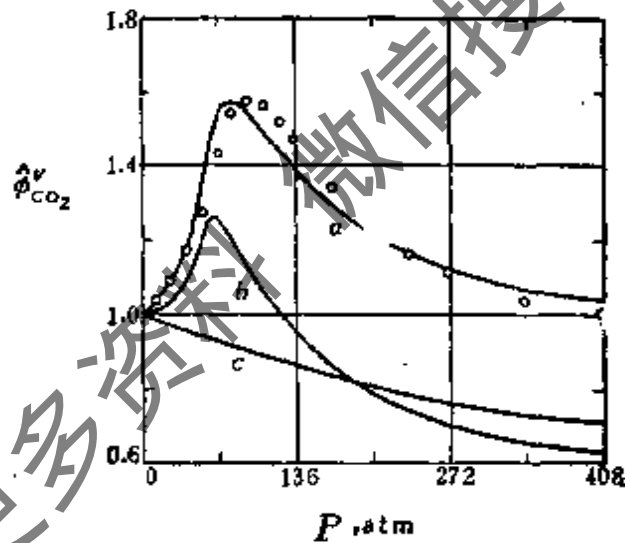


图 9-5 含有 83% (摩尔百分数) 正丁烷的二元系, 在 171.1°C 时 CO_2 的气相逸度系数

a—实验数值; a— $k_{ij} = 0.18$ 时的计算值; b— $k_{ij} = 0$ 时的计算值;
c—按理想溶液 ($L-R$ 法则) 计算

计算正丁烷- CO_2 的气相逸度的结果与实验结果的比较。由图可见, $k_{ij} = 0.18$ 时计算值和实验值符合较好; $k_{ij} = 0$ 时, $\hat{\phi}_{\text{CO}_2}^v$ 曲线的形状尽管类似实验值曲线, 但定量上不够准确; 如果把溶液作为理想溶液处理, 并认为符合 $L-R$ (Lewis-Randall) 法则 (将在 9-7 节

中介绍),那么计算值曲线定性上和实验值也不符合。

三、压力、温度、成分对组成逸度的影响

组成的逸度是溶液中组成的热力学性质。一般说,它和系统的温度、压力及成分有关。本节分析溶液中某组成的逸度随压力、温度、成分变化的关系。

1. 等温下逸度随压力的变化

对于纯质 i , 根据式(8-27)

$$(dG_{m,i})_T = R_m T (\ln f_i)_T = V_{m,i} dp$$

故有

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_T = \frac{V_{m,i}}{R_m T} \quad (9-35)$$

对于溶液中的 i 组成, 根据式(9-28)及麦克斯韦关系式, 可得

$$(d\bar{G}_i)_{T,x} = R_m T d(\ln \hat{f}_i)_{T,x} = \bar{V}_i dp$$

故得

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial p}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i}{R_m T} \quad (9-36)$$

以式(9-36)减式(9-35), 积分, 于是

$$\int_{\ln \frac{\hat{f}_i^0}{f_i^0}}^{\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}} R_m T d(\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}) = \int_{p^0 \rightarrow 0}^p (\bar{V}_i - V_{m,i}) dp$$

当 $p^0 \rightarrow 0$ 时, $\hat{f}_i^0 = y_i p^0$, $f_i^0 = p^0$, y_i 为 i 组成的摩尔百分数, 故 $p^0 \rightarrow 0$ 时

$$\ln \frac{\hat{f}_i^0}{f_i^0} \rightarrow \ln \left(\frac{y_i p^0}{p^0} \right) = \ln y_i$$

从而可得到

$$\int_{\ln y_i}^{\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}} R_m T d(\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i}) = \int_{p^0 \rightarrow 0}^p (\bar{V}_i - V_{m,i}) dp$$

积分后为

$$R_m T \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i f_i} = \int_0^p (\bar{V}_i - V_{m,i}) dp \quad (9-37)$$

上式把 i 组成的逸度 \hat{f}_i 、纯质 i 的逸度 f_i 以及偏摩尔容积、纯质摩尔容积关联在一起。

利用式(9-37)可以得到压力对液体逸度影响的关系式。压力对纯质液体逸度的影响,根据式(9-35)可以表示为

$$\ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}} = \frac{1}{R_m T} \int_1^2 V_{m,i} dp$$

如果已知状态 T 、 p^{sat} 时饱和液体的逸度,要知道压力为 p 、温度为 T 的压缩液体的逸度,可把上式从饱和液体积分至压缩液体而得到,即

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} = \frac{1}{R_m T} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p V_{m,i} dp \quad (9-38)$$

上角标“sat”表示饱和状态。

因为液体的摩尔容积随压力变化不大,若取平均摩尔容积,则上式简化成

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} = \frac{V_{m,i,\text{av}}}{R_m T} (p - p^{\text{sat}}) \quad (9-38a)$$

根据式(9-36),液相溶液中 i 组成的逸度可以写成

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^{\text{sat}}} = \frac{1}{R_m T} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p \bar{V}_i dp \quad (9-39)$$

2. 等压下逸度随温度的变化

对于纯质 i ,根据式(8-29)得

$$G_{m,i} - G_{m,i}^0 = R_m T \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial T} \right)_p &= \left[\frac{\partial \left(\frac{G_{m,i} - G_{m,i}^0}{R_m T} \right)}{\partial T} \right]_p \\ &= \frac{1}{R_m} \left[\left(\frac{\partial (G_{m,i}/T)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial (G_{m,i}^0/T)}{\partial T} \right)_p \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{R_m} \left\{ \left[-\frac{G_{m,i}}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial T} \right)_p \right] - \left[-\frac{G_{m,i}^0}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G_{m,i}^0}{\partial T} \right)_p \right] \right\}$$

因为
$$\left(\frac{\partial G_{m,i}}{\partial T} \right)_p = -S_{m,i}$$

$$\frac{G_{m,i} - G_{m,i}^0}{T^2} - \frac{S_{m,i} - S_{m,i}^0}{T} = \frac{H_{m,i} - H_{m,i}^0}{T^2}$$

代入前式, 得

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_p = \frac{H_{m,i}^0 - H_m}{R_m T^2} = \left[\frac{\partial \left(\frac{G_{m,i} - G_{m,i}^0}{R_m T} \right)}{\partial T} \right]_p \quad (9-40)$$

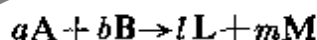
同理, 由式(9-31)

$$\bar{G}_i - G_{m,i}^0 = R_m T \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

可得
$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T} \right)_{p,x} = \frac{H_{m,i}^0 - \bar{H}_i}{R_m T^2} = \left[\frac{\partial \left(\frac{\bar{G}_i - G_{m,i}^0}{R_m T} \right)}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (9-41)$$

式(9-40)、(9-41)表明: 可以通过计算焓变化来计算等压下纯质逸度随温度变化的关系; 通过偏摩尔焓的变化来计算*i*组成逸度在等压下随温度变化的关系。

例题 9-4 一个可逆气相化学反应为



1. 若反应物 A、B 与生成物 L、M 均处于标准态(压力为 1atm、温度为系统温度的状态), 试证明反应前后系统在标准态下摩尔自由焓的变化为

$$\Delta G_m^0 = \sum \nu_i G_{m,i}^0 = -R_m T \ln (\pi f_i^{\nu_i}) = -R_m T K$$

K 为平衡常数。

2. 若 1atm 下纯质 *i* 的等压摩尔热容与温度的关系为

$$C_{p,m,i}^0 = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2$$

试证明

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_m^0}{R_m T^2}$$

$$\Delta G_m^0 = \Delta h_0 - \Delta \alpha T \ln T - \frac{\Delta \beta}{2} T^2 - \frac{\Delta \gamma}{6} T^3 - I R_m T$$

其中, ΔH_m^0 为反应前后系统在标准态下摩尔焓的变化, $\Delta h_0, I$ 为积分常数。

解 1. 对于单相多组成变成分系统, 式(9-4c)

$$dG = -SdT + Vdp - \sum \mu_i dn_i$$

由于化学反应而引起闭口系 n_i 变化, 则 $dn_i = \nu_i d\varepsilon$. ν_i 称为化学当量数, ε 称为反应度。代入上式, 则有

$$dG = -SdT + Vdp + \sum (\nu_i \mu_i) d\varepsilon$$

而
$$\sum (\nu_i \mu_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} \right)_{T, p}$$

等温等压下, 闭口系处于平衡时 $(dG)_{T, p} = 0$, 所以

$$\sum (\nu_i \mu_i) = 0 \quad (a)$$

根据式(9-31), 假定从气相纯质 i 的标准态积分至溶液 i 组成的状态, 则

$$\bar{G}_i - G_{m,i}^0 = R_m T \ln \frac{f_i^V}{f_i^0}$$

即
$$\mu_i = G_{m,i}^0 + R_m T \ln \frac{f_i^V}{f_i^0} \quad (b)$$

f_i^0 为纯质在标准态时的逸度。对于气相, 常取 $f_i^0 = 1 \text{ atm}$, 和本例题给出的条件相同。以式(b)代入式(a), 并考虑到 $f_i^0 = 1 \text{ atm}$ (f_i^V 也以 atm 为单位), 则

$$\sum \nu_i (G_{m,i}^0 + R_m T \ln f_i^V) = 0 \quad \text{或} \quad \sum \nu_i G_{m,i}^0 + R_m T \ln (\prod f_i^{\nu_i}) = 0$$

以 $K = \prod f_i^{\nu_i}$ 代入上式, K 为平衡常数, 则有

$$\Delta G_m^0 = \sum \nu_i G_{m,i}^0 = -R_m T \ln K \quad (c)$$

结合本例题, 反应物从纯质标准态等温下压缩(或膨胀)到达溶液状态时, 有

$$\Delta G_{m, \text{rec}} = R_m T (a \ln f_A^V + b \ln f_B^V) = R_m T \ln (f_A^a f_B^b)$$

生成物从溶液状态等温下膨胀(或压缩)到达纯质标准态时, 有

$$\Delta G_{m, \text{prod}} = R_m T \left(l \ln \frac{1}{f_L^V} + m \ln \frac{1}{f_M^V} \right) = -R_m T \ln (f_L^l f_M^m)$$

$$\Delta G_m^0 = \Delta G_{m, \text{rec}}^0 + \Delta G_{m, \text{prod}}^0 = -R_m T \ln \frac{f_L^l f_M^m}{f_A^a f_B^b}$$

2. 根据本例题中式(c)

$$\frac{\Delta G_m^0}{R_m T} = -\ln K$$

类似于式(9-40)、(9-41)的推导方法, 可得

$$-\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial \frac{\Delta G_m^0}{R_m T}}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H_m^0}{R_m T^2} \quad (d)$$

上式表示，可以通过反应热来计算温度对平衡常数的影响。反应热 ΔH_m^0 是温度的函数，则

$$\ln K = \frac{1}{R_m} \int \frac{\Delta H_m^0}{T^2} dT + I$$

$$\Delta H_m^0 = \Delta h_0 + \int C_{p, m, i}^0 dT = \Delta h_0 + \Delta \alpha T + \frac{\Delta \beta T^2}{2} + \frac{\Delta \gamma T^3}{3}$$

其中， Δh_0 常取为 25°C 下的标准反应热，而 $C_{p, m, i}^0 = a_i + \beta_i T + \gamma_i T^2$ 。因而

$$\ln K = -\frac{\Delta h_0}{R_m T} + \frac{\Delta \alpha}{R_m} \ln T + \frac{\Delta \beta}{2 R_m} T + \frac{\Delta \gamma}{6 R_m} T^2 + I \quad (e)$$

$$\Delta G_m^0 = -R_m T \ln K = \Delta h_0 - \Delta \alpha T \ln T - \frac{\Delta \beta}{2} T^2 - \frac{\Delta \gamma}{6} T^3 - I R_m T \quad (f)$$

3. 成分与逸度的关系

成分与溶液中组成逸度的关系，可以由吉布斯-杜亥姆方程导出。分析一个二元系统，在温度 T 和总压 p 不变时，由吉布斯-杜亥姆方程，有

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$n_1 R_m T d(\ln f_1) + n_2 R_m T d(\ln f_2) = 0$$

以 $n R_m T dx_2$ 除上式，且以 $x_1 + x_2 = 1$ 、 $dx_1 = -dx_2$ 代入上式，则

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1}\right)_{T, p} = x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2}\right)_{T, p} \quad (9-42)$$

或
$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T, p} \quad (9-42a)$$

上式称为二元系统的吉布斯-杜亥姆关系式。公式表明， f_1 、 f_2 、 x_1 、 x_2 四个强度参数中，只有三个可以独立变化。在进行实验研究时，上述关系也是检验实验结果是否正确的一个关系式。

当系统总压很低时，可近似用蒸气分压代替前面方程中的逸度，得

$$\left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial \ln x_1}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T, p} \quad (9-43)$$

上式称为杜亥姆-马格勒斯(Duhem-Margules)关系式。式中 p_1 、 p_2 分别表示组成 1 和 2 的蒸气分压。

9-7 理想溶液

一、问题的提出

综观上述几节的分析推导可知,溶液热力性质计算的关键,是要知道溶液中 i 组成的逸度(或逸度系数)以及它随压力、温度变化的关系。式(9-33)、(9-34)是计算 $\hat{\phi}_i$ 的严格关系式,但应用时必须要有合适的状态方程和混合法则,计算也较麻烦。

在推算及关联实际溶液热力性质时,如果引入一个“理想模型”作为基准,常可使关系式简单,计算便捷。

理想模型应该会比较简单的,而且,起码在某些极限条件下能代表实际溶液,这就是所谓“理想溶液”模型。

在计算实际气体的热力性质时也曾用过类似的方法。我们以理想气体模型为基础,然后用余函数的方法来校正实际气体广延性质与理想气体相应性质的差异。理想气体性质加上相应的余函数,就是实际气体的广延热力性质的值。在极限情况下,也可以用理想气体模型近似表示气体性质。

为了阐明理想溶液的性质和提出这个模型的基础,我们来分析图 9-6。图中实线是典型的二元非电介质溶液 i 组成的逸度 f_i 和浓度 x_i 的关系曲线。它表示在一定的系统温度 T 及压力 p 下 f_i 随 x_i 变化的情形。

从图中可看到两种现象。第一种现象是当 $x_i \rightarrow 1$ 时 f_i-x_i 曲线与下式表示的直线方程相切:

$$f_i = x_i f_i^*$$

f_i^* 为纯质 i 的逸度,即 $x_i = 1$ 时的逸度。用数学式表示,则为

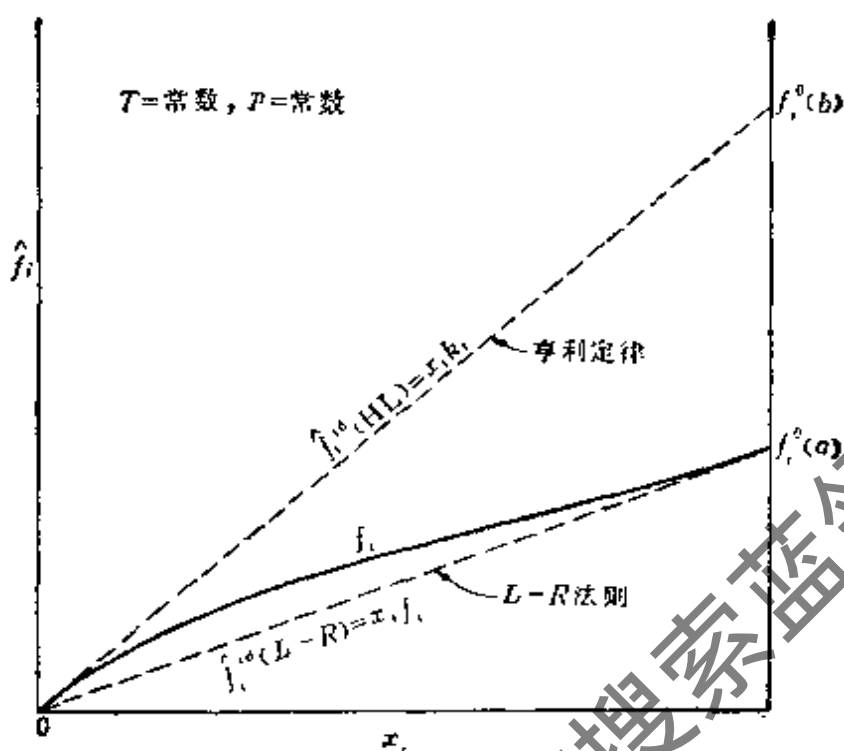


图 9-6 \hat{f}_i-x_i 图

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = f_i^0(a) \quad (9-44)$$

上式称为路易士-乌兰多 (Lewis-Randall) 法则，简称为 L-R 法则。

第二种现象是，在低浓度，即 $x_i \rightarrow 0$ 时 \hat{f}_i-x_i 曲线与斜率为 k_i 的直线相切，即

$$\begin{aligned} \hat{f}_i &= x_i k_i \\ \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} &= k_i \end{aligned} \quad (9-45)$$

上式称为亨利 (Henry) 定律，简称为 HL 关系。 k_i 称为亨利常数。

这两个特性都是在实际溶液的某种极限成分下观察到的。如果把这种极限性质推广，认为是各种浓度成分下溶液的性质，则这种溶液称为理想溶液。

二、理想溶液的逸度、标准态

理想溶液的定义是：某一溶液，如果在任何给定的温度、压力

条件下, 不管溶液成分如何, 每种组成的逸度和其摩尔百分数成正比, 并满足下列关系式:

$$f_i^d = x_i f_i^0 \quad (T, p \text{ 恒定}) \quad (9-46)$$

则此溶液称为理想溶液。

上角标“id”表示理想溶液, “0”表示标准态。 f_i^0 为纯质 i 在溶液温度及压力条件下的标准态逸度。满足 $L-R$ 法则时, 这个标准态就是纯质的实际状态 $f_i^0 = f_i$, 如图 9-6 中的 $f_i^0(a)$; 满足 HL 关系时, 标准态是纯质在溶液的温度及压力条件下的一种虚拟状态, $f_i^0 = k_i$, 见图 9-6 中的 $f_i^0(b)$ 状态。

溶液中每个组成只要满足 $L-R$ 法则或 HL 关系, 则为理想溶液。

假如在溶液的温度、压力条件下, 所有浓度范围内溶液都能稳定地处于单相, 这时选用标准态 $f_i^0(L-R) = f_i$ 比较方便, 因为计算 f_i^d 时仅仅需要知道纯质 i 在溶液所处的温度、压力下的逸度及浓度 x_i 。许多过热蒸气或过冷液体组成的溶液, 或稀溶液中的溶剂部分就满足这种条件。但是, 对溶液中的溶质来说, 例如溶解在液体中的气体或固体, 由于气体和固体在液体内的溶解度常有一极限值, 而在溶液的 T, p 条件下有时这些溶质不能以纯液体状态存在, 如气体溶质处于超临界状态时的情况。在这种情况下, 对这些溶质就应采用标准态 $f_i^0(HL) = k_i$ 。 k_i 值是稀溶液中 $x_i \rightarrow 0$ 时 $f_i - x_i$ 曲线的斜率。确定 k_i 值要知道溶液温度、压力下无限稀释溶液的性质, 不能仅依靠纯质状态参数。

现在重新回顾一下理想溶液的定义, 以便进一步了解这个模型的应用价值和提出的依据。观察式(9-46), 用它来计算溶液中组成的逸度, 将较用前面导出的计算逸度的严格热力学关系式(9-33)、(9-34)简单得多。如果没有合适的状态方程, 这些严格的热力学关系式就难以应用。此外, 理想溶液模型虽然简单, 但在某些极

限浓度范围内,特别是稀的非电解质溶液,它能提供 f_i 的近似值。

理想溶液模型的第一个作用,是在某些极限情况下用以计算溶液的热力性质。实验证明,气相溶液在低压时显示出理想溶液性质,非电解质(每个组成均由不带电粒子构成)液相溶液,特别是在高度稀释的情况下,也可当作理想溶液处理。当然,实际系统并不是都可以用理想溶液来处理的,图9-5中的曲线c就表示用L-R法则计算实际系统逸度系数的偏差情况。

理想溶液模型的第二个作用,是提供一个作为实际 f_i 值的比较基础。通过活度系数或过量热力性质把理想溶液和实际溶液联系起来,这将在9-8、9-9节中讨论。

三、理想溶液的热力性质

理想溶液中,各组成必服从式(9-46)

$$f_i^{\text{id}} = x_i f_i^0 \quad (T, p \text{ 恒定})$$

据此可分析理想溶液热力性质与各组成热力性质的关系。

为简单起见,先分析溶液中各组成均服从L-R法则的情况,即

$$f_i^{\text{id}} = x_i f_i \quad (T, p \text{ 恒定}) \quad (9-46a)$$

1. 容积

理想溶液的摩尔容积,等于各组成的纯质在溶液温度、压力下的摩尔容积与各自的摩尔分数乘积的总和,即

$$V_m = \sum x_i V_i = \sum x_i V_{m,i} \quad (9-47)$$

式中,前面的等式适用于理想溶液和非理想溶液,而后面的等式仅适用于理想溶液。对于理想溶液,混合过程容积变化为零,即

$$V_i - V_{m,i} = 0$$

$$\Delta V_{\text{mix}} = \sum n_i (V_i - V_{m,i}) = 0$$

上式反映了理想溶液的实质:假定不同种类分子间的相互作用与同种类分子间的相互作用一样,故 $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ 。因此,偏摩尔容积

可以用与溶液同温、同压下纯质的摩尔容积代替, $\bar{V}_i = V_{m,i}$, 从而大大简化了计算。这个结论和理想溶液的定义式是完全一致的。对式(9-46a)求对数, 可得

$$\ln f_i^{\text{id}} = \ln x_i + \ln f_i$$

令上式在等温、定成分下对压力求导数, 得

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^{\text{id}}}{\partial p} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_T$$

而由式(9-36)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^{\text{id}}}{\partial p} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i}{R_m T}$$

由式(9-35)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_T = \frac{V_{m,i}}{R_m T}$$

故得

$$\bar{V}_i = V_{m,i}$$

顺便指出, 从前面的分析中可见, 等温下逸度随压力变化的关系式(9-35)、(9-36)在分析推导中有重要作用。

2. 焓

理想溶液的摩尔焓, 等于各组成的纯质在溶液温度、压力下的摩尔焓与各自摩尔分数乘积的总和, 即

$$H_m = \sum x_i \bar{H}_i = \sum x_i H_{m,i} \quad (9-48)$$

式中, 前面的等式适用于理想溶液和非理想溶液, 后面的等式仅适用于理想溶液。对于理想溶液, 混合过程中焓的变化为零, 即

$$\bar{H}_i - H_{m,i} = 0$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum n_i (\bar{H}_i - H_{m,i}) = 0$$

对于理想溶液, 混合过程中没有热效应, 混合热等于零。这个结论和理想溶液的定义式也是一致的。式(9-46a)取对数后在定压、定成分下对温度求导数, 得

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^d}{\partial T}\right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_p$$

而由式(9-41)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^d}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{H_{m,i}^0 - H_i}{R_m T^2}$$

由式(9-40)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_p = \frac{H_{m,i}^0 - H_{m,i}}{R_m T^2}$$

故得

$$\bar{H}_i = H_{m,i}$$

3. 内能

理想溶液的摩尔内能, 等于各纯组成在溶液温度、压力下的摩尔内能与各自的摩尔分数乘积的总和, 即

$$U_m = \sum x_i \bar{U}_i = \sum x_i U_{m,i} \quad (9-49)$$

$$\Delta U_{\text{mix}} = \sum n_i (\bar{U}_i - U_{m,i}) = 0$$

因为 $\bar{U}_i = \bar{H}_i - p\bar{V}_i$ $U_{m,i} = H_{m,i} - pV_{m,i}$

而前已证明 $\bar{V}_i = V_{m,i}$ $\bar{H}_i = H_{m,i}$

故得 $\bar{U}_i = U_{m,i}$

有时, 也把混合过程中容积、焓和内能不发生变化作为理想溶液的定义, 即

$$\Delta V_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} = \Delta U_{\text{mix}} = 0 \quad (9-50)$$

4. 熵

虽然理想溶液满足式(9-50), 但是理想溶液的混合熵却不等于零。理想溶液摩尔混合熵为

$$\Delta S_{m,\text{mix}} = \sum x_i (\bar{S}_i - S_{m,i}) = -R_m \sum n_i \ln x_i$$

总熵为 $S = \sum n_i \bar{S}_i = \sum n_i S_{m,i} - R_m \sum n_i \ln x_i$ (9-51)

证明如下:

$$\begin{aligned}\bar{S}_i - S_{m,i} &= \frac{\bar{H}_i - H_{m,i}}{T} - \frac{\bar{G}_i - G_{m,i}}{T} = \frac{\bar{H}_i - H_{m,i}}{T} - R_m \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \\ &= \frac{H_i - H_{m,i}}{T} - R_m \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} - R_m \ln x_i\end{aligned}\quad (9-52)$$

因为 $\bar{H}_i - H_{m,i} = 0$ $\hat{f}_i = x_i f_i$

所以 $\bar{S}_i - S_{m,i} = -R_m \ln x_i$

故溶液的混合熵为

$$\Delta S_{\text{mix}} = \sum n_i (\bar{S}_i - S_{m,i}) = -R_m \sum n_i \ln x_i \quad (9-53)$$

由上式可见,混合熵只和各组成的摩尔数及摩尔分数有关,而和组成的结构无关。例如,1mol 氧和 1mol 氮混合,混合过程熵增等于同温、同压下 1mol 氢和 1mol 氮混合的熵增。混合过程是一个不可逆过程,所以混合熵总是正值。但是,将两部分同样气体混合时,熵不增加,这可以从方程式(9-53)看出,这时 $x_i = 1$, 而 $\Delta S = 0$ 。

5. 自由焓

自由焓的定义中带有熵值。混合过程中自由焓的变化不等于零,而有

$$\Delta G_{\text{mix}} = \sum n_i (\bar{G}_i - G_{m,i}) = R_m T \sum n_i \ln x_i \quad (9-54)$$

$$\text{总自由焓 } G = \sum n_i \bar{G}_i = \sum n_i G_{m,i} + R_m T \sum n_i \ln x_i \quad (9-55)$$

证明如下:

$$\bar{G}_i - G_{m,i} = -T(\bar{S}_i - S_{m,i}) + (H_i - H_{m,i})$$

因为 $\bar{H}_i = H_{m,i}$

所以 $\bar{G}_i - G_{m,i} = -T(\bar{S}_i - S_{m,i}) = R_m T \ln x_i$

故 $\Delta G_{\text{mix}} = \sum n_i (\bar{G}_i - G_{m,i}) = R_m T \sum n_i \ln x_i$

6. 自由能

$$\Delta A_{\text{mix}} = \sum n_i (\bar{A}_i - A_{m,i}) = R_m T \sum n_i \ln x_i \quad (9-56)$$

$$\text{总自由能 } A = \sum n_i \bar{A}_i = \sum n_i A_{m,i} + R_m T \sum n_i \ln x_i \quad (9-57)$$

可见,给定成分、给定状态的理想溶液,混合过程中自由焓的变化

和自由能的变化相等,其数值和混合熵及温度有关。

从本节分析可见,理想溶液的逸度可以利用简单关系式 $f_i^d = x_i f_i^0$ 计算。溶液的容积、内能、焓可以用 $Y = \sum n_i \bar{Y}_i = \sum n_i Y_{m,i}^0$ 计算。至于熵及带有熵参数的其他广延性质,如自由焓及自由能,其关系式为 $Y = \sum n_i \bar{Y}_i = \sum n_i Y_{m,i}^0 - \Delta Y_{\text{mix}}$, 而 ΔY_{mix} 仅是系统温度组成的摩尔数及摩尔分数的函数。式中 f_i^0 、 $Y_{m,i}^0$ 指标准态下纯组成的参数。假如符合 $L-R$ 法则,标准态选取溶液温度 T 及压力 p 下纯质 i 的相应参数就非常方便。这时 $f_i^0 = f_i$ (在给定的 T, p 下); $V_{m,i}^0 = V_{m,i}$, $H_{m,i}^0 = H_{m,i}$, $S_{m,i}^0 = S_{m,i}$ 。倘若溶液中的溶质必须采用亨利定律标准态的话,计算就麻烦些,因为必须有所研究的溶液在 $x_i \rightarrow 0$ 时的实验数据。这时,在无限稀释溶液中, $f_i \sim x_i$ 曲线在 $x_i \rightarrow 0$ 处的斜率为亨利常数 k_i , $k_i = f_i^0$, 而

$$V_{m,i}^0 = \lim_{x_i \rightarrow 0} V_i$$

$$H_{m,i}^0 = \lim_{x_i \rightarrow 0} H_i$$

$$S_{m,i}^0 = \lim_{x_i \rightarrow 0} (S_i + R_m \ln x_i)$$

例题 9-5 在给定温度、压力下某二元溶液中溶剂 1 的逸度 f_1 可用如下公式表示:

$$f_1 = x_1 \exp(0.25 + 0.75x_2^2) \quad (a)$$

试利用吉布斯-杜亥姆方程求出与式 (a) 相应的 $f_2 \sim x_2$ 的表达式及溶质 2 的亨利常数 k_2 。

解 吉布斯-杜亥姆方程式 (9-42) 为

$$\left[\frac{\partial \ln(f_2/x_2)}{\partial x_1} \right]_{T,p} = \frac{x_1}{x_2} \left[\frac{\partial \ln(f_1/x_1)}{\partial x_2} \right]_{T,p}$$

由式 (a) 得

$$\ln(f_1/x_1) = 0.25 + 0.75x_2^2$$

$$\frac{d \ln(f_1/x_1)}{dx_2} = 1.50x_2$$

代入式 (9-42), 得

$$\frac{d \ln(f_2/x_2)}{dx_1} = 1.50x_1$$

积分得 $\ln(\hat{f}_2/x_2) = 0.75x_1^2 + \text{常数}$

当 $x_2 = 1, x_1 = 0$ 时, $\ln(\hat{f}_2/x_2)$ 的值就是积分常数, 即

$$\text{常数} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \ln(\hat{f}_2/x_2) = \ln f_2$$

所以, 要知道积分常数, 必须知道 f_2 的实验值。例如, 如本例题任意给定 $f_2 = 1.65$, 则积分常数为 0.5。因此, 对于组成 2, 则有

$$\begin{aligned}\ln(\hat{f}_2/x_2) &= 0.5 + 0.75x_1^2 \\ \hat{f}_2 &= x_2 \exp(0.5 + 0.75x_1^2)\end{aligned}\quad (8)$$

亨利常数 k_2 可利用下式求出:

$$k_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_2}{x_2} = \exp 1.25 = 3.49$$

由此可得溶剂 1 的亨利常数 k_1 :

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \exp 1.00 = 2.72$$

$$f_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \hat{f}_1 = \exp 0.25 = 1.28$$

四、理想气体混合物是理想溶液的特例

理想气体混合物的热力性质与组成气体相应热力性质的关系, 满足理想溶液的性质。

从理想气体状态方程, 得混合物容积为

$$V = \frac{nR_m T}{p} = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{R_m T}{p}$$

偏摩尔容积为

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \frac{R_m T}{p} = V_{m,i}$$

理想气体逸度为

$$f = p \quad \hat{f}_i = p_i = x_i p$$

由于理想气体的分子间没有相互作用力, 理想气体等温混合没有热效应, 因此总内能为等温混合时各组成的内能之和, 即

$$U = \sum n_i U_{m,i} = \sum n_i \bar{U}_i$$

所以

$$\bar{U}_i = U_{m,i}$$

且
$$H = \sum n_i H_{m,i} = \sum n_i \bar{H}_i$$

所以
$$\bar{H}_i = \bar{H}_{m,i}$$

理想气体的混合熵不等于零。例如，处于相同温度 T 和压力 p 下，充装在绝热刚性容器的各间隔内的纯理想气体，如打破各间隔之间的薄壁使气体混合，则因为容器是刚性绝热的，所以不出现功和热的交换，整个系统的内能变化 $\Delta U = 0$ 。又因所有气体的初始温度和压力相同，所以最终混合物的混度和压力必然等于气体的初始温度和压力。

每种组成气体在混合过程中的熵变化为

$$\Delta S_i = n_i \Delta S_{m,i} = n_i \left(-R_m \ln \frac{p_i}{p} \right) = n_i (-R_m \ln x_i)$$

其中， p_i 为 i 组成在混合物终态时的分压力， p 为每种气体的初压力，也是混合物的总压力。由此，系统混合前后熵变化为

$$\Delta S = \sum_i n_i \Delta S_{m,i} = -R_m \sum_i n_i \ln x_i$$

在系统最终状态下混合熵为

$$S = \sum_i n_i S_{m,i} - R_m \sum_i n_i \ln x_i$$

归纳上述理想气体混合过程热力性质的变化(上角标以“*”以示理想气体的性质)，就得到

$$\left. \begin{aligned} \bar{V}_i^* - V_{m,i}^* &= \bar{U}_i^* - U_{m,i}^* = \bar{H}_i^* - H_{m,i}^* = 0 \\ \bar{S}_i^* - S_{m,i}^* &= -R_m \ln x_i \\ \bar{G}_i^* - G_{m,i}^* &= \bar{A}_i^* - A_{m,i}^* = R_m T \ln x_i \\ \hat{f}_i^* &= x_i p = p_i^* \end{aligned} \right\} \quad (9-58)$$

应该指出，理想气体混合物的热力性质虽然符合理想溶液的特性，但是理想溶液不一定是理想气体混合物。也就是说，理想溶液中各组成不一定要服从理想气体状态方程，只要满足 $L-R$ 法则或亨利定律就可以了。

9-8 活度、活度系数与非理想溶液

一、非理想溶液的活度和活度系数

溶液中,如果有一种或多种组成不符合 $\hat{f}_i = x_i f_i^0$ 的关系,则称为非理想溶液,或称为实际溶液。

如果有合适的状态方程,实际溶液中 i 组成的逸度可以利用式(9-33)、(9-34)求出。另外一种计算方法,是在理想溶液公式的基础上加以校正来求得。令

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (9-59)$$

γ_i 称为活度系数。若知道活度系数,就可以在理想溶液的基础上来计算实际溶液组成的逸度。

以 $a_i = \gamma_i x_i$ 代入式(9-59),则

$$\hat{f}_i = a_i f_i^0 \quad (9-59a)$$

a_i 称为 i 组成的活度。很明显

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = x_i \gamma_i \quad (9-60)$$

即 i 组成的活度是 i 组成的逸度与其标准态逸度之比,其数值与标准态的选取有关。 a_i 为无量纲数。

对于理想溶液

$$\gamma_i = 1 \quad a_i = x_i$$

上式表示理想溶液 i 组成的活度在数值上和 i 组成的摩尔分数相等。

对于实际溶液

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^d} \quad (9-61)$$

可见,所谓活度系数,是非理想溶液中 i 组成的逸度与同温度、同压力及同成分的理想溶液 i 组成的逸度之比。因此,活度系数表

示实际溶液对理想溶液的偏离程度。 $\gamma_i = 1$ 为理想溶液； $\gamma_i < 1$ ， $\gamma_i > 1$ 分别称为具有负偏差和正偏差的实际溶液。

从式(9-59)可见，利用这种方法求 i 组成的逸度时，关键在于求出活度系数 γ_i 。

二、非理想溶液的偏摩尔性质与溶液的热力性质

先分析非理想溶液偏摩尔性质与活度、活度系数的关系。前面曾导出式(9-31)、(9-36)、(9-41)、(9-42)：

$$\begin{aligned}\bar{G}_i - G_{m,i}^0 &= R_m T \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \\ \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial p} \right)_{T,x} &= \frac{\bar{V}_i}{R_m T} \\ \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T} \right)_{p,x} &= \frac{H_{m,i}^0 - \bar{H}_i}{R_m T^2} \\ \bar{S}_i - S_{m,i}^0 &= \frac{\bar{H}_i - H_{m,i}^0}{T} - R_m \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}\end{aligned}$$

在此基础上，引入

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad \gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^0}$$

得

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial \ln(\hat{f}_i/f_i^0)}{\partial p} \right]_{T,x} &= \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T,x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i - V_{m,i}^0}{R_m T} \\ \left[\frac{\partial \ln(\hat{f}_i/f_i^0)}{\partial T} \right]_{p,x} &= \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} = \frac{H_{m,i}^0 - \bar{H}_i}{R_m T^2}\end{aligned}$$

$$\bar{G}_i - G_{m,i}^0 = \mu_i - \mu_i^0 = R_m T \ln a_i - R_m T \ln(x_i \gamma_i)$$

$$\bar{S}_i - S_{m,i}^0 = -R_m \ln a_i - R_m T \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x}$$

$$= -R_m \ln(x_i \gamma_i) - R_m T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x}$$

因此，偏摩尔性质可以用下列关系式表示：

$$\bar{V}_i = V_{m,i}^0 + R_m T \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial p} \right)_{T,x} = V_{m,i}^0 - R_m T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_{T,x}$$

$$\bar{H}_i = H_{m,i}^0 - R_m T^2 \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x} = H_{m,i}^0 - R_m T^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \bar{G}_i &= G_{m,i}^0 + R_m T \ln a_i = G_{m,i}^0 + R_m T \ln(x_i \gamma_i) \\
 \bar{S}_i &= S_{m,i}^0 - R_m \ln a_i - R_m T \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{p,x} \\
 &= S_{m,i}^0 - R_m \ln(x_i \gamma_i) - R_m T \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x}
 \end{aligned} \right\} (9-62)$$

倘若已知系统压力、温度、成分，并且知道组成的活度系数或活度以及组成纯质在标准态的性质，就可以用上述一组方程求出实际溶液的偏摩尔性质。应用式 $Y_{T,p} = \sum n_i \bar{Y}_i$ ，就能够求出实际溶液的广延性质。

从另一角度来看，实际溶液混合过程中热力性质变化的关系式，也可以和组成的活度 a_i 或活度系数 γ_i 关联起来。

9-5 节中的式(9-27a)，是混合过程中热力性质变化的一组无量纲关系式。以 $\bar{G}_i - G_{m,i}^0 = R_m T \ln a_i = R_m T \ln(x_i \gamma_i)$ 代入，得

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\Delta G_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= \sum_i x_i \ln a_i = \sum_i x_i \ln(x_i \gamma_i) \\
 \frac{p \Delta V_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln p} \right)_{T,x} = \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln p} \right)_{T,x} \\
 \frac{\Delta H_{m,\text{mix}}}{R_m T} &= - \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln T} \right)_{p,x} = - \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln T} \right)_{p,x} \\
 \frac{\Delta S_{m,\text{mix}}}{R_m} &= - \sum_i x_i \ln a_i - \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln T} \right)_{p,x} \\
 &= - \sum_i x_i \ln(x_i \gamma_i) - \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln T} \right)_{p,x}
 \end{aligned} \right\} (9-63)$$

式(9-62)及(9-63)表明了活度及活度系数在计算溶液热力性质中的作用。

若把活度及活度系数代入二元系吉布斯-杜亥姆关系式(9-42)

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_2} \right)_{T,p}$$

因为 $a_i = \hat{f}_i / f_i^0$, 在等 T, p 下 f_i^0 为常数, 代入上式, 得

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = x_2 \left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} \right)_{T,p}$$

而 $a_i = x_i \gamma_i$, 故

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} \quad (9-64)$$

式(9-64)很有实用价值:

1. 如果有 γ_1 对 x_1 的实验数据, 可以积分式(9-64)而得出 $\gamma_2 = f(x_2)$ 的关系。即, 在二元溶液中, 可以利用一种组成的活度系数来计算另一组成的活度系数。

2. 如果用实验方法得出 $\gamma_1 = f(x_1), \gamma_2 = f(x_2)$ 的关系, 可以根据式(9-64)来检验它们是否满足应有的热力学关系, 即可以检验实验结果与热力学关系的一致性。倘若数值严重不符合式(9-64), 表示实验数值不正确。

3. 如果仅有有限的 γ_1, γ_2 数据, 则可以积分式(9-64)而把 γ_1, γ_2 和 x 联系起来。得出的方程只有有限个需要调试的参数, 而这些参数可以根据有限个实验数据来求取。

最后, 对非理想溶液中标准态的选择方法稍作说明。活度 $a_i = \hat{f}_i / f_i^0$ 中, 取系统温度、系统压力或其他压力下纯质在指定的聚集态时的状态为标准态。对于大多数气相溶液及能稳定处于液相或固相的溶液, i 组成的标准态常按 $L-R$ 法则取 $f_i^0 = f_i$, 即取系统温度、压力下纯质的逸度为标准态逸度。在某些特殊情况下, 例如某些组成在液相溶液的温度、压力条件下是气相或固相, 则应采用亨利定律的标准态, $f_i^0 = k_i$ 。对于气相溶液以及计算纯质逸度时的标准态, 也常选择纯质在系统温度及 $p = 1 \text{ atm}$ 下的适当聚集态(气态、液态或固态)为标准态, 如例题 9-4。这时

$$a_i = \hat{f}_i / f_i^0 = \hat{f}_i / \left[\frac{f_i}{p}, 1 \text{atm} \right]$$

因为一般物质在 $p = 1 \text{atm}$ 时的逸度系数 $f_i/p = 1$, 因此 $a_i = \hat{f}_i \cdot 1 \text{atm}^{-1}$ 。对于理想气体及理想溶液 $a_i = p_i \cdot 1 \text{atm}^{-1}$, p_i 为 i 组成的分压力。相应的活度系数为

$$\gamma_i = a_i / x_i = (f_i / x_i) \cdot 1 \text{atm}^{-1}。$$

9-9 过量热力性质

一、过量热力性质的定义

实际溶液的热力性质, 可以通过理想溶液的热力性质及所谓过量热力性质的关系式来计算。

过量热力性质是实际溶液的热力性质与假设该溶液是理想溶液时的热力性质之差, 即

$$Y^E = Y - Y^{\text{id}} \quad (9-65)$$

式中, Y 为溶液的热力性质, Y^{id} 为同温、同压、同成分下假定为理想溶液时的热力性质, Y^E 称为过量热力性质。

从上式可得

$$\Delta Y^E = \Delta Y_{\text{mix}} - \Delta Y_{\text{mix}}^{\text{id}}$$

如以 $\Delta Y_{\text{mix}} = Y - \sum n_i Y_{m,i}^0$, $\Delta Y_{\text{mix}}^{\text{id}} = Y^{\text{id}} - \sum n_i Y_{m,i}^0$ 代入上式, 可得

$$\Delta Y^E = Y - Y^{\text{id}} = Y^E$$

$$\text{或} \quad Y^E = \Delta Y^E = \Delta Y_{\text{mix}} - \Delta Y_{\text{mix}}^{\text{id}} \quad (9-65a)$$

过量热力性质中, 应用最广泛的是过量自由焓 G^E 、过量焓 H^E 和过量容积 V^E 。

由于在理想溶液混合过程中

$$\Delta V_{\text{mix}}^{\text{id}} = \Delta U_{\text{mix}}^{\text{id}} = \Delta H_{\text{mix}}^{\text{id}} = \Delta C_{p,\text{mix}}^{\text{id}} = \Delta C_{v,\text{mix}}^{\text{id}} = 0$$

因此这些函数的过量热力性质, 均等于相应函数在混合过程中的变量, 即

$$\begin{aligned}
 V^E &= \Delta V_{\text{mix}} & U^E &= \Delta U_{\text{mix}} & H^E &= \Delta H_{\text{mix}} \\
 C_p^E &= \Delta C_{p,\text{mix}} & C_v^E &= \Delta C_{v,\text{mix}} & & (9-66)
 \end{aligned}$$

对于过量熵及与熵有关的热力性质, 由于

$$\Delta S_{\text{mix}}^{\text{id}} = - \sum_i n_i \ln x_i \neq 0$$

故

$$S^E = \Delta S_{\text{mix}} + \sum_i n_i \ln x_i \quad (9-67)$$

$$G^E = \Delta G_{\text{mix}} - R_m T \sum_i n_i \ln x_i \quad (9-68)$$

过量热力性质之间的关系类似于纯质。如摩尔过量性质间的关系为

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{G_m^E}{R_m T} &= \frac{H_m^E}{R_m T} - \frac{S_m^E}{R_m} \\
 C_{p,m}^E &= \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial T} \right)_{p,x} = T \left(\frac{\partial S_m^E}{\partial T} \right)_{p,x} \\
 V_m^E &= \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial p} \right)_{T,x} \\
 S_m^E &= - \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial T} \right)_{p,x} \\
 \frac{H_m^E}{R_m T} &= - T \left[\frac{\partial \left(\frac{G_m^E}{R_m T} \right)}{\partial T} \right]_{p,x}
 \end{aligned} \right\} (9-69)$$

二、过量自由焓及活度系数

过量自由焓之所以重要, 因为它和系统的活度系数有直接关系。以 $nR_m T$ 除式(9-68), 得

$$\frac{G_m^E}{R_m T} = \frac{\Delta G_{m,\text{mix}}}{R_m T} - \sum_i x_i \ln x_i$$

而以式(9-63)

$$\frac{\Delta G_{m,\text{mix}}}{R_m T} = \sum_i x_i \ln a_i = \sum_i x_i \ln(x_i \gamma_i)$$

代入上式, 可得

$$\begin{aligned} \frac{G_m^E}{R_m T} &= \sum_i x_i \ln(x_i \gamma_i) - \sum_i x_i \ln x_i \\ &= \sum_i x_i \ln \gamma_i \end{aligned} \quad (9-70)$$

上式显示了溶液的摩尔过量自由焓和各组成的活度系数的关系。

根据式(9-62), 得

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i - G_{m,i}^0}{R_m T} - \ln x_i$$

而

$$\ln x_i = \ln a_i^{\text{id}} = \ln \frac{\hat{f}_i^{\text{id}}}{f_i^0} = \frac{\bar{G}_i^{\text{id}} - G_{m,i}^0}{R_m T}$$

故

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i - G_{m,i}^0}{R_m T} - \frac{\bar{G}_i^{\text{id}} - G_{m,i}^0}{R_m T} = \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{id}}}{R_m T} = \frac{\bar{G}_i^E}{R_m T}$$

上式建立了 i 组成偏摩尔过量自由焓与活度系数的关系。根据偏摩尔热力性质的定义, 上式又可写作

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G_m^E}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (9-71)$$

式(9-71)是根据溶液的过量自由焓实验数据求活度系数的基本热力学方程。

为了求得活度系数, 必须有 $G_m^E = f(T, p, x_1, x_2, \dots)$ 的函数关系。目前, 从理论上还不能得到普遍适用的关系式。一般方法是, 对溶液的微观结构进行某种假定, 从而建立起近似的物理模型, 再结合经验提出一些半经验的 G^E 表达式。式中通常包括一个以上的视不同系统而变化的经验常数。这些经验常数需要根据一些有关系统的实验数据来确定。一旦得到系统的活度系数和 G_m^E 的具体函数关系式, 就可以求取任何浓度下组成的活度系数。

根据实际溶液的情况, 常把实际溶液分为二类: 正规溶液和无热溶液。许多计算过量自由焓的半经验方程, 都是从达两种情况

下得出。

1. 正规溶液

前面曾经介绍过，理想溶液中不同种类分子的相互作用和相同种类分子的相互作用相同，理想溶液的过量自由焓等于零。由此可知，正是因为不同种类分子间相互作用力与同种类分子不同，才使得实际溶液的过量自由焓不等于零。根据分子间相互作用力的性质，正规溶液的定义为

$$S^E = 0 \quad H^E \neq 0 \quad G^E = H^E \quad (9-72)$$

正规溶液的混合热不等于零，即 $H^E \neq 0$ ，因而不满足理想溶液的定义。但是，分子间的相吸力或相斥力不很大，以致可假定 $S^E = 0$ ，即正规溶液混合过程的熵变化和理想溶液相同。

由于
$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{p,x} = 0$$

故
$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \right]_{p,x} = 0$$

以式(9-71)代入上式，得

$$\left[\frac{\partial (R_m T \ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_{p,x} = 0$$

所以
$$R_m T \ln \gamma_i = \text{常数} \quad (9-73)$$

因此，已知某一温度下的活度系数时，可以利用上式计算另一种温度下的活度系数。

两种著名过量自由焓的半经验方程：范拉(Van Laar)方程及马格勒斯(Margules)方程，就是在正规溶液的基础上得出的。

现在介绍如何导出一些简单的半经验方程。

G_m^E 和 $T, p, x_1, x_2 \dots$ 有关。对于液相溶液， p 对 G_m^E 影响较弱，因此低压时可以忽略 p 的影响。

恒温下，液相摩尔过量自由焓 G_m^E 可写成

$$\frac{G_m^E}{R_m T} = g(x_1, x_2, \dots)$$

分析二元系时, 函数关系最易表示为 $G_m^E/(x_1 x_2 R_m T)$ 的关系。其中, 一种方法是以级数展开式表示, 即

$$\frac{G_m^E}{x_1 x_2 R_m T} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots$$

当 B, C, D 均等于零时, $\frac{G_m^E}{R_m T} = 0$ 。根据式(9-70)

$$\frac{G_m^E}{R_m T} = \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

则 $\ln \gamma_1 = 0, \ln \gamma_2 = 0$, 故 $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, 即为理想溶液。

如 $C = D = \dots = 0$, 则

$$\frac{G_m^E}{R_m T} = B x_1 x_2 \quad (a)$$

由式(9-71) $\ln \gamma_1 = \left\{ \frac{\partial [\ln G_m^E / (R_m T)]}{\partial n_1} \right\}_{T, P, n_2}$

以式(a)代入式(9-71), 而且在给定温度下 B 为常数, 故得

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= n_2 B \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \right) = B x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= -B x_1^2 \end{aligned} \right\} \quad (9-74)$$

同理可得

上式称为三尾标马格勒斯方程。

若只有 $D = \dots = 0$, 而 B, C 不等于零, 则

$$\frac{G_m^E / (R_m T)}{x_1 x_2} = B + C(x_1 - x_2)$$

以 $x_1 + x_2$ 乘 B , $x_1 + x_2 = 1$, 则上式可改为

$$\frac{G_m^E / (R_m T)}{x_1 x_2} = B(x_1 + x_2) + C(x_1 - x_2) = (B + C)x_1 + (B - C)x_2$$

令 $B + C = A_{21}, B - C = A_{12}$, 可得

$$\frac{G_m^E / (R_m T)}{x_1 x_2} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2$$

相应的活度系数方程为

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) x_1] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) x_2] \end{aligned} \right\} \quad (9-75)$$

上式称为三尾标马格勒斯方程。当 $x_1=0$ 时 $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$; $x_2=0$ 时 $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$ 。即: 可以根据 $x_1 \rightarrow 0$ 或 $x_2 \rightarrow 0$ 的无限稀释溶液来测定活度系数 $\gamma_1^\infty, \gamma_2^\infty$, 而得到式(9-75)中的二参数 A_{12} 及 A_{21} , 则在此温度下不同浓度时的活度系数就可从式(9-75)算出。

过量自由焓与组成摩尔浓度的另一种函数关系, 是把 $x_1 x_2 \cdot R_m T / G_m^E$ 作为 x_1 的线性函数, 即

$$\frac{x_1 x_2}{G_m^E / (R_m T)} = B' + C' (x_1 - x_2)$$

用 $x_1 + x_2$ 乘 B , 则

$$\begin{aligned} \frac{x_1 x_2}{G_m^E / (R_m T)} &= B' (x_1 + x_2) + C' (x_1 - x_2) \\ &= (B' + C') x_1 + (B' - C') x_2 \end{aligned}$$

令 $B' + C' = 1/A'_{21}$, $B' - C' = 1/A'_{12}$, 则

$$\frac{G_m^E / (R_m T)}{x_1 x_2} = \frac{A'_{12} A'_{21}}{A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2}$$

相应的活度系数关系式为

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{x_2^2 A'_{12}}{\left[1 + \left(\frac{A'_{12}}{A'_{21}} - 1\right) x_1\right]^2} = \frac{A'_{12}}{\left(1 + \frac{A'_{12}}{A'_{21}} \frac{x_1}{x_2}\right)^2} \\ \ln \gamma_2 &= \frac{x_1^2 A'_{21}}{\left[1 + \left(\frac{A'_{21}}{A'_{12}} - 1\right) x_2\right]^2} = \frac{A'_{21}}{\left(1 + \frac{A'_{21}}{A'_{12}} \frac{x_2}{x_1}\right)^2} \end{aligned} \right\} \quad (9-76)$$

上式称为范拉方程。对于无限稀释溶液, $x_1=0$ 时 $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$, $x_2=0$ 时 $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$, 进而可得出整个浓度范围内的活度系数关系式。

上述两种半经验方程的导出方法是纯数学的，不能揭示这种模型的物理本质。详细研究表明，经验公式的形式和参数，在某种程度上反映了溶液中相同和不同分子的相互作用力。正规溶液所考虑的分子作用是色散力，因此对于分子间的力主要是色散力的系统中才比较适用，例如分子大小相差不大、化学性质相近的非极性和轻微极性系统（如烃类系统），而不能应用于强极性或有氢键作用的系统。正规溶液的非理想性不能很大，一般 $\gamma = 1 \sim 2.0$ 。

2. 无热溶液

混合过程中混合热为零，或者混合热很少可忽略不计，即 $H^E = 0$ 的，实际溶液称为无热溶液。它和理想溶液的不同之处是 $S^E \neq 0$ ，即无热溶液混合过程熵变化 ΔS_{mix} 不等于理想溶液混合过程的熵变化。现在广泛应用的威尔逊(Wilson)方程及 NRTL (Non-Random Two Liquids) 方程都是在无热溶液的基础上获得的。此处简单介绍一下威尔逊方程的形式，有关推导和其他经验方程可以参考文献[38]：

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} - \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (9-77)$$

常数 A_{12} 、 A_{21} 必须由二元系统实验数据决定。威尔逊方程可以用于非理想性很高的系统。在许多场合下，它比范拉方程及马格勒斯方程精度更高。然而，它只能应用在完全互溶的系统。某些研究者对 155 对有可靠汽液平衡数据的互溶二元系进行了威尔逊方程参数的计算，并通过这些参数表示的威尔逊方程计算汽液相平衡，发现计算结果与实验数据相当符合。这些系统包括烃类、醇类、酯类、酮类、水以及含氮、含硫、含卤素等的化合物，

例题 9-6 液相苯及环己烷溶液的无量纲过量自由焓函数用下式表示:

$$\frac{G_m^E}{x_1 x_2 R_m T} = B$$

计算并绘出溶液中苯的摩尔百分数与过量性质 $G_m^E/(R_m T)$ 、 $H_m^E/(R_m T)$ 、 S_m^E/R_m 的关系, 以及此系统在 $t=40^\circ\text{C}$ 、 $p=101.3\text{kPa}$ 时的活度系数值。实验给出, 在 $p=101.3\text{kPa}$, 而 $t=35, 40, 45^\circ\text{C}$ 时的 B 值相应为 0.479, 0.458, 0.439。

解

$$G_m^E/(R_m T) = Bx_1 x_2 \quad (a)$$

$$\begin{aligned} H_m^E/(R_m T) &= -T \left(\frac{\partial \frac{G_m^E}{R_m T}}{\partial T} \right)_{p, x} = -T x_1 x_2 \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right) \\ &= -x_1 x_2 \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T} \right)_p \end{aligned} \quad (b)$$

$$S_m^E/R_m = -(\partial G_m^E/\partial T)_{p, x} = -x_1 x_2 \left[B \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T} \right)_p \right] \quad (c)$$

因为 $\ln \gamma_1 = Bx_2^2$ $\ln \gamma_2 = Bx_1^2$ [9-74]

根据给出的数据, 40°C 时 $B=0.458$ 。从 35°C 及 45°C 时的 B 值求 40°C 时 B 对温度的导数, 得

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T} \right)_p \approx \frac{0.439 - 0.479}{\ln 318.15 - \ln 308.15} = -1.25$$

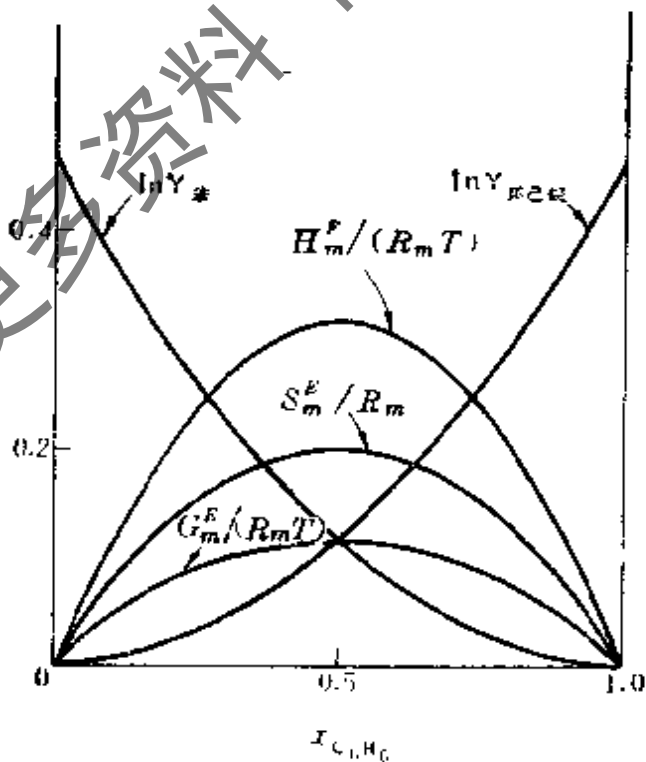


图 9-7

故 40°C 时有

$$G_m^E / (R_m T) = 0.458x_1x_2 \quad H_m^E / (R_m T) = 1.25x_1x_2$$

$$S_m^E / R_m = 0.792x_1x_2 \quad \ln \gamma_1 = 0.458x_2^2 \quad \ln \gamma_2 = 0.458x_1^2$$

结果见图 9-7 所示。

习 题

9-1 处于 8.618MPa、37.8°C 下的 CO₂ 及 CH₄ 的气相溶液, 实验测得不同成分下的压缩因子 Z 为:

y _{CO₂}	y _{CH₄}	Z
1.0000	0.0000	0.3117
0.7961	0.2039	0.6262
0.5939	0.4061	0.7350
0.3944	0.6056	0.8084
0.1528	0.8472	0.8634
0.0000	1.0000	0.8892

(a) 在上述温度、压力下, 确定 50%CO₂、50%CH₄ 气相溶液的组分的偏摩尔容积。

(b) 按理想溶液计算这个系统的摩尔容积, 并和实验值比较。

9-2 为了绘制某一压力, 不同温度下 NH₃-H₂O 的液相溶液的焓-浓度图 (H_m-x 图), 试问应测定哪些数据? 要计算哪些数据? 如何绘制(提示: 在图 9-8 中, 证明 α 线为理想溶液 H_m-x 关系线)? 利用图 9-8, 说明如何求取偏摩尔焓, 并分析偏摩尔热力性质的特性与纯质摩尔热力性质特性有何不同, 有何关系。

9-3 利用截断至第二维里系数的维里方程, 计算 75°C、100kPa 时甲烷及正己烷气相溶液中组成的逸度系数 $\hat{\phi}_i$ 和逸度 \hat{f}_i , 并画出摩尔成分与 \hat{f}_i 、 $\hat{\phi}_i$ 的关系曲线图。

9-4 液相溶液的混合热可以通过哪些方法求取?

9-5 比较纯质、溶液及溶液中 i 组成的化学势、逸度、逸度系数的定义、关系式和作用。

9-6 导出 $R-K$ 方程 i 组成的逸度系数的表达式。

9-7 利用截断至第三维里系数的维里方程导出 i 组成逸度系数表达式。

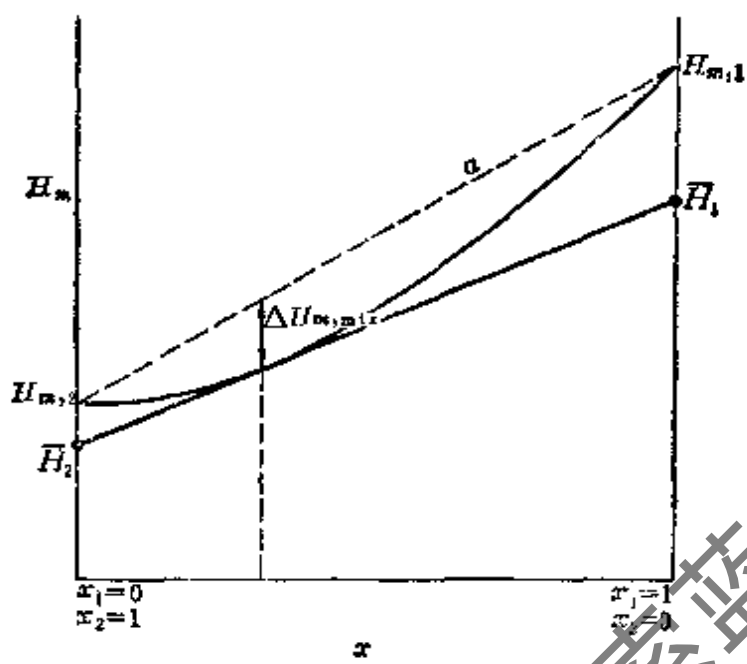


图 9-8

9-8 举例说明 i 组成的逸度在等温下随压力变化以及在等压下随温度变化的关系式的应用。

9-9 说明理想气体混合物、理想溶液及实际溶液的意义和应用场合。

9-10 证明：

$$(1) \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j \neq i} = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$$

$$(2) \bar{G}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq i} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq i}$$

9-11 摩尔积分溶解热 Q_{mix} 表示 1 mol 溶质 (组分 2) 在等温下与 n_1 mol 溶剂 (组分 1) 混合时的焓变化, 即

$$Q_{mix} = \Delta H_{mix} = (n_1 + 1) H_{m, mix} - (n_1 H_{m, 1} + H_{m, 2}) = (n_1 \bar{H}_1 + \bar{H}_2) - (n_1 H_{m, 1} + H_{m, 2})$$

此值可从等温量热计的放热量或吸热量得到。下表为 1 mol 硫酸在 25°C 下溶于 n_1 mol 水的放热量。

n_1	0.25	1.0	1.5	2.33	4.0	5.44	9.0	10.1	19.0	20.0
$-\Delta H_{mix}$ cal	1970	6740	8360	10680	13010	13950	15010	15500	5900	17200

- (1) 计算 0.1kg 纯硫酸加入水中放出的热量(kJ);
- (2) 计算 0.1kg、质量百分数为 60% 的硫酸溶液及 0.075kg、质量百分数为 25% 的硫酸溶液混合时的放热量。
- (3) 关联一个 $(\bar{H}_1 - H_{m,1})$ 、 $(\bar{H}_2 - H_{m,2})$ 与 $p_1, n_2, \Delta H_{mix}$, 以及 ΔH_{mix} 对 n_1/n_2 的导数的表达式。
- (4) 计算质量浓度为 50% 的硫酸溶液的 $(\bar{H}_1 - H_{m,1})$ 及 $(\bar{H}_2 - H_{m,2})$ 的值。

参考态取 0°C 时纯水及纯硫酸的焓值为零。水及纯硫酸的比热容依次为 19.67 cal/(mol·K) 及 31.27 cal/(mol·K)

9-12 二元溶液偏摩尔焓可用下式表示:

$$\bar{H}_1 = a_1 + b_1 x_2^2 \quad \bar{H}_2 = a_2 + b_2 x_1^2$$

- (1) 证明 $b_1 = b_2$;
- (2) 根据任意广延量 $Y_i = Y_{m,i}$, 证明 $a_1 = H_{m,1}$, $a_2 = H_{m,2}$, $\Delta H_{mix} = b_1 x_1 x_2$ 。

9-13 计算相同摩尔数的 CO_2 及 CH_4 溶液的组分逸度 f_i 。溶液状态为 500K, 500atm (利用理想溶液 $L-R$ 法则)。

9-14 维里方程的一种表达式为

$$PV_m/(R_m T) = 1 + B[P/(R_m T)] + (C-B)^2 [p/(R_m T)]^2 + \dots$$

证明: (1) 逸度系数为

$$\frac{f}{p} = \exp \left[B \frac{p}{R_m T} + \frac{(C-B)^2}{2} \left(\frac{p}{R_m T} \right)^2 + \dots \right]$$

(2) 二元溶液维里方程为

$$\frac{pV_m}{R_m T} = 1 + \frac{B_{mix}}{V_m}$$

其中

$$B_{mix} = y_1^2 B_{11} + y_2^2 B_{22} + 2y_1 y_2 B_{12}$$

(3) 活度系数为

$$\ln \gamma_1 = \delta_{12} y_2^2 p / (R_m T) \quad (\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22})$$

9-15 在几种温度下测量液相氩-甲烷溶液的过量自由焓, 结果可用下式表示:

$$\frac{G_m^E}{R_m T} = x_{Ar} (1 - x_{Ar}) [A + B(1 - 2x_{Ar})]$$

式中参数 A, B 见下表:

T, K	A	B
109.9	0.3036	-0.0169
112.0	0.2944	+0.0118
115.74	0.2804	+0.0546

试计算在 112K 下氫的浓度 $x_{Ar} = 0.5$ 时氫及甲烷的活度系数。

获取更多资料 微信搜索 蓝领星球

第十章 汽液相平衡

工质在热力装置中往往经历相变过程，而且绝大多数情况是经历汽液相变。本章专门讨论纯质及多组分系统的相平衡，主要讨论汽液相平衡。在第二章的基础上本章将进一步讨论：平衡判据及稳定性判据，并用来分析相平衡中的稳定平衡态与亚稳平衡态；介绍用以确定多组分多相平衡强度状态所需独立强度量数目的相律；通过分析相平衡条件，建立各种相平衡系统中各相之间的热力参数关系。这样，不仅可以计算纯质相平衡时的热力性质，如，蒸气压，潜热，纯质汽液两相由曲界面分开时的热力性质，亚稳态的过饱和蒸气性质等等，而且利用第九章介绍的推算单相溶液热力性质的知识，还可以推算有关多组分系统的相平衡问题。在本章中，只着重介绍二元汽液系统。

10-1 平衡与稳定性

本书主要研究平衡态热力学，关于平衡态的概念、平衡条件和平衡判据以及平衡稳定性问题，在第二章中已作过简要的介绍，本节再对平衡及稳定性判据进一步加以论述。

平衡判据的确定应以热力学第二定律为依据。第二定律指出，孤立系统平衡态的熵达最大值，不平衡态自发地趋于平衡态，自发过程是增熵过程，用数学式表达，即式(2-7)

$$dS_{1,so} \geq 0$$

其中，不等号表示自发过程的条件，即系统向平衡方向进行的条件，等号则表示到达平衡态，等式也表示不可能再发生自发过程。

怎样检验系统的熵是否达极大值呢？分析一个由 r 种组成构

成的单相系统,系统的熵是其组成摩尔数 n_1, n_2, \dots, n_r 及另外两个状态参数的函数。为使分析简化起见,假定系统中只有 n_1 变化。

当 n_1 等于某值 n_1^0 时系统的熵为极大。在此状态下, $\frac{\partial S}{\partial n_1} = 0$,

$\frac{\partial^2 S}{\partial n_1^2} < 0$, 即系统达稳定平衡。现假定系统初始状态处于 $n_1 = n_1^0$, 并

假设系统经历一个虚拟过程, n_1 发生微小变化 $\pm \delta n_1$ 。此时, 系统的熵变化 δS 可以按 S 在初始状态下的泰勒级数展开式来计算

$$\delta S = \delta^1 S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \dots + \frac{1}{m!} \delta^m S + \dots$$

δS 表示经过某虚拟过程, 而由微小扰动 $\delta n_1 = n_1 - n_1^0$ 引起的系统的熵变化。“ δ ”代表虚变量, 表示微小但有限的离开平衡态的假想变量。之所以称为虚变量, 是因为离开平衡态的变动在实际上是不可能的。 $\delta^1 S, \delta^2 S \dots \delta^m S$ 分别表示虚变量的一阶项、二阶项、 m 阶项。

考虑一般情况, 即 S 是 n_1, n_2, \dots, n_r 及两个独立状态参数的函数。因此, S 各阶虚变量的一般表达式为

$$\begin{aligned} \delta^1 S &= \sum_{i=1}^{r+2} \frac{\partial S}{\partial z_i} \delta z_i \\ \delta^2 S &= \sum_{i=1}^{r+2} \sum_{j=1}^{r+2} \frac{\partial^2 S}{\partial z_i \partial z_j} \delta z_i \delta z_j \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

其中, $\delta z_i = z_i - z_i^0$, z_i^0 表示某一组分摩尔数 n_i 或某一独立状态参数在初始平衡态时的值。

由于 δS 表示从某初始平衡态 (其熵为 S) 经微扰过渡到微扰后虚拟状态的熵变化, 则因为初始平衡态的 S 为极大值, 故必然有

$$\delta S < 0$$

即对平衡态附近的所有可能邻近态, 其熵值必然小于平衡态的

熵 S 。

若 S 是 z_i 的连续及光滑函数, 则 S 为极大值的充要条件为 $\delta^1 S = 0, \delta^m S < 0$ 。 $\delta^m S < 0$ 是不为零的最低阶项, 即

$$\begin{aligned} \delta^1 S &= 0 \\ \delta^2 S &\leq 0 \quad \text{如为零, 则} \\ \delta^3 S &\leq 0 \quad \text{如为零, 则} \\ &\dots\dots\dots \\ \delta^m S &< 0 \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \delta^1 S = 0 & \quad \text{平衡判据} \\ \delta^2 S \leq 0 \quad \delta^m S < 0 & \quad \text{稳定性判据} \end{aligned}$$

上述判据仅用于孤立系, 即作为 U, V, N 不变系统中的平衡及稳定性判据。

实际热工过程不是在孤立系进行的, 所研究的系统与外界常有热交换、功交换或质交换。这些系统状态的变化往往在某些约束条件下发生。

分析一个简单可压缩闭口系统。系统可以由多相组成。假定系统各处温度、压力均匀一致, 而系统初始时处于相不平衡态, 则各相之间有质交换过程。这些过程都是不可逆的, 并使系统趋向平衡态。假定这个系统与环境之间保持热平衡和力平衡, 则系统与环境之间的热交换和功交换是在可逆条件下进行的。另一方面, 系统和环境的总合又可作为孤立系来分析, 那末我们可以通过分析这个孤立系的平衡条件, 来导出孤立系中的简单可压缩闭口系的平衡条件。

孤立系中环境的熵增为

$$dS_{\text{sur}} = \frac{dQ_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} = -\frac{dQ}{T} \quad (a)$$

上式中 dQ_{sur} 是环境从闭口系统得到的热量, 和闭口系放出的热

量 dQ 数量相等而符号相反。 T_{sur} 为环境温度, T 为系统温度。可逆热交换时, $T = T_{\text{sur}}$ 。根据热力学第二定律

$$dS + dS_{\text{sur}} \geq 0 \quad (b)$$

即孤立系统的熵增为闭口系的熵增 dS 与环境熵增 dS_{sur} 之和。当闭口系从不平衡态到达平衡态时, 孤立系熵增加并最后达最大值。

把式(a)代入式(b), 得

$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad \text{或} \quad dQ - TdS \leq 0 \quad (c)$$

当闭口系经历一微小过程时, 系统内能变化为 dU , 对环境作的功为 $p dV$ 。根据热力学第一定律

$$dQ = dU + p dV$$

因此, 若以上式代入式(c), 得

$$dU + p dV - T dS \leq 0 \quad (10-1)$$

式中各参数均为闭口系的参数。如系统处于完全平衡, 则上式用等号; 若系统不处于完全平衡, 则用不等号。式(10-1)是闭口简单可压缩系统平衡的一般条件。

若用自由焓变量 $dG = dH - TdS - SdT$ 和自由能变量 $dA = dU - TdS - SdT$ 分别代入式(10-1), 整理后可得

$$dA + p dV + S dT \leq 0 \quad (10-2)$$

$$dG - V dp + S dT \leq 0 \quad (10-3)$$

式(10-2)、(10-3)都是闭口系简单可压缩系统平衡的一般条件。

实际系统的状态变化, 往往在某些热力参数不变的条件下进行, 如在等压、等温或等容、等温下进行。

对于内能 U 和容积 V 不变的闭口系, 式(10-1)简化为

$$(dS)_{U, V} \geq 0 \quad (10-4)$$

对于 S 和 V 不变的闭口系, 根据式(10-1), 则

$$(dU)_{S, V} \leq 0 \quad (10-5)$$

即在 S, V 不变的闭口系中, 自发过程是内能减少的过程, 到达平衡时内能为最小值。上式等号表示到达平衡状态的情况。

同理, 根据式(10-1)~(10-3), 并注意到式(10-1)中 $dU = dH - pdV + Vdp$, 就可以导出下述平衡条件:

$$(dG)_{T,p} \leq 0 \quad (10-6)$$

$$(dA)_{T,V} \leq 0 \quad (10-7)$$

$$(dH)_{S,p} \leq 0 \quad (10-8)$$

$$(dS)_{H,p} \geq 0 \quad (10-9)$$

式(10-4)~(10-9)中不等号规定了发生自发过程的条件, 因而也规定了使系统向平衡方向进行的条件。等号反映平衡态的条件, 到达平衡态后不可能再发生自发过程了。

应用类似于上述关于孤立系熵是否达到极大值的分析方法, 对于有约束条件的系统, 利用虚变量, 可得平衡和稳定性判据为

$$U, V \text{ 恒定的闭口系 } \delta S < 0, \text{ 即 } \delta^1 S = 0, \delta^2 S \leq 0, \delta^m S < 0$$

$$S, V \text{ 恒定的闭口系 } \delta U > 0, \text{ 即 } \delta^1 U = 0, \delta^2 U \geq 0, \delta^m U > 0$$

$$T, p \text{ 恒定的闭口系 } \delta G > 0, \text{ 即 } \delta^1 G = 0, \delta^2 G \geq 0, \delta^m G > 0$$

$$T, V \text{ 恒定的闭口系 } \delta A > 0, \text{ 即 } \delta^1 A = 0, \delta^2 A \geq 0, \delta^m A > 0$$

$$S, p \text{ 恒定的闭口系 } \delta H > 0, \text{ 即 } \delta^1 H = 0, \delta^2 H \geq 0, \delta^m H > 0$$

$$H, p \text{ 恒定的闭口系 } \delta S < 0, \text{ 即 } \delta^1 S = 0, \delta^2 S \leq 0, \delta^m S < 0$$

上述各式的意义都是明显的。例如, 对于 T, p 不变的闭口系统, 选自由焓作为平衡及稳定性判据的热力参数。系统如处于平衡态, 则从此平衡态出发到邻近假想状态的一阶虚变量 $\delta^1 G = 0$ 。系统如处于稳定平衡, 则从平衡态出发到邻近假想状态必有 m 阶虚变量 $\delta^m G > 0$, 即保证 $\delta G = \delta^1 G + \delta^2 G + \dots > 0$, 它表示平衡态的自由焓为最小值, 一切离开平衡态的附近假想态, 其自由焓值总大于平衡态的自由焓。

平衡判据易于理解, 而稳定性判据为 m 阶不等式的物理意义

是什么呢?保证稳定平衡的具体条件又如何呢?为了寻求解答,下面分析一个 T, p 为常数的单相、定成分、简单可压缩闭口系统。这时 $(\delta G)_{T,p} > 0$ 。平衡判据为 $(\delta^1 G)_{T,p} = 0$, 而稳定性判据为 $(\delta^m G)_{T,p} > 0$ 。

现在分析保证 $(\delta^m G)_{T,p} > 0$ 的具体条件。因为

$$(\delta G)_{T,p} = \delta^1 G + \delta^2 G + \dots = \delta U + p\delta V - T\delta S > 0 \quad (a)$$

虚变化 δV 及 δS 均会引起 δU 的变化。将 δU 按 δS 和 δV 的幂级数展开,得

$$\begin{aligned} \delta U &= \delta^1 U + \delta^2 U + \dots \\ &= (T\delta S - p\delta V) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V \right] + \dots \quad (b) \end{aligned}$$

若忽略二阶以上的高阶项,并把式(b)代入式(a),则得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\delta V)^2 > 0 \quad (c)$$

即要求对于所有可能的 δS 和 δV 对(无效对 $\delta S = \delta V = 0$ 除外)的任何假想的虚过程,在齐次二次微分式中的二阶项都是正值。这个条件用数学语言来表达,即此二次式是正定的。为此,必须有

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V > 0, \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S > 0 \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0 \quad (d)$$

由式(d)中第一个不等式得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V > 0$$

或 $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{c_v}{T} > 0$ 即 $c_v > 0$ (10-10)

这个稳定性条件的物理意义是:在定容条件下加热时,稳定系统的温度必须增加。因为 T 是正值,所以定容比热容 c_v 必须是正值,这就是热稳定条件。

式(d)中第二个不等式可以写为

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s > 0 \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s < 0 \quad (10-11)$$

这个稳定条件的物理意义是：在等熵条件下膨胀，稳定系统的压力必然下降。或者说，由表达式 $K_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s$ 所定义的绝热压缩系数必须是正的。

式(d)中第三个不等式所表示的条件，可以通过雅可比行列式来转换。雅可比行列式 J 的表示法为

$$J = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \\ \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta & \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha \end{vmatrix}$$

则第三个不等式可改写为

$$\partial \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \right] / \partial(S, V) > 0$$

而

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

故得

$$\partial(T, p) / \partial(S, V) < 0$$

因为

$$\begin{aligned} \frac{\partial(T, p)}{\partial(S, V)} &= \frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} / \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \\ &= \left[\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right] / \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \right] = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

由此，第三个不等式表示的稳定性条件为

$$\left. \begin{aligned} &\frac{T}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \\ &c_v > 0 \\ &\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0 \end{aligned} \right\} \quad (10-12)$$

因为

所以

这个稳定条件的物理意义是：对于稳定系统，等温膨胀时压力必然下降；等温压缩时容积必然减小。这就是力稳定条件。

反映稳定性条件的式(10-10)~(10-12)也可以通过分析其他特定条件下相应的特征函数的虚变化而得到。

归纳起来，定成分、单相、简单可压缩闭口系统的稳定平衡必须满足热稳定条件 $c_v > 0$ ，以及力稳定条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ 。如果在等熵下变化，则要满足 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S < 0$ ，这就是等熵下的力稳定条件。

对于单相、定成分、简单可压缩系统，平衡条件是热平衡（系统各处温度相等，系统与环境之间无温差）及力平衡（系统各处压力相等，系统及环境之间无压力差）。但是，如果系统是稳定平衡，则除了满足温度相等及压力相等外，还必须满足热稳定条件 $c_v > 0$ 及力稳定条件 $(\partial p / \partial V)_T < 0$ 。因系统内存在起伏，假使系统因起伏而略有膨胀，倘若 $(\partial p / \partial V)_T > 0$ ，则膨胀反而使系统压力升高，将进一步促使系统膨胀，这样系统就不可能保持稳定力平衡；倘若 $c_v < 0$ ，则系统放热时温度升高，系统和环境的温差增大，将继续对环境放热，从而系统就不可能保持稳定热平衡。

迄今为止，我们主要讨论稳定平衡的条件和判据。所谓稳定平衡，指系统受到扰动后能恢复到原来的平衡态。平衡有四种，除稳定平衡外还有亚稳平衡、随遇平衡和不稳定平衡。

所谓亚稳平衡，指系统经很小的扰动后能恢复到原来的平衡态，但经大扰动后系统将到达另一更为稳定的平衡态。所谓不稳定平衡，即系统经极小扰动就会离开原来的平衡态而不能恢复。随遇平衡是指系统经扰动会达到另一平衡态。

热力平衡状态和力平衡状态之间有相似性，但用力学平衡则能更形象地表示四种平衡特点。图 10-1 表示小球处于四种平衡状态的图形。图 10-1a 为稳定平衡，被扰动后总要恢复到原来的

位置；图 10-1b 为随遇平衡，被扰动后将移到一个新的平衡位置，但势能不变，图 10-1c 为不稳平衡，很小的扰动就会导致离开平衡位置而到达势能最低处；图 10-1d 为亚稳平衡，对小扰动是稳定的，但当扰动超过一定大小时，将移动到势能较低的一个新的平衡位置。

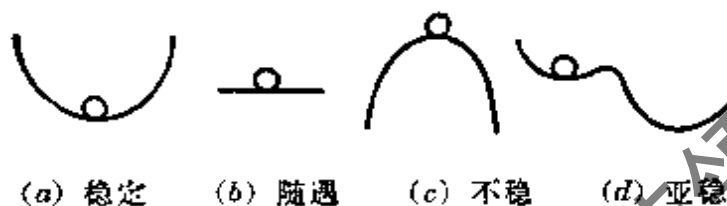


图 10-1 力平衡的四种类型

现以 S, V 不变的闭口系为例，分析四种热力平衡的判据。

(a) 稳定平衡	$(\delta^1 U)_{S,V} = 0$	$\delta^2 U \geq 0$	$\delta^m U > 0$
(b) 随遇平衡	$(\delta^1 U)_{S,V} = 0$	$\delta^2 U = 0$	$\delta^m U = 0$
(c) 不稳平衡	$(\delta^1 U)_{S,V} = 0$	$\delta^2 U \leq 0$	$\delta^m U < 0$
(d) 亚稳平衡	$(\delta^1 U)_{S,V} = 0$	$\delta^2 U \geq 0$	$\delta^m U > 0$

可见，四种热力平衡的平衡判据是一样的，但随着稳定性不相同，作为稳定性判据的热力参数的 m 阶变量可能大于、小于或等于零。

10-2 相平衡条件

一、纯质简单可压缩系统的相平衡条件

下面分析纯质两相或多相组成的系统的通用条件。

分析由两个子系统组成的孤立系统。假定制子系为不同的两相—— α 相及 β 相，其中一相中的物质可以传到另一相中。对于孤立系来说，达到平衡时必然满足

$$dS_{\text{iso}} = dS^\alpha + dS^\beta = 0 \quad (a)$$

由于子系统间可以有热量、功、质量的交换，因此 α 相、 β 相、分别表示

简单可压缩开口系统（假定只有容积功一种模式功）。

子系统熵的变化为

$$dS^\alpha = \frac{dU^\alpha + p^\alpha dV^\alpha - \mu^\alpha dn^\alpha}{T^\alpha} \quad (b)$$

$$dS^\beta = \frac{dU^\beta + p^\beta dV^\beta - \mu^\beta dn^\beta}{T^\beta} \quad (c)$$

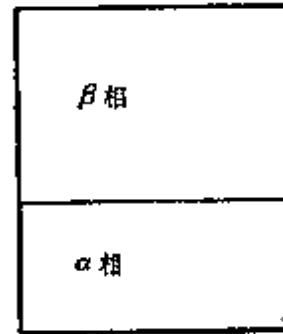


图 10-2

对于整个孤立系来说

$$dS_{\text{iso}} = \frac{dU^\alpha + p^\alpha dV^\alpha - \mu^\alpha dn^\alpha}{T^\alpha} + \frac{dU^\beta + p^\beta dV^\beta - \mu^\beta dn^\beta}{T^\beta} = 0 \quad (d)$$

而且，由于 β 相与 α 相两子系统组成孤立系，则必然满足下列关系式：

$$\left. \begin{aligned} U_{\text{iso}} = U^\alpha + U^\beta = \text{常数} & \quad dU^\beta = -dU^\alpha \\ V_{\text{iso}} = V^\alpha + V^\beta = \text{常数} & \quad dV^\beta = -dV^\alpha \\ n = n^\alpha + n^\beta = \text{常数} & \quad dn^\beta = -dn^\alpha \end{aligned} \right\} \quad (e)$$

以式(e)代入式(d)，经整理得

$$dS_{\text{iso}} = \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) dU^\alpha + \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) dV^\alpha - \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) dn^\alpha = 0 \quad (f)$$

上式建立了孤立系的熵变化与子系统间功交换、热交换和质交换的关系。应该指出， α 、 β 二子系统间可以只出现容积变化，或只出现内能变化，或只出现质量变化，也可能是这些变化的任意组合变化。换句话说，容积变化、内能变化、质量变化都是独立的，因此要 $dS_{\text{iso}} = 0$ ，必然是式(f)中 dU^α 、 dV^α 、 dn^α 项的系数分别等于零：

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0 \quad \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0 \quad \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0$$

$$\text{即} \quad T^\alpha = T^\beta \quad p^\alpha = p^\beta \quad \mu^\alpha = \mu^\beta \quad (10-13)$$

因此，纯质、多相、简单可压缩系统的平衡条件为：各相温度相等、压力相等和化学势相等，即满足热平衡、力平衡和相平衡。

以上分析只限于讨论只有膨胀功的情况。如果存在其他模式

功,从以上分析可知,系统平衡时,仍然是 $T^{\alpha}=T^{\beta}$, $\mu^{\alpha}=\mu^{\beta}$, 即系统内各处温度必然均匀一致,各相化学势相等。但是,根据存在的做功模式,力平衡条件不同。例如,倘若还要考虑相界面表面张力形成的表面功,力平衡条件就不是 $p^{\alpha}=p^{\beta}$ 。10-6 节将介绍这种情况下的平衡条件。

二、多组分相平衡条件

分析由 φ 个相组成的闭口系平衡条件。把每个相看成一个个子系,每个子系都由相同的 r 种组分组成,且假定每个子系都是简单可压缩开口系。为分析简单起见,假定这个由 φ 个子系组成的系统已经处于热平衡和力平衡,并只有膨胀功一种模式的功,界面功可以忽略不计。

系统处于热平衡时必然各相温度相等, $T^1=T^2=\dots=T^{\varphi}$; 系统处于力平衡时必然各相压力相等, $p^1=p^2=\dots=p^{\varphi}$ 。当整个系统处于恒温、恒压且为平衡态时

$$(dG)_{T,p}=0 \quad (10-6)$$

dG 指整个系统的自由焓变化,它等于各子系自由焓变化的总和

$$(dG)_{T,p} = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} dG_{T,p}^{\alpha} \quad \alpha=1, 2, \dots, \varphi$$

α 相的自由焓变化为

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dp + \sum_{i=1}^r \mu_i^{\alpha}dn_i^{\alpha}$$

在恒温、恒压条件下

$$dG_{T,p}^{\alpha} = \sum_{i=1}^r \mu_i^{\alpha}dn_i^{\alpha}$$

下角标 i 表示组分,上角标表示相。可见,对于满足热平衡、力平衡的 α 相开口系,系统中由于有 dn_i 摩尔的组分 i 进入或离开而

引起自由焓的变化。整个闭口系平衡时,则有

$$dG_{T,p} = \sum_{\alpha=1}^{\varphi} \sum_{i=1}^r \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0, \quad i=1, 2, \dots, r; \alpha=1, 2, \dots, \varphi \quad (a)$$

上式是多组分多相系统在恒温、恒压下相平衡时应满足的条件。

求式(a)极值时有约束条件。因为对每一组分来说,虽然可以在各相中有不同的分配,然而在没有化学反应的条件下,对于整个闭口系每种组分的摩尔数 n_i 为常数,即

$$\sum_{\alpha=1}^{\varphi} n_i^{\alpha} = \text{常数} \quad i=1, 2, \dots, r \quad (b)$$

共有 r 个约束方程。据式(a),影响 $G_{T,p}$ 的变量共有 $\varphi \cdot (\mu_1^{\alpha}, \mu_2^{\alpha}, \dots, \mu_r^{\alpha})$ 及 $\varphi \cdot (n_1^{\alpha}, n_2^{\alpha}, \dots, n_r^{\alpha})$ 共 $2\varphi r$ 个。显然变量数多于约束方程数。对于这类问题可以利用拉格朗日待定乘子法求解。

对 r 个约束方程微分,然后乘以不同的拉格朗日乘子 λ ,则得

$$\sum_{\alpha=1}^{\varphi} \lambda_i dn_i^{\alpha} = 0 \quad i=1, 2, \dots, r \quad (c)$$

把式(c)与式(a)相加,得

$$\sum_{i=1}^r \sum_{\alpha=1}^{\varphi} (\mu_i^{\alpha} + \lambda_i) dn_i^{\alpha} = 0$$

令每个系数等于零,便得出下述一组方程:

$$\mu_i^{\alpha} = -\lambda_i \quad i=1, 2, \dots, r; \alpha=1, 2, \dots, \varphi$$

从上式可知,一个等温、等压多相系统处于平衡时,任一给定组分 i 的化学势在各相中有相同的数值。由此可得

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^{\varphi} \quad i=1, 2, \dots, r \quad (10-14)$$

每个组分有 $\varphi-1$ 个方程, r 个组分共有 $(\varphi-1)r$ 个方程。这就是表示相平衡条件的相平衡方程。

根据以上分析,相平衡条件是:组分 i 的化学势在各相中数值

相同。

式(10-14)虽然是在 p 、 T 保持不变的假定条件下求得的，但却是普遍适用的相平衡方程。这是因为平衡一经建立，它就完全取决于当时的状态，而与平衡是由什么途径达到无关。这一点也可以从式(9-1c)至式(9-4c)看到。系统在 T 、 p 或 T 、 V 或 S 、 p 或 S 、 V 不变的条件下来求得的相平衡条件是完全一样的，即任一组分在各相中的化学势必然相等。

多组分多相平衡条件包括热平衡、力平衡和相平衡，可用下式来表达：

$$\left. \begin{aligned} T^1 &= T^2 = \dots = T^r \\ p^1 &= p^2 = \dots = p^r \\ \mu_i^1 &= \mu_i^2 = \dots = \mu_i^r, \quad i=1, 2, \dots, r \end{aligned} \right\} \quad (10-15)$$

同一组分在各相中化学势相等的相平衡条件，可以用同一组分在各相中逸度相等来代替，在第九章中曾介绍过， i 组分的化学势与 i 组分在溶液中的逸度的关系为

$$\mu_i = \bar{G}_i = R_m T (\ln f_i)_T + C_i(T) \quad [9-28]$$

相平衡时各相温度相同，故只取决于温度的 i 组分的常数项 $C_i(T)$ 在各相中亦相等，以式(9-28)代入式(10-14)，可得

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^r \quad i=1, 2, \dots, r \quad (10-16)$$

推导式(10-14)时，假定每种组分存在于每个相中。若一种组分在某相中实际不存在，只存在于相邻的相中，则以虚变化条件得 $(\delta G)_{T,p} \geq 0$ 。为了更具体地说明，考虑两相平衡中的组分 i 。因为

$$\delta n_i^1 = -\delta n_i^2$$

故
$$(\delta G)_{T,p} = (\mu_i^1 - \mu_i^2) \delta n_i^1 \geq 0$$

若组分 i 只存在于相 2 而不存在于相 1 中，则 δn_i^1 只能是正值，即对于相 1 来说，只可能有 i 组分进入而不可能有 i 组分传出。故二相平衡时，必须有

$$\mu_i^1 \geq \mu_i^2$$

10-3 相 律

相律是多组分多相平衡体系所遵循的最普遍规律，它说明确定多组分多相平衡状态所需要的独立强度量的数目。

对于由 φ 个相(每相包含 r 种不发生化学反应的组分)所组成的多相系统,确定每一相的强度状态需要知道这个相的 p 、 T 及 $(r-1)$ 个组分的摩尔数。在平衡时有

$$\begin{aligned} p^1 &= p^2 = \cdots = p^\varphi \\ T^1 &= T^2 = \cdots = T^\varphi & i=1, 2, \cdots, r & \quad [10-15] \\ \mu_i^1 &= \mu_i^2 = \cdots = \mu_i^\varphi \end{aligned}$$

因此,要知道的强度量总共为 $(r-1)\varphi + 2$ 个,其中 2 指温度及压力。

又从式(10-14)知,共有 $r(\varphi-1)$ 个相平衡方程,因此所需变数和已有方程数之差为

$$F = (r-1)\varphi + 2 - (\varphi-1)r = r + 2 - \varphi \quad (10-17)$$

上式显示的规律称为相律,是吉布斯(J. W. Gibbs)1875年首次提出的。 F 称为系统的自由度,它表示由 r 个组分及 φ 个相组成的系统,确定系统强度状态的独立强度性质的数目。

在推导相律时,假定 φ 个相中每一相含有全部 r 个组分。如果在一个相中缺少一个组分,则该相减少一个成分变量,也减少了一个要满足的相平衡条件,因此变量数与相平衡方程数之差仍不变,因而相律也不变。

现在分析怎样用相律确定平衡时强度态的独立强度量数目。

对于单组分系统(纯质),单相区中 $F=2$,因而确定系统的强度态需要两个独立强度性质;两相区中 $r=1, \varphi=2$,则 $F=1$,故确定系统的强度态只要一个独立强度性质;三相时, $r=1, \varphi=3$,则 $F=0$,即表示纯质三相共存时强度性质 p 、 T 都是确定值,没有自

由度。

对于二组分系统,单相区中 $r=2, \varphi=1, F=3$, 有三个自由度, 即温度、压力和成分都可以独立地变化; 在两相区内, $r=2, \varphi=2, F=2$, 自由度为 2。这时, 仅仅知道系统的温度或压力不足以确定系统的强度态, 而需要知道 T, p 和一个相的成分这三个量中的两个才能确定其状态。这一点和纯质有很大的差别, 本章后面还将详细介绍。

相律是分析平衡系统得出的经验规律。式(10-17)中的“2”指 T 和 p , 显然分析对象限于简单可压缩系统的平衡。

相律也适用于有化学反应的系统, 因为化学反应时约束条件增加。这时 r 指独立组成数, 即组分数。

10-4 纯质相变时的克劳修斯-克拉贝龙方程及蒸气压方程

一、纯质的 p, v, T 热力面

一般纯质有固体、液体、气体三种聚集态。三种聚集态的化学结构相同而物理性质不同, 形成三相。相与相之间可以平衡共存。图 10-3、10-4 分别表示典型纯质和水的单相区、两相共存区的 p, v, T 热力面及在 $p-T, p-v$ 图上的投影。

p, v, T 热力面上的任何一点表示物质某一稳定平衡状态, 这点的坐标表示处于该平衡态的压力、比容和温度。图中不仅有固、液、气三个单相区, 还有固-液、液-汽、固-汽共存区, 相应的分界线称溶解、蒸发及升华曲线。在两相区, 恒压线即恒温线。因此, 要决定两相区的强度态, 只需要一个独立强度性质——压力或温度。然而, 要决定两相区的广延量性质, 则除了一个独立强度态外, 还需要知道纯质在两相中的比值(即干度)。

纯质气、液、固三相也可以平衡共存, 这时称三相态。对于某

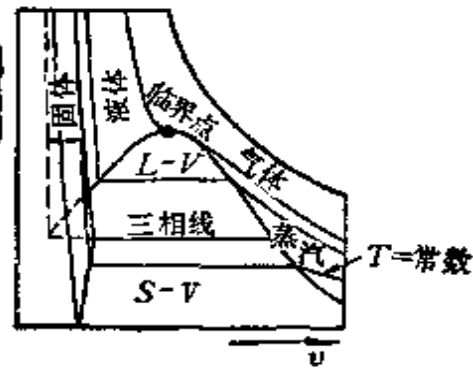
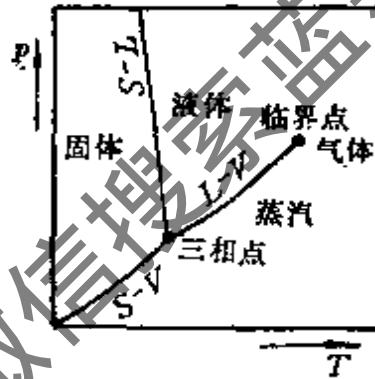
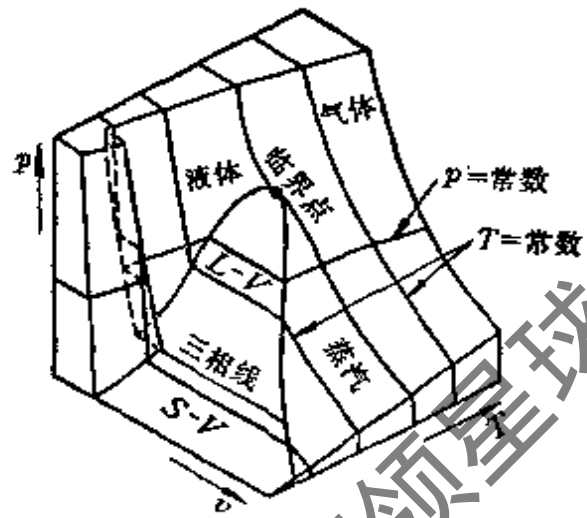
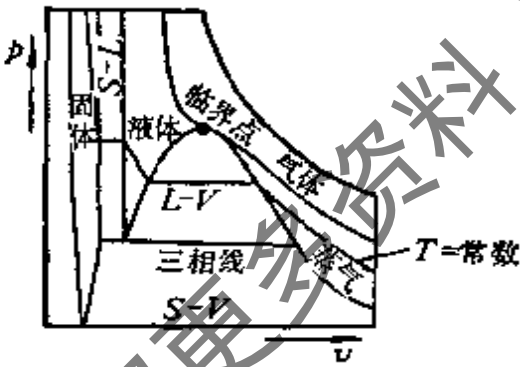
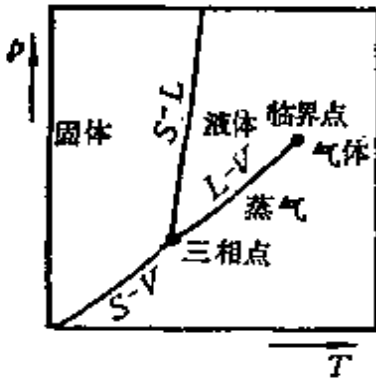
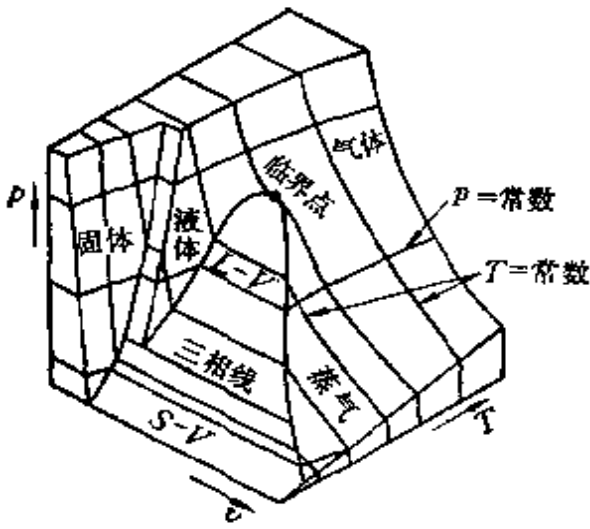


图 10-3 一般物质的 p, v, T 关系

图 10-4 水的 p, v, T 关系

指定纯质来说, 三相强度态是确定的状态, 即三相态的压力 p 、温度 T 为某固定数值 (参看表 10-1), 故常称三相点。三相平衡共存的广延量状态不仅只有一种状态, 在相同 p, T 下三相混合物可以有不同的比容, 因此在 p, v, T 热力面上有三相线存在, 仅仅在 $p-T$ 图上三相态用一个点来表示。水的三相点是 0.01°C 、 610.8 Pa 。有些物质可有不止一种固相, 例如固相水就有多种固相。这种物质往往

表 10-1 一些物质的三相点

物质	分子式	温度, K	压力, kPa
乙炔	C ₂ H ₂	192.4	128.26
氨	NH ₃	195.42	6.077
氩	Ar	83.78	68.75
二氧化碳	CO ₂	216.55	517.97
一氧化碳	CO	68.14	15.35
乙烷	C ₂ H ₆	89.88	0.0008
乙烯	C ₂ H ₄	104.00	0.120
氢	H ₂	13.84	7.04
硫化氢	H ₂ S	187.66	23.18
氙	Kr	115.6	71.73
甲烷	CH ₄	90.67	11.69
氦	Ne	24.57	43.20
一氧化氮	NO	109.50	21.92
氮	N ₂	63.15	12.53
氧	O ₂	54.35	0.152
二氧化硫	SO ₂	197.69	0.167
水	H ₂ O	273.16	0.612
氙	Xe	161.3	81.46

有几个三相点。

把单相区与两相区分开的线称为饱和线,如饱和蒸气线、饱和液体线、饱和固体线。饱和线上的点称为饱和态。

饱和液体线和饱和蒸气线的交点称临界点。临界点附近,汽、液性质趋于相同。在临界点处两相性质一样。对纯质来说,临界点是汽、液两相能共存的最高压力和温度状态,即纯质处于高于临界点压力或高于临界点温度状态时都不可能有两相共存出现。纯质临界点参数有确定的数值。一般说临界点的压力和温度较临界比容容易测得准确数据。常用纯质的临界点参数参见附录二。

二、克劳修斯-克拉贝龙方程

为了进一步研究纯质相平衡时热力性质之间的关系,下面深

入分析纯质相平衡的典型 $p-T$ 图。

图 10-5 中 AOB 线左面为固相, BO 与 OC 之间为气相, OA 与 OC 之间为液相。 OC 为饱和蒸气压曲线, 或称沸点线, 是汽、液平衡时温度和压力的关系曲线。随着压力的增加, 沸点升高, 故蒸气压曲线斜率总是正值, 而且对应一定的饱和压力有一定的饱和温度, 其关系随物质不同而变化。到达临界点 C 时, 汽液两相共存, 也就是蒸气压曲线的终点。

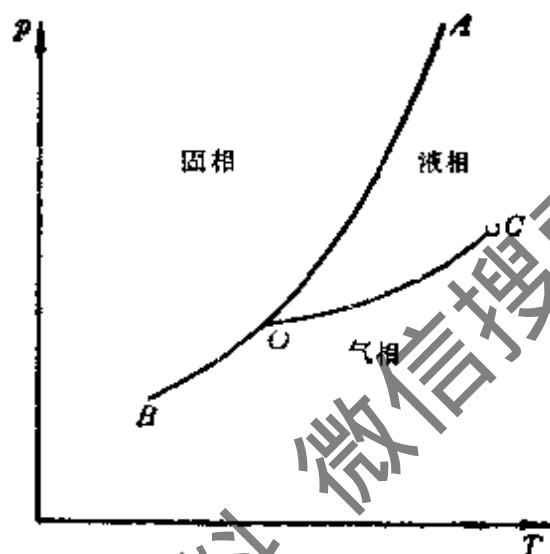


图 10-5 纯质的 $p-T$ 图

OB 为升华曲线, 曲线延伸至低温区。当温度低于物质的三相点温度时, 固体的分子可以直接汽化成气体。升华曲线 OB 是固、汽平衡时温度和压力的关系曲线, 随着温度升高, 斜率总是正值。

OA 为溶解曲线, 表示固、液平衡时压力和温度的关系。实验证明, 溶解线在极高压力下, 甚至几万到几十万大气压下仍然没有端点, 而且 OA 线斜率可正可负。

现在分析相平衡时饱和压力和饱和温度的关系。以汽液相平衡为例。根据相平衡条件

$$\mu_{p,T}^v = \mu_{p,T}^l \quad (a)$$

上角标 v 、 l 分别表示汽、液相, 下角标表示在某热力平衡状态时的

p, T 值。

假如相平衡温度改变 dT , 同时压力也变化 dp , 使得在新的温度 $T + dT$ 、压力 $p + dp$ 条件下两相仍处于平衡。新的条件下化学势仍相等, 即

$$\mu_{p+dp, T+dT}^v = \mu_{p+dp, T+dT}^l \quad (b)$$

函数 $\mu(p + dp, T + dT)$ 可用泰勒级数展开式表示为

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

而

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\text{则} \quad \mu(p + dp, T + dT) = \mu(p, T) + v dp - s dT \quad (c)$$

以式(c)代入式(b)两侧, 并与式(a)联立, 得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^v - s^l}{v^v - v^l} \quad (10-18)$$

式(10-18)称为相变边界方程或称克劳修斯-克拉贝龙方程。它表明 $p-T$ 相图上相变边界线斜率和共存二相的熵差和比容差的关系。式(10-18)反映出汽、液相变时 dp/dT 关系。从推导过程可知, 式(10-18)的形式也可用于固、汽及固、液相变, 而只要把上角标换成相应相。

纯质相变是等温等压过程。根据第二定律, 两相组成的系统在相平衡时

$$T ds = dh$$

即

$$s^v - s^l = \frac{h^v - h^l}{T} = \frac{\Delta h_{v,l}}{T}$$

代入式(10-18), 得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{v,l}}{T(v^v - v^l)} \quad (10-18a)$$

$\Delta h_{v,l}$ 是汽、液相变时的蒸发潜热。

蒸发潜热可用下列公式表示:

$$\Delta h_{v,l} = \Delta u_v + p(v^v - v^l) \quad (10-19)$$

上式反映了等温下把饱和液体转变为饱和汽体时要吸收的热量。由于液相转变为汽相时, 只有那些能量较液体分子平均能量高的分子才能跑到汽相空间, 这样就会使得剩下的液体分子平均能量降低。为了保持相变在恒温下进行, 则必须供给热量, 这就是蒸发内能 Δu_v 。此外, 在蒸发过程中汽相容积增加, 在等压蒸发下就要对液体加相当于功量为 $p(v^v - v^l)$ 的热量。

蒸发潜热总是正值, 而汽相比容 v^v 总大于同温下液相比容 v^l , 故汽、液相变时斜率 dp/dT 总是正值。

应用于固-汽平衡时, 可把式(10-18a)改写成

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{v,s}}{T(v^v - v^s)} \quad (10-20)$$

由于固体内分子之间相互吸引力较液体内分子引力大, 因此升华潜热 $\Delta h_{v,s}$ 也总是正值, 且汽相比容 v^v 大于固相比容 v^s , 因而 dp/dT 是正值。在升华时升华压力一般很低, 而 $v^v \gg v^s$, 汽相比容可近似应用理想气体定律求出, 即 $v^v = RT/p$ 。故得

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h_{v,s}}{RT^2} \quad (10-20a)$$

知道温度 T 及升华潜热 $\Delta h_{v,s}$, 就可以求解上述方程。

对于固-液相变, 可把式(10-18a)改写成

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_{l,s}}{T(v^l - v^s)} \quad (10-21)$$

熔解热 $\Delta h_{l,s}$ 也总为正值, 但饱和液相比容 v^l 与饱和固相比容 v^s 一般为同一数量级。若 $v^l > v^s$, 则 $dp/dT > 0$, 即随着压力升高, 熔点升高; 若 $v^l < v^s$, 则 $dp/dT < 0$, 即随着压力升高, 熔点下降, 水就属于这种情况, 如图 10-4 所示。

三、汽-液相变的蒸气压方程

在纯质的三种相变中,热工中应用得最多的是汽-液相变。我们希望找出汽-液相变时温度 T 和饱和压力 p_s 的显函数关系,即要得出克劳修斯-克拉贝龙方程的积分式。

把实际气体状态方程 $v=ZRT/p$ 代入式(10-18a),得

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{\Delta h_{v,l}}{RT^2(Z^v - Z^l)} \quad \text{或} \quad \frac{d \ln p_s}{dT} = \frac{\Delta h_{v,l}}{RT^2 \Delta Z_{v,l}} \quad (10-22)$$

式中, $\Delta Z_{v,l}$ 为平衡时汽液两相的压缩因子之差值。为了得到 $p_s=f(T)$ 的显函数形式,往往对 $\Delta h_{v,l}$ 及 $\Delta Z_{v,l}$ 作简化假定。

最简单的简化假设是:忽略液相比容,并把汽相当作理想气体,即 $Z^v=1, Z^l \approx 0, \Delta Z_{v,l}=1$,并把 $\Delta h_{v,l}$ 当作常数。在这种条件下积分式(10-22),得

$$\ln p_s = -\frac{\Delta h_{v,l}}{RT} + C$$

在以 $\ln p_s$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标的坐标图上上式为一直线,其斜率为 $-\Delta h_{v,l}/R$,截距为 C 。若令 $B = \frac{\Delta h_{v,l}}{R}$,积分常数 $C=A$,则上式可用下面形式表示:

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T} \quad (10-23)$$

这个方程称为克拉贝龙方程。如果知道物质温度为 T_1 时的饱和蒸气压 p_{1s} ,蒸发潜热 $\Delta h_{v,l}$,要计算相应 T_2 时的饱和蒸气压 p_{2s} ,则可用下式近似计算:

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)_s = -\frac{\Delta h_{v,l}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)_s \quad (10-23a)$$

下角标“s”表示饱和状态。用式(10-23)、(10-23a)来计算饱和蒸气压,仅在对比压力比较低、温度间隔比较小时才有较好近似。因为这时 $\Delta h_{v,l}$ 及 $\Delta Z_{v,l}$ 随温度的变化较小,且温度升高时二者均下

降,对计算结果的影响可以相互抵消。

安东尼(Antonine)对式(10-23)提出了一个简单的修正式

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T+C} \quad (10-24)$$

其中 A, B, C 是与物质有关的常数。附录五表 1 列出了某些物质的 A, B, C 值(应用此表常数时,压力单位为 mmHg,温度为 K)。上式应用很广,但其应用温度范围不大,而且压力只能在 1.33~199.98 kPa (10~1500mmHg) 范围内。当 $C=0$ 时,上式就简化为克拉贝龙方程。

在压力比较高时,可采用基于对比态原理得出的通用蒸气压方程。李-凯斯勒运用匹察提出的三参数对比态关系,使蒸气压方程用下列关系表示:

$$\left. \begin{aligned} \ln p_{s,r} &= f^{(0)} + \omega f^{(1)} \\ f^{(0)} &= 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \\ f^{(1)} &= 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \end{aligned} \right\} (10-25)$$

上式适用于非极性与轻微极性流体的蒸气压计算。如果在标准沸点,即 $p_s = 1 \text{ atm}$ 的沸点温度 T_b 情况下,应用上式,则就是 $L-K$ 提出的偏心因子计算式(7-24):

$$\omega = \left(-\ln p_{b,r} - 5.92714 + \frac{6.09648}{T_{b,r}} + 1.28862 \ln T_{b,r} - 0.169347 T_{b,r}^6 \right) / \left(15.2518 - \frac{15.6875}{T_{b,r}} - 13.4721 \ln T_{b,r} + 0.43577 T_{b,r}^6 \right)^{-1}$$

式中,标准沸点对比温度 $T_{b,r} = T_b/T_c$, 对比压力 $p_{b,r} = \frac{1}{p_c}$ 。

四、汽、液相变的蒸发潜热

纯质相变过程中,除了相变时饱和温度和饱和压力的关系外,相变潜热也是热工计算中的一个重要的热力学量。

式(10-19)表示了蒸发潜热和饱和液体、饱和气体状态的关

系。公式又可写成

$$\Delta h_{v,l} = \Delta u_v + RT(Z^v - Z^l) = \Delta u_v + RT\Delta Z_{v,l}$$

$\Delta h_{v,l}$ 的值除靠实验测定外,也可用计算方法求得。此处介绍两种计算方法。

第一种方法是利用蒸气压方程推算潜热。若式(10-22)用对比参数表示,则有

$$d \ln p_{s,r} = \frac{-\Delta h_{v,l}}{RT_c \Delta Z_{v,l}} d \frac{1}{T_r}$$

根据上式,可以定义一个无量纲量

$$\psi = \frac{\Delta h_{v,l}}{RT_c \Delta Z_{v,l}} = \frac{-d \ln p_{s,r}}{d(1/T_r)} \quad (10-26)$$

因此,对不同的蒸气压方程微分,可以得出不同的 ψ 值表达式。若采用 $L-K$ 通用蒸气压方程式(10-25),则

$$\begin{aligned} \psi = & 6.09648 - 1.28862T_r + 1.016T_r^2 + \omega(15.6875 \\ & - 13.4721T_r + 2.615T_r^2) \end{aligned} \quad (10-27)$$

把式(10-27)代入式(10-26),并根据第七章介绍的状态方程,例如 $L-K$ 状态方程求出 $\Delta Z_{v,l}$,就可以求出蒸发潜热 $\Delta h_{v,l}$ 。在接近临界点及冰点处,计算结果准确性降低。

第二种方法是用滑逊(Watson)方程推算潜热。因为所有物质的蒸发潜热均随温度升高而下降,到达临界点时,潜热为零。滑逊建立了汽化潜热和温度的函数关系,得到如下方程:

$$h_{v,l} = h_b \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{b,r}} \right)^n \quad (10-28)$$

式中: h_b 为标准沸点下的汽化潜热, cal/mol; 指数 $n=0.38$ 。如果有 h_b 的实验值或推算值,利用滑逊方程计算汽化潜热比较方便,计算误差与用式(10-26)、(10-27)计算的误差数量级相同,可用于工程计算。

10-5 相压不等时的相变

实际工作中会遇到两个共存相压力不相等的情况,例如,纯质液体上方既有纯质的蒸气,也有其他不凝性惰性气体存在时,这时液体及与之平衡的蒸气就处于不同的压力下,而发生不等相压的相变。若饱和蒸气压比较低,可以近似地把蒸气当作理想气体,其性质和惰性气体存在无关。作用在液体上的压力,除了蒸气压之外,惰性气体对液体也施加压力。

现在讨论两个共存相压力不等时的平衡条件。设在一个闭口绝热刚性容器中有纯质的液相及汽相。液体上方除蒸气外还有惰性气体,惰性气体对液体施加一个附加压力 p^* 。假定蒸气及惰性气体混合物服从道尔顿定律。

采用 10-2 节中介绍的分析方法,很容易得出上述系统的相平衡条件。不等相压的相平衡条件为

$$T^l = T^v \quad \mu^l = \mu^v \quad p^l = p^v + p^* \quad (10-29)$$

与式(10-13)相比可知,前两个条件相同,第三个条件不同。这反映出纯质两个共存相压力之所以不同,是由于惰性气体对液相施加一附加压力 p^* 。

应该指出,式(10-29)的形式不仅可用于液、汽相压不同的平衡,也可用于固-汽、固-液相变,附加压力的来源也不限于来自惰性气体。

现在分析这样一个问题:在两相温度为常数且保持平衡的条件下,第一相压力变化,第二相压力是否变化及变化多大?

设纯质最初处于等相压的两相平衡状态。这时,两相系统的温度为 T ,两相压力均为 p_0 ,且

$$\mu^1(p_0, T) = \mu^2(p_0, T) \quad (a)$$

现在,如果由于某种外来影响,施于第一相的压力增加 dp_1 ,而两相

温度 T 保持常数, 第二个相压力变化 dp_2 (现在还不知 dp_2 是否等于零)。假定在此条件下共存相仍处于平衡, 则

$$\mu^1(p_0 + dp_1, T) = \mu^2(p_0 + dp_2, T) \quad (b)$$

以泰勒级数展开式表示, 并忽略高阶项, 则有

$$\mu(p_0 + dp, T) = \mu(p_0, T) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T dp \quad (c)$$

以式(c)代入式(b), 并与式(a)联立, 得

$$\left(\frac{\partial \mu^2}{\partial p_2}\right)_T dp_2 = \left(\frac{\partial \mu^1}{\partial p_1}\right)_T dp_1$$

因为

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

故

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial p_1}\right)_T = \frac{v_1}{v_2} \quad (10-30)$$

这个关系式首先由潘延亭(J. H. Poynting)导出, 称为潘延亭方程。它表明: 系统中一个相的压力增加 dp_1 , 则第二相的压力将会增加 dp_2 , 第二相所增加的压力为第一相增加压力的 v_1/v_2 倍。

现在分析汽液相变。假如液相受到其汽相以外物质如惰性气体的附加压力, 则这种液体的饱和蒸气压增加。倘若蒸气压大大低于临界点压力, 蒸气密度大大小于液相密度, 即 $v^v \gg v^l$, 那末根据潘延亭方程有

$$\left(\frac{\partial p^v}{\partial p^l}\right)_T = v^l/v^v$$

这时, 液体所受压力增加 dp^l , 引起蒸气压力的增加很微小。举例说: 大气压下水的比容 $v^l = 0.001 \text{ m}^3/\text{kg}$, 蒸汽比容 $v^v = 1.7 \text{ m}^3/\text{kg}$, 如果水所受压力增加 Δp^l , 则汽相压力增加为 $\Delta p^v \approx 0.0006 \Delta p^l$ 。总的说来, 一个相所受的压力增加, 将会引起第二相压力增加, 增加的比例决定于 v_1/v_2 。倘若 v_1, v_2 相差不大, 那么一个相压力增加可能导致第二相压力显著增加。举例说, 对于固、液平衡, 固、液密度在同一数量级, 则 Δp_1 和 Δp_2 就差不多相同。如

在大气压下水的比容 $v = 1.00 \text{ cm}^3/\text{g}$, 冰的比容 $v_{*} = 1.09 \text{ cm}^3/\text{g}$, 若冰所受压力增加 Δp_{*} , 则 $\Delta p_{*} \approx 1.09 \Delta p_{*0}$ 。

注意, 潘延亭方程只有在温度为常数时才正确。或者说, 施于平衡相中一相的压力增加, 只有温度不变时另一相的压力才增加。如果没有这个限制, 则增加一相的压力并不一定使另一相的压力也增加。

此外, 若纯质的两相压力起初相等且其值为 p_0 , 当一相压力增加至 p_1 时, 作用于两相的压力差 $p^* \approx (p_1 - p_0)$ 。因为, 根据潘延亭方程, 另一相压力必增为 p_2 , $p_2 > p_0$, 两相压差为 $p^* = p_1 - p_2$, 此值小于 $p_1 - p_0$ 。

p_1 、 p_2 、 p^* 、 p_0 四个值的关系可用下面方法导出。令 $\Delta p_1 = p_1 - p_0$, $\Delta p_2 = p_2 - p_0$, 相应表示由于第一、二相压力由 p_0 增加至 p_1 、 p_2 而引起的两相压力增加值。因此

$$p^* = \Delta p_1 - \Delta p_2 \quad (a)$$

根据潘延亭方程

$$\Delta p_2 = \int_{p_0}^{p_1} \frac{v_1}{v_2} dp_1 \quad (b)$$

若假定压力从 p_0 增至 p_1 时, v_1/v_2 为常数, 则近似得

$$\Delta p_2 = \frac{v_1}{v_2} \Delta p_1 \quad (c)$$

把式(c)代入式(a), 则有

$$p^* = \frac{v_2 - v_1}{v_2} \Delta p_1 = \frac{v_2 - v_1}{v_1} \Delta p_1 \quad (d)$$

即

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_0 + \frac{v_2}{v_2 - v_1} p^* \\ p_2 &= p_0 + \frac{v_1}{v_2 - v_1} p^* \end{aligned} \right\} \quad (10-31)$$

现在,寻找两相压力不等且各为 p_1 和 p_2 时,平衡共存相压力变化随温度变化的关系。仍然采用导出克劳修斯-克拉贝龙方程的方法。

不等相压时的相平衡条件,可以根据式(10-29)得出

$$\mu^1(p_1, T) = \mu^2(p_2, T)$$

若温度变化 dT , 第一相压力变化 dp_1 , 第二相压力变化 dp_2 , 在这个新的条件下若仍保持相平衡, 则

$$\mu^1(p_1 + dp_1, T + dT) = \mu^2(p_2 + dp_2, T + dT)$$

以泰勒级数展开上式, 得

$$\mu^1(p_1, T) + \left(\frac{\partial \mu^1}{\partial p_1}\right)_T dp_1 + \left(\frac{\partial \mu^1}{\partial T}\right)_{p_1} dT = \mu^2(p_2, T) + \left(\frac{\partial \mu^2}{\partial p_2}\right)_T dp_2 + \left(\frac{\partial \mu^2}{\partial T}\right)_{p_2} dT$$

因为

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s$$

$$\mu^1(p_1, T) = \mu^2(p_2, T)$$

故可得

$$v_1 dp_1 - s_1 dT = v_2 dp_2 - s_2 dT$$

或

$$v_1 \frac{dp_1}{dT} - v_2 \frac{dp_2}{dT} = s_1 - s_2 = \frac{\Delta h_{v,l}}{T} \quad (10-32)$$

上述关系和克劳修斯-克拉贝龙方程相似。它表明两相压力不同但平衡时两相压力对温度的导数关系。如果平衡时两相压力相等, 即 $dp_1 = dp_2$, 上式就简化成克劳修斯-克拉贝龙方程式(10-18); 若温度 T 为常数, 则方程简化为潘延亨方程式(10-30)。

10-6 有曲界面时的相平衡

一、两相由曲界面分开时的平衡条件

当两相的分界面是曲面而不是平面时,由于表面张力的作用,在相与相之间出现压力差。

表面张力是使流体表面积趋向最小的力,用符号 σ 表示。该力是作用在微元表面积周边单位长度上的力,力的方向垂直周边而和界面相切,如图 10-6 所示。表面张力等于增加单位表面积所需要的功。

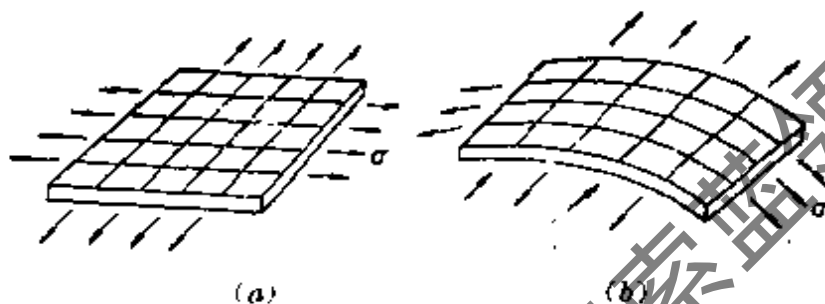


图 10-6

表面张力是流体的一种物理性质,与物质的温度有关。

图 10-6 表示相界面上的一个微元。作用在平界面上的微元周边上各点的表面张力在同一平面上,如图 10-6a 所示,这些力的合力实际为零。对曲界面就不一样,作用在周边上各点的表面张力处于不同平面,其合力不等于零,如图 10-6b 所示。相界面的曲率越大,则合力越大。很容易看出,合力指向曲界面的凹面侧,因此凹面侧下面的相由于表面张力而承受了一个附加压力。

现分析由曲界面分开的汽、液两相组成的系统的相平衡条件。为分析方便起见,以 α 表示凹面下面的相, β 表示凸面侧的相, δ 表示界相,如图 10-7 所示。

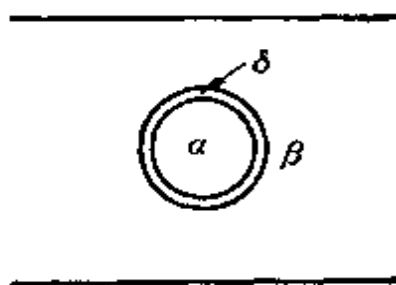


图 10-7

取孤立系。平衡时孤立系的熵变化为零,则有

$$\Delta S_{jso} = \Delta S^{\alpha} + \Delta S^{\beta} - \Delta S^{\delta} = 0 \quad (a)$$

$$\text{而} \quad \left. \begin{aligned} \Delta U^\alpha &= T^\alpha \Delta S^\alpha - p^\alpha \Delta V^\alpha + \mu^\alpha \Delta n^\alpha \\ \Delta U^\beta &= T^\beta \Delta S^\beta - p^\beta \Delta V^\beta + \mu^\beta \Delta n^\beta \\ \Delta U^\delta &= T^\delta \Delta S^\delta + \sigma \Delta F^\delta + \mu^\delta \Delta n^\delta \end{aligned} \right\} \quad (b)$$

在界面相中,我们忽略界面的微小的容积变化,故 $p^\delta \Delta V^\delta = 0$ 。以 ΔF^δ 表示界面相表面积的变化, $-\sigma \Delta F^\delta$ 表示由于表面积变化表面张力所作的表面功,负号表示增加界面面积需要输入功。

对于孤立系,系统总内能、总容积及总摩尔数均不变,故

$$\left. \begin{aligned} \Delta U_{\text{iso}} &= \Delta U^\alpha + \Delta U^\beta + \Delta U^\delta = 0 & \Delta U^\beta &= -\Delta U^\alpha - \Delta U^\delta \\ \Delta n_{\text{iso}} &= \Delta n^\alpha + \Delta n^\beta + \Delta n^\delta = 0 & \Delta n^\beta &= -\Delta n^\alpha - \Delta n^\delta \\ \Delta V_{\text{iso}} &= \Delta V^\alpha + \Delta V^\beta = 0 & -\Delta V^\beta &= \Delta V^\alpha + \Delta \xi dF \end{aligned} \right\} \quad (c)$$

dF 表示曲界面上的微元表面积, $\Delta \xi$ 为曲界面主曲率半径的微小变量,见图 10-8。

以式(b)、(c)代入式(a),得

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{iso}} &= \frac{\Delta U^\alpha + p^\alpha \Delta V^\alpha - \mu^\alpha \Delta n^\alpha}{T^\alpha} + \frac{\Delta U^\beta + p^\beta \Delta V^\beta - \mu^\beta \Delta n^\beta}{T^\beta} \\ &\quad + \frac{\Delta U^\delta - \sigma \Delta F^\delta - \mu^\delta \Delta n^\delta}{T^\delta} = 0 \\ \Delta S_{\text{iso}} &= \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) \Delta U^\alpha + \left(\frac{1}{T^\delta} - \frac{1}{T^\beta} \right) \Delta U^\delta + \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) \Delta V^\alpha \\ &\quad - \frac{\sigma \Delta F^\delta}{T^\delta} - \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) \Delta n^\alpha - \left(\frac{\mu^\delta}{T^\delta} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) \Delta n^\delta = 0 \end{aligned} \quad (d)$$

式(d)建立了孤立系熵变化与其中 α 、 β 、 δ 三个相的功交换、热交换及质交换的关系。由于容积变化、内能变化、质量变化都是独立的,因此要使 $\Delta S_{\text{iso}} = 0$, 必然是式(d)中右侧各项系数分别等于零。因此得

$$\left. \begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = T^\delta = T \\ \mu^\alpha &= \mu^\beta = \mu^\delta \\ -p^\alpha \Delta V^\alpha - p^\beta \Delta V^\beta + \sigma \Delta F^\delta &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (10-33)$$

与平面界面相平衡条件相比,热平衡条件和相平衡条件与平面界面时相同,即各相温度相等,各相的化学势相等,但力学平衡条件不同,对于平界面, $p^a = p^b$ 。对于曲界面,除膨胀功外还要考虑曲界面表面张力所作的功 $\sigma \Delta F^s$,因此 $p^a \neq p^b$ 。

下面讨论如何建立表面张力、界面曲率半径以及凹面侧 α 相及凸面侧 β 相的压力 p^a 及 p^b 的关系。

分析图 10-8, 曲率半径为 r_1 及 r_2 的微元面积

$$dF = r_1 d\varphi_1 \cdot r_2 d\varphi_2$$

若凹面下方流体膨胀, 曲率半径增加 $\Delta\xi$, 则相应微元面积变为

$$dF + \Delta(dF) = (r_1 + \Delta\xi) d\varphi_1 \cdot (r_2 + \Delta\xi) d\varphi_2$$

略去 $\Delta\xi^2$ 项并整理, 上式可改写为

$$dF + \Delta(dF) = dF + (r_1 + r_2) \Delta\xi d\varphi_1 d\varphi_2$$

$$\text{故 } \Delta(dF) = (r_1 + r_2) \Delta\xi d\varphi_1 d\varphi_2 = \Delta\xi \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) dF = d(\Delta F)$$

曲面的总面积变化为

$$\Delta F = \int \Delta\xi \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) dF$$

把上式代入力学平衡方程, 则有

$$-p^a dV^a - p^b dV^b + \sigma \Delta F$$

$$= -p^a \int \Delta\xi dF + p^b \int \Delta\xi dF$$

$$+ \sigma \int \Delta\xi \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) dF$$

$$= \int \Delta\xi \left\{ -p^a + p^b + \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sigma \right\} dF$$

$$= 0$$

因为 $\Delta\xi$ 为任意值, 故上式被积函数必为零, 即

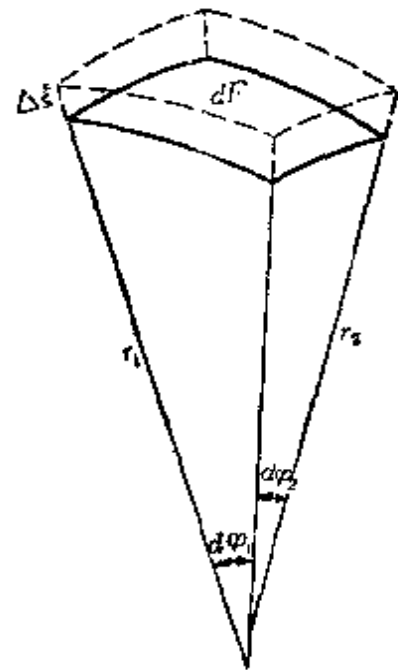


图 10-8

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sigma \quad (10-34)$$

上式是曲界面时的力平衡条件。当曲界面是球面时, $r_1 = r_2$, 则

$$p^{\alpha} - p^{\beta} = \frac{2\sigma}{r} \quad (10-35)$$

如果凹面内是液体, 例如液滴蒸发或蒸气冷凝, 则

$$p^l - p^v = \frac{2\sigma}{r} \quad (10-35a)$$

如果凹面内是汽体, 例如沸腾液体内部的汽泡, 则

$$p^v - p^l = \frac{2\sigma}{r} \quad (10-35b)$$

分析式(10-35)可见, 由于表面张力的作用, 由曲界面分开的两相在平衡时压力是不相等的, 凹面内部相的压力总是大于凹面外部相的压力, 其压力差和流体的表面张力成正比, 和曲率半径成反比, 当 $r \rightarrow \infty$ 时 $p^{\alpha} = p^{\beta}$, 即相平衡时汽液两相的界面为平界面时, 界面影响可以忽略不计。

必须指出, 对于式(10-33)所示的相平衡条件, 汽、液两相的化学势虽然相等, 但由于存在表面张力, 两相化学势分别是各自压力的函数, 即

$$\mu^{\alpha}(T, p^{\alpha}) = \mu^{\beta}(T, p^{\beta})$$

二、液滴与汽泡的形成

现在, 我们应用上节的理论来讨论凝结时液滴形成(或液滴蒸发)及沸腾时汽泡产生的条件。

首先, 分析平衡时液滴内部压力 p^{α} 和外部压力 p^{β} 与同温度下平界面相平衡时饱和蒸气压 p_s 及曲率半径 r 的关系。

前面介绍的式(10-32), 表达了不等相压两相平衡时压力和温度的关系。该式应用于球滴内外两相平衡时, 则有

$$v^{\alpha} dp^{\alpha} - v^{\beta} dp^{\beta} = (s^{\alpha} - s^{\beta}) dT$$

对于球界面的系统,将力学平衡条件式(10-35)微分,得 dp^α 与 dp^β 的关系为

$$dp^\alpha = dp^\beta - \frac{2\sigma}{r^2} dr$$

代入式(10-32),整理后得

$$(s^\beta - s^\alpha) dT = (v^\beta - v^\alpha) dp^\beta + \frac{2\sigma v^\alpha}{r^2} dr \quad (10-36)$$

式(10-36)是有球形界面时的克劳修斯-克拉贝龙方程。

现分析与蒸气空间处于平衡的液滴。这时 α 相为液相, β 相为汽相。下面分别用上角标“''”与“'”表示汽液两相的参数,则式(10-35)可写成下列形式:

$$(s'' - s') dT = (v'' - v') dp'' + \frac{2\sigma v'}{r^2} dr \quad (10-36a)$$

为了得出 p'' 、 p' 与 p_s 及曲率半径 r 的关系,在等温下积分式(10-36a)。积分途径选择为:从分界面为平面时的饱和状态沿等温线积分到球形液滴时的平衡状态,即由曲率半径 $r = \infty$ 积分到 r ,相应的压力从 p_s 积分到 p'' 。积分时取 v' 及 σ 为常数,这是因为等温过程压力微小变化时液相比容 v' 近似可作为常数,而实验证明表面张力 σ 只和 T 有关。为使运算简化,我们进一步假定 $v'' \gg v'$,而且蒸气满足理想气体状态方程,即

$$v'' - v' \approx v'' = \frac{RT}{p''}$$

由此,式(10-36a)可简化为

$$\frac{dp''}{p''} = -\frac{2\sigma v'}{RT} \frac{dr}{r^2}$$

积分上式

$$\int_{p_s}^{p''} \frac{dp''}{p''} = -\frac{2\sigma v'}{RT} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^2}$$

积分结果得 p'' 与 T 、 r 关系式为

$$p'' = p_s e^{\frac{2\sigma v'}{RT r}} \quad (10-37)$$

液滴内的液体压力 p' 可从力学平衡条件得出

$$p' = p'' + \frac{2\sigma}{r} = p_s e^{\frac{2\sigma v'}{RT r}} + \frac{2\sigma}{r} \quad (10-38)$$

图10-9示意地把式(10-37)、(10-38)所示的关系表示在以压力和界面曲率 $1/r$ 为坐标的图上。从这两个关系式可以得出如下结论:

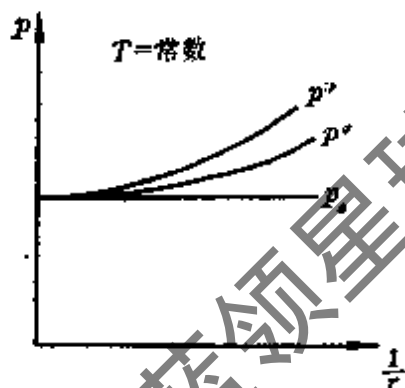


图 10-9

第一, 因为恒有 $e^{\frac{2\sigma v'}{RT r}} > 1$, 所以对于某一定温度值, 蒸气凝结时蒸气压力 p'' 总是高于同温度下的饱和压力 p_s , 即 $p'' > p_s(T)$, 而液滴内的压力 p' 更高, 即 $p' > p'' > p_s$ 。这就是说, 蒸气在凝结时处于过冷状态, 即温度低于相应压力 p'' 的平界面平衡时的饱和温度, 而液滴处于压缩液状态。

第二, 式(10-37)可以改写为

$$r_c = \frac{2\sigma v'}{RT \ln \frac{p''}{p_s}} \quad (10-39)$$

符号 r_c 表示相平衡时的液滴半径。 p''/p_s 称为过饱和度。因此, 从上式可得出, 液滴半径 r_c 越小, 平衡时蒸气的过饱和度越大。

其次, 我们分析液滴能长大的条件。

要使凝结不断进行, 则蒸气相的化学势必须大于液相的化学势, 即 $\mu'' > \mu'$ 。反之, 如 $\mu'' < \mu'$, 则液滴将自发地蒸发。当 $\mu'' = \mu'$ 时, 液滴与蒸气处于动态相平衡。这时, 液滴的蒸发速度等于蒸气的冷凝速度。相平衡时的液滴半径称为临界液滴半径, 即式(10-39)中的 r_c 值。

凝结过程中，液滴半径与临界液滴半径的关系可用下面的方法导出。

对于平界面，汽液平衡时满足

$$\mu''(p_s, T) = \mu'(p_s, T) \quad (a)$$

对于由界面分开的汽液两相，要蒸气能不断凝结，液滴能不断长大，必有

$$\mu''(p'', T) > \mu'(p', T) \quad (b)$$

根据曲界面的力学平衡条件，上式又可写成

$$\mu''(p'', T) > \mu'(p'' + 2\sigma/r, T) \quad (c)$$

应用泰勒级数展开上式，得

$$\mu''(p_s, T) + \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p}\right)_T dp > \mu'(p_s, T) + \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T dp \quad (d)$$

考虑到式(a)的条件及 $(\partial \mu / \partial p)_T = v$ ，代入式(d)后则有

$$v'' dp > v' dp$$

将上式两侧从 p_s 分别积分至 p'' 及 $p' = p'' + \frac{2\sigma}{r}$ ，得

$$\int_{p_s}^{p''} v'' dp > \int_{p_s}^{p'' + 2\sigma/r} v' dp \quad (e)$$

采用导出式(10-37)时的同样简化假定，即系统压力较低时假定蒸气相比容可用理想气体定律求得，即 $v'' = R'T/p''$ ，并且液相比容只和温度有关，则

$$\int_{p_s}^{p''} v' dp = v'(p' - p_s) = v'(p'' + \frac{2\sigma}{r} - p_s) \quad (f)$$

考虑到 v' 和 $p'' - p_s$ 都是较小的值，则

$$(p'' - p_s)v' \approx 0 \quad (g)$$

以式(f)、(g)代入式(e)，得

$$RT \ln \frac{p''}{p_s} > \frac{2\sigma}{r} v'$$

$$\text{即 } r > \frac{2\sigma v'}{RT \ln \frac{p''}{p_s}} \quad \text{或} \quad r > r_c = \frac{2\sigma v'}{RT \ln \frac{p''}{p_s}} \quad (10-40)$$

分析上式可得出如下结论:

第一,若在过冷蒸气中有半径 $r > r_c$ 的液滴,则此时液滴的增大满足 $\mu'' > \mu'$ 的条件,液滴的长大是可能的,凝结可以进行。

第二,若在过冷蒸气中只有半径 $r < r_c$ 的液滴,液滴将蒸发,因为这时 $\mu' > \mu''$ 。

第三,过冷蒸气要凝结,必须在蒸气中存在半径 $r > r_c$ 的液滴。半径 $r > r_c$ 的液滴称为凝结核心。没有凝结核心的过冷蒸气能够存在很久而不凝结,这种状态就是亚稳状态。不含杂质微粒的极洁净的蒸气,凝结难以发生。处于亚稳态的过冷蒸气状态可以长时间存在。

用上述同样的方法,可以分析液体中汽泡能够存在并生长扩大的条件,亦即可以研究液体沸腾的热力学平衡问题。

液体沸腾时产生汽泡,与蒸气凝结时形成液滴的差别仅在于,汽泡界面内的 α 相是汽相,界面外的 β 相是液相。应用与上面完全相似的分析方法,可以得出汽泡内平衡蒸气压 p'' 与温度 T 、汽泡半径 r 的关系式

$$p'' = p_s e^{-\frac{2\sigma v'}{RT r}} \quad (10-41)$$

汽泡外液体压力 p' 为

$$p' = p'' - \frac{2\sigma}{r} = p_s e^{-\frac{2\sigma v'}{RT r}} - \frac{2\sigma}{r} \quad (10-42)$$

式(10-41)、(10-42)反映的 p' 、 p'' 、 p_s 与 r 的关系,示意地表示在 p 及 $1/r$ 为坐标的图 10-10 上。从这两个关系

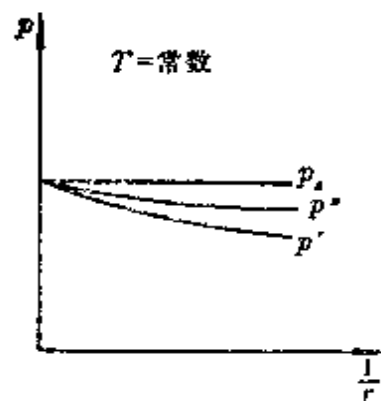


图 10-10

式可以得出如下结论:

第一, 因为恒有 $e^{-\frac{2\sigma v'}{RT}} < 1$, 所以对于某一定的温度值, 与之相应的饱和压力 p_s 大于汽泡内汽相压力 p'' , 即 $p_s(T) > p''$, 而 p'' 又总大于汽泡外液体的压力 p' , 故得 $p_s > p'' > p'$ 。换句话说, 发生沸腾的液体和汽泡内的蒸气都是处于过热状态, 即温度高于 p'' 或 p' 相应的平界面平衡时的饱和温度, 即 $T > T'_s(p'') > T'_s(p')$ 。

第二, 式(10-41)可改写成

$$r_c = \frac{2\sigma v'}{RT \ln \frac{p_s}{p''}}$$

r_c 表示相平衡临界汽泡半径, p_s/p'' 反映了过热度 $T-T'_s$ 的情况。可见, 汽泡半径越小, 则要求液体的过热度越高。

要使汽泡能长大, 就必须使液相蒸发速度大于汽相冷凝速度, 亦即液相化学势 μ' 必须大于汽相化学势 μ'' 。用上面相同的分析方法可得出: 要液相沸腾, 过热液体内部一定要有半径大于临界汽泡半径 r_c 的汽化核心存在, 即

$$r > r_c = \frac{2\sigma v'}{RT \ln \frac{p_s}{p''}}$$

如果过热液体中没有汽化核心存在, 过热液体能够存在很久而不沸腾, 这种状态也是亚稳状态。一般情况下, 沸腾的发生往往需借助于液体中的不凝结气体或加热表面的凹陷部分, 以形成半径足够大的汽泡而形成汽化核心。

三、高压下与球形液滴平衡的蒸气压方程及临界液滴半径方程

上一节已导出的与球形液滴平衡的蒸气压力和饱和温度的关系式(10-37), 可改写成

$$\ln \frac{p''}{p_s} = \frac{2\sigma v'}{RT r} \quad (10-43)$$

式(10-43)就是与球形液滴平衡的蒸气压方程,有时称为开尔文(Lord Kelvin)公式。由于导出该公式时,曾经把蒸气简化成理想气体,显然它只适用于低对比压力的情况,即压力远低于临界压力的情况。当压力较高,或更确切地说,对比压力较高时,用式(10-43)作定量计算会导至很大的误差。

如果用上节同样方法积分球形界面的克劳修斯-克拉贝龙方程,但不把蒸气简化成理想气体,则有

$$\int_{p_s}^{p''} v'' dp = \frac{2\sigma v'}{r} + v'(p'' - p_s) \quad (10-44)$$

上式是比较准确并适用于较高压力的蒸气压方程,然而计算复杂,要用积分计算 $\int_{p_s}^{p''} v'' dp$ 值。文献[35]提出一个既不失准确性,又避免用积分计算的方法。

如把式(10-44)中的积分式写成

$$\int_{p_s}^{p''} v'' dp = \int_{p_s}^{p''} (pv)'' \frac{dp}{p} = (pv)''_m \ln \frac{p''}{p_s} \quad (a)$$

式中 $(pv)''_m$ 是给定温度下过冷蒸气在饱和压力 $p_s(T)$ 和蒸气压力 p'' 之间 pv 的平均值,用过冷蒸气的 $(pv)''$ 与同温下饱和蒸气的 $(pv)_s$ 的算术平均值求取,即

$$(pv)''_m = \frac{1}{2} [(pv)'' + (pv)_s] \quad (b)$$

把式(a)、(b)代入式(10-44),得

$$\ln \frac{p''}{p_s} = \frac{1}{\frac{1}{2} [(pv)'' + (pv)_s]} \left[\frac{2\sigma v'}{r} + v'(p'' - p_s) \right] \quad (10-45)$$

应用上式较应用式(10-44)方便,但关键在于需要知道过冷蒸气的热力性质 v'' 。对于水蒸气来说,过冷蒸汽的热力性质见附录五

图一。

由式(10-44)可得到与过冷蒸气相平衡的临界液滴半径的准确公式:

$$r_c = \frac{2\sigma v'}{\int_{p_s}^{p''} v'' dp - v'(p - p_s)} \quad (10-46)$$

若以前面的式(a)、(b)代入上式,则

$$r_c = \frac{2\sigma v'}{\frac{1}{2}[(pv)'' + (pv)_s] \ln(p''/p_s) - v'(p'' - p_s)} \quad (10-47)$$

文献[35]中分别用计算积分 $\int_{p_s}^{p''} v'' dp$ 的式(10-46)和计算 $(pv)''$ 值的式(10-47)来计算水蒸气的临界液滴半径和过饱和度。在温度高达 250°C 、压力高达 6MPa 以及相应于度在 0.95 至 1.0 的宽广范围内,两种方法计算结果的相对误差不超过 1% 。而用开尔文公式(10-43)计算,误差可达 10% 至 26% 。

10-7 汽相及液相的亚稳平衡

图 10-11 是纯质的典型 $p-v$ 图。图中, $1-2-5-6$ 为等温过程,

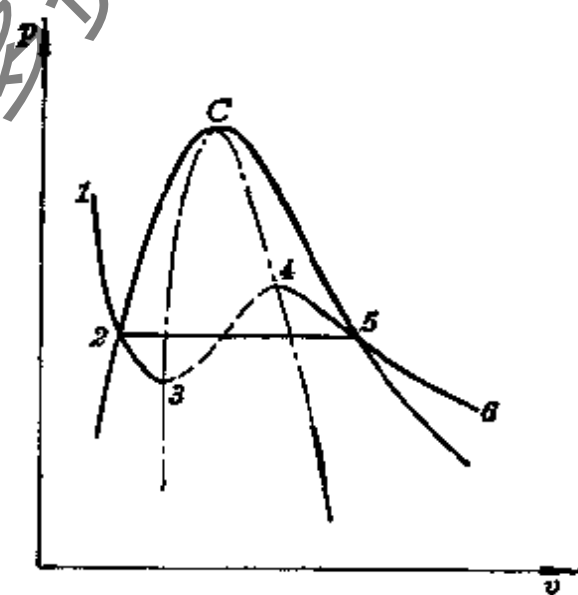


图 10-11 纯质 $p-v$ 图

2-5 过程是相变时的等压等温线。对处于状态点 2 的饱和液体来说, 等温膨胀一般导致液体立即汽化, 过程将沿着由 2 到 5 进行。但是, 假如液体非常洁净, 等温膨胀可能沿过程 2-3 进行。这时, 膨胀后物质仍然保持液体状态而不出现汽相。这时, 液体的温度高于相同压力下平界面相平衡时的饱和液体温度 T_s , 故称过热液体。另一方面, 对处于状态 5 的干饱和蒸气进行等温压缩, 会出现如图中所示的 5-4 过程。这时, 物质仍保持蒸气状态, 而不出现液滴。从图中可见, 这时的蒸气压力大于同温度下相应平界面相平衡时的饱和蒸气压力 $p_s(T)$, 故称为过饱和蒸气。从另一角度看, 这时的蒸气温度恒小于同压力下的平界面相平衡饱和蒸气温度 T_s , 故又称为过冷蒸气。

本节将用热力学方法分析汽液相变过程的稳定性。

一、稳定平衡与亚稳平衡的 $\mu-p$ 图

分析图 10-11 中线段 $\overline{23}$ 、 $\overline{54}$ 。它们都表示单相过程, 而且满足 $(\partial p / \partial v)_T < 0$ 。这些过程经历的状态都是稳定态。然而, 相对于同温下的两相共存态来说, 由于两相共存态更为稳定, 因此, 处于单相的 $\overline{23}$ 、 $\overline{54}$ 过程线上的状态, 可以称为亚稳态。下面将用汽、液两个相的化学势在给定温度 T 下随压力变化的关系来说明这个问题。

图 10-12 为 $\mu-p$ 坐标图, 图中示意地分别表示了汽相化学势及液相化学势在等温下随压力变化的曲线。等温下, 化学势和压力的关系可用下式表示

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v$$

由于 v 总是正值, 故曲线斜率为正值。又由于汽相比容总是大于同温同压下的液相比容, 因此图中 $\mu^v(p^v, T)$ 与 p 的关系曲线 654 的斜率, 大于 $\mu^l(p^l, T)$ 与 p 的关系曲线 321 的斜率。两条曲线的

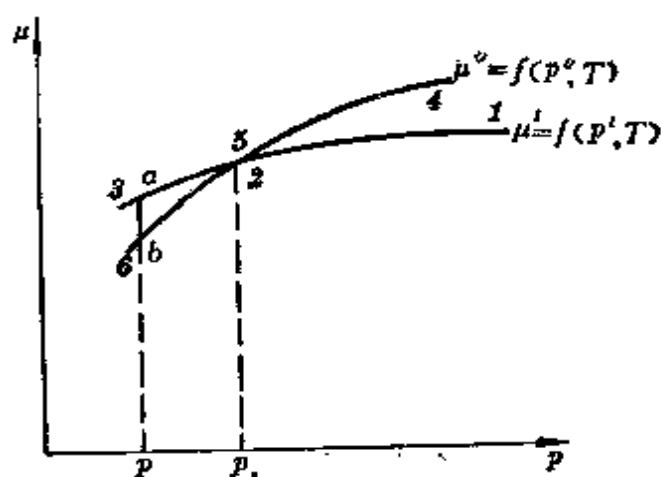


图 10-12 $\mu-p$ 图

交点 2、5 满足 $\mu^v(p_s, T) = \mu^l(p_s, T)$ 的关系, 为两相共存的平衡状态。此时, 压力正等于相应温度 T 时的饱和压力 p_s 。在 p_s 附近 (两侧) 的一定范围内, 满足单相系的稳定条件 $(\partial p / \partial v)_T < 0$, 因而得到

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^v}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v^v}{\partial p}\right)_T < 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^l}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v^l}{\partial p}\right)_T < 0$$

由此可知, 这两条曲线都是凸向上方的。

现在分析一个由两个压力及温度分别相同, 如图 10-12 中等压线上的 a 、 b 点所示的汽相及液相所组成的系统。前面已经指出, 这个系统并未处于平衡态 2、5。因此, 在这个等温等压系统中, 总会进行一个使自由焓减小的过程, 即 $dG_{T, p} < 0$, 而使系统趋于平衡。

由于

$$dG_{T, p} = \sum_i \mu_i dn_i = \mu^l dn^l + \mu^v dn^v$$

而且 $n^l + n^v = \text{常数}$ $dn^l = -dn^v$

故得 $dG_{T, p} = (\mu^v - \mu^l) dn^v < 0$

上式指出,系统中 $G_{T,p}$ 的变化是由于汽相和液相间有质交换而产生的, dn^v 的符号取决于 $\mu^v - \mu^l$ 的符号。由图 10-12 可见,如系统状态在 2、5 点的左边,即 $p < p_s$, 这时 $\mu^l > \mu^v$, 故 dn^v 大于零,亦即所分析的系统将发生物质从液相转到汽相的过程。系统中,汽相的化学势 μ^v 较小,是较稳定的状态。如系统状态在 2、5 点的右边,即 $p > p_s$ 时,这时由图中可见, $\mu^v > \mu^l$, 故 $dn^v < 0$, 亦即系统将发生物质从汽相转移到液相的过程。系统中液相的化学势 μ^l 较小,是较稳定的状态。

以上分析说明,在给定 T 、 p 下,两相中更稳定的状态是化学势较小的一相。因此,以单相存在的过冷蒸气(如图 10-12 中 $\overline{54}$ 过程)和过热液体(如图 10-12 中的 $\overline{23}$ 过程),虽然可能存在,但这些过程对小扰动来说是稳定的,对较大的扰动来说则是不稳定的,或者说,是处于亚稳状态。结合工程实际情况可以说,一旦有了凝结核心或汽化核心,它们就立刻分裂成更为稳定的两相。

我们再观察图 10-11 中 3 与 4 点的连线。这是 $(\partial p / \partial v)_T > 0$ 的过程,因而是非稳定平衡过程,在工程实际中是观察不到这样的过程的。在第七章讨论范德瓦尔斯方程时曾指出,范德瓦尔斯方程在两相区的等温线形状,恰似图 10-11 中线段 $\overline{2345}$ 所示的形状。从本节分析可见,范德瓦尔斯方程在两相区中没有如实反映实验结果,特别是其中的过程 $\overline{34}$, 实际上是不可能的。

二、图 10-13 中 3、4 点的稳定性

现在,我们再用自由能判据 A 来进一步分析图 10-13 中 3、4 点所表示状态的稳定性问题。

在 10-1 节中,曾经导出等温等容定成分闭口系平衡及稳定性的判据:稳定平衡及亚稳平衡均满足 $\delta^1 A = 0, \delta^2 A \geq 0, \delta^m A > 0$; 而不稳定平衡则有 $\delta^m A < 0$, 其中 m 表示 $\delta^m A$ 不为零的最低阶数。

当简单可压缩系统处于平衡态时

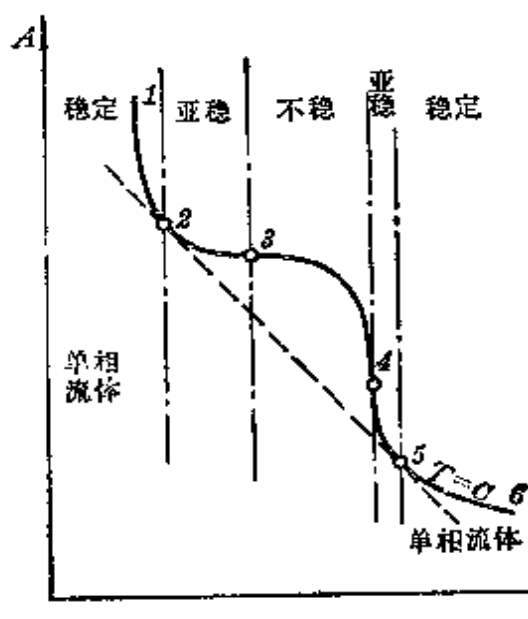


图 10-13 $A-V$ 图

$$(\delta^1 A)_{T,V,n} = -p\delta V - S\delta T + \sum \mu\delta n = 0$$

当系统温度不变, 总摩尔数 n 不变, 而汽相或液相流体容积虚变化为 δV 时, 自由能的二阶虚变量为

$$\delta^2 A = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,n} (\delta V)^2 = - \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,n} (\delta V)^2$$

由图 10-11 可见, 状态 3、4 均满足 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} = 0$, 因此必须考虑 A 的三阶虚变量, 即

$$\delta^3 A = \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_{T,n} (\delta V)^3 = - \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T,n} (\delta V)^3$$

若 $\delta^3 A = 0$, 就要考虑 4 阶虚变量 $\delta^4 A$ 是否等于零, 如此类推。现在分析图 10-11 上的状态点 3。显然, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,n}$ 为正值。因此, 如容积是向减小方向进行 (即 $(\delta V)^3 < 0$), 则 $\delta^3 A > 0$, 相是稳定的; 如容积增加 ($(\delta V)^3 > 0$), 则 $\delta^3 A < 0$, 相是不稳定的。对图 10-11 上的状态点 4 亦可作类似分析。这时, $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,n}$ 为负值。因此, 如

容积增大, $(\delta V)^3 > 0$, 则相是稳定的; 如容积减小, $(\delta V)^3 < 0$, 则相不稳定。

图 10-13 以 A, V 为坐标, 表示了图 10-11 所示的等温线 1-2-3-4-5-6。2、5 点分别表示给定温度下饱和液体及干饱和蒸气的状态。这两点压力相同, 两点间在图上有一公切线, 斜率就等于 $-p$ 。点 3、4 满足 $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_{T,n} = 0$ 。对于点 3、4 之间的任意系统, $(\partial^2 A / \partial V^2)_{T,n} < 0$, 系统为不稳定平衡态, 而点 3、4 所表示的稳定态也是有条件的: 点 3 应满足 $\delta V < 0$, 点 4 则应满足 $\delta V > 0$ 。

图 10-11 把不同温度下的亚稳态到不稳态的转折点用点画线连结起来, 即图中 c-3、c-4 连线, 称 斯宾诺道曲线 (Spinodal curve)。温度越高, 曲线上相应的 3、4 点越接近, 在临界点 C, 3、4 点重合。采用上述的论证方法, 可得临界点的稳定平衡性质为

$$\delta^1 A = 0 \quad \delta^2 A = 0 \quad \delta^3 A = 0 \quad \delta^4 A \geq 0$$

$$\text{或} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,n} = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T,n} \leq 0$$

对于超过临界温度的等温线, $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ 都为负值, 则这些系统都处于稳定平衡。

10-8 蒸汽膨胀过程的亚稳态及威尔逊线

在现代蒸汽透平中, 常规电站蒸汽透平中的蒸汽, 在低压级中膨胀时已进入湿蒸汽区, 而核电站的湿蒸汽透平中, 整个膨胀过程都在湿蒸汽区内工作。由于所用工质是纯洁度相当高的水蒸气, 蒸汽膨胀过程会经历过饱和水蒸气状态的阶段。

图 10-14 示意地表示了水蒸气在喷管内的膨胀过程所经历的几个不同阶段。过热蒸汽膨胀至于饱和蒸汽时, 凝结未发生, 在经历处于亚稳态的过饱和蒸汽阶段后, 才开始凝结而进入湿蒸汽状

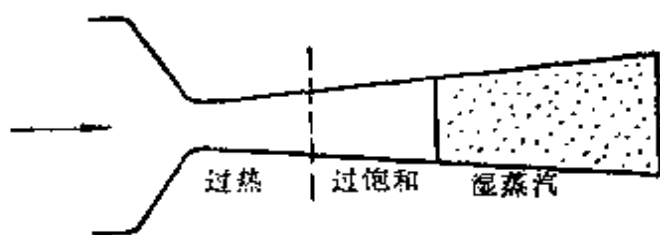


图 10-14 蒸汽在喷管内膨胀的几个阶段

态。图 10-15、10-16 分别是这种膨胀过程的 $T-s$ 图及 $h-s$ 图。图中 $1-3_s$ 表示等熵膨胀过程， $1-2-3$ 表示熵增膨胀过程。图中 a_s 及 2 点的状态，都是干饱和蒸汽状态。由于存在亚稳的过饱和蒸汽，过程 a_s-3_s 及 $a-3$ 仍处于汽相。如果到达 3_s 或 3 点以后继续膨胀，则蒸汽立刻开始凝结而成为湿蒸汽状态。经 3_s 及 3 点状态的虚线称威尔逊(Wilson)线，是过饱和蒸汽和湿蒸汽的分界线。线的位置和汽气流膨胀率等因素有关，其位置的决定牵涉到液滴生成的动力学问题，超出了本书讨论的范围。在一般实际情况中，过饱和区大致在稳定平衡状态图的干饱和蒸汽线到干度 x 为 0.95 以内的区域。

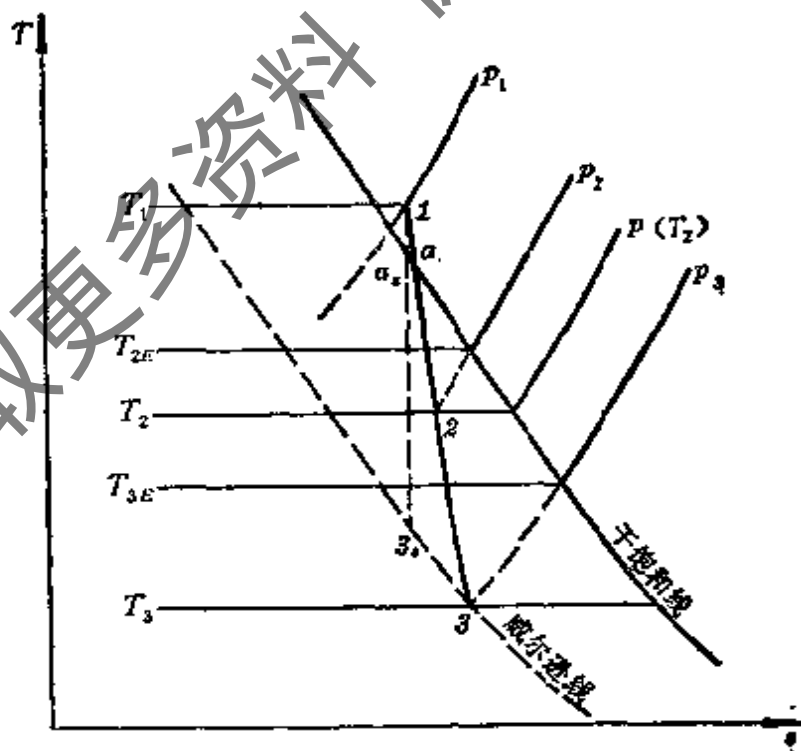


图 10-15 $T-s$ 图

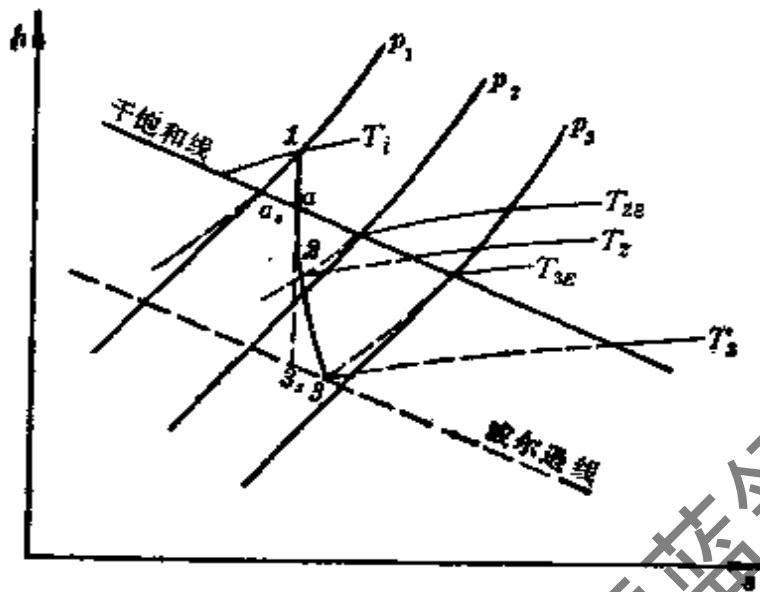


图 10-16 $h-s$ 图

从热力学角度，我们关心的是过饱和蒸汽的热力学性质的计算方法。由于亚稳态的稳定范围是很小的，也就是说，在外界扰动下马上会成为更稳定的两相共存的湿蒸汽状态，因此要实验直接测定亚稳态蒸汽的性质极不容易。目前，一般计算方法是，利用过热蒸汽的状态方程，并把它延伸到过饱和蒸汽区，该区域内的热力学性质计算的有关公式，都采用过热蒸汽的有关公式。这种方法虽然缺乏实验基础，但考虑到过饱和蒸汽实际上是干饱和蒸汽到湿蒸汽之间范围较小的过渡状态，且过饱和蒸汽仍处于“汽相”的单相状态，因而从逻辑上说，这种方法能近似表示过饱和蒸汽的性质。

分析图 10-15 和 10-16 中的点 2。点 2 的过饱和蒸汽状态性质，是由过热蒸汽区的等压线和等温线的延伸线来确定的。点 2 的压力为 p_2 ，湿度为 T_2 ，而相应 p_2 的平界面饱和蒸汽温度为 T_{2E} 。 $T_{2E} - T_2$ 为处于 2 点的过饱和蒸汽的过冷度，表示相应压力 p_2 下平界面饱和蒸汽温度与蒸汽实际湿度之差。过饱和蒸汽实际压力 p_2 与相应 T_2 的平界面饱和蒸汽压 $p(T_2)$ 之比 $p_2/p(T_2)$ 就是过饱和度和。

由图可见，由于过饱和蒸汽热力性质不同于湿蒸汽的热力性质，因此对于经历过饱和蒸汽阶段的喷管来说，如果不考虑过饱和蒸汽的热力性质，将对通过喷管的蒸汽流速、流量计算以及喷管设计带来一定影响。

附录五图 1^[35]是根据国际公式化委员会(IFC)所提出的过热蒸汽热力性质计算公式(1967年)，推算得出的饱和线和 0.95 干度线之间的过饱和蒸汽的热力性质，而绘制的过饱和蒸汽热力性质焓熵图，可供工程计算应用。

10-9 二元汽液平衡系统

一、二元汽液平衡系统相图

下面探讨由二组分组成的系统——二元系统——汽液平衡的性质。

二元系统的相变过程，较之单组分相变有两个显著的不同之处：一般情况下，二元系统的相变过程中压力和温度都是独立变数，而且处于平衡的两相的成分亦不同。这种现象，可以简单解释如下。

对于处在相同压力下的两种不同性质的纯质来说，他们的饱和温度是不一样的。如令其形成液相溶液，并对之加热至汽液平衡，那么饱和温度较高的液相组分挥发性较小，其蒸气压较低。反之，饱和温度较低的液相组分挥发性较大，其蒸气压较高。换句话说，饱和温度较低的组分在汽相中的百分数大于它在液相中的百分数；饱和温度较高的组分在汽相中的百分数小于它在液相中的百分数。同时，正由于两种纯组分的饱和温度不一样，整个沸腾过程是变温过程。

对液相溶液加热时，开始产生第一个汽泡的状态称为泡点(或称为沸点)，其温度称为泡点温度(或称沸点温度)。这时，溶液开始

处于汽液平衡状态,继续加热,温度增加,直至只剩最后一滴液滴的状态,此状态称为露点,其温度称为露点温度。或者说,汽相溶液冷却至出现第一滴液滴状态的温度,称露点温度。可见,在一定外压力下,加热二元系统,从泡点温度直至露点温度,都是汽液平衡的过程。

二元系统汽液平衡的特性可以通过相图来说明。图 10-17 是 $p=0.1\text{MPa}$ 时氧、氮溶液汽液平衡的 $T-x$ 相图。坐标分别为系统的温度 T 及溶液成分 x 。曲线成橄榄形。两尖端点表示在压力为 0.1MPa 下纯 N_2 及纯 O_2 的饱和温度,分别为 77.3K 及 90.2K 。图中,上边一条曲线为露点线,又称蒸气线,它给出相平衡时的蒸气成分,曲线上方是过热蒸气区。下边一条曲线为泡点线,又称液体线,它给出相平衡时的液相成分,曲线下方为过冷液体区。橄榄形曲线中间就是汽液相平衡区。

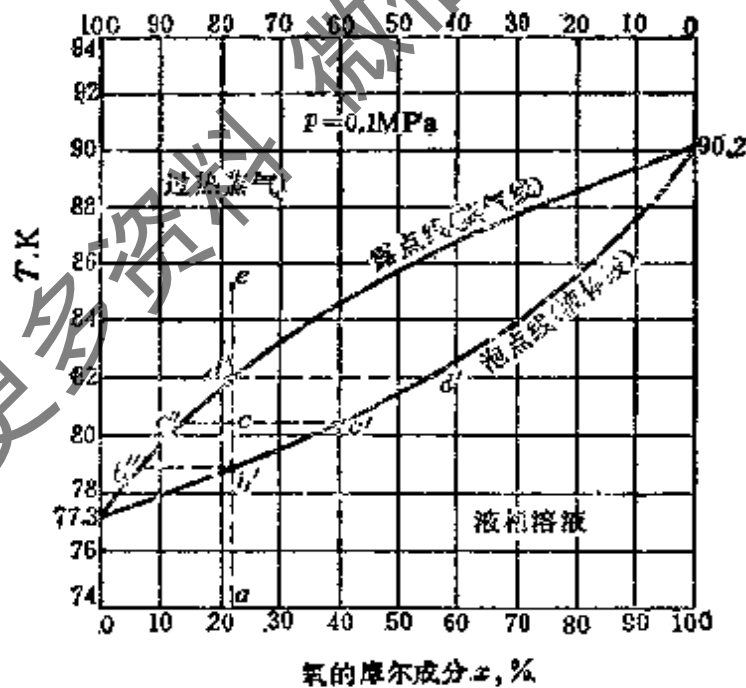


图 10-17 氧、氮溶液 $T-x$ 相图

现在,我们用一个具体例子来说明相图所表达的二元系统的性质。

如果在压力为 0.1MPa 下溶液的组成为 21% O_2 及 79% N_2 (近似为空气成分), 系统温度为 74K, 则这时的溶液处于液相, 即图中状态点 a 。在这个成分下等压加热溶液。在达到泡点状态 b' 以前, 液相成分不变, 而温度增加。当温度到达 78.8K 时, 出现第一个气泡。这时的温度就是泡点温度。气泡的成分可以从过 78.8K 的等温线与蒸气线相交处的 b'' 点读出, 此时的蒸气成分约为 6% O_2 及 94% N_2 。继续加热, 温度增加, 液相中 O_2 的浓度增加, 例如加热至 c 点。此时液相成分及汽相成分可分别从 c' 点及 c'' 点的横坐标上读出。在汽化过程中, 蒸气成分从 b'' 点向 d'' 点移动, 亦即汽相中 N_2 所占的比例越来越小; 液体成分从 b' 点向 d' 点移动, 亦即液相中 O_2 的比例越来越多。当加热到剩下最后一滴液体, 即到达露点 d'' 时, 蒸气的成分将为 21% O_2 及 79% N_2 , 温度为 81.9K。剩下的一滴液滴的成分从 d' 点读出, 为 54% O_2 及 46% N_2 。如果到达露点后再加热, 则蒸气过热, 如图中 e 点状态。达时, 加热使蒸气温度升高而成分不变。对不同成分的液相溶液加热, 都将重复以上的过程, 但是相应的泡点温度及露点温度却不一样。由此可见, 二元系统的泡点温度和露点温度的数值不同, 其值不单和溶液所处的压力有关, 而且和溶液成分亦有关系。把不同成分的泡点温度点连结起来, 就得出泡点线; 把不同成分的露点温度点连结起来, 就得到露点线。

图 10-18 是二元溶液的压力、温度及成分的关系图。其中图 10-18c 示出了在不同的恒定的系统温度下, 压力和成分的关系。泡点线(液体线)上方为过冷液相区; 露点线(蒸气线)下方是过热蒸气区; 曲线所包围的面积为两相平衡区, 其中任一点的液相及汽相成分, 可以分别从通过此点的等压线与泡点线及露点线的交点上读出。图 10-19 示出了在不同的系统压力下, R-12 与 R-13 的二元溶液的温度和成分的关系相图。

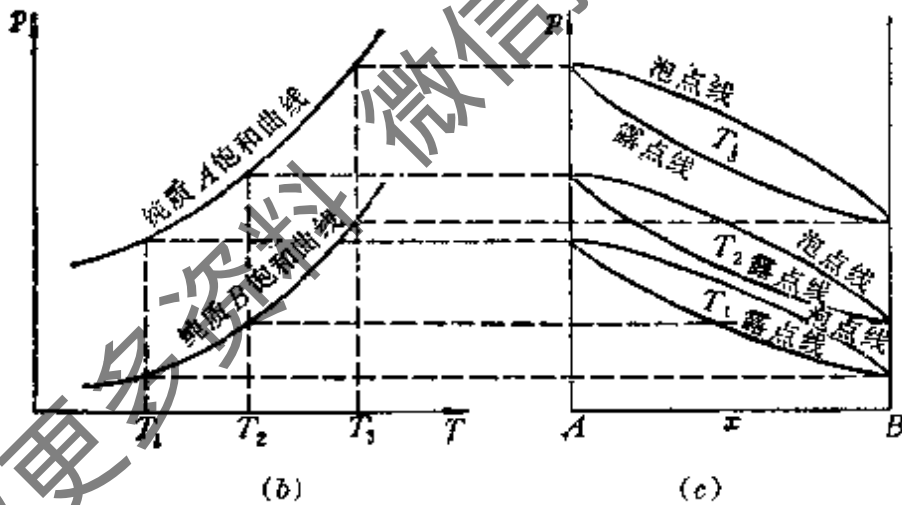
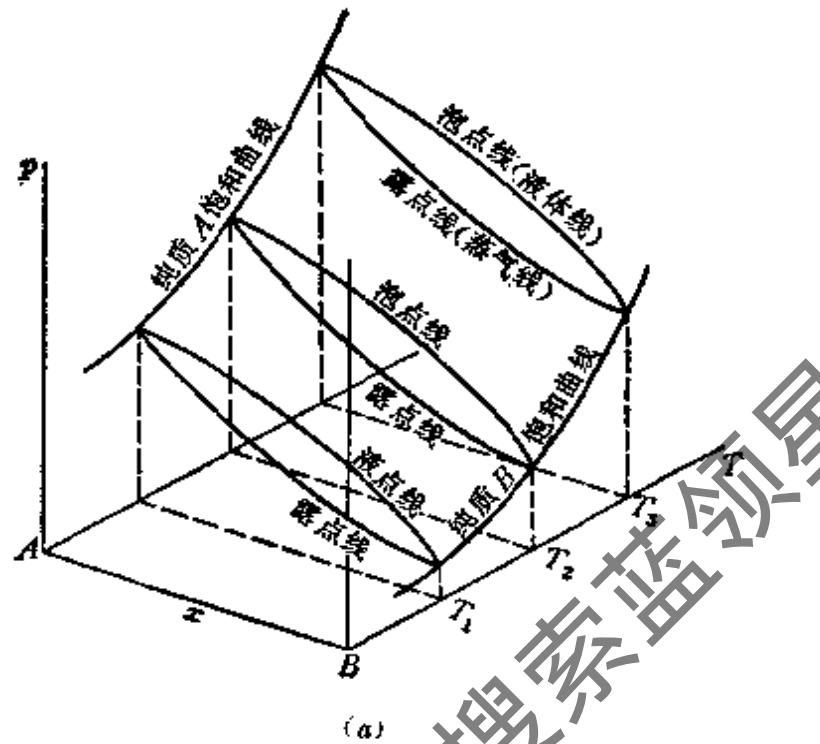


图 10-18 二元溶液的压力、温度及成分的关系图

如果把不同成分下图 10-18 中所有相平衡边界曲线投影到 $p-T$ 平面图上, 就得到如图 10-20 及 10-21 的图形。由图可见, 临界点压力及温度并不一定是两相平衡系统的最高压力及最高温度。图 10-21 表示了五种不同成分的边界曲线, 其相应临界点为 C_a, C_b, C_c, C_d, C_e , 曲线 $C_1 C_a \cdots C_e C_2$ 代表临界包络线, 是二元系所有可能成分的临界点迹线。

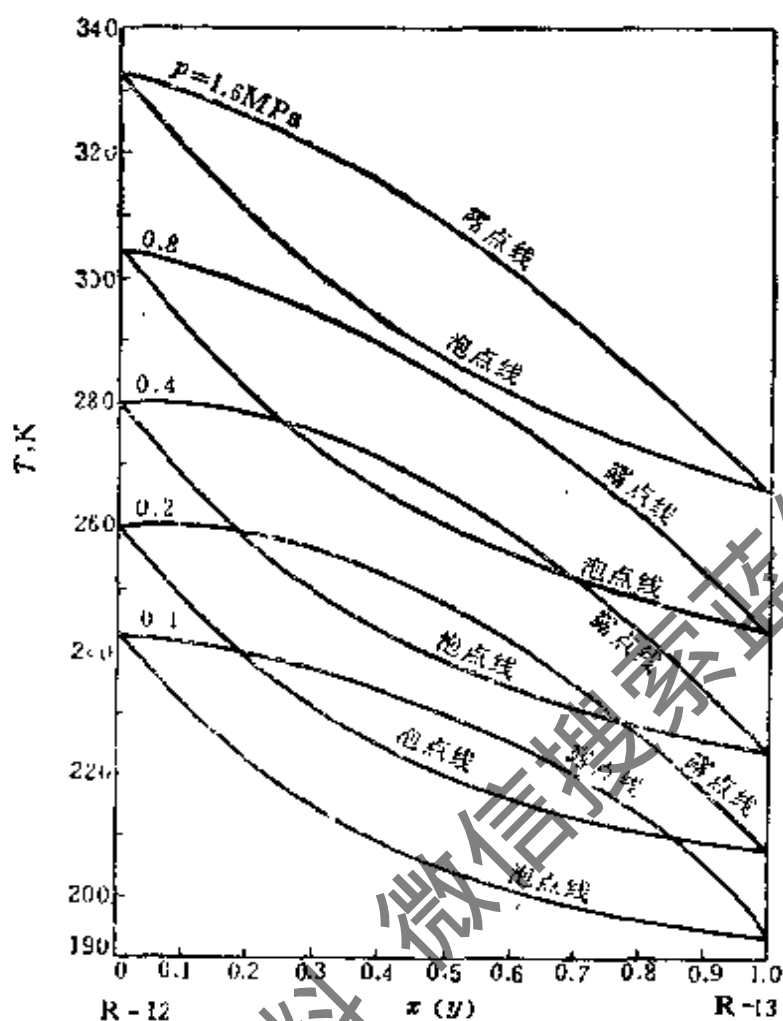


图 10-19 R-12 与 R-13 的二元溶液的 $T-x$ 图

由图 10-21 可知, 随着溶液成分的不同, 它的临界点可以落在边界曲线上最大压力点的任何一侧, 如图 10-22 所示。

分析图 10-22 发现, 二元溶液的蒸发和冷凝会出现一种异常现象。在图 10-22a 中, 若蒸气在总成分不变的条件下被等温压缩, 如垂直虚线所示, 则冷凝从露点线上的 G 点开始。继续压缩时, 液体的含量首先逐渐增加到最大值, 然后又逐渐减少, 到达 H 点时液体含量完全消失。反之, 从 H 点等温膨胀至 G 点时也发生类似现象, 这种现象称为等温反常冷凝。另一方面, 如果液体在总成分不变下被等压加热, 如图 10-22a 中的水平虚线所示, 则到达泡点线的 I 点时开始沸腾。当继续加热时, 蒸气含量首先逐渐

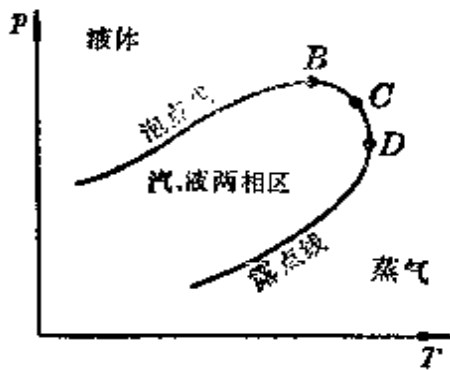


图 10-20 二元溶液定成分下的 p - T 相图

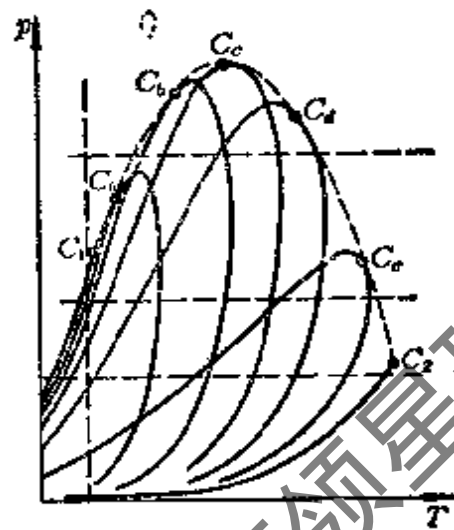


图 10-21 二元系统不同成分下临界点的包络线

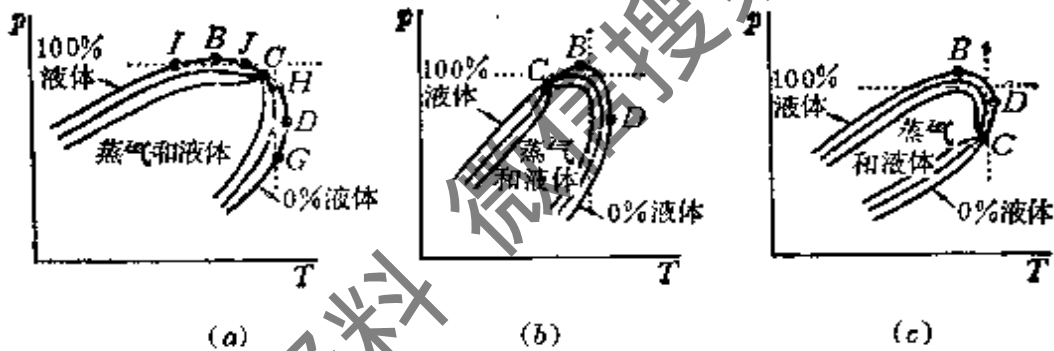


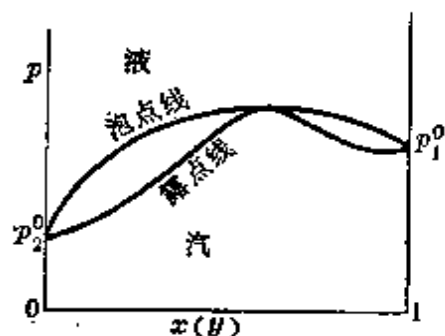
图 10-22 反常冷凝

增加到最大值, 然后逐渐减少, 到达 J 点时蒸气含量完全消失。溶液从 J 点冷却到 I 点时, 也会发生类似现象, 这种现象称为等压反常蒸发。

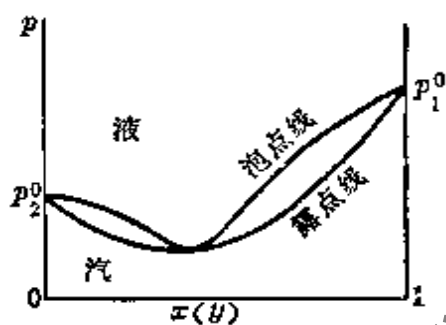
图 10-22b、c 也用虚线分别描述了这种反常现象, 但图 10-22c 的情况比较少见。

二、非共沸溶液与共沸溶液

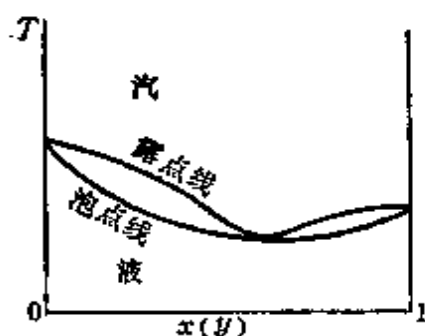
图 10-17、10-18 是二元系统的典型相图。该图表明, 二元系统的相变过程是等压而非等温的过程。平衡时, 汽相和液相的成分不一样, 而且随压力和温度而变化。这种溶液常称作非共沸



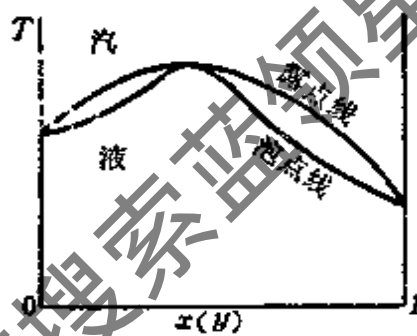
(a) $p-x(y)$ 图



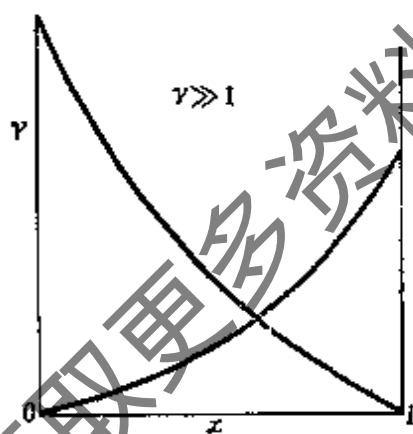
(a) $p-x(y)$ 图



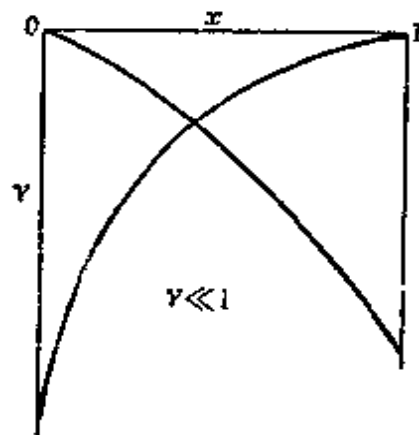
(b) $t-x(y)$ 图



(b) $t-x(y)$ 图



(c) $\gamma-x$ 图



(c) $\gamma-x$ 图

图 10-23 具有最低共沸点的
共沸系统

图 10-24 具有最高共沸点的
共沸系统

溶液。但是，在多组分溶液的汽液平衡中，也有性质和上述特性不符的情况。对于一个指定的二元系统，平衡的汽相及液相具有相同成分的溶液称为共沸溶液。这个相同的成分叫做共沸成分。共

沸成分溶液的性质像纯质一样,相变过程是等压等温过程。

图 10-23、10-24 是两种常见的有共沸成分的二元系统相图。

图 10-23 是具有正偏差且有最低共沸点的系统。这类系统的两种组分的活度系数 γ_1 和 γ_2 值均大于 1,而且数值比较大,亦即相对于理想溶液有较大的正偏差。在 $p-x$ 图上出现蒸气压力的最大值,在 $t-x$ 图上出现露点温度的极小值。

图 10-24 是具有负偏差且有最高沸点的系统。这类系统的两种组分的活度系数 γ_1 、 γ_2 均小于 1,而且数值较小,即相对于理想溶液有较大的负偏差。在 $p-x$ 图上出现蒸气压的极小值,在 $t-x$ 图上出现露点温度的极大值。

共沸溶液的极值性质可以从二元系统的吉布斯-杜亥姆方程(9-14)看出。对于液相和汽相,吉布斯-杜亥姆方程分别为

$$s^l dT - v^l dp + (1 - x_2^l) d\mu_1 - x_2^l d\mu_2 = 0 \quad (a)$$

$$s^v dT - v^v dp + (1 - x_2^v) d\mu_1 - x_2^v d\mu_2 = 0 \quad (b)$$

上二式相减,得

$$(s^v - s^l) dT - (v^v - v^l) dp + (x_2^l - x_2^v) (d\mu_1 - d\mu_2) = 0 \quad (c)$$

在共沸成分下, $x_2^l = x_2^v$ 。式(c)变为

$$(s^v - s^l) dT - (v^v - v^l) dp = 0$$

或

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s^v - s^l}{v^v - v^l} \quad (d)$$

于是,当溶液为共沸溶液时,相变过程中温度和压力的关系服从克劳修斯-克拉贝龙方程。

若要分析等温下压力随成分变化的关系,则从式(c)得

$$(v^v - v^l) \left(\frac{\partial p}{\partial x_2^l} \right)_T = (x_2^l - x_2^v) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2^l} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2^l} \right)_T$$

对于共沸溶液, $x_2^l = x_2^v$, 则上式变为

$$(v^v - v^l) \left(\frac{\partial p}{\partial x_2^l} \right)_T = 0$$

因为 $v^v \neq v^l$, 所以必须有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_2^l} \right)_T = 0 \quad (e)$$

式(e)表示: 在给定温度下, 二元溶液的蒸气总压在共沸成分时为最大值或最小值。

同样, 如果要分析等压条件下温度和成分的关系, 则从式(c)得到

$$(s^v - s^l) \left(\frac{\partial T}{\partial x_2^l} \right)_p = - (x_2^l - x_2^v) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2^l} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2^l} \right)_p$$

上式应用于共沸溶液时, 有

$$(s^v - s^l) \left(\frac{\partial T}{\partial x_2^l} \right)_p = 0$$

因为 $s^v \neq s^l$, 故必须有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^l} \right)_p = 0 \quad (f)$$

式(f)指出: 在给定压力下, 二元溶液的沸腾温度在共沸成分时为最大值或最小值。

目前, 利用二元共沸溶液或非共沸溶液作为热力机械和设备的工质的问题, 已引起广泛的注意和研究。例如, R-502 就是 48.8%R-22 及 51.2%R-115 的共沸混合物, 国外已普遍用作制冷设备的工质, 国内亦有使用。它能使压缩制冷装置利用压比不太高的单级压缩机, 而得到较低的制冷温度。又如 R-503、R-504 分别表示 59.9%R-23、40.1%R-13 及 48.2%R-32、51.8%R-115 的共沸混合物。此外, 国外已采用非共沸溶液作为热泵、空调、制冷的工质, 并做了很多基础研究工作^[34-35]。

图 10-25 是纯质、二元非共沸物质、A 点共沸物质及全共沸物

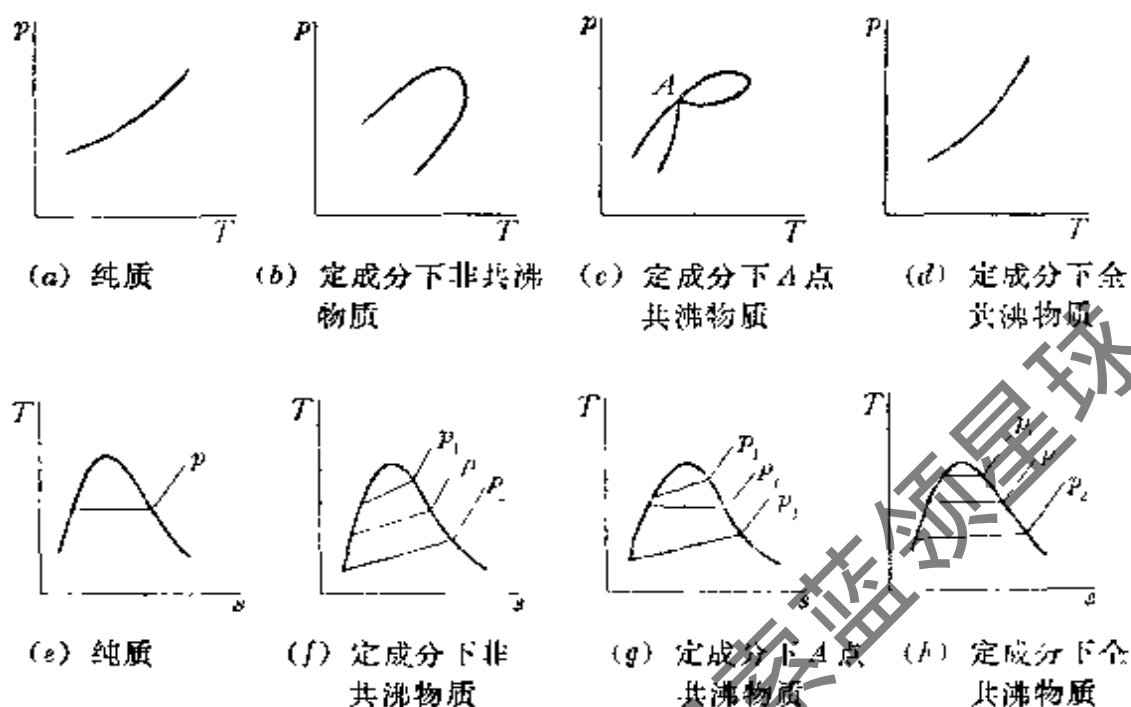


图 10-25

质的 $p-T$ 图及 $T-s$ 图。由图可见,非共沸物质的相变过程是等压非等温过程。而处于共沸状态的共沸物质与纯质一样,相变过程是等压等温过程。

三、相平衡计算

处于汽液相平衡的二元系统,组分数 $r=2$,相数 $\varphi=2$ 。系统的自由度 $F=r-\varphi+2=2$,因而在系统温度 T 、压力 p 、组分 1 和 2 的液相成分 x_1, x_2 与相应的汽相成分 y_1, y_2 这 6 个可测强度变量中,只有两个是独立的,即已知其中任意两个变量,其他变量就有确定的值。例如,知道系统的温度和压力,液相和汽相成分就有确定的值。因此,知道系统的压力 p ,可得 $T-x_1, x_1-y_1$ 曲线,而已知系统的温度 T ,可得 $p-x_1, x_1-y_1$ 曲线,亦即得出溶液的相图。

严格说,二元溶液的汽液平衡相图应由实验结果描画出来。但是,实际上可能的二元溶液实在太多了,因此如何利用热力学方法来推算,或根据少量实验数据再加上热力学方法来推算二元溶液相平衡的热力性质,是溶液理论研究的一个重要方面。

二元系统汽液平衡的计算,往往是在已知强度量的基础上,推算其他强度热力性质及广延热力性质。因为汽液平衡时,同一组分在两相中的化学势相等,即 $\mu_i^v = \mu_i^l$, 或逸度相等, $f_i^v = f_i^l$ 。根据这个关系,就可以把两相热力性质关联起来。

目前, 对非电解质溶液的汽液平衡性质的推算, 有两种不同途径。

第一种: 利用相同的状态方程计算汽相及液相组分的逸度, 并建立每相中各组分热力性质之间的关系。

第二种: 用合适的状态方程计算汽相逸度 f_i^v , 而液相逸度 f_i^l 则利用活度系数方法, 即用 $f_i^l = \gamma_i x_i f_i^0$ 来计算。

以下两节将分别讨论这两种方法。

10-10 利用状态方程推算溶液的汽液平衡

汽液相平衡时, 各相温度相等, 各相压力相等, 而且每种组分在各相的化学势相等, 每种组分在各相的逸度亦相等。由此可得

$$f_i^v = f_i^l \quad [10-16]$$

$$\phi_i^v y_i p = \hat{\phi}_i^l x_i p$$

则
$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\phi_i^v} \quad (10-48)$$

式中, f_i , $\hat{\phi}_i$ 分别表示溶液中 i 组分的逸度和逸度系数, 上角标 v 、 l 相应表示汽相和液相。 k_i 称为 i 组分汽液平衡比。

i 组分的逸度系数可以从合适的状态方程求得。如果状态方程以 v 、 T 为自变量, 则上一章 9-6 节中已导出 i 组分逸度和逸度系数计算的基本公式为

$$R_m T \ln \hat{\phi}_i = \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} - \frac{R_m T}{V} \right] dV - R_m T \ln Z \quad [9-34]$$

表 9-1 为常用的由状态方程可以同时计算汽相及液相逸度系数的表达式。

按照式(10-48)可以组合成多种形式的汽液相平衡问题,但从工程意义上说可分为下列四类:

1. 泡点温度与成分的计算: 给定 p 及 x_1, x_2, \dots, x_{r-1} , 求 T 及 y_1, y_2, \dots, y_{r-1} 。
2. 泡点压力与成分的计算: 给定 T 及 x_1, x_2, \dots, x_{r-1} , 求 p 及 y_1, y_2, \dots, y_{r-1} 。
3. 露点温度与成分的计算: 给定 p 及 y_1, y_2, \dots, y_{r-1} , 求 T 及 x_1, x_2, \dots, x_{r-1} 。
4. 露点压力与成分的计算: 给定 T 及 y_1, y_2, \dots, y_{r-1} , 求 p 及 x_1, x_2, \dots, x_{r-1} 。

上述四类问题都是式(10-48)在不同已知条件下的求解。由于 $\hat{\phi}_i$ 是系统温度 T 、压力 p 的函数,也是系统成分 x_i, y_i 的函数,因此式(10-48)是关联 T, p 和 x_i, y_i 的共 r 个复杂关系式 (r 为组分数),一般要借助计算机求解。

这四类问题的求解实质上是类似的,下面以泡点压力的计算作为例子,来说明具体的计算步骤与方法。图 10-26 是给定 T 及 x_1, x_2, \dots, x_{r-1} 求解泡点压力 p 与汽相成分 y_1, y_2, \dots, y_{r-1} 的计算框图。计算步骤说明如下:

(1) 输入温度、液相成分及各组分的物性参数(如临界参数等),并给压力及汽相成分赋初值。

(2) 根据上面所提供的数据,调用计算物性而选择的状态方程中常系数的子程序,计算混合物的状态方程中的常系数。

(3) 求出常系数后,根据给定的温度及假设的压力迭代求解比容值:用液相摩尔百分数 x_i 代入混合法则中的摩尔百分数项,迭代求出液相比容;用汽相摩尔百分数 y_i 代入混合法则中的摩尔

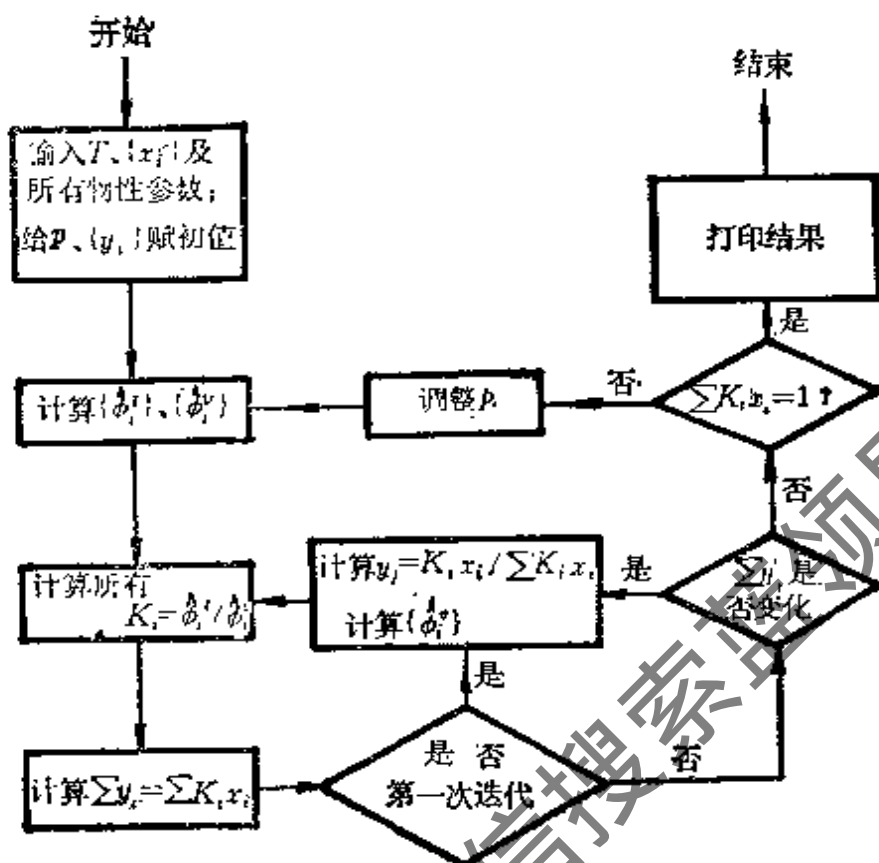


图 10-26 求解泡点压力和汽相成分的框图

百分数项, 迭代求出汽相比容。

(4) 根据所选用的状态方程的 $\hat{\phi}_i$ 表达式, 根据(3)算出的比容, 已知的温度、 x_i 及假设的 p 、 y_i , 分别计算出 $\hat{\phi}_i^v$ 和 $\hat{\phi}_i^l$ 。

(5) 计算平衡比 $K_i = \hat{\phi}_i^l / \hat{\phi}_i^v$ 及 $\sum y_i = \sum K_i x_i$ 。

(6) 判断是否为第一次迭代。若为第一次迭代, 则重新计算 $y_i = \frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i}$, 并利用新的 y_i 求方程中的系数, 再迭代求解汽相比容, 重复第五步。若不是第一次迭代, 则作第七步。

(7) 判断 $\sum y_i$ 是否在变化。若变化, 则重新计算 $y_i = \frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i}$,

类似于第六步的作法, 重新计算 $\hat{\phi}_i^v$; 若 $\sum y_i$ 不变化, 再判断 $\sum y_i$ 是否等于 1。若 $\sum y_i \neq 1$, 则说明假定的 p 的初值不对, 重新调整 p , 再

返回到第二步;若 $\sum y_i = 1$, 则将结果打印出来。这样求出的 p 和 y_i 即为泡点压力及汽相成分。

例题 10-1 试用 $P-R$ (Peng-Robinson) 方程计算 $T = 318.87\text{K}$ 时 R-12 + R-22 的泡点压力与组成。

解 $P-R$ 方程及其混合法则及 $\hat{\phi}_i$ 计算式如下:

$$p = \frac{R_m T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

式中

$$b = 0.0778 \frac{R_m T_c}{p_c}$$

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

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

而

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

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

混合法则为

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_i b_i x_i$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

混合物中 i 组分的逸度系数为

$$\hat{\phi}_i = \ln [f_i / (x_i p)] = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln (Z - B)$$

$$- \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{Z + 2.414B}{Z - 2.414B}$$

式中

$$A = \frac{ap}{R_m^2 T^2}$$

$$B = \frac{bp}{R_m T}$$

$$Z = \frac{pV_m}{R_m T}$$

已知 R-12、R-22 的物性参数为

介质	分子式	分子量	临界温度 T_c, K	临界压力 p_c, atm	偏心因子 ω
R-12	CF_2Cl_2	120.914	384.95	40.7	0.176
R-22	CHF_2Cl	86.469	323.25	49.1	0.215

图 10-27 为根据计算结果绘出的 $p-x$ 相图。

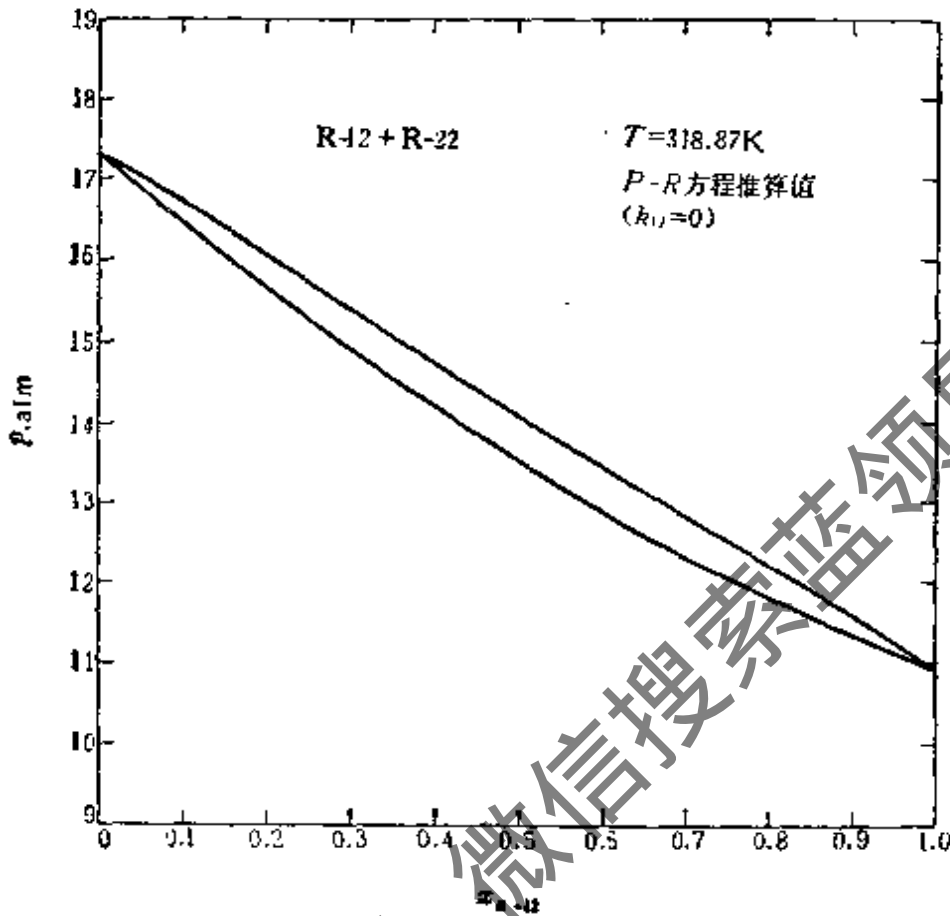


图 10-27

10-11 利用活度系数推算溶液的汽液平衡

根据溶液理论, 汽液相平衡时 $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$ 亦可用下式表示:

$$\gamma_i^v y_i f_i^{v,0} = \gamma_i^l x_i f_i^{l,0} \quad (10-49)$$

在 9-9 节中曾介绍过, 活度系数可以根据由过量自由焓表示的一些经验方程来求取。

如果采用 $L-R$ 标准态, 则 $f_i^{l,0}$ 及 $f_i^{v,0}$ 分别表示纯质 i 在溶液温度、压力下液相及汽相的逸度, 可以利用有关状态方程或对比态参数图表求得。

若系统压力较低, 各组分由化学相似物质组成, 则气相溶液可当作理想气体处理, 即

$$f_i^v = p_i^v = y_i p \quad (10-50)$$

式中: p_i^v 是汽相中 i 组分的分压; p 为系统总压力; y_i 是汽相中 i 组分的摩尔百分数。

这时, 相应的液相溶液可以看作理想溶液, 即

$$f_i^l = x_i f_i^{l,0} \quad (10-51)$$

如忽略压力对液相逸度的影响, 纯质 i 的液相逸度 $f_i^{l,0}$ 等于与之相平衡的汽相逸度 $f_i^{v,0}$ 。如系统的压力又比较低, 则

$$f_i^{l,0} = f_i^{v,0} = p_i^{\text{sat}} = f(T) \quad (10-52)$$

并由此得出

$$f_i^l = x_i p_i^{\text{sat}} \quad (10-53)$$

p_i^{sat} 是系统温度下纯质的饱和蒸气压。式(10-53)称为拉乌尔定律, 实质上, 这是路易士-兰多法则的一种简化形式。

根据式(10-50)、(10-51), 得到

$$p_i^v = y_i p = x_i p_i^{\text{sat}} \quad (10-54)$$

上式就是相平衡计算中最简单的关系式, 这时汽液平衡比

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^{\text{sat}}}{p}$$

例题 10-2 在中等压力下, 苯及甲苯溶液服从拉乌尔定律, 试绘出温度为 90°C 时的 p - x 相图及总压 $p=101.3\text{kPa}$ 时的 p - x 相图。苯(1)及甲苯(2)蒸气压数据如下:

$t, ^\circ\text{C}$	$p_1^{\text{sat}}, \text{kPa}$	$p_2^{\text{sat}}, \text{kPa}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_1^{\text{sat}}, \text{kPa}$	$p_2^{\text{sat}}, \text{kPa}$
80.1	101.3	38.9	98	170.5	69.8
84	114.1	44.5	100	180.1	74.2
88	128.5	50.8	104	200.4	83.6
90	136.1	54.2	108	222.5	94.0
94	152.6	61.6	110.6	237.8	101.3

解 若汽相符合理想气体混合物定律, 液相符合拉乌尔定律, 则相平衡时必然满足:

$$f_i^v = f_i^l \quad \text{即} \quad y_i p = x_i p_i^{\text{sat}} \quad (a)$$

$$\hat{f}_2^v = \hat{f}_2^l \quad \text{即} \quad y_2 p = x_2 p_2^{\text{sat}} \quad (b)$$

每相中各组分的摩尔百分数的总和等于1,故

$$y_1 + y_2 = 1 \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (c)$$

式(a)加式(b),并以式(c)代入,得

$$p = p_2^{\text{sat}} + x_1 (p_1^{\text{sat}} - p_2^{\text{sat}}) \quad (d)$$

式(a)减式(d),得汽相中苯的摩尔百分数 y_1 的表达式:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^{\text{sat}}}{p_2^{\text{sat}} + x_1 (p_1^{\text{sat}} - p_2^{\text{sat}})} \quad (e)$$

式(d)、(e)相应为泡点曲线方程和露点曲线方程,其表达形式对于绘 $p-x$ 图较方便。由于本题中要求绘制 $t=90^\circ\text{C}$ 时的 $p-x$ 图,因此在全部成分范围内 p_1^{sat} 、 p_2^{sat} 均为常数,而泡点压力及露点温度下的平衡成分 y_1 都只是 x_1 的函数。

对于 $t-x$ 图来说,压力是固定的,因此可把式(d)改写成下式来绘出泡点线:

$$x_1 = \frac{p - p_2^{\text{sat}}}{p_1^{\text{sat}} - p_2^{\text{sat}}} \quad (f)$$

亦即根据不同温度下纯组分的饱和蒸气压可求出相应的泡点成分 x_1 。

相应地,在露点线上的平衡成分可用式(a)减去式(f)求出:

$$y_1 = \frac{p_1^{\text{sat}}}{p} \frac{p - p_2^{\text{sat}}}{p_1^{\text{sat}} - p_2^{\text{sat}}} \quad (g)$$

下面用以上公式来计算并绘制苯(1)、甲苯(2)溶液系统的 $p-x$ 相图及 $t-x$ 相图。

(1) 绘制 $p-x$ 图

已知温度为 90°C ,先计算 $x_1=0.20$ 时系统的总压 p 及平衡成分 y_1 。根据已知数据, 90°C 时 $p_1^{\text{sat}}=136.1\text{kPa}$, $p_2^{\text{sat}}=54.2\text{kPa}$ 。由式(d)、(e),有

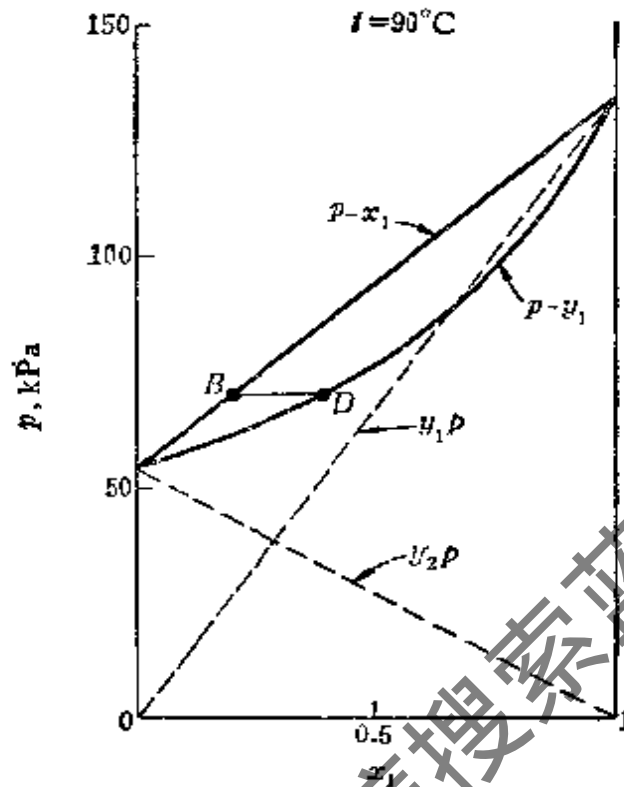
$$p = 54.2 + 0.2 \times (136.1 - 54.2) = 70.6\text{kPa}$$

$$y_1 = 0.20 \times \frac{136.1}{70.6} = 0.386$$

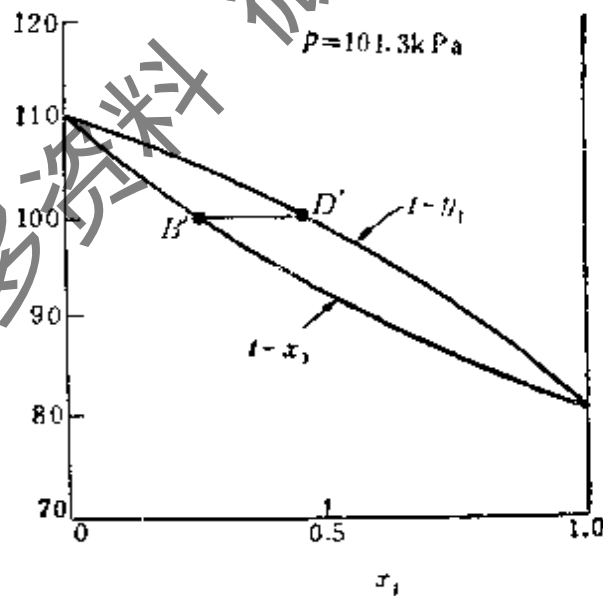
结果表明, 90°C 和 70.6kPa 下,液相成分含有 20% 的苯,而相应的平衡的蒸气成分中含有 38.6% 的苯,见图 10-28a 中的 B、D 点。

其余成分 ($x_1=0$ 至 $x_1=1$) 的计算方法类同。根据计算结果,便可绘出 $p-x$ 图。

(2) 绘制 $t-x$ 图



(a) $p-x$ 相图



(b) $t-x$ 相图

图 10-28

已知 $p=101.3\text{kPa}$ 。现在计算 $t=100^\circ\text{C}$ 时的平衡成分 x_1, y_1 。据给出的数据, 100°C 时 $p_1^{\text{sat}}=180.1\text{kPa}$, $p_2^{\text{sat}}=74.2\text{kPa}$ 。应用式 (f)、(g), 有

$$x_1 = \frac{p - p_2^{sat}}{p_1^{sat} - p_2^{sat}} = \frac{101.3 - 74.2}{180.1 - 74.2} = 0.256$$

$$y_1 = \frac{180.1}{101.3} \times 0.256 = 0.455$$

结果见图 10-28b 中 B' 、 D' 点。在整个饱和温度范围 ($80.1^\circ\text{C} \sim 110.6^\circ\text{C}$) 内, 可用式 (f)、(g) 进行类似计算, 从而能绘出 $t-x$ 相图。

最后结果见图 10-28。

例题 10-3 混合气体由 10% 正丁烷及 90% 正戊烷组成, 初始状态为 101.325kPa 、 140°C 。现等温压缩混合气体, 求压缩至出现第一滴液滴时压力多大? 第一滴液滴成分如何? 已知数据见下表:

介质	140°C时的蒸气压, kPa	T_c, K	p_c, kPa
正丁烷	3015.027	425.8	3647.7
正戊烷	1404.365	470.2	3343.7

解 第一滴液滴形成时温度仍为 140°C 。汽相成分为已知成分, 而液滴成分及系统压力为未知数。

根据方程 (10-49)

$$\gamma_i^L y_i f_i^{V0} = \gamma_i^L x_i f_i^{L0}$$

由于正丁烷及正戊烷分子相似, 在未掌握有关活度系数的计算资料时可作理想溶液处理。若以下标 4 表示正丁烷, 下标 5 表示正戊烷, 则

$$y_4 f_4^{V0} = x_4 f_4^{L0} \quad (a)$$

$$y_5 f_5^{V0} = x_5 f_5^{L0} \quad (b)$$

$$x_4 + x_5 = 1 \quad (c)$$

采用 $L-R$ 标准态。先计算纯质液相逸度。如忽略压力对液相逸度的影响, 它等于与之相平衡的纯质汽相逸度, 即等于纯质液相温度下的饱和蒸气压 p_i^{sat} 时的汽相逸度, 可以从通用逸度系数图求出。因为

$$p_{4r} = \frac{p_4^{sat}}{p_{4c}} = \frac{3015.027}{3647.7} = 0.827$$

$$T_{4r} = \frac{T}{T_{4c}} = \frac{413.2}{425.8} = 0.970$$

查图 8-5 得

$$\frac{f_i^{i0}}{p_i^{i0}} = 0.68$$

即 $f_i^{i0} = 0.68 \times 3015.027 = 2050.22 \text{ kPa}$

$$p_{6r} = \frac{p_5^{sat}}{p_{5c}} = \frac{1404.365}{3343.7} = 0.420$$

$$T_{6r} = \frac{T}{T_{5c}} = \frac{413.2}{470.2} = 0.879$$

查图 8-6 得

$$\frac{f_5}{p_5^{sat}} = 0.79$$

即 $f_5^{i0} = 0.79 \times 1404.365 = 1109.45 \text{ kPa}$

代入式 (a)、(b), 得

$$x_4 = \frac{y_4 f_4^{v0}}{f_4^{i0}} = \frac{0.1 \left(\frac{f}{p}\right)_4 p}{2050.22} \quad (d)$$

$$x_5 = \frac{y_5 f_5^{v0}}{f_5^{i0}} = \frac{0.9 \left(\frac{f}{p}\right)_5 p}{1109.45} \quad (e)$$

式中: p 为系统总压; $(f/p)_4$ 、 $(f/p)_5$ 为在系统温度、压力下的汽相逸度系数。假定总压 p , 可求出 f/p , 并根据式 (d)、(e) 求出 x_4 、 x_5 。把 x_4 与 x_5 相加看是否等于 1。如不等于 1, 则重新试凑压力。

可以设想, 露点压力在二纯组分的饱和蒸气压之间, 而且已知成分是富戊烷。可以预料, 出现液滴的压力靠近正戊烷的蒸气压, 故选 $p = 15 \text{ atm}$ (1519.88 kPa) 为初值。下表给出了计算结果。

试凑	p, kPa	p_4	$(f/p)_4$	x_4	p_{6r}	$(f/p)_5$	x_5	$x_4 + x_5$
1	1519.88	0.416	0.85	0.063	0.455	0.77	0.954	1.017
2	1494.54	0.410	0.85	0.062	0.447	0.77	0.938	1.000

由于第一次试凑, $x_4 + x_5 = 1.017$ 大于 1, 故第二次选较低的系统压力 p 进行试凑。结果表明, 产生第一滴液滴的压力为 1494.54 kPa。此时液相成分为 $x_4 = 0.062$, $x_5 = 0.938$ 。

若汽相组分逸度可以利用合适的状态方程计算, 而液相组分逸度没有恰当的状态方程可以利用时, 则常用下列关系表示汽液

相平衡时汽液相逸度的关系:

$$\hat{\phi}_i^v y_i p = \gamma_i^l x_i f_i^{l,0} \quad (10-55)$$

上式同样是表示相平衡的严格关系式。按 $L-R$ 标准态, $f_i^{l,0}$ 为系统温度 T 、压力 p 下纯质 i 的液相逸度, 我们可以用下式表示 $f_i^{l,0}$:

$$f_i^{l,0} = f_i(p) = p_i^{\text{sat}} \frac{f_i^{\text{sat}}}{p_i^{\text{sat}}} \frac{f_i(p)}{f_i^{\text{sat}}} \quad (10-56)$$

上式中除 $f_i(p)$ 外, 其余各项均只决定于系统的温度 T 。 p_i^{sat} 为纯质 i 在温度 T 时的饱和蒸气压, f_i^{sat} 是纯质 i 在 p_i^{sat} 时液相的逸度, 其数值等于与之相平衡的纯质 i 的汽相逸度。

根据式(8-30)

$$\ln \phi = \int_0^p (Z-1) d(\ln p)_T$$

可得
$$\ln f = \ln p + \int_0^p (Z-1) \frac{dp}{p} \quad (T = \text{常数})$$

因此, 式(10-56)中右侧第一个比值可写成

$$\frac{f_i^{\text{sat}}}{p_i^{\text{sat}}} = \exp \left[\int_0^{p_i^{\text{sat}}} (Z_i - 1) \frac{dp}{p} \right] \quad (T = \text{常数}) \quad (10-57)$$

其中 Z_i 为汽相压缩因子。因此, 若有适用于汽相的状态方程或对比态逸度系数图表, 就可以求出此项。

式(10-56)中右侧第二个比值, 是纯质液相 i 在系统压力及温度下的逸度与系统温度下而压力为相应饱和压力时的液相逸度的比值。实质上, 它表示了压力对液相逸度的影响。根据上一章式(9-38), 可得

$$\frac{f_i(p)}{f_i^{\text{sat}}} = \exp \left[\frac{1}{R_m T} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p V_{m,i} dp \right] \quad (T = \text{常数}) \quad (10-58)$$

其中 $V_{m,i}$ 为纯质 i 的液相摩尔容积。

把式(10-57)、(10-58)代入式(10-56)得到 $f_i^{l,0}$ 的表达式后, 再代入式(10-55), 于是有

$$\hat{\phi}_i^v y_i p = \gamma_i x_i p_i^{\text{sat}} \exp \left[\int_0^{p_i^{\text{sat}}} (Z_i - 1) \frac{dp}{p} + \frac{1}{R_m T} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p V_{m,i} dp \right] \quad (10-59)$$

式(10-59)是基于 $L-R$ 标准态的相平衡判据的严格关系式。与式(10-16)(即 $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$)及式(10-55)相比较,在热力学上这个方程是同样正确的,但式(10-59)关联了一些更显明的热力学量的关系,更便于作为不同情况下简化的依据。

通常,式(10-59)有下列几种简化情况:

1. 假定液相摩尔容积和压力无关,其值等于饱和液体的摩尔容积 $V_{m,i}^{\text{sat}}$, 则

$$\frac{1}{R_m T} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p V_{m,i} dp \approx \frac{V_{m,i}^{\text{sat}}}{R_m T} (p - p_i^{\text{sat}})$$

2. 忽略液相摩尔容积,亦即 $p \approx p_i^{\text{sat}}$, 则

$$\frac{1}{R_m T} \int_{p_i^{\text{sat}}}^p V_{m,i} dp \approx 0$$

3. 假定蒸气相为理想溶液, 则

$$\hat{\phi}_i^v = \phi_i^v$$

4. 假定蒸气相是理想气体混合物 ($Z_i = 1$), 则

$$\int_0^{p_i^{\text{sat}}} (Z_i - 1) \frac{dp}{p} = 0$$

$$\hat{\phi}_i^v = 1$$

5. 假定液相是理想溶液, 有

$$\gamma_i^l = 1$$

根据系统组分的化学性质及所处的温度、压力条件,可以采用上述一个或几个近似条件。

表 10-1 表示了常见工业系统相平衡计算中的几种处理方法及应用场合。

例题 10-2 属于上表中的第 1 种情况,例题 10-3 属于上表中的

表 10-1

种类	相的性质	逸度计算式	相平衡表达式	应用场合
1	汽相: 理想气体混合物 液相: 理想溶液	$\hat{f}_i^v = p_i = y_i p$ $\hat{f}_i^l = p_i^* = x_i p_i^{*s}$	$y_i p = x_i p_i^{*s}$ $k = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^{*s}}{p}$	低压下及各种组分的化学性质接近的溶液, 例如低于 202.6 kPa (2 atm) 的轻烃系统
2	汽相: 理想溶液 液相: 理想溶液	$\hat{f}_i^v = y_i f_i^{v0}$ $\hat{\phi}_i^v = \phi_i$ $\hat{f}_i^l = x_i f_i^{l0}$	$y_i f_i^{v0} = x_i f_i^{l0}$ $k = \frac{f_i^{l0}}{f_i^{v0}}$	中压 (低于 1519.875 ~ 2026.5 kPa (15 ~ 20 atm) 下的烃类)
3	汽相: 理想气体混合物 液相: 非理想溶液	$\hat{f}_i^v = p_i = y_i p$ $\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^{l0}$	$y_i p = \gamma_i x_i f_i^{l0}$ $k = \frac{\gamma_i f_i^{l0}}{p}$	低于 1013.25 kPa (10 atm) 下的大多数系统
4	汽相: 非理想溶液 液相: 非理想溶液	$\hat{f}_i^v = \gamma_i^v y_i f_i^{v0}$ $\hat{f}_i^l = \gamma_i^l x_i f_i^{l0}$	$\gamma_i^v y_i f_i^{v0} = \gamma_i^l x_i f_i^{l0}$ $k = \frac{\gamma_i^l f_i^{l0}}{\gamma_i^v f_i^{v0}}$	高压系统

第 2 种情况。

例题 10-4 绘制 40°C 时环己烷 (用下角标“1”表示) 及苯 (用下角标“2”表示) 的 $p-x$ 图。假定系统符合表 10-1 中的第 3 种情况。计算时, 活度系数的公式见例题 9-6, 即 $\ln \gamma_1 = Bx_2^2$, $\ln \gamma_2 = Bx_1^2$ 。40°C 时 $B=0.458$ 。此外, 40°C 时, $p_1^{*s} = 24.6 \text{ kPa}$, $p_2^{*s} = 24.4 \text{ kPa}$ 。

解 相平衡时

$$\hat{f}_1^v = \hat{f}_1^l \quad \text{即} \quad y_1 p = x_1 \gamma_1 p_1^{*s} \quad (a)$$

$$\hat{f}_2^v = \hat{f}_2^l \quad \text{即} \quad y_2 p = x_2 \gamma_2 p_2^{*s} \quad (b)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (c)$$

式 (a) 加式 (b), 并以式 (c) 代入, 得泡点曲线方程

$$p = \gamma_2 p_2^{*s} + x_1 (\gamma_1 p_1^{*s} - \gamma_2 p_2^{*s}) \quad (d)$$

把活度系数方程

$$\ln \gamma_1 = Bx_2^2 \quad \gamma_1 = \exp[B(1-x_1)^2]$$

$$\ln \gamma_2 = Bx_1^2 \quad \gamma_2 = \exp[Bx_1^2]$$

代入式 (d), 就可由此而得出不同 x_1 下的泡点曲线。而露点曲线方程, 可把式 (d) 代入式 (a) 得到, 为

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 p_1^{\text{sat}}}{\gamma_2 p_2^{\text{sat}} + x_1 (\gamma_1 p_1^{\text{sat}} - \gamma_2 p_2^{\text{sat}})} \quad (e)$$

根据计算结果绘出的 $p-x$ 相图如图 10-29 所示, 其中有一个系统压力最高的共沸成分。如果液相溶液是理想溶液, 并且服从拉乌尔定律, 泡点线则如图中的虚线所示。

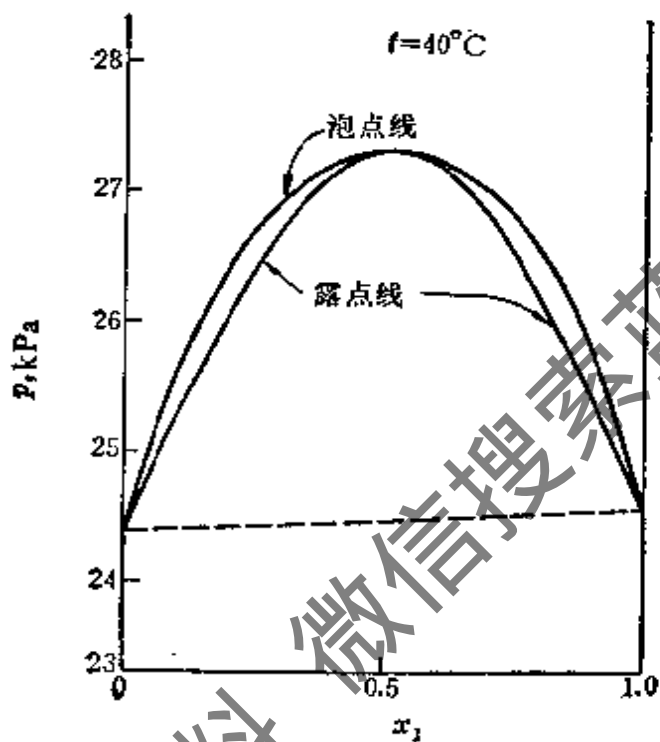


图 10-29 $p-x$ 相图

10-12 稀溶液中溶质对溶液沸点及凝固点的影响

如果稀溶液中有少量不挥发性物质, 那么溶液的沸点和冰点与纯溶剂有什么不同呢?

由于溶质是非挥发性的, 它不产生蒸气压, 因此蒸气压全部由溶剂构成。此时的相平衡问题是液相溶液与纯溶剂的蒸气相平衡问题。

在纯溶剂中加入溶质, 当溶质溶解而形成溶液时, 溶剂的蒸气压减少。理由是: 如纯溶剂的温度为 T 时蒸气压为 p_1^0 , 形成同温

度的溶液后,溶剂的蒸气压为 p_1 , 根据拉乌尔定律, $p_1 = x_1 p_1^0$ 。由于 $x_1 < 1$, 故 $p_1 < p_1^0$ 。

我们知道,液体的蒸气压等于它的环境压力时的温度称为沸点。由于形成溶液后溶剂的蒸气压下降,为了维持原来的蒸气压,溶液的沸腾温度必然高于纯溶剂的沸腾温度,这就是所谓溶液沸点的升高现象。

为了得到沸点升高方程,要了解沸点和蒸气压的关系。

纯溶剂,亦即纯质,其蒸气压仅是温度的函数,即 $p_1^0 = f(T)$ 。对于稀溶液,如果可以看作理想溶液,则根据 $L-R$ 法则,得

$$\hat{f}_1^i = x_1 f_1^0$$

若蒸气相压力不高,可近似看成理想气体,则根据拉乌尔定律,得

$$p_1 = x_1 p_1^0$$

p_1 为溶液中溶剂的蒸气分压。可见, $p_1 = f(T, x_1)$ 。

现在我们来建立蒸气分压 p_1 和温度 T 的关系。 p_1 的全微分为

$$dp_1 = \left(\frac{\partial p_1}{\partial T} \right)_{x_1} dT + \left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \right)_T dx_1 \quad (a)$$

根据拉乌尔定律,对于上式右侧第二项,有

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \right)_T = p_1^0$$

即
$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial x_1} \right)_T dx_1 = p_1^0 dx_1 \quad (b)$$

根据拉乌尔定律及克劳修斯-克拉贝龙方程,对于式(a)右侧第一项,有

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial T} \right)_{x_1} = \left[\frac{\partial (p_1^0 x_1)}{\partial T} \right]_{x_1} = x_1 \frac{dp_1^0}{dT} = x_1 \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{T(V_{m,1}^v - V_{m,1}^l)}$$

式中, $\Delta H_{m,1,vl}^0$ 为 1 摩尔纯溶剂的蒸发潜热。假定溶剂的液相摩尔容积 $V_{m,1}^l$ 可忽略,而汽相摩尔容积可用理想气体关系,则 $V_{m,1}^v$

$= R_m T / p_1^0$ 。上式简化为

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial T_1} \right)_{x_1} = x_1 p_1^0 \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{R_m T^2}$$

故
$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial T_1} \right)_{x_1} dT = x_1 p_1^0 \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{R_m T^2} dT \quad (c)$$

以式(c)、(b)代入式(a),则有

$$dp_1 = \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{R_m T^2} x_1 p_1^0 dT + p_1^0 dx_1 \quad (d)$$

沸点升高现象的研究是在外压力不变即 $dp_1 = 0$ 的条件下进行的,故从式(d)可得

$$p_1^0 dx_1 = - \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{R_m T^2} x_1 p_1^0 dT$$

设 $\Delta H_{m,1,vl}^0$ 随温度变化不大而可看成常数。对上式分离变量并积分

$$\int_{x_1=1}^{x_1} \frac{dx_1}{x_1} = - \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{R_m} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln x_1 = - \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{R_m} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (e)$$

式中, T_0 是纯溶剂的沸点, T 是溶液的沸点。由于分析对象是稀溶液,故 $x_1 \rightarrow 1, x_2 \rightarrow 0$,因而可以把式(e)进一步简化为

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 = - \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{R_m} \left(\frac{T_0 - T}{TT_0} \right) \quad (f)$$

可近似认为

$$TT_0 \approx T_0^2$$

故
$$x_2 = \frac{\Delta H_{m,1,vl}^0}{R_m} \frac{(T - T_0)}{T_0^2}$$

或
$$\Delta T = T - T_0 = \frac{R_m T_0^2}{\Delta H_{m,1,vl}^0} x_2 \quad (10-60)$$

上式就是稀溶液的沸点升高方程。所升高的温度和溶质的浓度成正比,并且和纯溶剂的沸点 T_0 及汽化潜热 $H_{m,1,vl}^0$ 有关。图10-30

示意地绘出纯溶剂及溶液的蒸气压曲线。

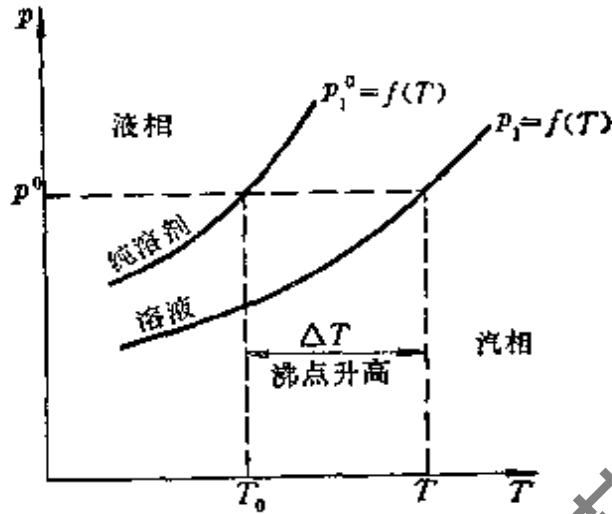


图 10-30

利用式 (10-60): 可以计算给定 x_2 时沸点的升高值 ΔT ; 已知 x_2 及 ΔT 时, 计算溶剂的蒸发潜热 $\Delta H_{m,1,vl}^0$; 决定溶质的相对分子质量。

导出式(10-60)时有许多假定条件: 在低压稀溶液的情况下, 溶液近似用理想气体及拉乌尔定律处理; 在低压下近似忽略液相摩尔容积 V_m^l 及 $\Delta H_{m,1,vl}^0$ 随温度的变化。

通过上述讨论可知: 含有不挥发溶质的溶液的沸点, 高于纯溶剂的沸点。

若溶液凝固时, 只有溶剂部分凝结成固相, 而溶质并不凝固而保留液相, 那末, 溶液的凝固点较纯溶剂的凝固点低。这种现象称为溶液的凝固点降低现象。

凝固点降低方程的导出方法和沸点升高方程类似, 此处不再重复。得出的凝固点降低方程为

$$\Delta T = T_0 - T = \frac{R_m T_0^2}{\Delta H_{m,1,s1}^0} x_2 \quad (10-61)$$

T_0 为纯溶剂的凝固点, T 是溶液的凝固点, $\Delta H_{m,1,s1}^0$ 为每摩尔纯溶剂在温度 T_0 时的熔解潜热, x_2 为溶质的摩尔百分数。

例题 10-5 当 7.6g 的某种物质溶解于 1 kg 的苯 (C_6H_6) 中时, 在 101.325 kPa 下沸点从 80.1°C 升高到 80.24°C, 试计算溶质的相对分子质量。纯苯在 101.325 kPa 时的汽化潜热为 30.78 kJ/mol。

解 将已知数据代入方程 (10-60), 得

$$x_2 = \frac{H_m^0(T - T_0)}{R_m T_0^2} = \frac{30.78 \times (80.24 - 80.10)}{8.314 \times 10^{-8} \times (80.10 + 273.15)^2} \\ = 0.00415$$

又因

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad x_1 + x_2 = 1$$

$$\text{苯的摩尔数 } n_1 = \frac{1}{78.1} = 0.0128 \text{ kmol}$$

$$\text{溶质的摩尔数 } n_2 = \frac{n_1 x_2}{1 - x_1} = \frac{0.00415 \times 0.0128}{1 - 0.00415} = 5.33 \times 10^{-5} \text{ kmol}$$

故溶质的相对分子质量为

$$\frac{7.6 \times 10^{-3}}{5.33 \times 10^{-5}} = 143 \text{ kg/kmol}$$

10-13 高阶相变

自然界中的纯质相变分为两类。第一类物质的相变特征是: 相变过程中热力系的能量和体积发生阶跃变化, 物系的温度、压力不变而要放出或吸收热量(潜热), 容积有显著变化。通常物质的相变, 如溶解、汽化、升华过程, 以及许多晶体从一种型式过渡到另一种型式的过程都属于这一类。克劳修斯-克拉贝龙方程所描述的相变过程, 正是这类相变。在低温现象中, 会出现既无潜热, 又没有比容变化的相变。例如, 低温下 He^4 以 HeI 及 HeII 两种不同的液相存在, HeI 与 HeII 间的相变是无潜热、无容积变化的相变。为了便于区别起见, 对上述二类相变给予不同的名称。由于通常那种相变有潜热和容积变化, 两相化学势的一阶偏导数开始不完全相等, 即

$$\Delta H_m = T \Delta S_m = T \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} - \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} \right) \neq 0$$

$$\Delta V_m = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} - \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right)_T \neq 0$$

称为一阶相变。

对于 HeI 和 HeII 之间的相变及正常导体和超导体之间的相变,相变时既无潜热,也无比容变化,因而二相化学势的一阶偏导完全相等,即

$$\left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p} \right)_T$$

但两相化学势的二阶偏导数不等,即

$$\Delta c_p = T \left(\frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial T^2} \right)_p \neq 0$$

$$\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 \mu^{(2)}}{\partial p^2} \right)_T - \left(\frac{\partial^2 \mu^{(1)}}{\partial p^2} \right)_T \neq 0$$

故称它们为二阶相变。同样,若二相化学势的三阶偏导数开始不完全相等,则称为三阶相变,余类推。布斯-恩斯廷(Bose-Einstein)凝结即是二阶相变的例子。

二阶以上的相变总称为高阶相变。高阶相变时,热力性质之间的关系显然和一阶相变不同。本章讨论的相平衡的有关热力性质的关系,是以通常的相变情况,即一阶相变为基础的。有关高阶相变的问题,可参考专门著作。

习 题

10-1 已知平衡稳定性判据为 $(\delta S)_{U,V} < 0$, 试证明必有另一平衡稳定性判据为 $(\delta U)_{S,V} > 0$ 。

10-2 利用自由能作为稳定性判据,论证纯质临界点状态性质满足

$$\left(\frac{\partial p_c}{\partial v_c} \right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 p_c}{\partial v_c^2} \right)_{T_c} = 0 \quad \text{及} \quad \left(\frac{\partial^3 p_c}{\partial v_c^3} \right)_{T_c} < 0$$

10-3 利用水蒸气表,验证 300kPa 下汽液相平衡时满足 $\mu^l = \mu^g$ 。

10-4 氮在 101.325kPa 下沸点温度为 4.22K,蒸发潜热为 83.3J/mol。若在液氮上面抽真空,则可以获得更低的温度。现要求产生 1K 和 0.1K 的

低温,问相应的压力应为多少?你认为用这种抽真空的办法可能获得的最低温度是多少?

低温,问相应的压力应为多少?你认为用这种抽真空的方法可能获得的最低温度是多少?

10-5 某实验需要在 -120°C 下进行。以氟里昂 12 的液体盛于密闭箱内(箱顶有一些蒸气)作为恒温槽。问:

(a) 箱内压力为多少?

(b) 实验完后,密闭箱的温度回复至室温 25°C 。如果箱内压力不超过 700kPa ,在 -120°C 时箱内所装液体所占的百分比最多为多少(按容积计)?

10-6 利用表10-1中水的三相点数据,设升华热 $H_{m,vs}$ 为常数,试从三相点外推求 -40°C 时的升华压力。

10-7 气相溶液成分为 50% N_2 及 50% O_2 (摩尔成分)。问在 0.1MPa 下,此成分冷却至开始出现液滴的温度为多少?此时的液相成分如何?冷却至全部恰成液相的温度等于多少?在整个相变过程中温度下降多少?(参看图 10-17。)

10-8 推算 1MPa , 110K 时 N_2 , O_2 系统的汽液相平衡成分,并与实验值比较(液相 50.0% N_2 , 汽相 68.5% N_2)。

10-9 计算 CO_2 及 SO_2 溶液在 30°C , 4MPa 时的汽液相平衡时的成分(假定两相都可以当作理想溶液处理),比较计算值及实验结果 ($x_{\text{CO}_2}=0.46$, $y_{\text{CO}_2}=0.88$)。

10-10 设计一个系统,使其中的氩、氮处于汽液相平衡,系统温度为 100K ,而蒸气成分为每种组分各占 50% (摩尔百分数)。问系统压力为多少?已知纯氮在 100K 时的饱和压力为 315kPa 。

10-11 气体的摩尔成分为 20% CH_4 , 30% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, 50% $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$, 温度为 120°C , 压力为 10atm 。要使 50% 的气体(摩尔成分)液化,问应把气体等温压缩至多大压力?(假定气体可看成理想气体,液相可当作理想溶液。)

10-12 一个容器装有等摩尔的丙烷、正丁烷、正戊烷,压力为 1519.875kPa (15atm), 温度为 80°C 。问容器中成分的状态如何?

10-13 气体混合物的摩尔成分为 30% 丙烷, 50% 丁烷, 20% 己烷。初始状态为 101.325kPa , 120°C 。问把混合气体等温压缩至刚开始冷凝的压力为多少?第一滴凝液成分如何?

10-14 在海水淡化过程中,把含有 1.4% (摩尔成分) 盐的海水在

101.325kPa 下加热至沸点,然后把基本上是纯水的蒸汽冷凝下来,以得到所需要的淡水。计算盐溶液的沸腾温度。

10-15 冬天,把5L乙醇(C_2H_5OH)倒入20L的汽车水箱中。问溶液的凝固点较纯水降低多少?乙醇的密度是0.789g/mol(已知 $0^\circ C$ 水的溶解潜热 $\Delta h_{fs}=333.4J/g$)。

10-16 (1) $0^\circ C$ 、101.325kPa 下冰水相变的溶解热 $h_{vs}=80kcal/kg$,水的密度为 $1000kg/m^3$,冰的密度为 $915kg/m^3$,试导出一个溶解温度随压力变化的表达式。

(2) $100^\circ C$ 、101.325kPa 下水和水蒸气相变的汽化潜热 $h_{ev}=539kcal/kg$,试导出一个水的沸点温度随压力变化的表达式。

(3) 某地平均大气压为84.66kPa,试计算水在此地的冰点及沸点。

10-17 水的升华压力随温度变化的关系及蒸发压力随温度变化的关系用下式表示:

$$\ln p^\circ(\text{升华}) = 24.000 - 6140.1/T$$

$$\ln p^\circ(\text{汽化}) = 21.410 - 5132.8/T$$

式中,压力 p 的单位是mmHg,温度 T 的单位是K。计算:(1)水的三相点温度及压力;(2)水在三相点的汽化潜热,升华热及溶解热。

10-18 R-12的饱和蒸气压及汽化潜热见下表:

T, K	243.15	253.15	263.15	273.15	283.15	293.15	303.15	313.15
$p, N/m^2$	100.5	151.0	219.5	308.6	423.0	566.7	743.7	938.2
$h_{iv}, kJ/kg$	167.34	163.53	139.39	154.87	149.97	144.57	138.52	132.01

试用本章介绍的蒸气压及汽化潜热的估算法计算R-12的蒸气压及汽化潜热,并与上表比较。

10-19 试证明闭口系多组分相平衡条件 $\bar{G}_i^1 = \bar{G}_i^2$ (所有组分存在于1及2相)可适用于恒温恒压,或恒内能恒容,或恒温恒容,或恒熵恒容条件。

10-20 溶液的摩尔成分为25%正戊烷、45%正己烷、30%正庚烷,试计算此溶液在1atm下的露点及泡点温度。

10-21 某工厂中用管路输送摩尔百分数为80%丙酮及20%水的溶液,输送时可为液相或汽相。

(1) 用活塞泵输送液相溶液时,要避免汽塞。在液体温度为 $100^\circ C$ 下,试计算保持不产生汽塞时泵的入口最低压力。

(2) 用离心压气机输送气体混合物时, 要避免液体对叶片腐蚀。在气流温度为 100°C 下, 试计算避免产生液体时离心压气机的最高出口压力。

已知:

已知: $t, ^{\circ}\text{C}$	56.6	78.6	113.0
丙酮蒸气压 p, atm	1	2	5

10-22 石油精炼中某股流体的成分及蒸气压方程 $\lg p^{\circ} = -\frac{A}{T} + B$ 中的常数值见下表:

组分	摩尔成分, %	A	B
乙烷	5	817.08	7.277361
丙烷	10	1051.38	7.392262
正丁烷	40	1267.56	7.492753
二甲基丙烷	45	1183.44	7.349085

蒸气压方程中, 压力 p 的单位是 mmHg , 温度 T 的单位是 K 。试计算:

- (1) 5atm 时的泡点温度; (2) 5atm 时的露点温度。

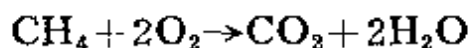
获取更多资料

第十一章 化学热力学

本章研究有化学反应时的热力学问题。与一切物理过程一样，化学反应过程也服从质量守恒原理、热力学第一定律和热力学第二定律。根据质量守恒原理可建立化学反应方程式；由热力学第一定律可得到化学反应中能量的转换关系；由热力学第二定律可知道化学反应的平衡条件，它预示化学反应的方向和深度。本章仍以理想气体为研究对象，并注意结合工程上的重要反应——燃烧展开讨论。在研究化学反应时，为了集中注意力于化学过程，因而假定系统与外界处于热、力平衡，所以只有反应过程可能有不可逆性。

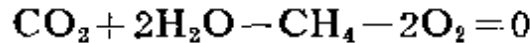
11-1 化学计量与离解

通常，燃烧是指主要成分为碳、氢的燃料与氧或空气发生反应生成二氧化碳、一氧化碳和水等生成物的快速化学反应。分析燃烧过程的首要任务，在于研究给定燃料的理论化学反应。所谓理论化学反应，是指反应物完全转变为生成物的化学反应。以甲烷的完全燃烧为例，理论化学反应可表示为



上式左边各组元称为反应物，右边各组元称为生成物。在化学反应中，反应物各组元的原子键断裂，原子重新组合形成新的分子，即生成物。根据质量守恒原理，反应前后各化学元素的原子数目必定相等，所以反应式中各组元需配上系数，这些系数称为化学计量系数。配有化学计量系数，满足左右平衡而又无多余反应物的理论反应方程也可称为化学计量方程。热力学中有时也将化学计

量方程写成以下形式,例如甲烷的燃烧反应为



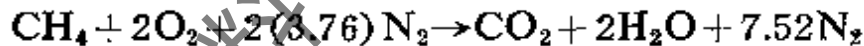
单相系统化学反应的化学计量方程的普遍形式为

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad (11-1)$$

式中, A_i 表示第 i 个化学组元, ν_i 表示 A_i 的化学计量系数。式中生成物项取正,反应物项取负。

燃烧以氧气为氧化剂时,当燃烧-氧气比恰好等于化学计量方程的相应比例时的燃料、氧气混合物称为恰当混合物。燃料-氧气比大于恰当混合物的比例时,燃料、氧气混合物称为富混合物,反之称为贫混合物。恰当混合物的氧气量称为燃料燃烧的理论氧气量。燃料的燃烧通常以空气为氧化剂,含氧量等于理论氧气量时的空气量,称为燃料燃烧的理论空气量。为简单起见,可认为空气由 21% 的氧和 79% 的氮(均指容积成分)组成。即 1 mol 氧和 3.76 mol 氮组成 4.76 mol 空气。空气的折合相对分子质量近似取 29.0。

当采用空气为氧化剂时,甲烷燃烧的理论反应式为

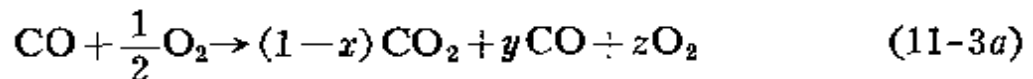


氮气未参加反应。甲烷已完全燃烧,而燃烧产物中又无氧气出现,所以上述反应的空气量恰好是甲烷燃烧所需的理论空气量。

CO 与 O_2 的恰当混合物的理论反应式或化学计量方程为

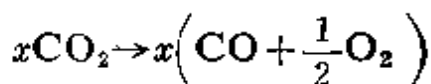


实际的燃烧反应不可能完全,燃烧产物除了 CO_2 外,总还有 CO 和 O_2 存在。CO 的实际反应方程为

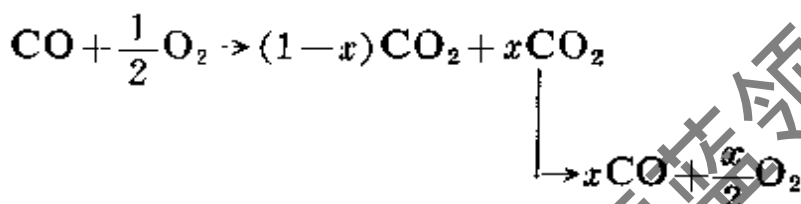


分析这一反应可知,相应于理论反应形成 1 mol CO_2 的同时,有 $x[\text{mol}]$ 的 CO_2 离解(化合物分解为较为简单的物质或元素)为 y

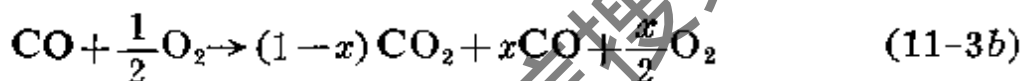
[mol]的 CO 和 z [mol]的 O_2 。根据质量守恒原理, 离解反应也必定服从反应的化学计量方程, 即参与反应各物质, 包括反应物和生成物, 它们的质量之比等于相应的化学计量方程中各组元的质量之比。所以



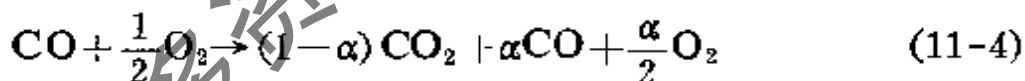
合成与离解同时进行, 也就是



结果是



上式是考虑离解时 CO 的实际燃烧反应式。与式(11-3a)相比, 可知 $y = x$, $z = x/2$ 。化学反应达到平衡时, 每 1mol 物质(指主要生成物或反应物)所分解的百分数称为离解度, 以 α 表示。于是, CO 燃烧达到化学平衡时有



上式左方为反应前的各组元, 右方为反应达平衡时的各组元。若能求得离解度 α , 即可按式(11-4)计算平衡成分。

至此可知, 前面所说的理论燃烧反应, 就是指不考虑离解反应 ($\alpha=0$) 的燃烧反应。

11-2 化学反应的热力学第一定律分析

热力学第一定律在化学反应中的应用、盖斯定律和基尔霍夫定律等在工程热力学教材中都有阐述。本节将介绍有化学反应过程的

热力学第一定律的通用方程及其应用。

与原子结合成化合物的力密切相关的能量称为结合能或化学能。各种物质在确定的温度和压力下具有确定的结合能。在化学反应中,随着原子键的重新组合,某些结合能破坏了,而另一些结合能形成了。反应中被破坏的结合能总量与所形成的结合能总量并不相等,因而化学反应要释放或吸收能量(热或功),也就是化学能与其它形式的能量有相互转换。热力学第一定律应用于化学反应系统时,对于闭口系统有

$$Q = \Delta U + W_e + W \quad (11-5a)$$

对于稳定流动系统有

$$Q = \Delta H + W_e + \Delta K \cdot E + \Delta P \cdot E \quad (11-5b)$$

式中: Q 、 W_e 、 W 分别为流动系统与外界交换的热量、可用功(即有效功或有用功)和膨胀功量,正负号和前面各章的规定相同; ΔU 和 ΔH 分别为系统的内能增量和焓增量。 $\Delta K \cdot E$ 和 $\Delta P \cdot E$ 分别为系统的动能增量和位能增量。多数化学过程,例如燃烧反应,可用功为零,且动能、位能增量可略去不计。

通常,化学反应不是在等容或等压的闭口系统中就是在稳定流动的开口系统中进行。对于闭口系统的等容反应,当 $W_e = 0$ 时,根据式(11-5a)有

$$Q = \Delta U \quad (11-6a)$$

若反应前后的温度又相等,则

$$Q_v = \Delta U_r \quad (11-6b)$$

Q_v 称为等容热效应; ΔU_r 为等温等容反应中生成物与反应物的内能差,称为反应内能,有的著作也以 Δu_r 表示。对于闭口系统的等压反应,当 $W_e = 0$ 时,按式(11-5a)有

$$Q = \Delta H \quad (11-7a)$$

若反应前后的温度又相等,则

$$Q_p = \Delta H_r \quad (11-7b)$$

Q_p 称为等压热效应。一些常见反应的等压热效应可查附录六表 9。 ΔH_r 为等温等压反应中生成物与反应物的焓差，称为反应焓，有的著作也以 Δh_r 表示。对于稳定流动系统，当 $W_e = 0$ ，而 $\Delta K \cdot E$ 和 $\Delta P \cdot E$ 又可略去不计时，根据式(11-5b) 可得到和式 (11-7a)、(11-7b) 相同的第一定律表达式

$$Q = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H_r$$

反应内能和反应焓都是由于化学反应而不是温度变化所引起的。等温等压下燃烧所释放的热量又称为热值，规定热值取正值；等温等压燃烧的反应焓又称为燃烧焓，并以 ΔH_c 或 Δh_c 表示。所以燃料的热值等于 $|Q_p|$ ，又等于 $(-\Delta h_c)$ 。一些燃料的标准燃烧焓(1atm 即 101.325kPa 和 25°C 的燃烧焓) 见附录六表 8。燃烧产物中的水呈蒸汽状态时的热值称为低热值，以 $|Q_p|_L$ 表示；水呈液态时的热值称为高热值；以 $|Q_p|_H$ 表示。高低热值之差就是水的凝结热。

由式(11-6a)、(11-7a)看到，根据 ΔU 或 ΔH 可求得常见的化学反应系统与外界交换的热量。因为理想气体的内能可容易地根据焓的定义式得到，即

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - R_m \Delta(nT) \quad (11-8)$$

而且工程上遇到的反应又以等压的为多，因而 ΔH 的计算较为重要。式(11-8)中 n 为摩尔数。对于无化学反应的物系，由于组元无变化， ΔH 的计算与零点的选取无关。有化学反应的系统中组元发生变化，计算 ΔH 时必须规定物质焓值的共同计算起点。在热化学计算中首先确定标准参考状态(此状态下，除压力、温度外的其它热力参数都在右上角标以“0”)。在规定标准参考状态下，所有稳定形态的元素的焓值为零，并把等温等压下由元素形成化合

物的反应中，可用功为零时所释放或吸收的热量定义为化合物的生成焓 ΔH_f 。于是，元素和化合物的焓值就有了共同的计算起点，也就给化学反应系统的能量转换计算奠定了基础。至今为止，热化学标准参考状态都选为：压力 $p_0 = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$ ，温度 $t_0 = 25^\circ\text{C}$ ($T_0 = 298 \text{ K}$)。根据生成焓 ΔH_f (也有以 Δh_f 表示的) 的定义，对于每摩尔化合物有

$$\Delta H_f = H_{m,\text{com}} - \sum_i (\nu_i H_{m,i})_{\text{ele}} \quad (11-9a)$$

$$H_{m,\text{com}} = \Delta H_f + \sum_i (\nu_i H_{m,i})_{\text{ele}} \quad (11-9b)$$

下标“ m ”表示每摩尔物质的量，“com”和“ele”分别表示化合物和元素。吸热反应的生成焓 ΔH_f 为正，放热反应的为负。在标准参考状态下，上式成为

$$H_{m,\text{com}}^0 = \Delta H_f^0 + \sum_i (\nu_i H_{m,i}^0)_{\text{ele}} = \Delta H_f^0 \quad (11-10)$$

可见，化合物在标准参考状态下的焓 $H_{m,\text{com}}^0$ 就等于它的标准生成焓 ΔH_f^0 ，因为标准参考状态下各稳定形态元素的焓值为零。任意状态下化合物的焓，等于标准生成焓加上化合物从标准参考状态到给定状态的焓的增量

$$H_m = \Delta H_f^0 + [H_m(T, p) - H_m^0] \quad (11-11a)$$

式中，下标“com”已省略。上式表明，化合物的焓由两部分组成，一部分与给定温度、压力下由元素形成化合物有关，另一部分与组成元不变时的状态变化有关。前者就是生成焓，后者称为物质的显焓变化。若限于研究理想气体的反应，由于焓与压力无关，所以理想气体在任意温度 T 时的摩尔焓值为

$$H_m = \Delta H_f^0 + (H_{m,T} - H_{m,298}) \quad (11-11b)$$

许多常用物质的标准生成焓 ΔH_f^0 可从附录六表 7 查到，物质的显焓变化 $(H_{m,T} - H_{m,298})$ 可根据比热容数据计算得到。对于理想

气体, 显焓变化也可直接由理想气体热力性质表 (见附录六表 1~6, 表上显焓的零值选在 0 K, 这对于显焓增量的计算没有影响) 查到。

有了式(11-11a、b)就可计算化学反应系统的 ΔH 值, 从而求得反应系统与外界交换的热量。将式(11-11b)代入式(11-7a)和(11-7b)得到

$$Q = \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m, T_2} - H_{m, 298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m, T_1} - H_{m, 298})_i \quad (11-12a)$$

$$Q_p = \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m, T} - H_{m, 298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m, T} - H_{m, 298})_i \quad (11-12b)$$

式中, “P”表示生成物, “R”表示反应物。因为

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_c^0 = \sum_P n_i (\Delta H_f^0)_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0)_i \quad (11-13)$$

所以, 式(11-12a)和(11-12b)可写成

$$Q = \Delta H_c^0 + \sum_P n_i (H_{m, T_2} - H_{m, 298})_i - \sum_R n_i (H_{m, T_1} - H_{m, 298})_i \quad (11-14a)$$

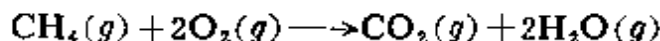
$$Q_p = \Delta H_c^0 + \sum_P n_i (H_{m, T} - H_{m, 298})_i - \sum_R n_i (H_{m, T} - H_{m, 298})_i \quad (11-14b)$$

根据式(11-6a)及(11-6b), 并考虑到式(11-8), 可得到理想气体在闭口系统中等容反应且 $W_e = 0$ 时的 Q 及 Q_v 为

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H - R_m \Delta(nT) \\ &= \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m, T_2} - H_{m, 298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m, T_1} - H_{m, 298})_i \\ &\quad - R_m \left[\sum_P (n_i T_2) - \sum_R (n_i T_1) \right] \end{aligned} \quad (11-15)$$

$$\begin{aligned}
 Q_v &= \Delta H - R_m T \Delta n \\
 &= \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T} - H_{m,298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m,T} \\
 &\quad - H_{m,298})_i - R_m T \left(\sum_P n_i - \sum_R n_i \right) \quad (11-16)
 \end{aligned}$$

例题 11-1 甲烷和氧气的恰当混合物进入燃烧室，燃烧反应的化学计量方程为



式中，化学分子式后的符号(g)表示气相。若此反应在 101.325kPa 和 25°C 下进行，试求吸收或放出多少热量？

解 燃烧室中的等温等压燃烧反应可作为稳流过程来分析，进出口动能差、位能差都可略去不计，无轴功。反应在 25°C 下进行，反应前后温度相同，所以反应物和生成物的显焓变化均为零。根据式(11-12a)或式(11-12b)有

$$Q = Q_p = \sum_P n_i (\Delta H_f^0)_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^0)_i$$

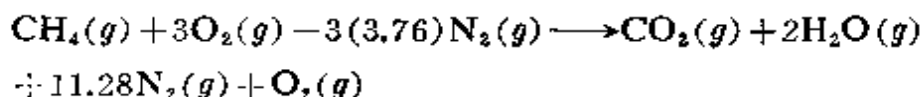
由附录六表 7 查到 ΔH_f^0 的值，并代入上式，得到

$$\begin{aligned}
 Q &= 1 \times (-393520) + 2 \times (-241810) - (-74850) - 2 \times 0 \\
 &= -802290 \text{ J/mol}(\text{CH}_4) \quad (\text{放出热量})
 \end{aligned}$$

应予指出，以上答案与燃烧是在纯氧还是在空气中进行无关，与氧化剂过量多少也无关。因为进出口温度都是 25°C，所以不参与燃烧的一切物质(例如 N₂ 或过量 O₂)的焓可以消去。

例题 11-2 初温 $T_1 = 400\text{K}$ 的甲烷气体，与 $T_1 = 500\text{K}$ 的过剩 50% 的空气进入燃烧室进行反应。反应在 101.325kPa 下进行，直到反应完成。生成气体的温度 $T_2 = 1740\text{K}$ 。试求传入燃烧室或由燃烧室传出的热量为多少 J/mol(燃料)。

解 甲烷和过剩 50% 的氧气的完全燃烧式为



生成物中 H₂O 处于气态，因为终温远远高于露点。又因为水蒸气的分压力只有 13.2kPa，因此水蒸气和其他生成气体一样可作为理想气体处理。本反应除甲烷外，其它气体显焓的数据都可由附录六查到。甲烷气的显焓值可根据 C_p 的公式计算。甲烷气的定压摩尔热容公式为

$$C_{p(\text{CH}_4)} = (1.702 + 9.081 \times 10^{-5}T - 2.164 \times 10^{-8}T^2)R_m$$

式中, T 的单位是 K, R_m 的值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。因此, 从 298K 到 400K 时甲烷气的显焓变化为

$$\begin{aligned} (H_{m,T_1} - H_{m,298})_{\text{CH}_4} &= 8.314 \times \int_{298}^{400} (1.702 + 9.081 \times 10^{-5}T \\ &\quad - 2.164 \times 10^{-8}T^2) dT = 8.314 \times [1.702 \times (400 - 298) \\ &\quad + \frac{9.081 \times 10^{-5}}{2} \times (400^2 - 298^2) - \frac{2.164 \times 10^{-8}}{3} \times (400^3 - 298^3)] \\ &= 8.314 \times (174 + 323 - 27) = 3908 \text{ J}/\text{mol}(\text{CH}_4) \end{aligned}$$

把算得的数据和由附表查到的数据代入式(11-12a), 得

$$\begin{aligned} Q &= \sum_P n_i (\Delta H_f^\circ + H_{m,T_2} - H_{298})_i - \sum_R n_i (\Delta H_f^\circ + H_{m,T_1} - H_{m,298})_i \\ &= 1 \times (-393520 + 85231 - 9364) + 2 \times (-241820 + 69550 - 9904) \\ &\quad + 11.28 \times (0 + 55516 - 8669) + 1 \times (0 + 58136 - 8682) - 1 \\ &\quad \times (-74850 + 3908) - 3 \times (0 + 14770 - 8682) - 11.28 \times (0 + 14581 \\ &\quad - 8669) = -118122 \text{ J}/\text{mol}(\text{CH}_4) \quad (\text{燃烧室传出热量}) \end{aligned}$$

例题 11-1 中已求出 25°C 下甲烷气体理论燃烧所放出的热量为 $802290 \text{ J}/\text{mol}$ 。本例题有过剩空气, 并且燃气被加热到 1740K 。可见, 25°C 时所释放的能量中约有 85% 用于把生成气加热到 1740K 。

11-3 化学反应方向的判据与平衡条件

以热力学第一定律来分析化学反应时, 假设所研究的反应都能进行, 而且能进行到底。但是, 对实际反应生成物的实验测定表明, 基于理论化学反应方程式的第一定律的计算结果与实际并不相符。应用热力学第二定律对实际反应能作出较为满意的理论预测。当然, 所得结果仍然不能与实际过程完全符合, 这是因为实际化学反应有一定的速度, 而热力学并未考虑反应的化学动力学问题。尽管如此, 在研究涉及化学反应的过程时, 对反应系统进行第二定律的分析仍不失为重要的手段。

热力学第二定律反映了自发过程的方向性问题。孤立系(或绝

热系)的一切过程,包括化学反应在内,都自发地朝着熵增的方向,或者说无效能增加的方向进行。当孤立系的熵(或无效能)达最大值时,系统达到平衡。与物理过程一样,化学反应过程的方向同样可用熵来判断。不过,由于化学反应系统熵变的计算比较复杂,因而有必要根据熵增原理推导出更为实用的判据。

对于化学反应系统,热力学第二定律的表达式同样是

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

根据式(11-5a),对于可逆过程有

$$dQ = dU + pdV + dW_e$$

第一定律和第二定律联合的方程为

$$TdS \geq dU + pdV + dW_e \quad (11-17)$$

上式等号用于可逆反应,不等号用于不可逆反应。根据式(11-17)可以得到

等熵等容过程	$-dU \geq dW_e$
等熵等压过程	$-dH \geq dW_e$
等温等容过程	$-dF \geq dW_e$
等温等压过程	$-dG \geq dW_e$

以上式子说明,当系统在某两个参数不变的条件下进行可逆或不可逆过程时,作出的可用功将等于或小于某一状态参数的减少。具有这一性质的状态参数称为热力学位(或热力学势)。例如,自由焓 G 为等温等压过程的热力学位。以 Φ 表示热力学位,则以上四式可写成

$$-d\Phi_{A,B} \geq dW_e \geq 0 \quad (11-18)$$

式中, A, B 表示与该热力学位相应的固定参数。由于自发反应的可用功不会小于零,对于可逆过程有

$$-d\Phi_{A,B} = dW_e > 0 \quad -d\Phi_{A,B} > 0$$

对于不可逆过程有

$$-d\Phi_{A,B} > dW_e \geq 0 \quad -d\Phi_{A,B} > 0$$

不论是可逆过程还是不可逆过程, 都有 $-d\Phi_{A,B} > 0$ 。可见, 化学反应总是自发地向系统热力学位减小的方向进行, 所以热力学位的变化可用作自发反应方向的判据。当系统的热力学位达最小值时, 系统达到平衡。因而有

$$\text{过程自发方向的判据} \quad -d\Phi_{A,B} > 0 \quad (11-19a)$$

$$\text{物系平衡的标志} \quad -d\Phi_{A,B} = 0 \quad (11-19b)$$

使物系的热力学位增加的反应是不可能自发进行的。

化学反应系统的基本特点是物系组元有变化, 一些基本概念在第九章已讨论过。对于组元有变化的系统, 任何一个广延物性是各组元的摩尔数和 p, V, T, U, H, S 等变数中的某两个变数的函数。例如内能

$$U = U(V, S, n_1, n_2, \dots)$$

即物系的内能由它的体积、熵和组元确定。因此内能的变化不仅取决于体积和熵的变化, 而且还与进入物系或从物系排出的物质的数量有关。也就是

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j \neq i)} dn_i \quad (11-20)$$

对于 H, F 和 G , 也有类似于 U 的函数式, 即

$$H = H(S, p, n_1, n_2, \dots)$$

$$F = F(T, V, n_1, n_2, \dots)$$

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

不过, 在 U, H, F, G 四个函数中, 只有内能 U 全由广延参数来描述。可以看到, U 是广延参数 S, V, n_i 的一阶齐次函数。在第九章中已指出, 可利用齐次函数的欧拉定理得到

$$U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} V + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j \neq i)} n_i \quad (11-21)$$

因为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T \quad (a)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p \quad (b)$$

并定义

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j(j \neq i)} \quad (11-22)$$

μ 称为化学势, μ_i 为第 i 组元的化学势。将式(a)、(b)及(11-22)代入(11-21)式得到

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (11-23a)$$

即
$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i \quad (11-23b)$$

对于一个纯组元

$$G = \mu n$$

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m \quad (11-23c)$$

纯组元的化学势与摩尔自由焓 G_m 的数值相等。考虑到式(a)、(b)和(11-22), 式(11-20)可写成

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (11-24a)$$

因为

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

$$dF = dU - d(TS)$$

$$dG = dF + d(pV)$$

$$\text{式(11-24a)可写成} \quad dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (11-24b)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (11-24c)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (11-24d)$$

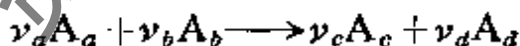
将式(11-24a、b、c、d)分别与 U 、 H 、 F 、 G 的类似于式(11-20)的微分式相比较,得到

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j (j \neq i)} \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)} \end{aligned} \quad (11-25a)$$

反应平衡时,热力学位达最小值。因而,根据式(11-24a、b、c、d),在四种情况下反应达平衡时有

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0 \quad (11-25b)$$

现讨论一般的单相化学反应



对于平衡态下的微元反应,根据式(11-25b)有

$$dn_c \mu_c + dn_d \mu_d - dn_a \mu_a - dn_b \mu_b = 0$$

式中 dn_a, dn_b, \dots 为各组元摩尔数的增量; μ_a, μ_b, \dots 为各组元的化学势。前已述及,在化学反应中,参与反应的各组元的质量之比等于相应的化学计量系数之比。对于微元反应也是如此,所以

$$\frac{dn_a}{\nu_a} = \frac{dn_b}{\nu_b} = \frac{dn_c}{\nu_c} = \frac{dn_d}{\nu_d} = d\varepsilon$$

代入上式得到

$$d\varepsilon(v_c\mu_c + v_d\mu_d - v_a\mu_a - v_b\mu_b) = 0$$

$d\varepsilon \approx 0$, 因而

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (11-26a)$$

或
$$\sum_P (v\mu)_i = \sum_R (v\mu)_i \quad (11-26b)$$

这就是所要推导的单相化学反应的平衡条件。对于各组元来说, 化学势是强度参数, 决不能误认为 n [mol] 物质的化学势为 $n\mu$ 。可是, 作为化学反应的推动力来说, 由于化学反应必定按照计量方程进行, 因而考虑推动力时要根据计量系数将化学势加权, 正如式

(11-26a、b) 所示。所以, 我们把 $\sum_P (v\mu)_i$ 称为生成物的化学势,

$\sum_R (v\mu)_i$ 称为反应物的化学势。至此, 化学势的物理意义也比较

清楚了。温差是传递热量的推动力, 压差是传递容积功的推动力, 化学势差则是传递质量的推动力。当 $\sum_i v_i \mu_i = 0$ 时, 系统的化学

势差等于零。正如温差、压差等于零时系统达到热平衡、力平衡一样, 化学势差等于零时系统达到化学平衡。若质量传递过程是在均相物系中进行, 那么化学势这种推动力使物系建立化学平衡; 若在非均相物系中进行, 即发生在相与相之间, 则同时还形成相平衡。

化学反应进行时, 参与反应的各组元的物量比严格符合相应的化学计量系数之比。因而, 作为质量传递的推动力, 对于给定的化学反应, 只有参与反应的组元 (包括反应物与生成物) 的化学势才起作用。其它物质, 包括多余的反应物以及惰性气体等不参与反应的物质, 虽然也具有化学势, 而且他们的存在要影响参与反应各组元的化学势的大小 (因 $G_{m,i}$ 改变了), 但在考虑给定反应的推动力时, 只需计及参与反应的各组元的化学势。反应物的化学

势为 $\sum_R \nu_i \mu_i$, 生成物的化学势为 $\sum_P \nu_i \mu_i$ 。当 $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ 时物系达到化学平衡; $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$ 时发生反应。根据 $\sum_i \nu_i \mu_i$ 的正负可判断反应的方向:

若 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$, $\sum_P \nu_i \mu_i < \sum_R \nu_i \mu_i$, 反应向右(生成物方向)进行;

若 $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$, $\sum_P \nu_i \mu_i > \sum_R \nu_i \mu_i$, 反应向左(反应物方

向)进行。

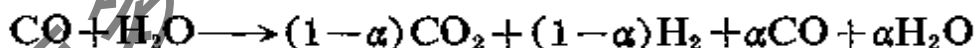
下面结合实例来阐明化学反应的方向与化学平衡。一闭口系统中含有 CO 与 H₂O 各 1mol 的混合气体, 在 $T=1000\text{K}$ 、 $p=1\text{atm}=101.325\text{kPa}$ 下进行等温等压反应。反应的化学计量方程为



开始时, 只有反应物, 发生的反应如下:



式中 ε 称为反应度, 即反应中每 1mol 主要反应物起反应的百分数。随着向右反应的进行, ε 增大, 即反应物减少而生成物增多。当 $\varepsilon=1-\alpha$ 时 (α 为离解度) 达到化学平衡



反应进行中, 系统的自由焓 G_{tot} (系统中各组元的自由焓之和) 减小, 平衡时 G_{tot} 达极小值。系统的 G_{tot} 为

$$G_{\text{tot}} = \sum_i n_i G_{m,i} = \varepsilon G_{m,\text{CO}_2} + \varepsilon G_{m,\text{H}_2} + (1-\varepsilon) G_{m,\text{CO}} + (1-\varepsilon) G_{m,\text{H}_2\text{O}}$$

各状态下反应物与生成物的化学势为

$$\sum_R \nu_i \mu_i = \nu_{\text{CO}} G_{m,\text{CO}} + \nu_{\text{H}_2\text{O}} G_{m,\text{H}_2\text{O}}$$

$$\sum_P \nu_i \mu_i = \nu_{\text{CO}_2} G_{m,\text{CO}_2} + \nu_{\text{H}_2} G_{m,\text{H}_2}$$

理想气体混合物中组元 i 的摩尔自由焓为

$$G_{m,i} = G_{m,i}^0 + R_m T \ln(p_i/p_0) \quad (11-27a)$$

根据式(11-23c), 组元 i 的化学势为

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_m T \ln(p_i/p_0) \quad (11-27b)$$

式中, p_i 为组元 i 的分压力, $G_{m,i}$ 、 μ_i 分别为组元 i 在 p_i 、 T 时的摩尔自由焓与化学势, $G_{m,i}^0$ 、 μ_i^0 分别为组元 i 在 p_0 ($p_0 = 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$)、 T 时的摩尔自由焓与化学势。反应进行中 ν_i 不变, ϵ 增大, $G_{m,i}$ 随分压力 p_i 而变, 但 G_{tot} 总是减小。随着反应的进行, 生成物与反应物的化学势差逐渐减小。当 $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ 时达到化学平衡。计算结果见表 11-1 及图 11-1。

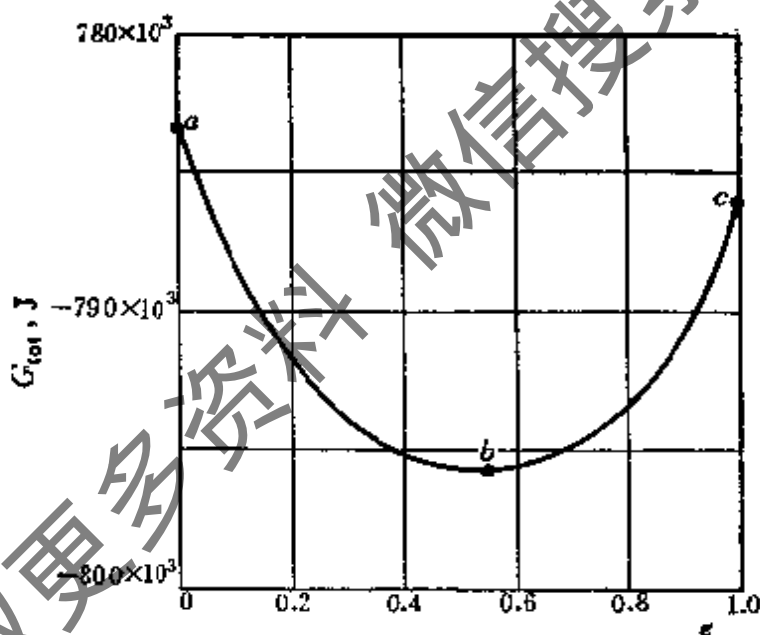


图 11-1 $G_{\text{tot}}-\epsilon$ 图

由表 11-1 及图 11-1 看到, 在 ab 段, $\sum_P \nu_i \mu_i < \sum_R \nu_i \mu_i$, 反应向右进行, 在 bc 段, $\sum_P \nu_i \mu_i > \sum_R \nu_i \mu_i$, 反应向左进行; 在 b 点, $\sum_P \nu_i \mu_i = \sum_R \nu_i \mu_i$, 达到化学平衡, 这时 $\frac{dG_{\text{tot}}}{d\epsilon} = 0$, G_{tot} 达极小

表 11-1 总自由焓与反应物、生成物的化学势

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ε	0	0.20	0.40	0.54	0.54594	0.58	0.60	0.80	1.0
G_{tot}, J	-783221	-792156	-796639	-796310	-796350	796311	-796252	-793994	-796285
$\sum_P v_i \mu_i, J$	$-\infty$	-813050	-801523	-795532	-796350	-795214	-794780	-789996	-786285
$\sum_R v_i \mu_i, J$	-783221	-786932	-791716	-796136	-796350	-797648	-798459	-809986	$-\infty$
反应方向	$\sum_P v_i \mu_i < \sum_R v_i \mu_i$ 反应向右进行		$\sum_P v_i \mu_i = \sum_R v_i \mu_i$ 化学平衡		$\sum_P v_i \mu_i > \sum_R v_i \mu_i$ 反应向左进行				
备注	图11-1 上a点				图11-1 上b点				图11-1 上c点

值但 $\sum_P n_i G_{m,i} \neq \sum_R n_i G_{m,i}$ 。在本例题中, 达化学平衡时

$$\sum_P n_i G_{m,i} = -434759, \quad \sum_R n_i G_{m,i} = -361591$$

$$G_{\text{tot}} = \sum_P n_i G_{m,i} + \sum_R n_i G_{m,i} = -796350.$$

在图 11-1 上, a 点与 c 点相比, 虽然 $G_c < G_a$, 但反应不可能自发地由 a 点到达 c 点。此例阐述了从不平衡态到达平衡态的自发反应(不可逆反应)过程中, 热力学位与化学势的变化以及系统达到化学平衡的状况。所谓可逆化学反应, 就是在化学势差等于零(确切说是化学势差无限小)的平衡态下进行的化学反应。在平衡时增加反应物或减少生成物将改变各组元的化学势, 以致 $\sum_P \nu_i \mu_i <$

$\sum_R \nu_i \mu_i$, 结果使反应向右进行。

最后, 关于化学势还必须强调: 化学势 μ 为强度参数, 其数值与摩尔自由焓 G_m 相等。 n 摩尔物质组成的系统在平衡态下, 自由焓 $G = nG_m$, 但系统的化学势仍为 μ , 不能误认为系统的化学势为 $n\mu$ 或 G 。对于理想混合气体的某组元的化学势 μ_i 亦类同。在化学反应中, 原子键的破坏与重新组合严格服从化学计量方程。这时, 对质量传递起作用的是 $\sum_P \nu_i \mu_i$ 及 $\sum_R \nu_i \mu_i$ 之差。也就是说, 在反应中, 生成物与反应物的化学势差应该是按计量系数分别加权求和之差。系统化学势差的大小, 说明化学反应推动力的大小, 正负表明化学反应的方向。

11-4 化学反应的平衡常数及平衡成分

化学反应达到平衡时, 反应物的化学势与生成物的化学势相等。此时, 反应物和生成物的浓度(或分压力)之间必存在一定的比

例关系，这一比例关系称为化学反应的平衡常数。工程上遇到的大多数气体反应的反应混合物通常都可作为理想气体处理。现根据平衡条件式(11-26a)来推导理想气体的化学反应



的平衡常数。将式(11-27b)代入式(11-26a)，经整理得到

$$\begin{aligned} & (\nu_c \mu_c^0 + \nu_d \mu_d^0 - \nu_a \mu_a^0 - \nu_b \mu_b^0) \\ & + R_m T \left(\nu_c \ln \frac{p_c}{p_0} + \nu_d \ln \frac{p_d}{p_0} - \nu_a \ln \frac{p_a}{p_0} - \nu_b \ln \frac{p_b}{p_0} \right) = 0 \end{aligned} \quad (11-28)$$

上式第一项为各组元在 p_0 、 T 时生成物的化学势与反应物的化学势之差，称为标准化学势差，以 ΔG_T^0 表示，即

$$\Delta G_T^0 = \nu_c \mu_c^0 + \nu_d \mu_d^0 - \nu_a \mu_a^0 - \nu_b \mu_b^0 \quad (11-29)$$

式(11-28)第二项可整理成

$$R_m T \ln \frac{\left(\frac{p_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p_b}{p_0}\right)^{\nu_b}}$$

于是式(11-28)可写成

$$\ln \frac{\left(\frac{p_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p_b}{p_0}\right)^{\nu_b}} = -\frac{\Delta G_T^0}{R_m T}$$

令

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p_b}{p_0}\right)^{\nu_b}} \quad (11-30)$$

则

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{R_m T} \quad (11-31a)$$

K_p 是以分压力表示的化学反应的平衡常数，其普遍式为

$$K_p = \frac{\prod_P \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu_i}}{\prod_R \left(\frac{p_i}{p_0}\right)^{\nu_i}} \quad (11-31b)$$

Π 表示累乘。压力单位采用 Pa 或 atm 时, 式(11-30)相应表示成

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_c}{101325}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p_d}{101325}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p_a}{101325}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p_b}{101325}\right)^{\nu_b}}$$

$$K_p = \frac{p_c^{\nu_c} p_d^{\nu_d}}{p_a^{\nu_a} p_b^{\nu_b}}$$

由式(11-31a)可知, 对于给定的化学反应, 因为 ΔG_r° 仅仅是温度的函数, 所以 K_p 也只是温度的函数。

平衡常数还可用参与反应各组元的摩尔成分 x_i 或摩尔浓度 c_i 来表示。若物系的总压力为 p , 以 $p_i = x_i p$ 代入式(11-30), 有

$$K_p = \frac{x_c^{\nu_c} x_d^{\nu_d} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\nu_c + \nu_d - \nu_a - \nu_b}}{x_a^{\nu_a} x_b^{\nu_b} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\Delta \nu}}$$

令
$$K_x = \frac{x_c^{\nu_c} x_d^{\nu_d}}{x_a^{\nu_a} x_b^{\nu_b}} \quad (11-32)$$

于是
$$K_p = K_x \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\Delta \nu} \quad (11-33)$$

K_x 是以摩尔成分表示的平衡常数。因 $C_i = \frac{\nu_i}{V}$, 则 $p_i = \frac{\nu_i R_m T}{V} = C_i R_m T$ 。代入式(11-30), 得到

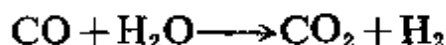
$$K_p = \frac{C_c^{\nu_c} C_d^{\nu_d} \left(\frac{R_m T}{p_0}\right)^{\Delta \nu}}{C_a^{\nu_a} C_b^{\nu_b}}$$

令
$$K_c = \frac{C_c^{\nu_c} C_d^{\nu_d}}{C_a^{\nu_a} C_b^{\nu_b}} \quad (11-34)$$

则
$$K_p = K_c \left(\frac{R_m T}{p_0}\right)^{\Delta \nu} \quad (11-35)$$

K_c 是以浓度表示的平衡常数。

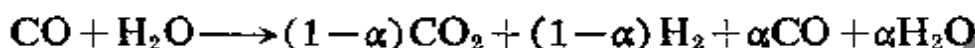
上一节以



的反应为实例来阐述化学反应的方向与化学平衡时, 表 11-1 中第

5 列的数据是根据 $\sum_P \nu_i \mu_i = \sum_R \nu_i \mu_i$ 经过试凑, 或按照 $\frac{dG_{\text{tot}}}{d\varepsilon} = 0$

通过迭代法, 例如牛顿迭代法求得的。本节介绍了平衡常数的概念, 且附录六表 10 列有该反应的 K_p 值, 因此可根据 K_p 值求平衡时的 ε 。上述反应达化学平衡时



平衡时总摩尔数 n 为

$$n = (1-\alpha) + (1-\alpha) + \alpha + \alpha = 2$$

因该反应在 1atm 下进行, 按 K_p 的以下表达式可方便地求取 α :

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)^2}{\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2} = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2}$$

由附录六表 10 查得 $T = 1000\text{K}$ 时, $K_p = 1.38628$ 。于是

$$1.38628 = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2}$$

解得

$$\alpha = 0.459 \quad (\text{舍去负根})$$

$$\varepsilon = 1 - \alpha = 0.541$$

与上一节按 $\sum_P \nu_i \mu_i = \sum_R \nu_i \mu_i$ 直接计算得到的化学平衡时的反应度 $\varepsilon = 0.54594$ 相比, 差 0.9%。

关于平衡常数, 必须指出以下几点:

1. 由于式(11-26a)只需计及参与反应的各组元的化学势, 因而平衡常数定义式中的分压力 p_i 、摩尔浓度 C_i 或摩尔成分 x_i 分别指参与反应的各组元的相应量, 其指数为化学计量系数。

2. K_p 、 K_c 和 K_x 都是理想气体化学反应的平衡常数。其中 K_p 和 K_c 仅是温度的函数, 而 K_x 不仅与温度有关, 还与压力有关。

3. K_p 和 K_x 都是无量纲量。

4. 式(11-31b)所示的 K_p 定义为标准的传统定义, 即分子为生成物的分压力, 分母为反应物的分压力。有些作者将其倒数定义为平衡常数。此外 K_p 值还与化学计量方程的写法有关。例如, 在某温度下有下列反应:



后一反应也能写成



式(a)和(b)所示反应的 K_p 值互成倒数: $(K_p)_a = \frac{1}{(K_p)_b}$ 。反应式(b)和应式(c)的 K_p 的关系为: $(K_p)_c = (K_p)_b^2$ 。所以, 在查阅 K_p 的图表时必须弄清反应的计量方程及作者对 K_p 的定义。

5. 较为复杂反应的平衡常数往往可由简单反应的平衡常数求得。因为平衡常数仅取决于反应物与生成物, 和中间过程无关。例如



是以下两个简单反应的复合:



反应式(b)、(c)的平衡常数分别为

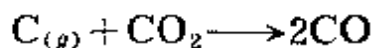
$$(K_p)_b = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_0} \cdot \frac{p_0}{p_{\text{CO}} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \right)^{1/2}}$$

$$(K_p)_c = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \cdot \frac{p_0}{p_{\text{H}_2} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} \right)^{1/2}}$$

反应式(a)的平衡常数则为

$$(K_p)_a = \frac{\frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_0 p_0}}{\frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0 p_0}} = \frac{(K_p)_b}{(K_p)_c}$$

6. 若反应涉及液态和固态物质，仍可按式(11-30)求反应的 K_p 值，因为在高温下液态或固态物质先蒸发或升华成饱和蒸气，然后参与化学反应。在一定的温度下，饱和蒸气压为一定值，就可与平衡常数合在一起。例如



平衡常数为

$$K'_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_0}\right)^2}{\frac{p_{\text{C}} p_{\text{CO}_2}}{p_0 p_0}}$$

p_0 、 p_{C} 为定值，于是

$$K_p = K'_p p_{\text{C}} / p_0 = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p_0}\right)^2}{\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_0}}$$

因而，确定多相反应的平衡常数时，不必考虑固态和液态物质，仍可按由单相反应导得的式(11-30)求 K_p 值。附录六表 10 列出了某些常见的理想气体反应在 500K~4550K 温度范围内的 K_p 数值。

7. 压力单位取为 atm 时，只要将分压力 p_i 换以逸度 f_i ，即得非理想气体化学反应的平衡常数 K_f 的表达式

$$K_f = \frac{\prod_P (f_i)^{\nu_i}}{\prod_R (f_i)^{\nu_i}}$$

K_f 是用平衡时的逸度表示的平衡常数，它也只是温度的函数。

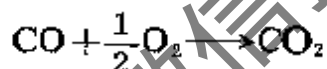
平衡常数的大小反映了化学反应完全的程度，或者称反应的深度。根据本书的定义，平衡常数的值越大反应生成物的浓度越

大，反应越完全。平衡常数又是计算平衡成分的重要依据。若已知理想气体化学反应的计量方程和反应达平衡时的压力和温度， K_p 就确定，即可求得平衡成分。因为：在理论上知道了反应的化学计量方程后，其标准化学势差 $-\Delta G_p^0$ 可以算得；如又知道温度， K_p 就确定了；再根据 K_p 的定义式就可计算平衡成分。通常，也可直接从热化学手册上查 K_p 值。知道了平衡成分就能得到给定条件下最多能获得的反应生成物。实际反应能获得的生成物不可能多于化学平衡所限定的数量。

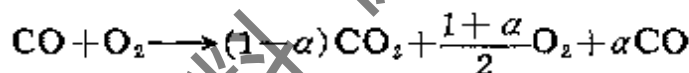
下面以 CO 的燃烧为例来说明平衡成分的计算方法，以及压力和惰性气体对平衡的影响。

例题 11-3 一氧化碳和氧气以等摩尔比混合成的贫混合物进行燃烧反应，试确定在 1 atm 和 3000K 下达到平衡时平衡混合物的成分。

解 第一种解法：化学计量方程如下：



离解度以 α 表示，贫混合物自初态直到平衡的反应式为



平衡时总摩尔数 n 为

$$n = (1-\alpha) + \frac{1+\alpha}{2} + \alpha = \frac{3+\alpha}{2} \quad (a)$$

平衡时各组元的分压力为

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1-\alpha}{3+\alpha} p \quad p_{\text{O}_2} = \frac{1+\alpha}{3+\alpha} p \quad p_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{3+\alpha} p$$

平衡常数 K_p 为

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\frac{1-\alpha}{(3+\alpha)/2} p}{\frac{\alpha}{(3+\alpha)/2} p \left(\frac{1+\alpha}{3+\alpha} p \right)^{1/2}} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \sqrt{\frac{3+\alpha}{1+\alpha}} p \quad (b)$$

由附录六表 10 查到 3000K 时 $K_p = 3.015$ 。因 $p = 1 \text{ atm}$ ，于是

$$3.015 = \frac{1-\alpha}{\alpha} \sqrt{\frac{3+\alpha}{1+\alpha}} \quad (b')$$

用试凑法可求得 $\alpha = 0.3435$ 。平衡时各组元的分压力为

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \alpha}{(3 + \alpha)/2} p = \frac{1 - 0.3435}{3.3435/2} = 0.393 \text{ atm}$$

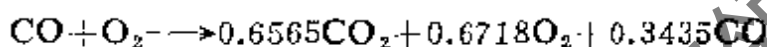
$$p_{\text{O}_2} = \frac{1 + \alpha}{3 + \alpha} p = \frac{1.3435}{3.3435} = 0.402 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{(3 + \alpha)/2} p = \frac{0.3435}{3.3435/2} = 0.205 \text{ atm}$$

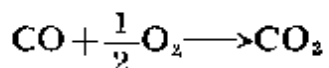
平衡时的摩尔成分为

$$\text{CO}_2: 39.3\% \quad \text{O}_2: 40.2\% \quad \text{CO}: 20.5\%$$

反应方程可写成



第二种解法：化学计量方程为



直到平衡时的反应式为



平衡时的总摩尔数 n 为

$$n = x + y + z \quad (c)$$

压力单位取为 atm 时 K_p 的表达式为

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{\frac{z}{n} p}{\frac{x}{n} p \sqrt{\frac{y}{n} p}} = \frac{z n^{1/2}}{x y^{1/2} p^{1/2}} \quad (d)$$

3000K 时查到 K_p 为 3.015。将 K_p 值、 $p = 1 \text{ atm}$ 及式 (c) 代入式 (d)，得

$$\frac{z(x + y + z)^{1/2}}{x y^{1/2}} = 3.015 \quad (e)$$

列出碳原子与氧原子的两个质量平衡式：

$$\text{C 平衡式} \quad 1 = x + z \quad (f)$$

$$\text{O 平衡式} \quad 3 = x + 2y + 2z \quad (g)$$

现有式 (e)、(f)、(g) 三个方程，可解 x 、 y 、 z 三个未知数。由式 (f)、(g) 得到

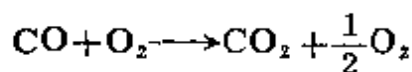
$$z = 1 - x$$

$$y = \frac{1}{2}(3 - x - 2z) = \frac{1}{2}(1 + x)$$

代入式 (e) 得到

$$\frac{(1-x)(3+x)^{1/2}}{x(1+x)^{1/2}} = 3.015$$

上式即式(b'), 所得结果与第一种解法相同。与完全燃烧的理论反应



相比较, 在本例题给定的温度、压力下, 所生成的 CO_2 约为理论的完全燃烧的 $2/3$ 。

通常, 简单反应以第一种解法较为方便, 复杂反应一般采用第二种解法。在以上讨论中, 我们只考虑了主要的反应。实际上, 往往同时发生其他反应, 诸如氧分子(O_2)分解为氧原子(O), 或氮分子(N_2)分解为氮原子(N), 但这些微弱反应可以不予考虑。可以凭经验或根据平衡常数 K_p 的大小来判断哪些反应必须加以考虑, 哪些反应可以忽略。粗略地说, K_p (按本书的定义) 小于 0.001 (或 $\lg K_p$ 小于 -3.0) 的反应往往是无足轻重而可以忽略的, 而 K_p 大于 1000 (或 $\lg K_p$ 大于 3.0) 的反应可能进行到接近于完全。如 CO 的燃烧, 除压力远远大于大气压力的情况以外, 当温度低于 2200K 时, 通常可将 CO_2 离解成 CO 和 O_2 的反应忽略不计。温度超过 2200K 时 CO 燃烧反应的 K_p 急剧降低, 所以高温时必须考虑离解的影响。

通过例题 11-3 不仅能了解平衡成分的计算方法, 还可看到压力变化或加入惰性气体都将影响平衡成分。例如, 若相同的反应物在不同条件下进行两次温度相同 (因而 K_p 值相同)、压力不同的反应, 从式(b)可知, 两次反应的离解度 α 往往也不同。若两次反应的压力、温度均相同, 但一次反应加入惰性气体, 那么具有惰性气体的反应达平衡时的总摩尔数增加。由式(a)和式(b)可知, 此时离解度 α 将发生变化。离解度不同, 平衡成分也不同。平衡成分的变化, 说明平衡位置在移动。可是从以上阐述来看, 平衡虽在移动, K_p 值却不变, 这是因为 K_p 仅是温度的函数。因而,

定温下平衡的移动无法靠 K_p 值(或 K_c 值)来判断, 得由 K_x 的变化来说明。这一问题将在下一节加以讨论。

11-15 最大可用功 反应热效应与平衡常数的关系 平衡转移原理

化学反应总是自发地朝着物系热力学位和化学势差减小的方向进行。当物系的热力学位达最小值、化学势差等于零时, 物系达到化学平衡, 宏观上不再发生化学反应。物系离开平衡态愈远, 反应物与生成物的化学势差愈大, 物质相互作用而进行化学反应的能力就愈强。物质相互作用而进行化学反应的能力称之为化学亲和力。通常, 化学亲和力可以用化学反应中热力学位的减少, 也就是反应的最大可用功来量度。

下面来推导等温反应的最大可用功方程。理想气体任意化学反应的计量方程为



要作出最大可用功, 化学反应必须在热力学上是可逆的, 因而化学反应的每一步都处于平衡态。以上述反应为例, 原则上可设想反应物 A_a 和 A_b 从初态(分别为 T, p'_a 及 T, p'_b) 分别经可逆等温 (T) 过程到达平衡浓度 p_a 及 p_b , 然后按化学计量方程的比例缓缓输入平衡箱(箱内温度为 T , A_a, A_b, A_c 和 A_d 维持在平衡状态, 其浓度为 p_a, p_b, p_c 及 p_d), 同时从平衡箱缓缓移走相应的生成物 A_c 和 A_d (温度为 T , 浓度为 p_c 和 p_d)。这样, 平衡箱就维持在平衡浓度。严格说来, 其浓度与平衡浓度相差极为微小。然后再使生成物 A_c, A_d 分别经可逆等温 (T) 过程到达指定的终态 p'_c 及 p'_d 。这样就在理论上完成了从初态到终态的等温可逆反应。这种完成可逆反应的理想机构是由荷兰物理化学家范托夫(van't Hoff)设想出来的, 称为范托夫箱。

上述反应若在等温等压下进行,根据式(11-18),最大可用功等于自由焓的减少。对于 $\nu_a[\text{mol}]A_a$ 与 $\nu_b[\text{mol}]A_b$ 起反应,生成 $\nu_c[\text{mol}]A_c$ 与 $\nu_d A_d[\text{mol}]$ 的过程来说,最大可用功为

$$\begin{aligned} W_{e,\max} &= G_1 - G_2 \\ &= \nu_a \mu_a^0 + \nu_a R_m T \ln \frac{p'_a}{p_0} + \nu_b \mu_b^0 + \nu_b R_m T \ln \frac{p'_b}{p_0} \\ &\quad - \nu_c \mu_c^0 - \nu_c R_m T \ln \frac{p'_c}{p_0} - \nu_d \mu_d^0 - \nu_d R_m T \ln \frac{p'_d}{p_0} \\ &= -\Delta G_T^0 - R_m T \ln \frac{\left(\frac{p'_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p'_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p'_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p'_b}{p_0}\right)^{\nu_b}} \end{aligned}$$

将式(11-31a)代入上式得到

$$W_{e,\max} = R_m T \left[\ln K_p - \ln \frac{\left(\frac{p'_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p'_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p'_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p'_b}{p_0}\right)^{\nu_b}} \right] \quad (11-36a)$$

再把 $c'_i = \frac{p'_i}{R_m T}$ 及式(11-35)代入上式,得到

$$W_{e,\max} = R_m T \left(\ln K_c - \ln \frac{(C'_c)^{\nu_c} (C'_d)^{\nu_d}}{(C'_a)^{\nu_a} (C'_b)^{\nu_b}} \right) \quad (11-36b)$$

式(11-36a, b)称为等温反应方程。由等温反应方程可知,反应的最大可用功不仅随不同的反应而异,还随反应温度以及初、终态各组元的分压力(或浓度)而变。因而,即使在相同温度下进行同一反应,最大可用功仍然是不确定的。为了比较各种反应的化学亲和力,化学热力学中取初、终态各组元的分压力为 1atm 或浓度为 1 时的最大可用功(称为标准最大可用功)作为量度化学亲和力的物理量。根据式(11-36a, b),当各组元的分压力或浓度为 1 时的标准最大可用功 $W_{e,\max}^*$ 分别为

$$W_{e,\max}^* = R_m T \ln K_p \quad (11-37a)$$

$$W_{e, \max}^* = R_m T \ln K_c \quad (11-37b)$$

等温反应方程在化学热力学中有重要的意义和功用。它既是计算平衡常数的理论依据,又能用来判断反应的方向。如已知平衡常数及初、终态各组元的分压力(或液度),根据式(11-36a)[或式(11-36b)],有

$$K_p > \frac{\left(\frac{p'_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p'_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p'_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p'_b}{p_0}\right)^{\nu_b}} \quad \text{反应向右进行}$$

$$K_p < \frac{\left(\frac{p'_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p'_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p'_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p'_b}{p_0}\right)^{\nu_b}} \quad \text{反应向左进行}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{p'_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p'_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p'_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p'_b}{p_0}\right)^{\nu_b}} \quad \text{化学平衡}$$

根据等温反应方程,可以求得平衡常数与反应热效应的关系。将等温反应方程在定压下对温度 T 求偏导,并考虑到 $W_{e, \max} = -\Delta G$ 和式(11-36a),得到

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p &= R_m T \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p + R_m \ln K_p \\ &= R_m \ln \frac{\left(\frac{p'_c}{p_0}\right)^{\nu_c} \left(\frac{p'_d}{p_0}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{p'_a}{p_0}\right)^{\nu_a} \left(\frac{p'_b}{p_0}\right)^{\nu_b}} \\ &= R_m T \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p - \frac{\Delta G}{T} \\ R_m T \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p &= \frac{\Delta G}{T} - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \end{aligned} \quad (a)$$

式中, ΔG 为等温反应中自由焓的变化。所以

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = -\Delta S$$

将热力学关系式 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ 代入上式, 得到

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (b)$$

将式(b)代入式(a), 整理后得到

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{R_m T^2} = \frac{Q_p}{R_m T^2}$$

因为 K_p 只是温度的函数, 所以上式可写成

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{R_m T^2} \quad (11-38a)$$

将式(11-35)代入上式, 考虑到 $Q_p = Q_r + R_m T \Delta \nu$, 得到

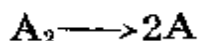
$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{Q_r}{R_m T^2} \quad (11-38b)$$

以上两式称为范托夫方程, 它反映了平衡常数与反应热效应之间的关系。

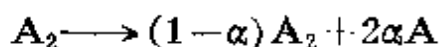
化合物在等温等压下离解时, 由于离解热 D 与等压热效应 Q_p 的数值相等, 符号相反, 而离解反应与合成反应的平衡常数又互成倒数, 因而离解反应有同样形式的范托夫方程

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{D}{R_m T^2} \quad (11-38c)$$

无反应的气相系统必须考虑离解过程, 其中尤以 O_2 、 N_2 和 H_2 等双原子分子离解为原子的过程较为重要。以 A_2 表示双原子分子, A 为原子, A_2 离解的计量方程为



离解反应达到平衡时, 反应式为



α 为离解度。平衡常数为

$$K_p = \frac{p_A^2}{p_{A_2}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1-\alpha}\right)^2 p^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p$$

式中 p 为总压力。离解热 D 为

$$D = 2h_A - h_{A_2}$$

范托夫方程为

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{D}{R_m T^2} = \frac{2h_A - h_{A_2}}{R_m T^2}$$

化合物会离解成两个或更多个较小部分的概念可以引伸到离子化(电离)效应中去。当温度高于大约 5000K (电离温度与气体性质及压力有关) 时, 单原子气体将放出电子而成为带正电的离子。这一电离反应由下式描述:



电离反应达平衡时



α 称为原子 A 的电离度(或电离率)。由中性原子 A、带正电的离子 A^+ 和电子 e 组成的电离气体称为等离子体。在大多数情况下, 电离气体的性质如同理想气体。其次, 当存在电场时, 电子的温度不一定和离子及中性粒子的温度相同。但只要电场强度适度, 可以假定各种粒子的温度都相等。于是, 在给定的压力和温度条件下, 电离反应的平衡常数可沿用理想气体反应的 K_p 的表达式。例如, 对于以上电离反应

$$K_p = \frac{p_{A^+} p_e}{p_A} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} p \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} p}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} p} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p$$

式中, p 为总压力。电离反应的范托夫方程同样为

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{R_m T^2} \quad [11-38a]$$

Q_p 是温度为 T 时的电离能。对于上述电离反应

$$Q_p = h_o + h_{A \cdot} - h_A$$

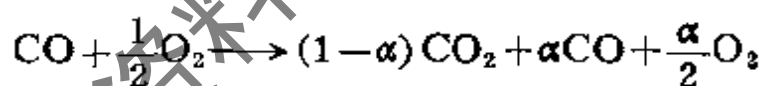
电离反应为吸热过程。一般说来，电离度随着温度的升高和压力的降低而增加。

根据范托夫方程可以确定温度对平衡常数的影响，进而得到温度对离解度的影响。当温度变化范围不大时，热效应 Q_p 可看作常量。积分式(11-38a)，得到

$$\ln (K_p)_{T_2} - \ln (K_p)_{T_1} = \frac{Q_p}{R_m} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{Q_p}{R_m} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

对于放热反应，因 Q_p 为负，若 $T_2 > T_1$ ，由上式得到 $(K_p)_{T_2} < (K_p)_{T_1}$ 。可见放热反应的平衡常数随温度升高而减小。吸热反应则反之。

至于温度对离解度的影响，下面通过具体反应来说明。对于合成反应，例如 CO 的燃烧



反应的平衡常数为

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \sqrt{\frac{2+\alpha}{\alpha}} \sqrt{\frac{1}{p}}$$

上式两边平方得到

$$(K_p)^2 = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2} \frac{2+\alpha}{\alpha} \frac{1}{p}$$

通常， $\alpha \ll 1$ 。当 p 恒定时，有

$$(K_p)^2 \propto \frac{1}{\alpha^3}$$

即 CO 燃烧反应的离解度 α 与平衡常数成反比。因而，反应温度

升高时, K_p 减小, 离解度 α 增加。所以温度越高, 燃烧反应越不完全。

双原子分子 A_2 的离解是重要的离解反应之一。其平衡常数为

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} p$$

因 $\alpha \ll 1$, 当 p 恒定时, $K_p \propto \alpha^2$ 。离解为吸热反应, 离解热 D 为正。当温度变化范围不大时, D 可看作常数。积分式(11-38c), 得到

$$\ln(K_p)_{T_2} - \ln(K_p)_{T_1} = \frac{D}{R_m} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

可见, 对于离解(吸热)反应, 温度升高时 K_p 增大, 离解度也增加。

以上所述的 K_p 及 α 的变化都反映了平衡位置的变动。勒·夏脱烈(Le Chatelier) 在总结了外界对平衡态影响的各种例子的基础上, 于 1884 年提出了平衡移动原理: 处于平衡状态的物系, 当外界的作用力改变而破坏物系的平衡时, 物系的平衡状态将朝着削弱外界作用力改变所引起的效果的方向移动。平衡移动原理也称为勒·夏脱烈原理。下面应用此原理来阐述化学平衡随温度、压力等变化而移动的情况。

一、温度对化学平衡的影响

分吸热反应与放热反应两种情况进行讨论。对于燃烧等放热反应, 当外界使系统温度升高时, 平衡向左移动, K_p 减小, α 增大, 即减弱放热反应以削弱系统温度的升高。当外界使系统温度降低时, 平衡右移, K_p 增大, α 减小, 即增强放热反应以削弱系统温度的降低。对于吸热反应, 情况相反。由勒·夏脱烈原理得到的结论与前面分析范托夫方程所得结果是一致的。

二、压力对化学平衡的影响

K_p 、 K_c 仅是温度的函数。当温度不变(K_p 、 K_c 值也不变), 而

分析压力变化对平衡的影响时,无法从 K_p, K_o 的值来判断,必须由平衡常数 K_x 的变化来说明。

压力对平衡的影响与反应前后摩尔数的变化有关。对于摩尔数增加 ($\Delta\nu > 0$) 的反应,提高压力,平衡将朝着体积缩小(以削弱压力的提高)的方向移动,即平衡左移, K_x 减小, α 增大。所以,提高压力,使 $\Delta\nu > 0$ 的反应更不完全;压力降低则反之。分析式 (11-33) 可得到与勒·夏脱烈原理一致的结论。由式 (11-33)

$$K_x = K_p \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-\Delta\nu}$$

因 K_p 不变, $\Delta\nu > 0$, 则 K_x 与 p 成反比。

对于 $\Delta\nu < 0$ 的反应,提高压力,也使平衡朝着体积缩小(以削弱压力的提高)的方向移动。不过,现在平衡是向右移动, K_x 增大, α 减小。压力降低则反之。这一结论同样可由分析式 (11-33) 得到: $\Delta\nu > 0$ 时, K_x 与 p 成正比。所以,提高压力促使 $\Delta\nu < 0$ 的反应较为完全。

对于 $\Delta\nu = 0$ 的反应,压力变化不影响平衡位置。

三、加入惰性气体对平衡的影响

分等温等压及等温等容两种反应讨论。等温等压下加入惰性气体,使参与反应的气体的压力下降,所以等温等压下加入惰性气体对平衡的影响相当于压力降低对平衡的影响。等温等容下加入惰性气体使参与反应的气体的压力升高,因而等温等容下加入惰性气体对平衡的影响相当于压力升高对平衡的影响。

11-6 热力学第三定律

热力学第三定律是由研究低温现象得到,并由量子统计力学理论支持的基本定律。它独立于热力学第一、第二定律,其主要内容为能斯特(Nernst)热定理或绝对零度不能达到原理。

热力学第三定律的历史从 1902 年理查德(Richards) 对原电池的研究开始。他所得到的实验数据指出:原电池等温反应的 ΔH 值与 ΔG 值随着温度的降低而彼此趋近(见图 11-2), 在 0K 处相切, 且公切线与 T 轴平行, 即

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right)_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (11-39a)$$

$$\left[\frac{d(-\Delta G)}{dT}\right]_{T \rightarrow 0} = 0 \quad (11-39b)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = \lim_{T \rightarrow 0} (T\Delta S) = 0 \quad (11-39c)$$

能斯特研究了低温下各种化学反应的性质, 在 1906 年发表了有名的著作《热理论》, 进一步提出可逆等温化学反应的熵变趋于以下极限:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_r = 0 \quad (11-40)$$

并指出这一理论能应用于包括溶液的所有凝聚系。这就是能斯特热定理, 可叙述为:“凝聚系的熵在可逆等温过程中的改变随绝对温度趋于零而趋于零。”

1912 年能斯特根据他的热定理又推出以下原理:“不可能用有限的手续使一个物体冷却到绝对温度的零度。”要使物体温度降低必须使物体经过一个过程。这个过程可以是多种多样的, 但不外乎绝热与非绝热两类。非绝热过程可以吸热也可以放热, 吸热过程的降温数果显然没有放热过程好。物体通过放热过程降温时, 外界的温度必须低于物体的温度。现在要使物体的温度达到 0K, 也就是说它要比周围一切物体都要更冷些, 那就无法找到一个能让它放热的外界。因而, 想通过放热过程来使物体达到 0K 是办不到的。那么绝热过程能否使物体达到 0K 呢? 由于

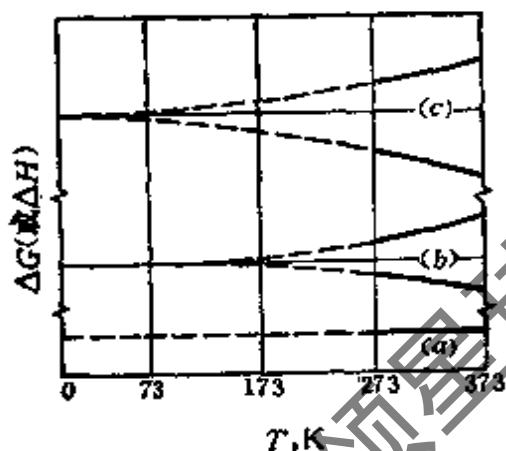


图 11-2 定温反应的 ΔH 与 ΔG

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_T = 0 \quad [11-40]$$

因而,在 0K 附近,等温线与等熵线趋于重合,绝热过程也就是等温过程,所以,想利用绝热过程来降低物系的温度也是不可能的。因此,没有任何过程能使物体的温度达到绝对零度。

能斯特热定理与绝对零度不能达到原理都可作为热力学第三定律的说法。后一种说法与热力学第一定律和第二定律采用了同样的形式,都是说某种事情做不到。但是从意义上看,第三定律与第一、第二定律很不同。第一、第二定律明确指出,必须绝对放弃那种企图制造第一类和第二类永动机的梦想,但第三定律却不阻止人们尽可能地去设法接近绝对零度。当然,温度越低,降低温度的工作就越困难。但是,只要温度不是绝对零度,理论上有可能使它再降低。随着低温技术的发展,所能达到的最低温度可能更接近于 0K。绝对零度不能达到原理,不可能由实验证实,它的正确性是由它的一切推论都与实际观测相符合而得到保证的。

热定理的推论一 1911年普朗克(planck)又发展了能斯特的论断。根据能斯特热定理,凝聚系在绝对零度时所进行的任何反应和过程,其熵变为零,也就是说,在绝对零度时各种物质的熵都相等。那么,聪明而又简单的选择是取绝对零度下各物质的熵为零。这就是普朗克对热定理的推论:“绝对零度下纯固体或纯液体的熵为零。”

普朗克的推论得到许多实验结果的支持。例如,液态氦、金属中的电子气以及许多晶体和非晶体的实验指出,它们的熵都随着温度趋于绝对零度而趋于零。

热定理的推论二 西蒙(Simon)从经典的比热容理论指出,当温度趋于 0K 时,比热容趋于某一常数。根据他的理论,对于理想气体

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}$$

当 $T_1 \rightarrow 0$ 时, 则 $s_1 \rightarrow -\infty$ [见图 11-3a 具有定比热容(不为零)的物质的 $T-s$ 图]。这显然与热定理的推论一不符, 当然也与热定理相矛盾。1907年爱因斯坦根据比热容的量子理论指出: $T \rightarrow 0$ 时 $c_v \rightarrow 0$ [见图 11-3b, 即 0K 时比热容为零(但不服从第三定律)的物质的 $T-s$ 图], 即

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_p = \lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0 \quad (11-41)$$

若仅有这一推论, 那么由图 11-3b 可见, 通过有限步骤(例如 a、b、c 过程) 就可达到绝对零度。因而第三定律不仅要求绝对零度时凝结物体的比热容为零(推论二), 同时要求绝对零度时纯固体或纯液体的熵为零(推论一)。也就是说, 等压线或等容线在 $T=0$ 时应相聚于一点(见图 11-3c)。换句话说, 以有限的手续使物体冷却到绝对零度是办不到的。

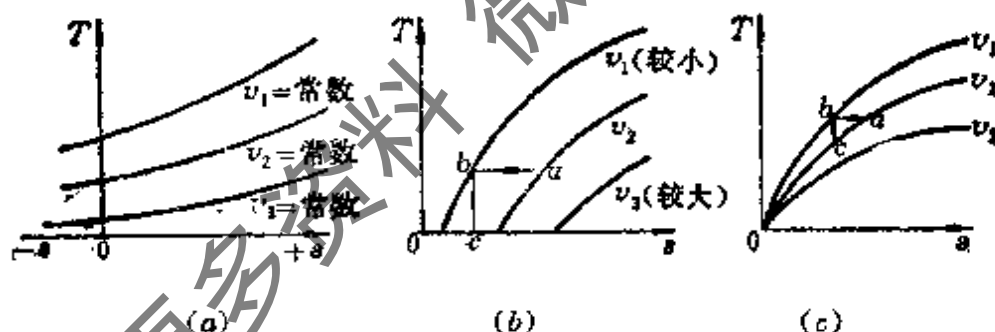


图 11-3 (a) 具有定比热容(不为零)的物质的 $T-s$ 图;
(b) 0K 时比热容为零(但不服从第三定律)的物质的 $T-s$ 图;
(c) 服从第三定律的物质的 $T-s$ 图

研究化学反应或成分有变化的系统时, 类似于规定焓的计算起点那样, 需要人为地指定不同物质的熵的计算起点。热力学第三定律表明, 绝对零度时纯固体或纯液体的熵为零, 绝对零度就自然成为熵的计算起点。熵是物质的状态参数, 与压力和温度有关。但由热力学第三定律可知, 在绝对零度时, 纯固体或纯液体的熵都

为零,与压力无关,即 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=0}=0$ 。通常就根据 $p_0=1\text{atm}$ 时物质的比热容和潜热(焓)数据,求出 1atm 下任何温度时的绝对熵 S_m^0 ,如附录六表 1~7 所列值。再进一步计算压力为任意值时的熵值。对于理想气体,可按下式计算:

$$S_m(T, p) = S_m^0(T, p_0) - R_m \ln p$$

纯物质的绝对熵,也可按第五章所介绍的由统计的或微观的方法求得。总之,热力学第三定律为计算物质的绝对熵奠定了基础。

热力学第三定律的两个推论($T \rightarrow 0$ 时, $S \rightarrow 0$ 及 $\alpha_p \rightarrow 0$)都得到量子理论的支持,所以说热力学第三定律是一个量子力学的定律。系统在放热冷却过程中,能量减少,无序度降低,作为无序度量度的熵也减少。随着放热冷却,气态冷凝为液态,液态晶化为固态,系统变得愈来愈有“秩序”。当系统处于最低能态即基态时,系统只有一个量子态或者只有数目不大的量子态。系统的无序度达到最小,即 $T \rightarrow 0$ 时系统微态总数 $W_{\text{tot}} \rightarrow 1$,所以 $S \rightarrow 0$ 。正由于极低温下系统的“有序性”,因而很多物质在极低温下表现出一般温度下所不可想象的特性,例如金属的超导性、液氮的超流动性等等。

热力学第三定律的价值不仅由于提供了绝对熵的计算依据,在熵和自由能的计算及制表工作以及化学反应的平衡计算中发挥重大作用,而且对低温下的实验研究,包括超低温下的物性研究起重要的指导作用。

11-7 平衡常数的计算

鉴于高准确性的平衡常数的实验测定有相当大的困难,因而平衡常数的纯理论计算,以及借助于有关实验数据的半理论计算方法就显得很重要。本节简单介绍以热力学第三定律为基础的计算方法和统计算法。

先简述根据热力学第三定律，借助比热容及热效应的实验数据计算平衡常数的方法。式(11-38a)为

$$d \ln K_p = \frac{Q_p}{R_m T^2} dT$$

基尔霍夫定律表为

$$\frac{dQ_p}{dT} = \sum_P (\nu C_p)_i - \sum_R (\nu C_p)_i \quad (a)$$

若物系中各组元的摩尔热容与温度的近似关系式已知为 (为简单起见,只取三项):

$$C_{p,i} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2$$

上式代入基尔霍夫定律,积分得到

$$Q_p = Q_0 + \Delta\alpha T + \frac{\Delta\beta}{2} T^2 + \frac{\Delta\gamma}{3} T^3 \quad (11-42)$$

式中, $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ 和 $\Delta\gamma$ 取决于各组元的 α_i 、 β_i 和 γ_i , 但属已知。若能由实验测定某任意温度时的热效应, 则积分常数 Q_0 之值便可确定, Q_p 随温度的变化规律也就知道。然后将式 (11-42) 代入式 (11-38a) 并积分, 得到

$$\ln K_p = -\frac{Q_0}{R_m T} + \frac{\Delta\alpha}{R_m} \ln T + \frac{\Delta\beta}{2R_m} T + \frac{\Delta\gamma}{6R_m} T^2 + C \quad (11-43)$$

C 为积分常数。只要知道某一温度的 K_p 值, C 就能确定。可是, 实验测定 K_p 值相当困难, 而从理论上解决的途径要依赖热力学第三定律。

热力学第三定律给化学反应熵变的计算奠定了基础。 p 、 T 下纯物质的绝对熵为

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_i}{T_i} \quad (11-44)$$

ΔH_i 为相变热。如能求得物质的绝对熵, 化学反应的熵变就可求得。于是可按

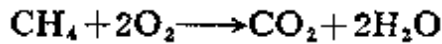
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

计算化学反应的标准自由焓差 ΔG_T^0 。将 ΔG_T^0 代入式(11-31a)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{R_m T}$$

就得到温度 T 的平衡常数 K_p 。有了一个 K_p 值, 式(11-43) 的积分常数 C 就可确定, K_p 随温度的变化关系也就知道了。热化学手册上都列有焓及标准绝对熵的数据, 通常可根据这些数据按式(11-31a)计算 K_p 值。

例题 11-4 已知



试求: 1. 在 298~1500K 温度范围内反应的 K_p 随 T 变化的关系式。若已知 $T=1000\text{K}$ 时, $Q_p = -8.00876 \times 10^5 \text{J/molCH}_4$, $K_p = 6.89277 \times 10^{41}$ 。参与反应的各组元的摩尔热容与温度的关系式为

$$C_{p_i} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \quad \text{J/(mol}\cdot\text{K)}$$

(298~1500K)

式中 $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ 值如表 11-2 所列。

表 11-2

	α_i	$\beta_i \times 10^3$	$\gamma_i \times 10^6$
CH ₄	14.1553	75.5466	-18.0032
O ₂	25.8911	12.9374	-3.8644
CO ₂	26.0167	43.5259	-14.8422
H ₂ O	30.3794	9.6212	1.1848

2. 根据求得的 $K_p \sim T$ 关系式, 求该反应在 500K 和 1500K 时的 K_p 值。

3. 根据热化学表的数据, 按式(11-31a)求反应在 500K 和 1500K 时的 K_p 值。

解 1. 求 298~1500K 温度范围内的 $K_p \sim T$ 关系式

(1) 按所给的摩尔热容的关系式求 $\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\gamma$

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{CO}_2} + 2\alpha_{\text{H}_2\text{O}} - \alpha_{\text{CH}_4} - 2\alpha_{\text{O}_2} = 20.8378$$

$$\Delta\beta = \beta_{\text{CO}_2} + 2\beta_{\text{H}_2\text{O}} - \beta_{\text{CH}_4} - 2\beta_{\text{O}_2} = -38.7531 \times 10^{-3}$$

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{CO}_2} + 2\gamma_{\text{H}_2\text{O}} - \gamma_{\text{CH}_4} - 2\gamma_{\text{O}_2} = 13.2594 \times 10^{-6}$$

(2) 已知 $T=1000\text{K}$ 时 $Q_p = -8.00876 \times 10^5 \text{J/mol} (\text{CH}_4)$, 按式(11-42)求 Q_0 .

$$\begin{aligned} Q_0 &= Q_p - \Delta\alpha T - \frac{\Delta\beta}{2} T^2 - \frac{\Delta\gamma}{3} T^3 \\ &= -8.00876 \times 10^5 - 20.8378 \times 1000 + \frac{38.7531 \times 10^{-3} \times 10^6}{2} \\ &\quad - \frac{13.2594 \times 10^{-6} \times 10^9}{3} \\ &= -806757 \text{J/mol} \end{aligned}$$

(3) 已知 $T=1000\text{K}$ 时 $K_p = 6.89277 \times 10^{41}$, 按式(11-43)求 C

$$\begin{aligned} C &= \ln K_p + \frac{Q_0}{R_m T} - \frac{\Delta\alpha}{R_m} \ln T - \frac{\Delta\beta}{2R_m} T - \frac{\Delta\gamma}{6R_m} T^2 \\ &= \ln 6.89277 \times 10^{41} - \frac{806757}{8.314 \times 10^3} - \frac{20.8378}{8.314} \times \ln 10^3 \\ &\quad + \frac{38.7531 \times 10^{-3} \times 10^3}{2 \times 8.314} - \frac{13.2594 \times 10^{-6} \times 10^6}{6 \times 8.314} \\ &= -15.948 \end{aligned}$$

(4) 298~1500K 温度范围内 K_p 与 T 的关系式

将 $\Delta\alpha, \Delta\beta, \Delta\gamma$ 及 Q_0, C 代入式(11-43), 得到

$$\begin{aligned} \ln K_p &= \frac{806757}{8.314T} + \frac{20.8378}{8.314} \ln T + \frac{-38.7531 \times 10^{-3}}{2 \times 8.314} T \\ &\quad + \frac{13.2594 \times 10^{-6}}{6 \times 8.314} T^2 - 15.948 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K_p &= \frac{97036}{T} + 2.50635 \ln T - 2.3306 \times 10^{-3} T + 0.2658 \times 10^{-6} T^2 \\ &\quad - 15.948 \end{aligned}$$

2. 根据求得的 $K_p \sim T$ 的关系式, 求 500K 和 1500K 时的 K_p 值

500K 时

$$\begin{aligned} \ln K_p &= \frac{97036}{500} + 2.50635 \ln 500 - 2.3306 \times 10^{-3} \times 500 \\ &\quad + 0.2658 \times 10^{-6} \times 500^2 - 15.948 = 192.601 \\ K_p &= 4.42132 \times 10^{83} \end{aligned}$$

1500K 时

$$\ln K_p = \frac{97036}{1500} + 2.50635 \ln 1500 - 2.3306 \times 10^{-3} \times 1500$$

$$+ 0.2658 \times 10^{-6} \times 1500^2 - 15.948 = 64.1743$$

$$K_p = 7.42240 \times 10^{27}$$

3. 按式(11-31a)求 500K 和 1500K 时的 K_p 值

(1) 根据附录六表 1~6 查得数据, 求 ΔH_m^0

500K 时

$$H_{m, \text{H}_2\text{O}}^0 = (\Delta H_f^0 + H_{m, 500}^0 - H_{m, 298}^0)_{\text{H}_2\text{O}} = -241810 + 16828 - 9904 = -234886$$

$$H_{m, \text{CO}_2}^0 = (\Delta H_f^0 + H_{m, 500}^0 - H_{m, 298}^0)_{\text{CO}_2} = -393520 + 17678 - 9364 = -385206$$

$$H_{m, \text{O}_2}^0 = (\Delta H_f^0 + H_{m, 500}^0 - H_{m, 298}^0)_{\text{O}_2} = 0 + 14770 - 8682 = 6088$$

附录六中没有 CH_4 的焓值表。从附录六表 7 查到 CH_4 的 $\Delta H_f^0 = -74850$ 。

CH_4 的显焓可根据题给的摩尔热容公式计算得到:

$$H_{m, T}^0 - H_{m, 298}^0 = \int_{298}^T C_p dT = \int_{298}^T (14.1555 + 75.5466 \times 10^{-3} T - 18.0032 \times 10^{-6} T^2) dT$$

得到 $H_{m, 500}^0 - H_{m, 298}^0 = 8356.99$ $H_{m, 1500}^0 - H_{m, 298}^0 = 78555.6$

于是, 500K 时

$$H_{m, \text{CH}_4}^0 = (\Delta H_f^0 + H_{m, 500}^0 - H_{m, 298}^0)_{\text{CH}_4} = -74850 + 8356.99 = -66493$$

1500K 时

$$H_{m, \text{H}_2\text{O}}^0 = -241810 + 57999 - 9904 = -193715$$

$$H_{m, \text{CO}_2}^0 = -393520 + 71078 - 9364 = -331806$$

$$H_{m, \text{O}_2}^0 = 0 + 49292 - 8682 = 40610$$

$$H_{m, \text{CH}_4}^0 = -74850 + 78555.6 = 3705.6$$

求 ΔH^0 :

$$\Delta H_{500}^0 = (2H_{m, \text{H}_2\text{O}}^0 + H_{m, \text{CO}_2}^0 - 2H_{m, \text{O}_2}^0 - H_{m, \text{CH}_4}^0)_{500} = -800661$$

$$\Delta H_{1500}^0 = (2H_{m, \text{H}_2\text{O}}^0 + H_{m, \text{CO}_2}^0 - 2H_{m, \text{O}_2}^0 - H_{m, \text{CH}_4}^0)_{1500} = -804161$$

(2) 从附录六表 1~6 查得绝对焓值后求 ΔS^0

500K 时

$$S_{m, \text{H}_2\text{O}}^0 = 206.413 \quad S_{m, \text{CO}_2}^0 = 234.814 \quad S_{m, \text{O}_2}^0 = 220.589$$

1500K 时

$$S_{m, \text{H}_2\text{O}}^0 = 250.450 \quad S_{m, \text{CO}_2}^0 = 292.114 \quad S_{m, \text{O}_2}^0 = 257.965$$

从附录六表 7 只能查到 1 atm, 298K 下 CH_4 的绝对熵 $S_{m, \text{CH}_4}^0 = 186.16$ 。从 1 atm, 298K 到 1 atm, 500K (或 1500K) 的熵的变化, 只得根据熵的定义式通过题给的摩尔热容关系式求取, 即

$$\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

将 C_p 关系式代入上式, 积分得

$$\Delta S_m \Big|_{298}^{500} = 21.1351$$

$$\Delta S_m \Big|_{298}^{1500} = 94.2299$$

CH_4 的绝对熵为

500K 时

$$S_{m, \text{CH}_4}^0 = 186.16 + \Delta S_m \Big|_{298}^{500} = 186.16 + 21.1351 = 207.295$$

1500K 时

$$S_{m, \text{CH}_4}^0 = 186.16 + \Delta S_m \Big|_{298}^{1500} = 186.16 + 94.2299 = 280.390$$

求 ΔS° :

500K 时

$$\Delta S_{500}^0 = 2S_{m, \text{H}_2\text{O}}^0 + S_{m, \text{CO}_2}^0 - 2S_{m, \text{O}_2}^0 - S_{m, \text{CH}_4}^0 = -0.833$$

1500K 时

$$\Delta S_{1500}^0 = 2S_{m, \text{H}_2\text{O}}^0 + S_{m, \text{CO}_2}^0 - 2S_{m, \text{O}_2}^0 - S_{m, \text{CH}_4}^0 = -3.306$$

(3) 按式(11-31a)求 K_p

500K 时

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\frac{\Delta G_r^0}{R_m T} = -\frac{\Delta H_{500}^0 - 500\Delta S_{500}^0}{R_m T} \\ &= -\frac{-800661 - 500 \times (-0.833)}{8.314 \times 500} = 192.5053 \end{aligned}$$

$$K_p = 4.01781 \times 10^{83}$$

1500K 时

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_r^0}{R_m T} = -\frac{-804161.6 - 1500 \times (-3.306)}{8.314 \times 1500}$$

$$= 64.0849$$

$$K_p = 6.78761 \times 10^{27}$$

*平衡常数的统计计算法

统计计算法也称理论计算法。运用统计热力学方程式计算理想气体热力性质时,大多数情况下单原子气体只需考虑 Z_t ,双原子和多原子气体要考虑 Z_t 、 Z_r 和 Z_v 。引用第五章的公式。将式(5-28)代入式(5-49)得到

$$G = -NkT \ln \frac{Z_0}{N} + Ne_0$$

e_0 为一个分子在0K时的能量; Z_0 是以0K下分子能量为零起算的配分函数,见式(5-27)。物质的摩尔自由焓为

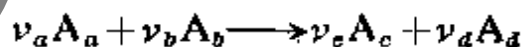
$$G_m = -R_m T \ln \frac{Z_0}{N_A} + N_A e_0 = -R_m T \ln \frac{Z_0}{N_A} + U_{m,0}$$

式中, N_A 为阿伏加德罗常数。在标准参考压力 p_0 及温度 T 下的摩尔自由焓为

$$G_{m,T}^0 = -R_m T \ln \frac{Z_0^0}{N_A} + U_{m,0}^0 \quad (11-45)$$

式中, $U_{m,0}^0$ 为 $p_0 = 1 \text{ atm}$, 0K下1mol气体的假想能量。

讨论理想气体的任意化学反应



将式(11-45)代入式(11-29),得到

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -\nu_c R_m T \ln \frac{Z_{0,c}^0}{N_A} + \nu_c (U_{m,0}^0)_c - \nu_a R_m T \ln \frac{Z_{0,a}^0}{N_A} \\ &\quad + \nu_d (U_{m,0}^0)_d + \nu_a R_m T \ln \frac{Z_{0,a}^0}{N_A} - \nu_a (U_{m,0}^0)_a + \nu_b R_m T \ln \frac{Z_{0,b}^0}{N_A} \\ &\quad - \nu_b (U_{m,0}^0)_b \end{aligned}$$

再将上式代入式(11-31a),得到

$$\ln K_p = \ln \frac{\left(\frac{Z_{0,c}^0}{N_A}\right)^{\nu_c} \left(\frac{Z_{0,d}^0}{N_A}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{Z_{0,a}^0}{N_A}\right)^{\nu_a} \left(\frac{Z_{0,b}^0}{N_A}\right)^{\nu_b}} - \frac{\Delta U_0^0}{R_m T}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{Z_{0,c}^0}{N_A}\right)^{\nu_c} \left(\frac{Z_{0,d}^0}{N_A}\right)^{\nu_d}}{\left(\frac{Z_{0,a}^0}{N_A}\right)^{\nu_a} \left(\frac{Z_{0,b}^0}{N_A}\right)^{\nu_b}} e^{-\Delta U_0^0 / (R_m T)} \quad (11-46)$$

式中 $\Delta U_0^0 = \nu_c (U_{m,0}^0)_c + \nu_d (U_{m,0}^0)_d - \nu_a (U_{m,0}^0)_a - \nu_b (U_{m,0}^0)_b$
 ΔU_0^0 为 $p_0 = 1 \text{ atm}$ 、 $T = 0 \text{ K}$ 时的假想反应的反应热。因为在 0 K 时， $U_{m,0}^0 = H_{m,0}^0$ ，所以 $\Delta U_0^0 = \Delta H_0^0$ 。式(11-46)为平衡常数的统计计算式。若已知理想气体反应的各组元的相对分子质量、分子的转动惯量、对称数以及振动频率，可求得各组元的分子的配分函数。再知道 ΔU_0^0 ，就可按式(11-46)计算平衡常数 K_p 。由于统计热力学能够直接从分光研究所得的分子性质，求出大多数物质的热力学性质，因而通常可根据统计热力学方法求得 ΔG_T^0 ，然后代入式(11-31a)求取平衡常数，而不直接按式(11-46)计算。根据式(11-31a)计算时，先作如下变换：

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_T^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_0^0$$

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \Delta \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} + \frac{\Delta H_0^0}{T}$$

式中 H_0^0 及 ΔH_0^0 分别为 $p_0 = 1 \text{ atm}$ 、 0 K 时物质的焓值和假想反应的反应热。 $(G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0) / T$ 称为标准摩尔自由焓函数 (简称自由焓函数)， $\Delta [(G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0) / T]$ 为生成物与反应物的标准摩尔自由焓函数之差。将上式代入式(11-31a)，得

$$R_m \ln K_p = -\Delta \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} - \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (11-47)$$

然后按上式计算平衡常数。所以，用统计计算法求 K_p 的关键，在于计算参与反应的各组元的自由焓函数。反应气体各组元在 T 、

1atm 时的标准摩尔自由焓, 根据式(11-45)为

$$G_{m,T}^0 = -R_m T \ln \frac{Z_0^0}{N_A} + U_{m,0}^0 = -R_m T \ln \frac{Z_0^0}{N_A} + H_{m,0}^0$$

所以, 标准摩尔自由焓函数为

$$\frac{G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0}{T} = -R_m \ln \frac{Z_0^0}{N_A} \quad (11-48a)$$

可见, 标准摩尔自由焓函数可根据分子各种运动模式的配分函数 Z_0^0 求得。通常, 对于单原子气体, 只需考虑平动的作用, 而对于双原子和多原子气体, 还要考虑转动和振动的作用。以下针对单原子、双原子和直线型多原子分子加以讨论, 并略去电子及核自旋效应的作用。

将式(5-32)代入式(11-48a), 并注意到 $Z_e^0 = 1$, 得到

$$\begin{aligned} \frac{G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0}{T} &= -R_m \ln \frac{Z_t^0 Z_r^0 Z_v^0}{N_A} \\ &= -R_m (\ln Z_t^0 + \ln Z_r^0 + \ln Z_v^0 - \ln N_A) \end{aligned}$$

考虑 $p_0 = 1\text{atm}$ 下的 1mol 气体, 将式(5-35)、(5-39a)、(5-41)代入上式, 并注意到直线型多原子分子的振动自由度大于 1, 而且各振动频率 ν_i 不同, 得到

$$\begin{aligned} \frac{G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0}{T} &= -R_m \left[\ln \frac{0.0256 N_A M^{3/2} T^{5/2}}{p} \right. \\ &\quad \left. + \ln \frac{2.4818 \times 10^{45} I T}{\sigma} + \sum_i \ln \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\nu_i}/T}} \right. \\ &\quad \left. - \ln N_A \right] = -R_m \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T + \ln I + \ln T \right. \\ &\quad \left. - \ln \sigma + \sum_i \ln \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\nu_i}/T}} \right. \\ &\quad \left. + \ln (0.0256 \times 2.4818 \times 10^{45}) \right] \\ &= -R_m \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{7}{2} \ln T + \ln I - \ln \sigma \right. \end{aligned}$$

$$+ \sum_i \ln \frac{1}{1 - e^{-\epsilon_{v_i}/T} + 100.86} \quad (11-48b)$$

式中: T 为绝对温度; I 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^2$ (若 I 的单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^2$, 则常数项为 84.74, 而不是 100.86)。参与反应各物质的 $(G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0)/T$ 算出后, 就可求出生成物与反应物的自由焓函数之差 $\Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T]$ 。不过还需知道 ΔH_0^0 才能求出平衡常数。确定 ΔH_0^0 的方法有好几种, 这里介绍以下计算式。根据热化学数据, 可以得到

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T^0 - H_0^0) \quad (11-49)$$

式中: ΔH_T^0 为 $T[\text{K}]$ 下反应的标准焓差, 可根据热化学数据得到; $\Delta(H_T^0 - H_0^0)$ 为生成物与反应物的 $(H_T^0 - H_0^0)$ 之差, 即 $\sum_P \nu_i (H_{m,T}^0 - H_{m,0}^0) - \sum_R \nu_i (H_{m,T}^0 - H_{m,0}^0)$, 而 $(H_{m,T}^0 - H_{m,0}^0)$ 可根据分子的配分函数算出。将

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad [5-47]$$

$$\text{及} \quad pV = NkT \quad [5-46a]$$

代入 H 的定义式, 得

$$\begin{aligned} H = U + pV &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + NkT \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

对于 $p_0 = 1 \text{ atm}$ 的 1 mol 气体, 有

$$\begin{aligned} H_{m,T}^0 &= R_m T^2 \left(\frac{\partial \ln Z^0}{\partial T} \right)_p = R_m T^2 \left\{ \frac{\partial \ln [Z_0^0 e^{-\epsilon_0^0/(kT)}]}{\partial T} \right\}_p \\ &= R_m T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_0^0}{\partial T} \right)_p + U_{m,0}^0 \end{aligned}$$

因 $U_{m,0}^0 = H_{m,0}^0$, $Z_0^0 = Z_i^0 Z_r^0 Z_v^0 Z_e^0$, 而 $Z_e^0 = 1$, 所以

$$H_{m,T}^0 - H_{m,0}^0 = R_m T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_0^0}{\partial T} \right)_p = R_m T^2 \left[\frac{\partial \ln (Z_i^0 Z_r^0 Z_v^0)}{\partial T} \right]_p \quad (11-50)$$

将 Z_i^0 、 Z_r^0 及 Z_v^0 代入上式有

$$\begin{aligned}
 H_{m,T}^0 - H_{m,0}^0 &= R_m T^2 \left[\left(\frac{\partial \ln Z_i^0}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln Z_r^0}{\partial T} \right)_p + \frac{\partial \ln Z_v^0}{\partial T} \right] \\
 &= R_m T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \ln(0.0256 N_A M^{3/2} T^{5/2} p^{-1}) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial T} \ln(2.4818 \times 10^{45} I T \sigma^{-1}) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial T} \sum_i \ln \frac{1}{1 - e^{-\theta_{v_i}/T}} \right] \\
 &= R_m T^2 \left[\frac{5}{2T} + \frac{1}{T} - \sum_i \frac{\theta_{v_i} e^{-\theta_{v_i}/T}}{1 - e^{-\theta_{v_i}/T}} \right] \\
 &= R_m T^2 \left[\frac{7}{2T} - \sum_i \frac{\theta_{v_i}/T}{(e^{\theta_{v_i}/T} + 1)} \right] \quad (11-51)
 \end{aligned}$$

按上式求得了各物质的 $(H_{m,T}^0 - H_{m,0}^0)$ 后,就可算出 $\Delta(H_T^0 - H_0^0)$, 代入式(11-49) 求出 ΔH_0^0 , 再将 $\Delta[(G_T^0 - H_0^0)/T]$ 及 ΔH_0^0 代入式(11-47)就求得平衡常数 K_p 。

一些较简单的物质在不同温度下的 $-(G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0)/T$ 值和 ΔH_0^0 值可从文献中查到。有了这样的数据表,平衡的统计计算就很简便了。表 11-3 列出了石墨和某些气体的 $-(G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0)/T$ 和 ΔH_0^0 的值。

表 11-3 石墨和某些气体的 $-\frac{G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0}{T}$ 和 ΔH_0^0 值^[46]

物 质	$-\frac{G_{m,T}^0 - H_{m,0}^0}{T}, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$							$\Delta H_0^0 \times 10^{-3}$ J/mol	
	温度, K	298.16	400	600	800	1000	1200		1500
C		2.1554	3.4520	6.1839	8.9514	11.602	14.089	17.505	0
Cl ₂		192.388	201.59	214.77	224.47	232.17	238.56	246.48	0
H ₂		102.25	110.62	122.27	130.57	137.07	142.40	149.01	0
N ₂		162.52	171.08	182.91	191.38	198.06	203.60	210.53	0

(续表11-3)

物 质	$-\frac{G_{m,T}^u - H_{m,0}^0}{T}, \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$							$\Delta H_0^0 \times 10^{-3}$ J/mol
	298.16	400	600	800	1000	1200	1500	
O ₂	176.18	184.65	196.63	205.34	212.26	218.04	225.29	0
S ₂	197.79	206.74	219.54	228.97	236.47		250.47	0
CO	168.94	177.49	189.34	197.84	204.57	210.16	217.23	-113.80
CO ₂	182.36	191.87	206.15	217.27	226.54	234.54	244.76	-293.35
CS ₂	202.14	213.11	229.81	242.71	253.34	261.97	273.98	-15.07
HCl	157.98	166.51	178.31	186.72	193.31	198.76	205.56	-92.04
H ₂ O	155.63	165.41	179.06	188.95	196.85	203.50	211.94	-239.10
H ₂ S	172.39	182.25	196.07	206.28	214.53	221.57	230.53	-82.15
NH ₃	159.05	169.06	183.49	194.48	203.62		222.04	
NO	179.97	189.00	201.38	210.24	217.20	222.98	230.19	90.347
SO ₂	213.32	223.95	239.53	251.42	261.21	269.50	280.14	-359.48
SO ₃	217.46	229.48	248.32	263.68	276.83	288.34		-95.04
CH ₄ (甲烷)	152.65	162.70	177.48	189.29	199.50	208.75	221.23	-66.82
C ₂ H ₂ (乙炔)	167.51	177.06	194.18	207.25	218.30		240.45	223.74
C ₂ H ₄ (乙烯)	184.43	195.52	212.69	227.76	240.74		268.79	60.75
C ₂ H ₆ (乙烷)	189.45	201.80	222.15	239.82	255.90		290.94	-69.0
C ₃ H ₆ (丙烯)	227.34	241.16	265.02	285.96	305.22		346.67	35.92
C ₃ H ₈ (丙烷)	221.19	237.06	264.31	288.89	311.67		361.32	-81.39
C ₄ H ₈ (1-丁烯)	259.58	277.58	309.40	337.46	363.41		419.94	22.99
C ₄ H ₁₀ (异丁烯)	238.65	257.91	290.56	319.45	345.41		401.51	
C ₄ H ₈ (顺-2-丁烯)	251.21	269.21	300.19	328.24	353.37		408.21	15.28
C ₄ H ₈ (反-2-丁烯)	248.70	266.70	297.68	325.73	350.85		405.70	11.30
C ₄ H ₁₀ (正丁烷)	245.10	266.11	302.12	334.65	364.75		429.77	-97.34
C ₄ H ₁₀ (异丁烷)	235.05	254.77	289.77	296.84	351.65		416.75	-102.66
C ₅ H ₁₂ (正戊烷)	268.75	294.42	338.87	378.95	416.04		496.09	-113.17
C ₅ H ₁₂ (异戊烷)	270.89	294.75	337.58	377.31	413.95		494.08	-119.11
C ₅ H ₁₂ (新戊烷)	235.63	259.04	302.20	342.10	379.11		460.38	-130.08
C ₆ H ₆ (苯)	221.82	237.60	267.16	294.83	320.96		379.32	
C ₆ H ₁₄ (正己烷)	292.49	322.89	375.51	423.49	467.58		562.71	-130.0

在平衡常数的计算方法中,统计计算法的优点多。当具有计算所必要的准确数据,又可应用计算机时,则应优先使用统计计算

法。加之计算数据的不断充实与完备,简化了不少计算过程,给计算提供了很大方便。此外,平衡常数的统计计算法比其它方法,尤其比热力学第三定律的方法更为准确,而且能求得实验所达不到的温度下的平衡的准确数据,对预测平衡有很大作用。但是,对于复杂的多原子分子,往往由于缺乏振动频率等数据,这个方法的应用受到限制。

例题 11-5 根据表 11-3 提供的数据,用统计计算法求例题 11-4 的反应在 $T=1500\text{K}$ 时的平衡常数 K_p 。

解 从表 11-3 查到的数据列于表 11-4。

表 11-4

	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	O ₂
$\Delta H_f^\circ, \text{J/mol}$	-393350	-239100	-66820	0
$\frac{G_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ}{T}, \text{J/mol}$	-244.76	-211.94	-221.23	-225.29

$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= (\Delta H_f^\circ)_{\text{CO}_2} + 2(\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_f^\circ)_{\text{CH}_4} - 2(\Delta H_f^\circ)_{\text{O}_2} \\ &= -393350 - 2 \times 239100 + 66820 - 2 \times 0 \\ &= -804730 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} &= \left(\frac{G_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ}{T} \right)_{\text{CO}_2} + 2 \left(\frac{G_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ}{T} \right)_{\text{H}_2\text{O}} - \left(\frac{G_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ}{T} \right)_{\text{CH}_4} \\ &\quad - 2 \left(\frac{G_{m,T}^\circ - H_{m,0}^\circ}{T} \right)_{\text{O}_2} \\ &= -244.76 - 2 \times 211.94 + 221.23 + 2 \times 225.29 = 3.17\end{aligned}$$

代入式(11-47)得到

$$\begin{aligned}R_m \ln K_p &= -\Delta \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} - \frac{\Delta H_r^\circ}{T} \\ &= -3.17 + \frac{804730}{1500} = 533.316 \\ K_p &= 7.22121 \times 10^{27}\end{aligned}$$

例题 11-4 求得 $K_p = 6.78761 \times 10^{27}$ 。从附录六表 10 查得, 1500K 时该反应的 $K_p = 7.38623 \times 10^{27}$ 。可见,按统计力学方法计算所得的 K_p 值比较准确。

11-8 绝热燃烧温度与平衡火焰温度

燃料在等容或等压下燃烧所释放的热效应，除了散给周围环境的热损失外，都用以加热燃烧产物。倘若传给环境的热量等于零，即实现绝热燃烧。如又假定是完全燃烧($\alpha=0$ 的理论反应)，则燃烧产物的温升将达最大值，这时燃烧产物的温度称为绝热燃烧温度或理论燃烧温度。对于等压绝热完全燃烧，热效应全部用于使燃烧产物从 T_1 升温至 T_2 ，则

$$(Q_p)_{T_1} + \sum_P n_i (H_{m, T_2} - H_{m, T_1})_i = 0 \quad (11-52a)$$

将式(11-12b)代入上式，化简得到

$$\begin{aligned} & \sum_P n_i (\Delta H_f^0 + H_{m, T_2} - H_{m, 298})_i \\ &= \sum_R n_i (\Delta H_f^0 + H_{m, T_1} - H_{m, 298})_i \end{aligned} \quad (11-52b)$$

或根据式(11-12a), $Q=0$, 可直接得到上式。同理，对于等容绝热燃烧有

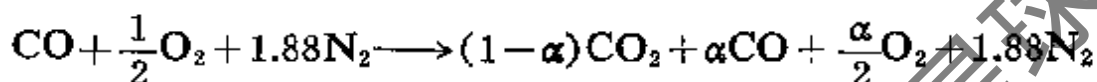
$$(Q_v)_{T_1} + \sum_P n_i (U_{m, T_2} - U_{m, T_1})_i = 0 \quad (11-53)$$

燃烧反应的化学计量方程及反应初温已知，上式中只有 H_{m, T_2} 或 U_{m, T_2} 未知。通过试凑法(假设一个温度)，根据附录六的数据求得 H_{m, T_2} 或 U_{m, T_2} ，即可计算定压或定容绝热完全燃烧的最终温度，称为绝热燃烧温度或理论火焰温度。

具有燃烧反应的装置，例如锅炉、燃气轮机装置及火箭推进器燃烧装置等，常要估算燃烧产物所能达到的最高温度。此时可按上述方法计算。不过，估算的结果往往高于测量值几百度。这是由于燃烧总不能完全，而且高温下有些燃烧产物要离解，将吸收热量，以及热损失又难以避免的缘故。因此，理论燃烧温度是达不到

的。考虑到化学平衡,理论上也只能达到平衡火焰温度。

燃烧反应必伴有离解过程。绝热条件下反应达平衡时燃烧产物所能达到的终温称为平衡火焰温度。下面以 CO 的恰当混合物的燃烧为例,来说明平衡火焰温度的求取方法。CO 的恰当混合物的燃烧反应式为



求取理论燃烧温度时只有终温 T_2 是未知数,因而只要能量方程即可求解。现在有 T_2 及 α 两个未知数,所以除了能量方程外还需要有 T_2 与 α 相关联的平衡方程才可求解。平衡时的总摩尔数 n 为

$$n = (1-\alpha) + \alpha + \frac{\alpha}{2} + 1.88 = 2.88 + \frac{\alpha}{2}$$

物系平衡时的总压力为 p , 各组元的分压力为

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1-\alpha}{n} p \quad p_{\text{CO}} = \frac{\alpha}{n} p$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2n} p \quad p_{\text{N}_2} = \frac{1.88}{n} p$$

等压燃烧

1. 平衡方程

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \sqrt{p_{\text{O}_2}}} = \frac{1-\alpha}{\alpha} \sqrt{\frac{2n}{\alpha p}} \quad (a)$$

对于等压燃烧,式(a)中的 p 已知。假定一个 α ,按式(a)求得 K_p ,再根据 K_p 从平衡常数的图表上查得相应的 T 。假设若干个 α ,重复上述工作,得到一组 α, T 值,就可画出 $\alpha-T$ 曲线,见图 11-4 的平衡限制曲线。

2. 能量方程

$$[(1-\alpha)Q_p]_{T_1} + \left[(1-\alpha)H_{m,\text{CO}_2} + \alpha H_{m,\text{CO}} + \frac{\alpha}{2} H_{m,\text{O}_2} + 1.88 H_{m,\text{N}_2} \right]_{T_2}$$

$$-\left[(1-\alpha)H_{m,CO_2} + \alpha H_{m,CO} + \frac{\alpha}{2}H_{m,O_2} + 1.88H_{m,N_2} \right]_{T_1} = 0 \quad (b)$$

T_1 已知, 所以式(b)中的 Q_p 以及 T_1 下各组元的焓值都可从手册查到, 只有 α 及 T_2 未知。假定若干个 T_2 , 由式(b)求得相应的 α 值, 得到一组 α, T_2 值, 即可画出 $\alpha-T_2$ 曲线, 见图 11-4 的能量限制曲线。

由图 11-4 上两曲线交点所读得的温度即平衡火焰温度 T_e , 读得 e 后即可知燃烧反应的离解度 $\alpha=1-e$ 。

等容燃烧

1. 平衡方程: 对于理想气体的等容过程

$$p = nT \frac{p_1}{n_1 T_1}$$

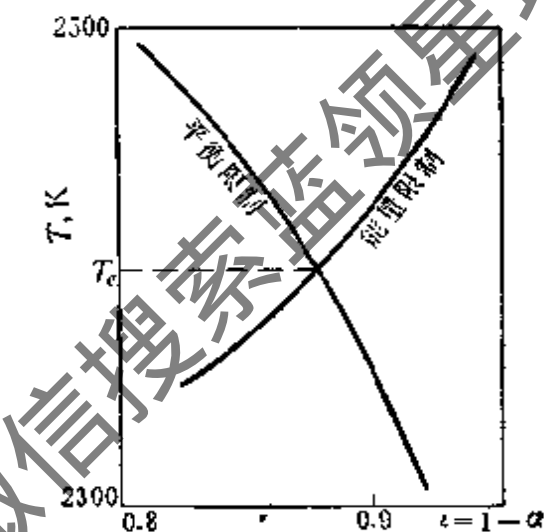


图 11-4 等压燃烧平衡火焰温度的图解

式中, 下标 1 表示初态。初态参数已知。将此式代入式(a)即得平衡方程

$$K_p = \frac{1-\alpha}{\alpha} \sqrt{\frac{2n_1 T_1}{p_1 \alpha T}} \quad (c)$$

假定若干个 T , 查得相应的 K_p , 代入式(c)求出 α , 原则上也可得到 $T-\alpha$ 曲线。但是, α 有多解, 且计算较困难。现对式(c)取对数

$$\ln K_p + \frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln \frac{p_1}{2n_1 T_1} = \ln \frac{1-\alpha}{\alpha^{3/2}} \quad (c')$$

$$\text{令 } A = \ln K_p + \frac{1}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln \frac{p_1}{2n_1 T_1} \quad (d)$$

$$B = \ln \frac{1-\alpha}{\alpha^{3/2}} \quad (e)$$

假定若干个 T , 由附录六表 10 查得相应的 K_p , 代入式(d)得 A 。

$T \sim A$ 曲线见图 11-5。再假定若干个 α ，代入式 (e) 求出 B 。 $\alpha \sim B$ 曲线如图 11-5。相同横坐标 ($A=B$) 的 T 及 α 值 (图 11-5 上箭头所示) 必服从平衡方程的 $T \sim \alpha$ 关系，于是就可画出类似于图 11-4 所示的平衡限制曲线。

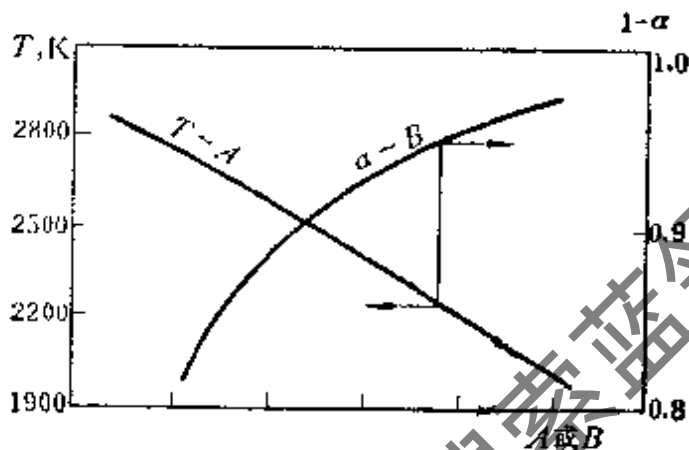


图 11-5 等容燃烧平衡火焰温度的图解

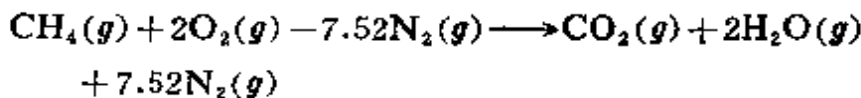
2. 能量方程

$$\begin{aligned} & [(1-\alpha)Q_v]_{T_1} + \left[(1-\alpha)U_{m,CO_2} + \alpha U_{m,CO} \right. \\ & \left. + \frac{\alpha}{2}U_{m,O_2} + 1.88U_{m,N_2} \right]_{T_2} \\ & - \left[(1-\alpha)U_{m,CO_2} + \alpha U_{m,CO} + \frac{\alpha}{2}U_{m,O_2} + 1.88U_{m,N_2} \right]_{T_1} = 0 \end{aligned}$$

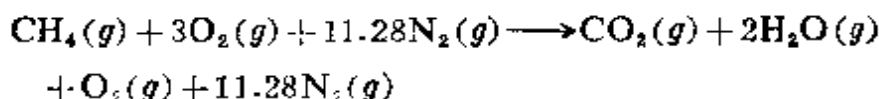
用与等压燃烧相同的方法，根据上式可画出类似于图 11-4 所示的能量限制曲线。两曲线交点所示的 T 及 α 即所要求的平衡火焰温度和离解度。

例题 11-6 甲烷气 ($CH_4(g)$) 与 150% 的理论空气量在 $25^\circ C$ 下稳定流入燃烧室，在燃烧室内等压燃烧。假定是完全燃烧，试确定绝热燃烧温度。

解 $CH_4(g)$ 与理论空气量的反应方程为



现为 150% 的理论空气量。反应式为



根据式(11-52b)得到

$$\sum_R n_i (\Delta H_f^\circ + H_{m,T} - H_{m,298})_i = \sum_P n_i (\Delta H_f^\circ + H_{m,T} - H_{m,298})_i$$

式中,除了燃烧产物的 $H_{m,T}$ 未知外,其它都已知。由附录六查到所需数据,并代入上式,得

$$1 \times (-74850) + 3 \times 0 + 11.28 \times 0 = 1 \times (-393520 + H_{m,T,\text{CO}_2} \\ - 9364) + 2 \times (-241810 + H_{m,T,\text{H}_2\text{O}} - 9904) + 1 \times (0 + H_{m,T,\text{O}_2} \\ - 8682) + 11.28(0 + H_{m,T,\text{N}_2} - 8669)$$

$$H_{m,T,\text{CO}_2} + 2H_{m,T,\text{H}_2\text{O}} + H_{m,T,\text{O}_2} + 11.28H_{m,T,\text{N}_2} = 937930$$

根据上式,经过试凑可求得绝热燃烧温度。因为燃烧产物中极大部分是氮气,所以可先假定燃烧产物全是氮气以求得第一试凑温度,再逐步逼近。于是

$$15.28H_{m,T,\text{N}_2} = 937930$$

$$H_{m,T,\text{N}_2} = 61383 \text{ J/mol}$$

由附录六表1可知,具有上述焓值的 N_2 大约相当于 1900K。实际燃烧产物还包含 CO_2 、 H_2O 和 O_2 , 其平均比热容要比 N_2 的大,所以温度不会达到 1900K。试凑结果见表 11-5。

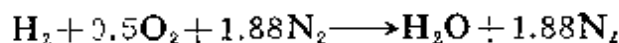
表 11-5

	1900 K	1700 K	1780 K
H_{m,T,CO_2}	88806	82856	87612
$2H_{m,T,\text{H}_2\text{O}}$	2×72513	2×67589	2×71523
H_{m,T,O_2}	60371	56652	59624
$11.28H_{m,T,\text{N}_2}$	11.28×57651	11.28×54099	11.28×56938
Σ	944506	884923	932543

由上表可知,绝热燃烧温度约 1785K。这一温度相当高,原因之一是过量空气较少。倘若改为 400% 的理论空气量,则绝热燃烧温度就只有 1010K 了。上述温度都是在完全燃烧,没有离解的假定下求得的。若考虑到燃烧中必伴有离解反应,那么燃烧能达到的温度还要低。

例题 11-7 H_2 和 100% 的理论空气在 $p=1\text{atm}$ 、 $T=298\text{K}$ 下燃烧,求绝热火焰温度和考虑离解时的平衡火焰温度及离解度 α 。

解 求绝热火焰温度: 反应方程为



根据式(11-12a), 因 $Q=0$, 而且标准参考状态下反应物的焓值之和为零, 所以生成物焓值之和亦为零, 即

$$(\Delta H_f^\circ + H_{m,T} - H_{m,298})_{\text{H}_2\text{O}} + 1.88(\Delta H_f^\circ + H_{m,T} - H_{m,298})_{\text{N}_2} = 0$$

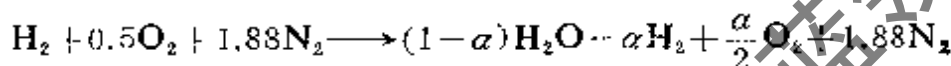
由附录六查得 ΔH_f° 和 $H_{m,298}$, 代入上式得

$$(-241810 + H_{m,T} - 9904)_{\text{H}_2\text{O}} + 1.88(0 + H_{m,T} - 8669)_{\text{N}_2} = 0$$

$$(H_{m,T})_{\text{H}_2\text{O}} + 1.88(H_{m,T})_{\text{N}_2} = 268012$$

经过试凑, 求得绝热燃烧温度 T 为 2525K。

求平衡火焰温度和离解度 α : 反应式为



1. 平衡方程

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-\alpha}{2.88+0.5\alpha}$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{\alpha}{2.88+0.5\alpha}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0.5\alpha}{2.88+0.5\alpha}$$

所以

$$K_p = \frac{\frac{1-\alpha}{2.88+0.5\alpha}}{\frac{\alpha}{2.88+0.5\alpha} \sqrt{\frac{0.5\alpha}{2.88+0.5\alpha}}} = \frac{(1-\alpha)(2.88+0.5\alpha)^{1/2}}{0.7071\alpha^{3/2}}$$

假设一个 α , 由上式求得 K_p , 再从附录六表 10 查到对应的温度 T 。结果列于表 11-6。

2. 能量方程

$$(1-\alpha)(Q_p)_{298} = [(1-\alpha)H_{m,\text{H}_2\text{O}} + \alpha H_{m,\text{H}_2} + \frac{\alpha}{2}H_{m,\text{O}_2} + 1.88H_{m,\text{N}_2}]_T - [(1-\alpha)H_{m,\text{H}_2\text{O}} + \alpha H_{m,\text{H}_2} + \frac{\alpha}{2}H_{m,\text{O}_2} + 1.88H_{m,\text{N}_2}]_{298}$$

整理得

$$(Q_p)_{298} - (H_{m,T} - H_{m,298})_{\text{H}_2\text{O}} - 1.88(H_{m,T} - H_{m,298})_{\text{N}_2} = \alpha(Q_p)_{298}$$

表 11-6

α	K_p	$\lg(1/K_p)$	T
0.10	68.8962	-1.8382	2700.7
0.08	98.2570	-1.9924	2615.8
0.06	154.300	-2.1884	2517.6
0.04	289.001	-2.4609	2392.5
0.02	833.008	-2.9207	2208.2
0.01	2378.08	-3.3762	2052.3

$$-\alpha(H_{m,T} - H_{m,298})_{\text{H}_2\text{O}} + \alpha(H_{m,T} - H_{m,298})_{\text{H}_2} + \frac{\alpha}{2}(H_{m,T} - H_{m,298})_{\text{O}_2}$$

式中, $(Q_p)_{298}$ 和 $H_{m,298}$ 都可由附录六查到。假设一个温度 T , $H_{m,T}$ 也能查到, 于是就即可求得对应于 T 的 α 。查得的数据与计算结果列于表 11-7。

表 11-7

$(Q_p)_{298} = -242155.4, H_{m,298,\text{H}_2\text{O}} = 9904, H_{m,298,\text{H}_2} = 8669, H_{m,298,\text{O}_2} = 8682$

T, K	$H_{m,T,\text{H}_2\text{O}}$	H_{m,T,N_2}	H_{m,T,H_2}	H_{m,T,O_2}	算得的 α
2500	108868	82981	78308.1	87057	0.0138
2400	106183	81149	77023	85112	0.0381
2300	103508	79320	75245.5	83174	0.0623
2200	100846	77496	73475.9	81243	0.0864

将由平衡方程得到的 $\alpha-T$ 关系及由能量方程得到的 $\alpha-T$ 关系画在同一张图上(见图 11-6), 两曲线的交点即所要求的平衡火焰温度和离解度。由

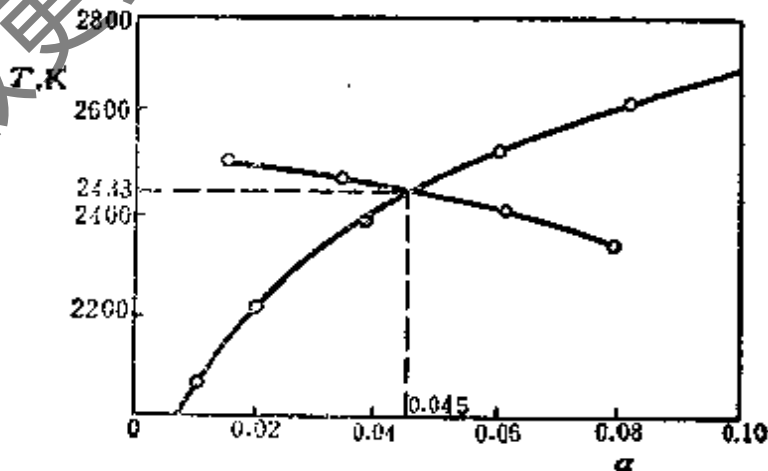


图 11-6

图解得到的平衡火焰温度 $T=2433\text{K}$ ，离解度 $\alpha=0.045$ 。可见，由于 4.5% 的 H_2O 离解，使火焰温度降低了 92K。

11-9 燃料的化学焓与燃烧的焓损

稳定流动物系在浓度与组元不变，并只与大气环境交换热量的条件下。经物理过程与大气环境 (p_u, T_u) 达到热力平衡时所能提供的最大可用功，称为物系的物理焓 $(E_x)_{\text{pho}}$ 。在 p_u, T_u 下，稳定流动物系 (其物理焓为零) 经化学过程与环境达到组元与浓度平衡时所能提供的最大可用功称为化学焓 $(E_x)_{\text{cho}}$ 。其中浓度的平衡是通过物理过程 (如膨胀与压缩) 达到的，因此也有的作者把由于浓度与环境不平衡而具有的焓值归入物理焓部分。根据以上定义，燃料的化学焓就是在 p_u, T_u 下，燃料经化学反应与大气环境达到组元与浓度平衡时所能提供的最大可用功。因此，讨论燃料的化学焓时除了要指定环境的压力 p_u 、温度 T_u 外，还需要指定环境的组元与成分。通常，取 $p_u = p_0 = 1\text{atm} = 101.325\text{kPa}$ 、 $T_u = 298.15\text{K}$ (与热化学计算标准相一致) 的饱和湿空气为环境空气，其组元及成分如表 11-8 所示。表中各组元在 T_u 及其分压力下的焓值为零，所以环境空气的焓值也为零。通常燃料燃烧以空气为氧化剂，为简便起见，认为就是环境空气。

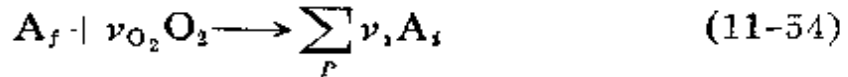
表 11-8 $p_u = p_0 = 1\text{atm} = 101.325\text{kPa}$ 、 $T_u = T_0 = 298.15\text{K}$

下环境空气各组元的成分

组元	N_2	O_2	H_2O	CO_2	其它	
摩尔成分	0.7567	0.2035	0.0303	0.0093	0.0002	
分压力 p_i^0	atm	0.7567	0.2035	0.0303	0.0093	0.0002
	kpa	76.67	20.62	3.07	0.93	0.03

为了求取燃料的化学焓，下面分析 p_0, T_0 下的燃料与环境空

气中的氧稳定流经反应系统，而进行可逆氧化反应的过程（见图 11-7）。反应的计量方程为



A_f 及 A_i 为燃料及燃烧产物的化学符号。因为系统与外界交换的热量 Q_0 （前已假设化学系统与外界之间无热、力不平衡）全为无效能，所以以 1 mol 燃料为准的系统，的熵平衡方程为

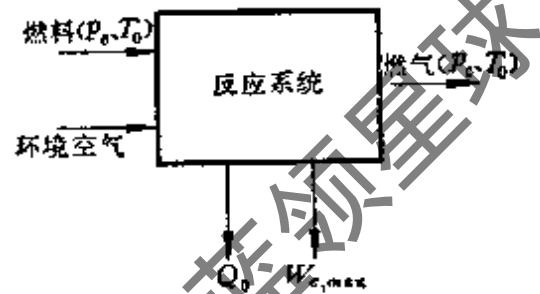


图 11-7

$$E_{x,f} + n_{air} E_{x,air} = W_{e,max} + \sum_P (n_i E_{x,i})_{ch} \quad (11-55a)$$

式中 $E_{x,f}$ 为燃料的化学熵， $\sum_P (n_i E_{x,i})_{ch}$ 为燃烧产物的化学熵； $E_{x,air}$ 为环境空气的熵。因为 $E_{x,air} = 0$ ，所以

$$E_{x,f} = W_{e,max} + \sum_P (n_i E_{x,i})_{ch} \quad (11-55b)$$

即燃料的化学熵等于 p_0, T_0 下反应的最大可用功与燃烧产物的化学熵之和。碳氢燃料的燃烧产物（燃气）由 CO_2, H_2O, O_2 和 N_2 组成。也就是说，都是大气环境所具有的组元。由于 p_0, T_0 下燃气各组元的浓度与环境空气中相应组元的浓度并不平衡。因此燃气的化学熵不为零，而等于各组元分别在 T_0 下经可逆等温过程到达环境空气中该组元的分压力时的功量之和，即

$$\sum_P (n_i E_{x,i})_{ch} = - \sum_P \left(n_i R_m T_0 \ln \frac{p_i}{p_i^a} \right) \quad (11-56a)$$

式中； p_i^a 为环境中组元 i 的分压力，特加上标“a”； p_i 为燃气中组元 i 的分压力。反应的最大可用功为

$$W_{e, \max} = G_1 - G_2 = \sum_R (n_i G_{m,i}) - \sum_P (n_i G_{m,i}) \quad (11-56b)$$

将式(11-56a, b)两式代入式(11-55b), 得到

$$E_{x,f} = \sum_R n_i G_{m,i} - \sum_P n_i G_{m,i} - \sum_P n_i R_m T_0 \ln \frac{p_i^a}{p_i}$$

注意到生成物(燃气)各组元的 $G_{m,i}$ 即 $G_{m,i}(T_0, p_i)$, 上式可表示成

$$\begin{aligned} E_{x,f} &= \sum_R n_i G_{m,i} - \sum_P n_i G_{m,i}(T_0, p_i) - \sum_P \left(n_i R_m T_0 \ln \frac{p_0 p_i^a}{p_i p_0} \right) \\ &= \sum_R n_i G_{m,i} - \sum_P n_i G_{m,i}(T_0, p_i) - \sum_P n_i R_m T_0 \ln \frac{p_i}{p_0} \\ &\quad - \sum_P n_i R_m T_0 \frac{p_i^a}{p_0} \end{aligned}$$

根据式(11-27a), 有

$$G_{m,i}^0(T_0, p_0) = G_{m,i}(T_0, p_i) - R_m T_0 \ln \frac{p_i}{p_0}$$

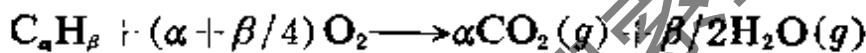
所以

$$\begin{aligned} E_{x,f} &= \sum_R n_i G_{m,i} - \sum_P n_i G_{m,i}^0(T_0, p_0) - \sum_P n_i R_m T_0 \ln \frac{p_i^a}{p_0} \\ &= \sum_R n_i G_{m,i} - \sum_P n_i G_{m,i}(T_0, p_i^a) \end{aligned} \quad (11-57)$$

上式的物理意义很清楚, 右方第一项为燃料和空气中各组元(O_2 、 N_2 、 CO_2 、 H_2O 和其它)的自由焓之和, 第二项为燃烧产物(燃气)中各组元(N_2 、 CO_2 、 H_2O 和其它, 若燃烧采用过量空气, 则还有 O_2)分别与环境中空气中相应组元达到热、力平衡时的自由焓之和。所以, 燃烧反应采用理论空气量还是过量空气量, 并不影响燃料化学焓的值。因为在式(11-57)右方的两项中, 未参与反应的组元的自由焓可以消去。显然, 若分析燃料与 T_u, p_u 下的纯氧(化学焓

不为零)的燃烧反应,也不影响燃料的化学焓值。这是必然的,因为燃料的化学焓只取决于燃料和环境空气模型。根据式(11-57),从热化学手册查得所需的自由焓数据,就可容易地求得燃料的化学焓。不论燃料是处于 p_0, T_0 , 还是 p_0, T_0 下的混合物的组元之一,都能按式(11-57)计算其化学焓。若燃料的压力 $p \approx p_0, T \approx T_0$, 那么燃料焓由化学焓和物理焓两部分组成。

下面重点讨论碳氢燃料化学焓的计算,环境空气模型仍如表 11-8 所示。考虑 p_0, T_0 下的碳氢燃料 C_aH_β 与环境中的氧反应(如上所述,是否考虑惰性气体氮,并不影响计算结果)而生成 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(g)$ 的过程。化学计量方程为



式中, (g) 表示气相。根据式(11-57),燃料 C_aH_β 的化学焓为

$$E_{x,f} = G_{m,f}(T_0, p_0) + (\alpha + \beta/4) G_{m,O_2}^a - \alpha G_{m,CO_2}^a - \beta/2 G_{m,H_2O}^a \quad (11-58a)$$

如前所述,上标“a”表示环境空气中组元的物理量。因为

$$\begin{aligned} G_{m,O_2}^a &= G_{m,O_2}(T_0, p_0) + R_m T_0 \ln x_{O_2}^a \\ G_{m,CO_2}^a &= G_{m,CO_2}(T_0, p_0) + R_m T_0 \ln x_{CO_2}^a \\ G_{m,H_2O}^a &= G_{m,H_2O}(T_0, p_0) + R_m T_0 \ln x_{H_2O}^a \end{aligned}$$

式中, $x_i^a = \frac{p_i^a}{p_0}$, 即环境空气中各组元的摩尔成分, $G_{m,i}(T_0, p_0)$ 是 T_0, p_0 下的生成自由焓 ΔG_f^0 。于是燃料 C_aH_β 的化学焓又可表示成

$$E_{x,f} = -\Delta G(T_0, p_0) + R_m T_0 \ln \frac{(x_{O_2}^a)^{\alpha + \beta/4}}{(x_{CO_2}^a)^\alpha (x_{H_2O}^a)^{\beta/2}} \quad (11-58b)$$

式中

$$\begin{aligned} \Delta G(T_0, p_0) &= \alpha \Delta G_{f,CO_2}^0 + \frac{\beta}{2} \Delta G_{f,H_2O(g)}^0 - \Delta G_{f,f}^0 \\ &\quad - \left(\alpha + \frac{\beta}{4} \right) \Delta G_{f,O_2}^0 \end{aligned} \quad (11-59)$$

根据以上两式即可计算碳氢燃料的化学焓。表 11-9 列出了一些碳氢燃料相对于表 11-8 所示的环境空气的化学焓。

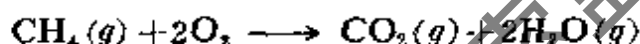
分析表 11-9 所列数据,发现极大多数碳氢燃料的化学焓的数值在高热值与 $-\Delta G^0$ 值之间,而且与高热值和 $-\Delta G^0$ 的值很接近。因而,近似计算时可取燃料的高热值或 $-\Delta G^0$ 值为其化学焓,即

$$E_{x,f} \approx |(Q_p)_H| \quad (11-60)$$

或
$$E_{x,f} \approx -\Delta G^0 = W_{e,\max}(T_0, p_0) \quad (11-61)$$

例 11-8 试确定甲烷气 CH_4 相对于表 11-8 所示的环境空气的化学焓。

解 甲烷气与环境空气中的氧反应生成 $\text{CO}_2(g)$ 和 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 的化学计量方程为



根据式 (11-58b) 求化学焓;

$$E_{x,f} = -\Delta G(T_0, p_0) + R_m T_0 \ln \frac{(x_{\text{O}_2}^0)^2}{x_{\text{CO}_2}^0 (x_{\text{H}_2\text{O}}^0)^2} \quad [11-58b]$$

根据式 (11-59), $\Delta G(T_0, p_0)$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G(T_0, p_0) &= (G_{m,\text{CO}_2} + 2G_{m,\text{H}_2\text{O}} - G_{m,\text{CH}_4} - 2G_{m,\text{O}_2})_{T_0, p_0} \\ &= (\Delta G_{f,\text{CO}_2}^0 + 2\Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta G_{f,\text{CH}_4}^0 - 2G_{m,\text{O}_2}^0)_{T_0, p_0} \quad (a) \end{aligned}$$

由附录六表 7 查得

$$\Delta G_{f,\text{CO}_2}^0 = -394360 \text{ J/mol} \quad \Delta G_{f,\text{CH}_4}^0 = -50790 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 = -228590 \text{ J/mol} \quad \Delta G_{f,\text{O}_2}^0 = 0$$

代入式 (a) 得到

$$\Delta G(T_0, p_0) = (-394360 - 2 \times 228590 + 50790) = -800750 \text{ J/mol}$$

由表 11-3 查得

$$x_{\text{O}_2}^0 = 0.2035 \quad x_{\text{CO}_2}^0 = 0.0003 \quad x_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.0303$$

将以上数据及 $\Delta G(T_0, p_0)$ 代入式 (11-58b), 得到^①

$$\begin{aligned} E_{x,f} &= 800750 + 8.314 \times 298.15 \times \ln \frac{0.2035^2}{0.0003 \times 0.0303^2} \\ &= 830299.4 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

① $E_{x,f}$ 的计算结果与表 11-9 所列数据略有差别,原因在于两者所查的生成自由焓的数据表不同。

表 11-9 一些碳氢燃料 C_nH_β ($T_u = T_0, p_u = p_0$)
 的化学焓 $E_{x,i}$ [kJ/mol]^[41]
 (相对于表 11-8 所示的环境)

燃料的化学式	低热值 (Q_p) _L kJ/mol	高热值 (Q_p) _H kJ/mol	$-\Delta G^0$ kJ/mol	$E_{x,i}$ kJ/mol
H ₂	242.0	286.04	237.35	235.38
C	393.77	393.77	394.65	410.81
烷类 C _n H _{2n+2}				
甲烷 CH ₄ (g)	802.86	890.35	818.52	830.74
乙烷 C ₂ H ₆ (g)	1428.83	1560.92	1468.44	1494.85
丙烷 C ₃ H ₈ (g)	2043.38	2221.52	2109.85	2150.42
正丁烷 C ₄ H ₁₀ (g)	2660.26	2880.43	2749.64	2804.40
正戊烷 C ₅ H ₁₂ (g)	3274.33	3538.51	3389.13	3458.13
正戊烷 C ₅ H ₁₂ (l)	3247.70	3511.89	3361.08	3457.08
正己烷 C ₆ H ₁₄ (g)	3889.33	4197.56	4029.54	4112.73
正己烷 C ₆ H ₁₄ (l)	3857.07	4165.91	4025.52	4108.71
正庚烷 C ₇ H ₁₆ (g)	4504.45	4856.73	4670.08	4767.47
正庚烷 C ₇ H ₁₆ (l)	4467.86	4820.13	4663.09	4760.47
正辛烷 C ₈ H ₁₈ (g)	5119.57	5515.90	5310.66	5422.20
正辛烷 C ₈ H ₁₈ (l)	5078.04	6474.36	5300.74	5412.27
烯类 C _n H _{2n}				
乙烯 C ₂ H ₄ (g)	1323.87	1411.91	1332.16	1360.54
丙烯 C ₃ H ₆ (g)	1927.77	2059.86	1958.63	2001.21
丁烯 C ₄ H ₈ (g)	2544.28	2720.41	2600.09	2656.86
戊烯 C ₅ H ₁₀ (g)	3157.93	3378.12	3238.66	3309.58
环烷类 C _n H _{2n}				
环戊烷 C ₅ H ₁₀ (g)	3101.58	3321.76	3193.63	3269.60
环戊烷 C ₅ H ₁₀ (l)	3053.65	3275.83	3191.76	3262.73
环己烷 C ₆ H ₁₂ (g)	3691.42	3955.60	3823.76	3908.92
环己烷 C ₆ H ₁₂ (l)	3658.30	3922.49	3818.74	3903.90
芳香类 C _n H _{2n-6}				
苯 C ₆ H ₆ (g)	3171.67	3303.76	3209.68	3300.75
甲苯 C ₇ H ₈ (g)	3774.48	3950.62	3834.31	3939.57
甲苯 C ₇ H ₈ (l)	3773.52	3949.66	3836.53	3941.79
乙苯 C ₈ H ₁₀ (g)	4390.03	4610.21	4474.60	4594.05

通常,燃料的化学能是经过燃烧转换为热能而供利用的。当化学能转换为热能时,就有熵损失。分析绝热燃烧过程可揭示燃烧的熵损。如图 11-8 所示, p_0, T_0 下的燃料与环境空气进入绝热室,经化学反应后, p_0, T_1 的燃气排出燃烧室。燃烧过程的熵损以 $E_{x,t}$ 表示。燃烧系统的熵平衡方程为



图 11-8

$$E_{x,f} + n_{\text{air}} E_{x,\text{air}} = E_{x,t} + \sum_P n_i E_{x,i}$$

$E_{x,\text{air}} = 0$, 燃气熵 $\sum_P n_i E_{x,i}$ 包括物理熵与化学熵, 所以

$$E_{x,t} = E_{x,f} - \sum_P (n_i E_{x,i})_{\text{ph}} - \sum_P (n_i E_{x,i})_{\text{ch}} \quad (11-62a)$$

把(11-55b)式代入上式, 得

$$E_{x,t} = W_{e,\text{max}} - \sum_P (n_i E_{x,i})_{\text{ph}} \quad (11-62b)$$

上式的含义分析如下。假如燃料在 T_0, p_0 下进行可逆的氧化反应, 根据热力学第一定律有

$$U_1 - U_2 = -Q_{\text{min}} + W_{e,\text{max}} + p\Delta V$$

即化学能的减少等于放出的热量(可逆时为最小)、作出的可用功(可逆时为最大)和容积功之和。在 p_0, T_0 下的反应, $-Q_{\text{min}}$ 全为无效能。因为在可逆反应中它也存在, 可见它并不是有效能转换来的, 不体现熵损。上式还说明, 化学能不全是有效能。燃烧是典型的不可逆过程, $W_e = 0$, 上式成为

$$H_1 - H_2 = -Q_{\text{min}} - Q = -Q_p$$

$-Q$ 是由 $W_{e,\text{max}}$ 转换来的放热量。 $-Q_{\text{min}}$ 和 $-Q$ 之和为反应的

热效应。绝热燃烧过程可以看作 p_0, T_0 下的燃烧反应, 以及反应热效应使燃气从 p_0, T_0 等压加热到 p_0, T 的复合过程。也就是认为, 燃烧反应的生成物与可逆反应的生成物达到同一状态, 只是可逆反应应该作出的 $W_{e,\max}$ 现在变成了放热量, 在第二步即等压加热中这部分热量加热燃气。对于绝热过程的这种分析方法在第六章[该章已证明, 第二步(即等压加热)的熵增就是复合过程的熵增]中已采用过。在第二步(等压加热)中燃气的温度从 T_0 升高到 T , 物理焓从零增加到 $\sum_P (n_i E_{x,i})_{p_0}$ 。所增加的物理焓就是吸入热量的有效能部分, 因而 $W_{e,\max}$ 与 $\sum_P (n_i E_{x,i})_{p_0}$ 之差就是燃烧

过程的焓损, 所以说式(11-62b)有明确的含义。燃气的物理焓以热量的有效能表示, 并考虑到 $W_{e,\max} = -Q$, 式(11-62b)化成

$$E_{x,i} = W_{e,\max} - (-Q - T_u \Delta S) = T_u \Delta S \quad (11-62c)$$

T_u 为环境温度。本章取 $T_u = T_0 = 25^\circ\text{C}$ 。式(11-62c)与第二定律中分析损耗的公式一致。 $T_u \Delta S$ 原是 $W_{e,\max}$ 的一部分, 也就是说增加的这部分无效能是有效能转换成的。当然就是焓损。将燃气加热前后的熵增代入上式即得燃烧过程焓损的计算式

$$E_{x,i} = T_u \left[\sum_P n_i S_{m,i}(p_i, T) - \sum_P n_i S_{m,i}(p_i, T_0) \right] \quad (11-63a)$$

取定比热容时, 等压下加热的熵增与压力无关, 所以

$$E_{x,i} = T_u \left[\sum_P n_i S_{m,i}(p_i, T) - \sum_P n_i S_{m,i}(p_i, T_0) \right] \quad (11-63b)$$

Q 一定时, T 越高, ΔS 越小, 则 $E_{x,i}$ 越小。所以, 对于给定的燃烧, 终温越高燃烧焓损越小。燃烧焓损的大小反映了燃烧过程能质下降的程度。由以上论述可知, 提高绝热燃烧温度可减少燃烧的焓损。对于燃料的弱混合物(燃料与空气之比小于恰当混合物), 由于过量空气增多。热效应未变, 理论燃烧温度就要降低(见图 11-

9a), 则 $E_{x,i}$ 增加。倘若燃烧前先压缩, 略去热效应随温度的变化 (因温度变化不大, 这是允许的), 则由图 11-9b 看到, 燃烧前压缩可提高绝热燃烧温度, $E_{x,i}$ 也就减少。此外, 在预热空气中燃烧是降低燃烧焓损的有效方法。所以, 在保证燃烧接近完全和技术经济许可的条件下, 尽量减少过量空气, 采取加压燃烧或在预热空气中燃烧, 以提高绝热燃烧温度, 可在一定程度上减少燃烧过程的焓损。

燃烧过程的焓损要占燃料化学焓的 30% 以上, 热能转换为机械能或电能的过程又损失大量的焓, 因此燃烧并不是理想的能量转换方式。研究和开发燃料能量转换的其它途径, 例如通过燃料电池使化学能直接转换为电能, 是个很有价值的课题, 将使燃料能源得到合理的应用。

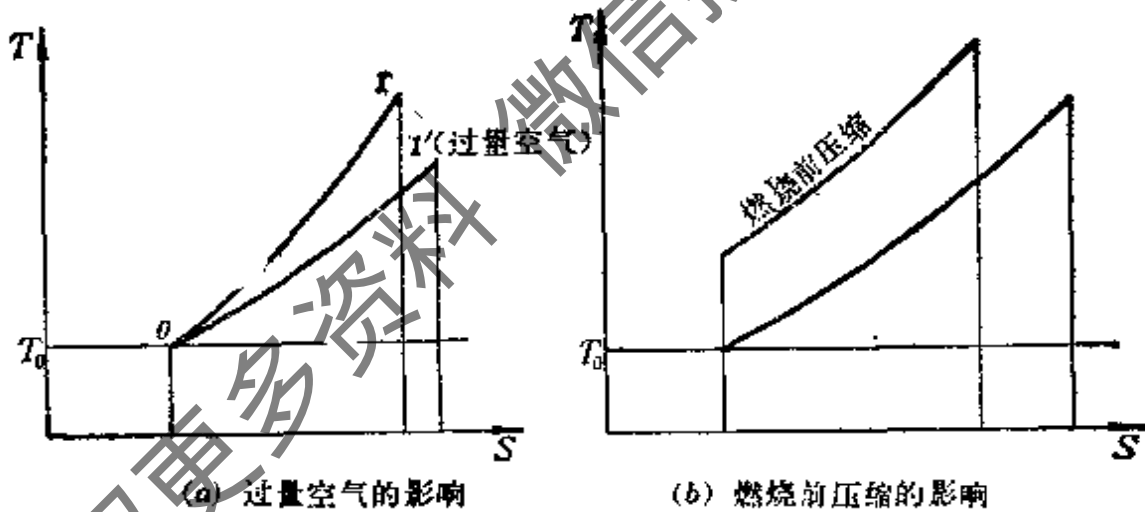


图 11-9

例题 11-9 试求例题 11-6 中甲烷气绝热燃烧的焓损失。若燃烧室内压力维持在 $p_0 = 1 \text{ atm}$, 环境温度 $T_0 = 298 \text{ K}$ 。

解 由例题 11-6 求得绝热燃烧温度或理论燃烧温度为 1785 K 。根据式 (11-63a) 求燃烧焓损

$$E_{x,i} = T_0 \sum_P n_i [S_m(p_i, 1785 \text{ K}) - S_m(p_i, 298 \text{ K})]_i$$

式中, 方括号内的项为燃气受热的熵增, 等于各组元的熵增之和。由于燃烧

室内维持等压,即燃气在等压下加热,各组元的分压力也都保持不变。对于理想气体取定比热容时,各等压线上相同温度变化的熵增都相等,因而由附录六查得的 p_0 下从 T_1 到 T_2 的熵增亦就是在分压力 p_i 下从 T_1 到 T_2 的熵增。从附录六表 6 查得的数据列于表 11-10。将表中数据代入式 (11-63a) 得

表 11-10

	$S_m(p_i, 298\text{K}), \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	$S_m(p_0, 1785\text{K}), \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
S_{m,CO_2}	213.685	302.384
$S_{m,\text{H}_2\text{O}}$	188.720	258.847
S_{m,O_2}	205.033	264.388
S_{m,N_2}	191.502	247.897

$$\begin{aligned}
 E_{x,t} &= T_u \sum_P n_i [S_m(p_i, 1785\text{K}) - S_m(p_i, 298\text{K})]_i \\
 &= T_u \sum_P n_i [S_m(p_i, 1785\text{K}) - S_m(p_0, 298\text{K})]_i \\
 &= 298 \times [(302.384 - 213.685) + 2 \times (258.847 - 188.720) \\
 &\quad + (264.388 - 205.033) + 11.28 \times (247.897 - 191.502)] \\
 &= 275484 \text{ J/mol}
 \end{aligned}$$

由表 11-9 查得 CH_4 的化学焓为 $830.74 \times 10^3 \text{ J/mol}$, 因此

$$\frac{E_{x,t}}{E_{x,f}} = \frac{275484}{830740} = 33.2\%$$

本题的熵增也可按等压加热过程计算:

$$\Delta S = \sum_P n_i C_{p,i} \ln \frac{1785}{298}$$

式中, $C_{p,i}$ 为组元 i 在 $298 \sim 1785\text{K}$ 的平均定压摩尔热容。

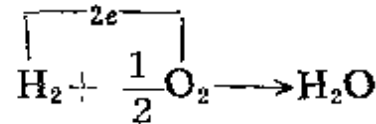
若空气量增加到 400% 的理论空气量, 燃烧过程的焓损将增加到 50% 以上。实际燃烧必有离解, 燃烧温度还要低, 焓损就更大。

11-10 燃料 电 池

燃料电池是个电化学装置。它直接把化学能转换为电能, 不经过热能这一中间环节, 因而其效率不受卡诺效率的限制。理论

计算指出，可逆工作的碳-氧电池($C + O_2 \rightarrow CO_2$)。可以使 99.75% 的燃烧焓转变为可用功。实际工作的电池都是不可逆的，但电池使化学能转换为电功的效率与其它发电装置相比要高得多，因而燃料电池的研究引起了很大的注意。下面以氢-氧燃料电池(已在宇宙飞船中用作电源)为例作一简单介绍。

氢燃料的燃烧反应为



反应中，每两个氢原子的外围电子与氧原子接近，相互吸引而结合成水分子。由于水分子中外围电子与水分子的结合能小于原来氢分子中外围电子与氢分子的结合能，因而反应中要放出能量。在燃烧反应中这部分能量通过电子的混乱运动而转变成了热能，就是燃烧的热效应。分子的结合能转变成了热能，能质下降，所以燃烧是典型的不可逆过程。燃料电池的目的就在于使反应中电子规则地运动，达到结合能向电能 的直接转换，尽量减少能质的降低。

氢-氧燃料电池(示意图见图 11-10) 以氢为负极，氧为正极。由于气体不能制成电极，通常用镀铂的镍网等作电极，使氧和氢分别吸附在正、负电极表面，以进行电池反应。正、负电极由电解液(或离子交换薄膜)彼此分开，接通外电路便构成了以氢为

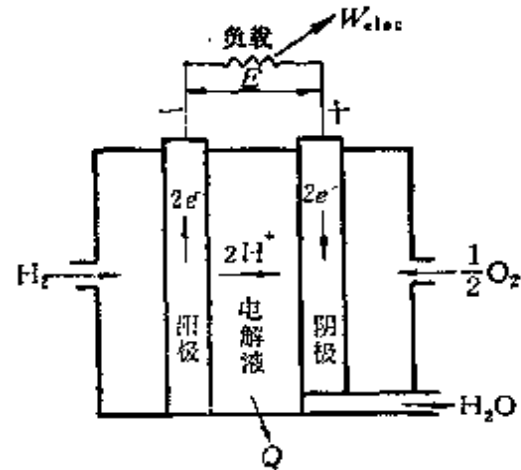
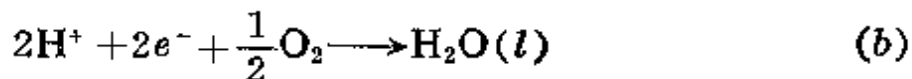


图 11-10 氢氧燃料电池示意图

燃料的电池。当电池采用酸性电解液时，电池中的反应如下。在电池的阳极-电解液分界面，氢分子离解为氢离子和电子：



电子由外电路引导而达到电池的阴极。与此同时，氢离子通过电解液扩散到电解液-阴极分界面，与氧分子和回来的电子结合成液态水：



整个化学反应为



反应进行中，电子的移动由于外电路的引导而较为规则，因而反应释放的结合能除了一部分转换为热能外，大部分直接转换为电能。在这个反应中，每个氢分子有两个电子通过外电路，所以每摩尔氢所输出的电能 W_{elec} 为

$$W_{\text{elec}} = 2N_A eE \quad (11-64)$$

式中 N_A 是阿伏加德罗常数， e 是电子电荷， E 是所产生的端电压。输出电能和所产生的端电压都是燃料电池的重要性能，须加以讨论。燃料电池工作时不消耗电极材料（这正是燃料电池与一般电池不同之处），而是靠不断输入燃料和氧化剂，同时要不断排出反应物，因而燃料电池工作于开口系统。现讨论图 11-10 所示的系统。假定流体的流动是稳定的，动能、位能变化可略去不计，且反应在等温等压下进行。根据式(11-18)

$$dW_e \leq -d\Phi$$

对于氢-氧燃料电池反应，有

$$W_{\text{elec}} \leq G_1 - G_2 = (\nu G_m)_{\text{H}_2} + (\nu G_m)_{\text{O}_2} - (\nu G_m)_{\text{H}_2\text{O}}$$

式中，化学计量系数 ν 应按式(c)确定。当反应温度已知时，即可根据上式求得每摩尔氢所输出的电能。反应可逆时得到最大输出电能

$$W_{\text{elec,max}} = -\Delta G$$

将式(11-64)代入上式,得到电池所能产生的最大电压为

$$E = \frac{-\Delta G}{2N_A e}$$

燃料电池采用的燃料种类很多,除氢外尚有碳、一氧化碳以及矿物燃料、天然气等。采用不同燃料时电池所能产生的最大电压的普遍表达式为

$$E = \frac{-\Delta G}{nN_A e} \quad (11-65)$$

式中, n 为燃料的每个分子所释放的电子数, nN_A 为燃料释放的电子数, ΔG 为相应的自由焓变化。

燃料电池的最大或理想效率(可逆反应时)为

$$\eta_{\max} = \frac{W_{\text{elec,max}}}{H_1 - H_2} = \frac{nN_A e E}{H_1 - H_2} = \frac{G_1 - G_2}{H_1 - H_2} = 1 - \frac{T(S_1 - S_2)}{H_1 - H_2} \quad (11-66)$$

对于可逆反应中要放热的燃料电池, $\eta_{\max} < 1$, 对于可逆反应为吸热的燃料电池, $\eta_{\max} > 1$ 。表 11-11 列出了部分燃料的燃料电池

表 11-11 燃料电池特性(工作温度为 298K)^①

序号	燃料	反 应 方 程	$-\Delta G^\circ$ J/mol	$-\Delta H^\circ$ J/mol	E°	$\eta, \%$
1	氢	$\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$	237350	286042	1.229V	83.0
2	甲烷	$\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	818519	890951	1.060V	91.9
3	丙烷	$\text{C}_3\text{H}_8(g) + 5\text{O}_2(g) \longrightarrow 3\text{CO}_2(g) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$	2100728	2221557	1.035V	95.0
4	甲醇	$\text{CH}_3\text{OH}(l) + \frac{3}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$	702922	727037	1.213V	96.7
5	碳	$\text{C}(s) + \text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}_2(g)$	394648	393768	1.022V	100.2
6	碳	$\text{C}(s) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g) \longrightarrow \text{CO}(g)$	137369	110615	0.711V	124.2

① 上之齒,水素システム,火力原子力発電第 29 卷第 10 号昭和 53 年 10 月(经过单位换算)。

特性。

影响燃料电池理论效率的重要因素是温度，影响的大小取决于 ΔG 和 ΔH 随温度的变化。氢-氧电池的 ΔG 、 ΔH 随温度的变化较为显著，而碳-氧电池不显著。表 11-12 给出了氢-氧电池理论效率随温度的变化。

表 11-12 氢氧燃料电池的理论热效率^②

T, K	$\Delta H, J/mol$	$\Delta G, J/mol$	$\eta_{max} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$
400	-243002	-224077	0.92
500	-243965	-219221	0.90
1000	-247900	-192718	0.78
2000	-252296	-135275	0.54

② 石丸公生，燃料电池，燃料协会誌，第 57 卷 813 号，昭和 53 年 5 月（经单位换算）。

由表看到，当温度升高时， $|\Delta G|$ 减少， $|\Delta H|$ 增加，因此理论效率随温度上升而降低。工作温度高达 1000 K 以上时，因效率过小而没有实用意义。

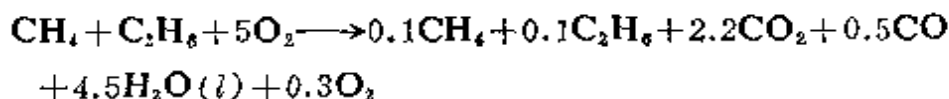
燃料电池的理论效率不受卡诺效率的限制，可以比热机循环的热效率高得多。不过，实际工作的燃料电池，由于内部存在不可逆因素而使效率降低。例如，电池内电阻引起的损失，电极表面的化学变化及表面吸附效应等引起的损失，以及电解质和气流s的浓度梯度所引起的损失，等等，都将使电池输出的端电压减小。所以燃料电池的实际效率要比理论效率低得多，不过仍比热机循环的热效率高得多。

习 题

11-1 25°C 的乙烷气 (C_2H_6) 和 227°C 的空气在 101.325 kPa 下稳定流入燃烧室，燃烧产物在 1100 K 下流出燃烧室。若空气量为理论空气量的 125%，并假定是完全燃烧，试求 1 kmol 燃料的热损失是多少 (kJ)？

11-2 CO 和空气发生燃烧反应。初态为 25°C, 燃烧产物的终温为 (a) 1100K 和 (b) 1000K, 过程中向外放热 38000 J/mol(CO)。假定燃烧是完全的, 试求空气的过量百分数。

11-3 求在 25°C 时, 下述反应的 ΔH_r 值:



11-4 25°C 的液态辛烷 (C_8H_{18}) 与 400% 理论空气量的空气 (25°C) 在低压稳定流动过程中燃烧, 不作功, 也没有动能与位能的变化。如果燃烧是绝热的, 求绝热火焰温度。

11-5 25°C 的乙烯气 (C_2H_4) 与 300% 理论空气量的空气 (400K) 在等压下燃烧, 估算绝热燃烧温度。

11-6 25°C 的乙烷 (C_2H_6) 与 25°C 的空气稳定流入燃烧室, 并完全燃烧。若空气量是 (a) 130% 理论空气量的空气及 (b) 150% 理论空气量的空气, 求两种情况下的绝热燃烧温度。

11-7 用下述方法求 289K、3000K 下气体反应



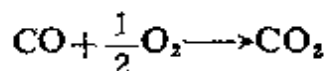
的平衡常数 K_p :

(a) 根据表列自由焓函数值计算;

(b) 根据焓及绝对熵数据计算。

并将计算结果与附录六表 10 查得的 K_p 值进行比较。

11-8 用下述方法求 3000K 下气体反应



的平衡常数:

(a) 根据表列自由焓函数值计算。

(b) 根据摩尔热容关系式按第三定律法计算。已知

$$C_{p0} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

式中 α 、 β 、 γ 值见表 11-13。

(c) 比较两种方法的结果。

11-9 CO 和 O_2 的恰当混合物发生反应, 生成 CO_2 。求在 3000K 时平衡混合物的组成。压力是: (a) 101.325kPa; (b) $5 \times 101.325\text{kPa}$ 。

11-10 甲烷 (CH_4) 和理论量的空气在 101.325kPa 的稳定流动过程中

表 11-13

	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^3$
O ₂	25.8911	12.9874	-3.8644
CO ₂	26.0167	43.5259	-14.8422
CO	26.8742	6.9710	-0.8206

燃烧。燃料与空气均在 25°C 下供入。由 CO₂、CO、H₂O、O₂ 和 N₂ 组成的生成物处于平衡, 它们离开燃烧室时的温度为 2200K。求生成物的组分。

11-11 101.325kPa 和 298K 的 CO 和理论空气量的空气的混合物在等压下燃烧, 求平衡火焰温度及离解度。

11-12 上题若在等容下燃烧, 求平衡火焰温度和离解度。

11-13 H₂ 和 300% 理论空气量的空气的混合物, 初温为 298K, 在定压下燃烧。求平衡火焰温度。

11-14 上题若在等容下燃烧, 求平衡火焰温度, 初态为 $T_0 = 298K$, $p_0 = 101.325kPa$ 。

11-15 甲烷与理论空气量的空气(初温为 298K)在等容下燃烧, 求平衡火焰温度。

11-16 10000K 时氩的离子化反应



的平衡常数为 0.00042, 求氩离子的摩尔成分。电离反应的压强为: (a) 1.01325kPa; (b) $5 \times 1.01325kPa$ 。

11-17 2000K 时钠的离子化反应



的平衡常数为 $\lg K_p = -0.175$, 求电离率。离子化反应的压强为: (a) 101.325kPa; (b) $5 \times 101.325kPa$ 。

11-18 1mol CO₂、1mol H₂ 和 $\frac{1}{2}$ mol O₂ 在 101.325kPa 下被加热到 3000K, 试确定 CO₂、H₂、O₂、CO 和 H₂O (假定无 H、O 和 OH) 的混合物的平衡成分。

11-19 CO 与 120% 理论空气量的空气在 50kPa 下燃烧, 初温为 25°C, 求平衡火焰温度。

11-20 根据 $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ 反应的平衡常数表, 估计 1500K 和 1atm 时 H_2 离解成原子 H 所需的离解热。以 J/mol(H_2) 表示。

11-21 试确定纯碳相对于表 11-8 所示的环境空气的化学焓。

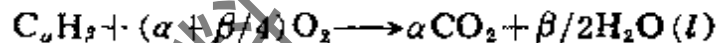
11-22 运用式 (11-58b) 求 H_2 相对于表 11-8 所示的环境的化学焓。

11-23 表 11-14 列出由凝结水和气相组成的环境, 气相为包含水蒸气的理想气体混合物。

表 11-14

		环 境	
		$T_0 = 298.15\text{K}$	$p_0 = 1\text{atm} = 101.325\text{kPa}$
凝聚相:	$\text{H}_2\text{O}(l)$	处于 T_0, p_0	
气相:	物质	摩尔成分 x^0	
	N_2	0.7567	
	O_2	0.2035	
	H_2O	0.0312	
	CO_2	0.0003	
	其它	0.0083	

处于 T_0, p_0 的碳氢燃料 $\text{C}_\alpha\text{H}_\beta$ 与环境中的氧反应, 生成环境中的成分 CO_2 和液态 $\text{H}_2\text{O}(l)$:



试证明 $\text{C}_\alpha\text{H}_\beta$ 的化学焓由下式表示:

$$E_f = -\Delta G(T_0, p_0) + R_m T_0 \ln \frac{(x_{\text{O}_2}^0)^{\alpha + \beta/4}}{(x_{\text{CO}_2}^0)^\alpha}$$

式中
$$\Delta G(T_0, p_0) = \left[\alpha G_{m, \text{CO}_2} + \frac{\beta}{2} G_{m, \text{H}_2\text{O}(l)} - G_{m, f} - \left(\alpha + \frac{\beta}{4} \right) G_{m, \text{O}_2} \right] T_0 p_0$$

11-24 运用习题 11-23 所得结果, 计算 H_2 的化学焓(相对于习题 11-23 附表所示的环境), 并与习题 11-22 所得结果比较。

11-25 试证明表 11-9 所列的碳氢燃料的化学焓可近似用下式表示:

$$\text{气相碳氢燃料} \quad \frac{E_{f, f}}{(Q_p)_L} = 1.033 + 0.0169 \frac{\beta}{\alpha} - \frac{0.0698}{\alpha}$$

$$\text{液相碳氢燃料} \quad \frac{E_{f, f}}{(Q_p)_L} = 1.04224 + 0.011925 \frac{\beta}{\alpha} - \frac{0.042}{\alpha}$$

式中 $(Q_p)_L$ 为低热值。建议利用计算机进行计算。

11-26 求习题 11-4 中 C_3H_8 绝热燃烧的烟损。燃烧室内压力维持在 $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ 。

11-27 求习题 11-13 中 H_2 绝热燃烧的烟损。燃烧室维持在 $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ 。

11-28 家用炉子中的燃烧过程如图 11-11 所示。燃料甲烷与过量空气的燃烧反应式如下：

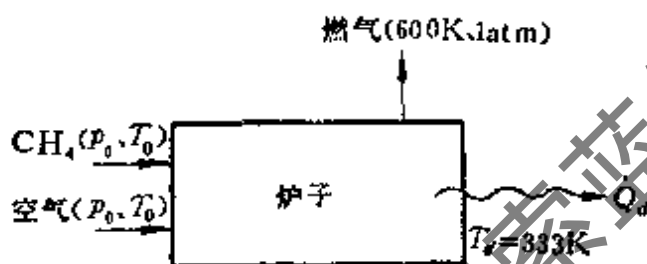


图 11-11

燃烧产物(理想气体)在 600K 、 101.325kPa 下流出炉子。炉子在 $T_0 = 333\text{K}$ 放出热流量 Q_d ，无其它热损失，并假定是稳定流动，动能差、位能差可略去不计。试以表 11-8 所示的环境为参考环境求：

- 1mol 燃料的放热量 Q_d [J/mol]；
- 燃料的有效能；
- 燃烧产物及热流量 Q_d 带走的的有效能；
- 燃烧的烟损；
- 按下式求炉子利用能量的效率：

$$\eta = \frac{Q_d}{\text{燃料的高热值}}$$

- 按下式计算第二定律效率：

$$\epsilon = \frac{\left(1 - \frac{T_0}{T_d}\right) Q_d}{E_{x, f}}$$

第十二章 不可逆过程热力学

以上各章的内容都是关于平衡与可逆方面的理论，为了扩大眼界，本章将把热力学的基本概念与定律用于研究非平衡态系统和不可逆过程，围绕热电相互干扰现象阐明不可逆过程热力学的基本理论和方法，为今后进一步学习奠定基础，同时也可加深对以前各章内容的理解。

12-1 概 述

经典热力学(热力学)是从平衡态出发，根据热力学三大定律得到的有关平衡物系与可逆过程的宏观理论。可逆过程是没有任何不可逆性，进行无限缓慢，不含时间变数的理想过程。更确切地说，热力学应称为“热静力学”。实际中可逆过程毕竟是极少的，绝大多数都是不可逆过程。热力学对不可逆过程仅作了定性的论述，指出了过程进行的方向和初终两平衡态间的关系，除此之外未有进一步的讨论。有限速度的不可逆过程，传统上是由传理学、传质学、电学、粘性流体力学等其它学科加以研究的。在这些学科中，都是用依据各自的实验所得的线性唯象定律来描写相应的不可逆过程的规律性的。传理学中的傅里叶导热定律表明，热流密度和温度梯度成正比关系

$$q_x = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (12-1)$$

式中： q_x ——沿 x 方向流经单位面积的热量，或热流密度， $J/(m^2 \cdot h)$ ；

λ ——导热系数， $W/(m \cdot ^\circ C)$ 。

电学中的欧姆定律表明, 电流密度和电位梯度成正比关系

$$i = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \quad (12-2)$$

式中: i ——流经单位面积的电流或电流密度, A/m^2 ;

E ——电位, V ;

ρ ——电阻率, $\rho = \frac{F dR}{dx} \Omega \cdot m$ 。

另外, 诸如表明物质流与浓度梯度成正比的斐克定律, 表示粘性应力与速度成正比的牛顿粘性定律以及表明化学反应率和化学亲和力成正比关系的化学反应定律等, 也都用类似形式的公式表示。

当有两个或两个以上的不可逆过程同时发生时, 它们将相互干扰而引起称为交叉现象的新现象。譬如, 当热传导与电传导同时发生时, 电位梯度将对热流有影响[珀尔帖(Peltier)效应], 温度梯度也将对电流有影响[西贝克(Seebeck)效应]; 热扩散和热传导相互干扰时, 浓度梯度影响热流[杜伏(Duffour)效应], 温度梯度又影响物质流[索赖脱(Soret)效应]。实验表明, 交叉现象可在上述相应的唯象定律中添加一交叉项表示, 如珀尔帖效应与西贝克效应可分别用傅里叶定律与欧姆定律表示为

$$q_x = -\lambda \frac{dT}{dx} - L_p \frac{dE}{dx} \quad (12-3)$$

$$i = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} - L_s \frac{dT}{dx} \quad (12-4)$$

式中: L_p ——珀尔帖系数;

L_s ——西贝克系数。

归纳上面所举的例子可知, 线性唯象定律都可写成下列的共同形式:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (12-5)$$

其中： J_i 代表第 i 种流，如热流、电流、物质流等； X_k 表示第 k 种力（或势），指温度、电位、浓度等梯度而言； L_{ik} 是流和力的比例系数，称为唯象系数，下标相同（ $i=k$ ）的系数如 L_{ii} ，叫单一现象的唯象系数，下标不同时（ $i \neq k$ ）的系数如 L_{ik} ，叫交叉唯象系数。

如前所述，以上的一些唯象定律分别建立在各自实验的基础上，流和力都是单独选用的，并无共同的依据，说明不了相互干扰现象之间的联系。我们知道，线性唯象定律所描述的都属偏离平衡态不远的态而趋向平衡态的过程，也就是有限速度的不可逆过程。从热力学第二定律的本质来说，也包含有这类过程在内。这就启示人们设法用热力学中的概念和定律，建立一门概括各种不可逆过程的宏观理论——不可逆过程热力学。1931年昂色格（Onsager）提出以他的名字命名的昂色格倒易关系，从而奠定了不可逆过程热力学的理论基础，形成了这样一门新的学科。不可逆过程热力学的形成和发展为时不长，只有几十年的历史，应该说还不很完善，但在热质交换、化学反应以及其它某些问题上，已显示出它的价值和生命力。本章将就不可逆过程热力学的基本定律和方法作简要介绍。

12-2 流和力的适当选择

热力学第二定律告诉我们，无论是热阻、流阻，还是电阻，只要有产生耗散效应的因素存在，都将导致系统内部熵的增加。不可逆过程热力学就是根据热力学第二定律，利用熵产概念统一各种不可逆过程中流和力的选择，从而建立相互干扰现象之间的内在联系的。

如前所述，不论是系统与外界的可逆热交换或是系统内部的

不可逆性,都会使系统的熵变化。因此,系统的总熵变量可分为熵流和熵产两个部分,即

$$dS = dS_f + dS_g \quad [4-17]$$

熵流 dS_f 指系统和外界进行可逆热交换而有的熵变量:

$$dS_f = dS_{re} = \frac{dQ}{T} \geq 0$$

熵流之值可正可负,视热流的方向而定。对于孤立系 $dS_f = 0$ 。

熵产 dS_g 是因系统本身不可逆性而有的熵变量;

$$dS_g = dS_{irr} \geq 0$$

内部过程可逆时 $dS_g = 0$, 不可逆时 $dS_g > 0$ 。

过程是否可逆,完全由系统的内部情况决定,研究不可逆过程时,可将外界的作用概括在系统之内,扩大成为一个孤立系。此时

$$dS = dS_{iso} = dS_{irr} > 0$$

研究不可逆过程要考虑时间变数。 $d\tau$ 时间间隔内系统单位体积的熵产叫做熵产率,以符号 θ 表示:

$$\theta = \frac{dS_{irr}}{d\tau}$$

熵产率的(单位)是功率的单位除以温度。功率等于流和力的乘积,因此熵产率又可写成推动不可逆过程的广义力 X 乘以相应的流 J , 然后除以温度 T , 即

$$\theta = \frac{dS_{irr}}{d\tau} = \frac{JX}{T} \quad (12-6)$$

当系统内部有多种流存在时,因为熵函数具有可以相加的特性,此时

$$\theta = \sum_{k=1}^n \frac{J_k X_k}{T} \quad (12-6a)$$

根据热力学第二定律,按照上式统一选择描写各种不可逆过程唯象定律中的流和力后,就能把同时发生的不可逆过程关联

起来。

应用熵产率确定流和力时，首先遇到的问题是怎样计算非平衡物系的熵变量。热力学中计算平衡物系熵变化的基本公式是吉布斯方程

$$Tds = du + pdv - \sum \mu_i dn_i$$

上式对非平衡物系是否仍适用，尚待论证。统计物理学可证明，物系虽处于不平衡态，但偏离平衡态不远时，吉布斯方程仍是有效的。一个总体上处于非平衡态的物系，如分割成许许多多宏观上足够小，而微观上足够大的微小部分，且每一微小部分偏离相应的平衡态的程度很小很小，则这种总体上是非平衡而局部是平衡态的系统就属偏离平衡态不远的系统。处于稳态导热或导电中的金属导体就可视为偏离平衡态不远的物系。研究稳态导热或导电的不可逆过程时，熵产率仍可用吉布斯方程计算。从而可知，不可逆过程热力学所能研究的也限于偏离平衡态不远的物系。

12-3 热传导和电传导中流与力的选择

一、热传导不可逆过程

根据傅里叶定律

$$q_x = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad [12-1]$$

导热不可逆过程的流和力将是 q_x 和 $\left(-\frac{dT}{dx}\right)$ ，但它们并不是不可逆过程热力学中所说的流和力，后者要从导热的熵产率来找。

在一维导热中，与热流方向正交的导体各截面上的温度和热流密度都是截面坐标 x 的函数（图 12-1）。热流和温度如有变化，都会影响微元体的熵流率。因此

$$\frac{ds}{d\tau} = \frac{d}{dx} \left(\frac{q_x}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{dq_x}{dx} + q_x \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right)$$

上式等号右侧第一项指微元体内部温度均匀一致 ($T = \text{常数}$) 时, 因进出口截面上的热流不等 ($dq_x = (q_x)_{x+dx} - (q_x)_x \neq 0$) 而有的熵流率变量, 这是微元体与外界进行等温导热的结果

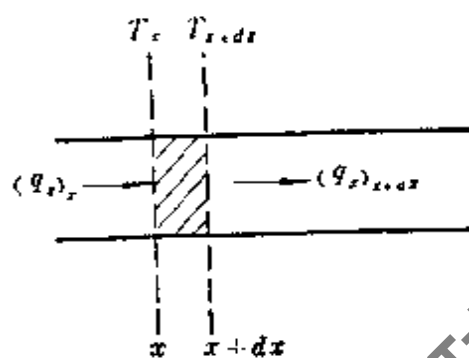


图 12-1

$$\frac{1}{T} \frac{dq_x}{dx} = \frac{ds_{re}}{d\tau} = \frac{ds_f}{d\tau}$$

等温导热是一个可逆过程, 这一项和微元体的熵产率无关。

等号右侧的第二项指进出口截面的热流相等 ($q_x = \text{常数}$), 而由于微元体内部存在温差 ($dT \neq 0$) 而产生的熵流率, 即熵产率

$$q_x \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right) = \frac{ds_g}{d\tau} = \frac{ds_{irr}}{d\tau} = \theta$$

导热不可逆过程的流和力可根据上式确定。如选择 q_x 为流, 则相应的力应是 $\left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right)$, 即

$$\left. \begin{aligned} J_q &= q_x \\ x_q &= -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (12-7)$$

与从傅里叶定律确定的流和力比较, 同样选择热流 q_x 为流, 但力相差 $1/T^2$ 倍。

应指出, 式 (12-7) 选择 q_x 为流, 与之对应的力才是 $\left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right)$ 。但是, 流的选择不止一种, 流的选择不同, 与之对应的力也不同。根据熵产率, 流和力的选择可以是任意的, 应视所研究问题的性质进行适当的选择。即使对于同一问题, 它的流与力也可以有不同的选择。

二、电传导不可逆过程

电流通过导体时,因克服电阻而耗功率。导体的截面积为 F 。取体积为 $dV = Fdx$ 的微元体(图 12-2),电流通过此微元体时所耗的功率为 $dW = -IdE$ 。稳定导电时,导体的温度为常数,此时微元体因导电不可逆性引起的熵产率为

$$\frac{dS_{irr}}{d\tau} = \frac{dW}{T} = -\frac{IdE}{T}$$

将上式等号两边除以微元体的体积 $dV = Fdx$, 得到单位体积的熵产率为

$$\frac{dS_{irr}}{d\tau} = \frac{1}{dV} \frac{dS_{irr}}{d\tau} = \frac{1}{T} \left(-\frac{IdE}{Fdx} \right)$$

或

$$\theta = \frac{1}{T} \frac{I}{F} \left(-\frac{dE}{dx} \right)$$

以电流密度 $i = \frac{I}{F}$ 代入上式,得

$$\theta = i \left(-\frac{dE}{Tdx} \right)$$

如选取 i 为流,相应的力是 $\left(-\frac{dE}{Tdx} \right)$, 因此导电不可逆过程的流和力是

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= i \\ X_1 &= \left(-\frac{dE}{Tdx} \right) \end{aligned} \right\} \quad (12-8)$$

与欧姆定律比较,流相同,均为 i ,但力相差 $1/T$ 倍。

12-4 昂色格倒易关系

昂色格理论指出,按熵产率的共同法则适当选择不可逆过程的流和力后,交叉唯象系数间有下列关系:

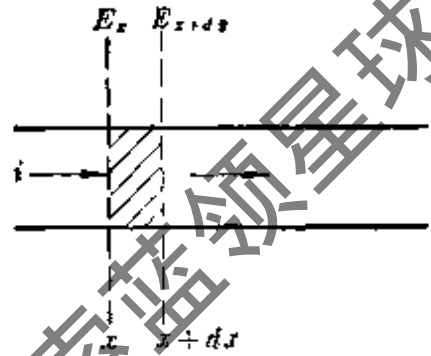


图 12-2

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (12-9)$$

上式称为昂色格倒易关系。它表明了相互干扰的不可逆过程中交叉现象之间的关系。这个倒易关系告诉我们，如第 i 种流受第 k 种力的影响，第 k 种流也受第 i 种力的影响，这两种影响的交叉唯象系数相等。昂色格倒易关系是宏观性质的理论，要借助统计物理学才能证明。这和热力学第二定律是宏观规律，要从微观才能论证是一样的。应指出，昂色格理论并不独立于热力学第二定律，前者仅是后者的补充而已。昂色格理论的论证这里不再介绍，初学者可把这一理论作为一条公理来接受。

两种不可逆过程相互干扰时，式(12-5)可写成

$$\begin{cases} J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ J_2 = L_{22}X_2 + L_{21}X_1 \end{cases} \quad (12-10)$$

式中， J_1, J_2 代表第一和第二种流， X_1 与 X_2 是相应的力。

式(12-10)中共有四个待定的唯象系数。唯象系数应由实验确定，照说应该进行四种性质的实验，但如流和力是根据熵产率一般规定选择的，因 $L_{12} = L_{21}$ ，而只需要通过三种实验就可满足要求。从而可知，昂色格理论并不能代替实验，只是把与交叉唯象系数有关的实验数目减半而已。

12-5 确定唯象系数的一数方法

如上所述，唯象系数要以实验为基础才能确定。下面围绕热电现象，说明由实验确定唯象系数的一般方法。

12-3 节中曾提到，根据熵产率，流和力可有不同的选择，如选择热流为流 $J_q = q_x$ ，对应的力才是 $X_q = -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx}$ 。就本节将要研究的问题而言，还有更为合适的流和力的选择。

前已导出导热的熵产率为

$$\theta_q = q_x \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right)$$

上式也可写成

$$\theta_q = \frac{q_x}{T} \left(-\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right)$$

如把 $\frac{q_x}{T}$ 选作流, 为与热流区别, 称之为熵流 J_s , 则与熵流对应的力

X_s 将是 $\left(-\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right)$ 。因此

$$\theta_q = J_s X_s = \frac{q}{T} \left(-\frac{dT}{T dx} \right) \quad (a)$$

导电的流和力仍按式(12-8)的规定, 即

$$\theta_I = J_I X_I = i \left(-\frac{dE}{T dx} \right) \quad (b)$$

比较式(a)、(b)可知, 改用熵流后导热与导电的力具有相同的形式, 所差的仅是分子不同而已。

导电和导热的流和力都成线性关系, 因此

$$J_s = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 = L_{11} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right) + L_{12} \left(-\frac{\Delta E}{T} \right) \quad (12-11)$$

$$J_I = L_{22} X_2 + L_{21} X_1 = L_{22} \left(-\frac{\Delta E}{T} \right) + L_{21} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right) \quad (12-12)$$

以上两式的流和力都是从熵产率得到的, 符合昂色格理论的前提, 因此有 $L_{12} = L_{21}$ 。式中的 L_{11} 、 L_{22} 是单一现象的唯象系数, 可分别用导热和导电实验得到的导热系数 λ 及电阻率 ρ 表示。至于交叉唯象系数 L_{12} (或 L_{21}) 应从怎样性质的实验获得, 下面讨论这个问题。

当导体内的电流为零时, 从式(12-12)可得

$$\frac{L_{21}}{L_{22}} = - \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_{I=0} = - \left(\frac{dE}{dT} \right)_{I=0} = \varepsilon$$

式中, e 表示电流为零时温度变化一度所引起的电位差 (热电势率)。热电势率是因西贝克效应产生的, 因此把 e 称为西贝克系数。热电势和温度变化的关系, 可根据热电偶原理用实际的方法获得。 e 与导体的材料和温度有关。

e 还可有另外的意义。当 $\Delta T=0$ 时, 式(12-11)、(12-12)将变为

$$(J_s)_{\Delta T=0} = L_{12} \left(-\frac{\Delta E}{T} \right) \quad (a)$$

$$(J_I)_{\Delta T=0} = L_{22} \left(-\frac{\Delta E}{T} \right) \quad (b)$$

式(a)除以式(b)得到

$$\frac{L_{12}}{L_{22}} = \frac{(J_s)_{\Delta T=0}}{(J_I)_{\Delta T=0}}$$

因为

$$L_{12} = L_{21}$$

$$\text{则} \quad \frac{L_{12}}{L_{22}} = \frac{L_{21}}{L_{22}} = e = \frac{(J_s)_{\Delta T=0}}{(J_I)_{\Delta T=0}} \quad (12-13)$$

所以, 也可把 e 理解为在一定温度下单位电流密度通过导体时所引起的熵流。

当实验测得 λ, ρ, e 值后, 求解 $L_{11}, L_{22}, L_{12}=L_{21}$ 三个未知数需要三个独立方程, 除式(12-13)外, 其余 2 个可从欧姆定律和傅里叶定律推导得到。

欧姆定律是在导体内无温差的条件下得到的, 此时式(12-2)应写成

$$i_{\Delta T=0} = \frac{1}{\rho} \left(-\frac{dE}{dx} \right) \quad (a)$$

当 $\Delta T=0$ 时, 式(12-12)变成

$$(J_I)_{\Delta T=0} = i_{\Delta T=0} = L_{22} \left(-\frac{dT}{T dx} \right) \quad (b)$$

因式(a)等于式(b), 所以

$$L_{22} = \frac{T}{\rho} \quad (12-14)$$

傅里叶定律要以 $I=0$ 为条件, 此时式(12-1)应写成

$$q_{I=0} = \lambda \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (a)$$

当 $I=0$ 时, 从式(12-12)可有

$$X_2 = -\frac{L_{21}}{L_{22}} X_1$$

代入式(12-11), 得

$$\begin{aligned} (J_s)_{I=0} &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2 = L_{11} X_1 - L_{12} \frac{L_{21}}{L_{22}} X_1 \\ &= \left(\frac{L_{11} L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}} \right) X_1 \end{aligned}$$

式中, J_s 是熵流, 对应于熵流的力 $X_1 = -\frac{dT}{T dx}$ 。为了和傅里叶定律式(a)关联起来, 可将 J_s 改用热流 J_q 。与热流对应的力应是 $X_1 = \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right)$ 。因而

$$(J_q)_{I=0} = q_{I=0} = \frac{L_{11} L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}} \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right) \quad (b)$$

因式(a)等于式(b), 于是

$$-\lambda \frac{dT}{dx} = \left(\frac{L_{11} L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}} \right) \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx} \right)$$

整理后得出

$$\lambda T^2 = L_{11} - \frac{L_{12}}{L_{22}} L_{12}$$

以 $e = \frac{L_{12}}{L_{22}}$ 代入, 最后得到

$$\lambda T^2 = L_{11} - e L_{12} \quad (12-15)$$

已知 λ, ρ, e 后, 从式(12-13)、(12-14)、(12-15)即可解出 L_{11} 、

L_{22} , $L_{12} = L_{21}$ 三个唯象系数。

以上各节通过热电现象阐明了不可逆过程热力学的基本理论和基本方法,其要点如下:

1. 不可逆过程热力学属宏观性质的理论,用于研究总体不平衡,而局部平衡的偏离平衡不远的系统。

2. 昂色格理论是不可逆过程热力学的理论依据,但是它并非独立于热力学第二定律,只是后者的补充而已。昂色格理论也不能代替实验,但是可使有关交叉唯象系数的实验减少一半。唯象系数最终要靠实验的方法确定。

3. 不可逆过程热力学,是根据热力学第二定律用熵产率来统一各种不可逆过程的流和力的选择的。熵产率可有不同流和力的配合。一种流对应于一种力,可视研究问题的性质适当选择。

附 录

附录一 不同单位制常用互换常数及物理常数表

表 1 工程热力学中不同单位制间的常用换算关系

一、压力

1. $1 \times 10^5 \text{Pa}$ (帕) = 0.1MPa = 1bar (巴) = 1.01922at (工程大气压) = $14.50538 \text{ lbf/in}^2$ (磅力/英寸²) $1 \text{Pa} = 1 \text{N/m}^2$ (牛/米²)
2. 1atm (标准大气压) = 760mmHg = 14.7psi (或 lbf/in^2) = $33.9 \text{ftH}_2\text{O}$ = 29.9in Hg = $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ = 1.01325bar

二、温度

1. $0^\circ\text{C} = 32.0^\circ\text{F} = 273.15 \text{K} = 491.67^\circ\text{R}$
2. $\{t\}^\circ\text{C} = 5/9(\{t\}^\circ\text{F} - 32)$
3. $1 \text{K} = 1^\circ\text{C} = 1.8^\circ\text{F} = 1.8^\circ\text{R}$

三、单位之间的换算常数

换算公式: 以[C]为单位的值 x 乘以 B , 得以[A]为单位的值 y , 即 $x[\text{C}] \times B = y[\text{A}]$

[C]	B	[A]	[C]	B	[A]
m^3/kg	16.0185	ft^3/lbm	in	2.54	cm
lbm	0.45359	kg	ft	0.3048	m
kg/m^3	0.062428	lbm/ft^3	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	0.238846	$\text{Btu}/(\text{lbm} \cdot ^\circ\text{R})$
lbf	4.448	N	$\text{Btu}/(\text{lbm} \cdot \text{R})$	4.1868	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
Btu/lbm	2.326	kJ/kg	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	0.238846	$\text{kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
kJ/kg	0.429923	Btu/lbm	$\text{kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	4.1868	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
kcal/kg	4.1868	kJ/kg			

表 2 常用能量单

要 求 已 知	J (焦)	kgf·m (千克力·米)	ft·lbf (呎·磅力)	kW·h (千瓦·时)
J	1	0.102	0.738	2.77×10^{-7}
kgf·m	9.80	1	7.23	2.72×10^{-6}
ft·lbf	1.356	0.14	1	3.77×10^{-7}
kW·h	3.6×10^6	3.67×10^6	2.66×10^6	1
马力·h	2.68×10^6	2.74×10^6	1.98×10^6	0.746
l·atm	1.01×10^2	10.3	74.7	2.82×10^{-5}
kcal	4.1868×10^3	4.27×10^3	3.09×10^3	1.17×10^{-3}
Btu	1.06×10^3	1.07×10^3	7.78×10^2	2.93×10^{-4}
cal	4.1868	0.427	3.09	1.16×10^{-6}

位的互换常数表

马力·h (马力·时)	L·atm (升·标准 大'(压)	Kcal (千卡)	Btu (英热单位)	cal (卡)	要求 已知
3.73×10^{-7}	9.96×10^{-3}	2.39×10^{-4}	9.48×10^{-4}	0.239	J
3.65×10^{-4}	9.68×10^{-2}	2.34×10^{-3}	9.29×10^{-3}	2.344	kgf·m
5.05×10^{-7}	1.34×10^{-2}	3.24×10^{-4}	1.29×10^{-3}	0.324	ft·lbf
1.34	3.55×10^4	3.60×10^4	3.41×10^3	8.60×10^5	kW·h
1	2.65×10^4	6.47×10^3	2.55×10^3	6.42×10^5	Hp·h
3.77×10^{-5}	1	2.42×10^{-2}	9.60×10^{-2}	24.2	l·atm
1.56×10^{-3}	41.3	1	3.97	1×10^3	kcal
3.93×10^{-4}	10.4	0.252	1	2.52×10^3	Btu
1.56×10^{-6}	4.13×10^{-2}	1×10^{-3}	397×10^{-3}	1	cal

表3 通用气体常数

$$\begin{aligned}
 R_m &= 8.3143 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8.3143 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\
 &= 8.3143 \text{ N} \cdot \text{m}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8.3143 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\
 &= 0.08206 \text{ l} \cdot \text{atm}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 1.987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})
 \end{aligned}$$

表4 常用物理常数表(用我国法定计量单位表示)

真空中的光速	$c = 2.997925 \times 10^8 \text{ m/s}$
阿伏加德罗数	$N_A = 6.02252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
通用气体常数	$R_m = 8.31434 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
玻尔兹曼常数	$k = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
普朗克常数	$h = 6.62559 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
斯蒂芬-玻尔兹曼 常数(黑体辐射 常数)	$\sigma = 5.6697 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$
电子电荷	$e = 1.60210 \times 10^{-19} \text{ C}$
原子质量单位	$u = 1.66043 \times 10^{-27} \text{ kg}$

附录二 实际流体计算用图表

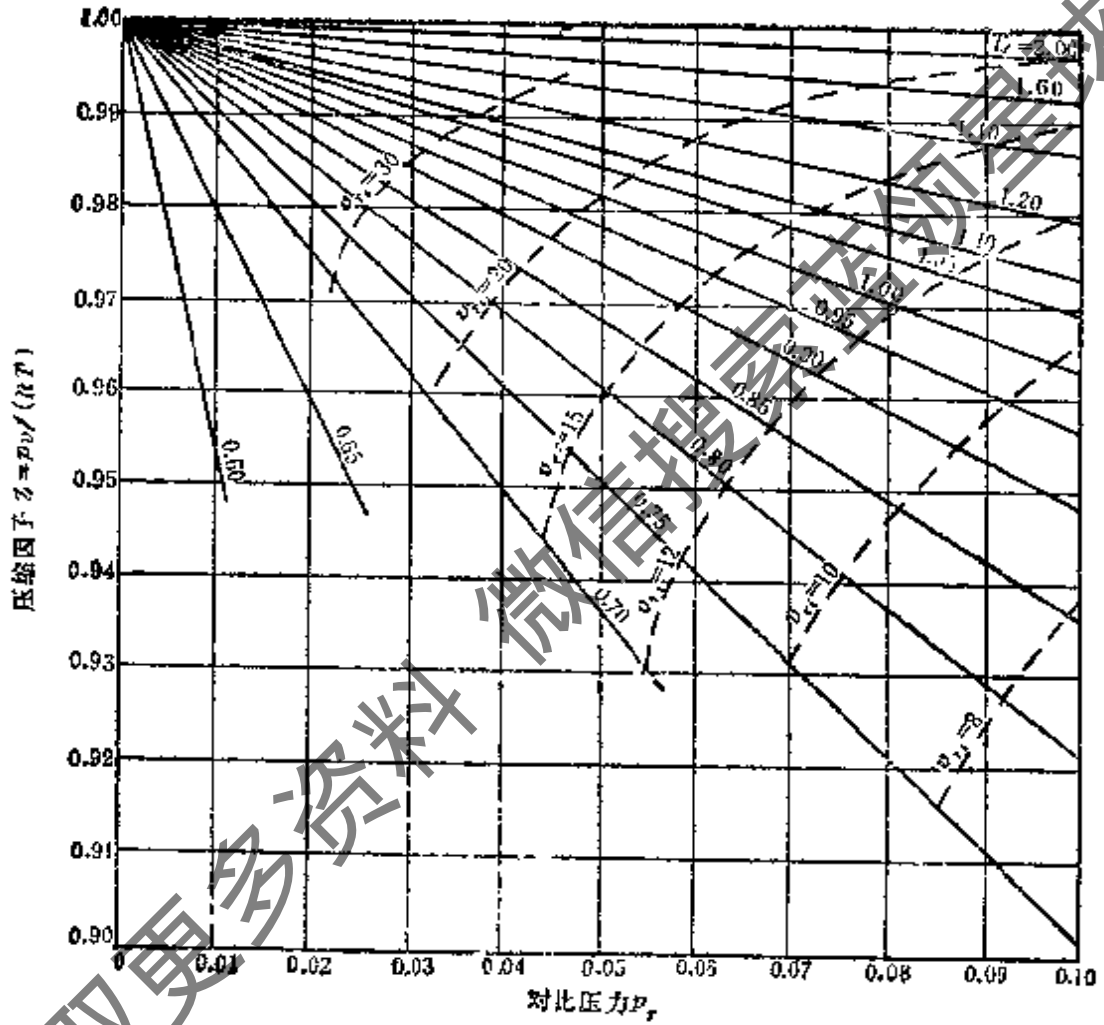


图 1.1 通用压缩因子图(超低压区段)

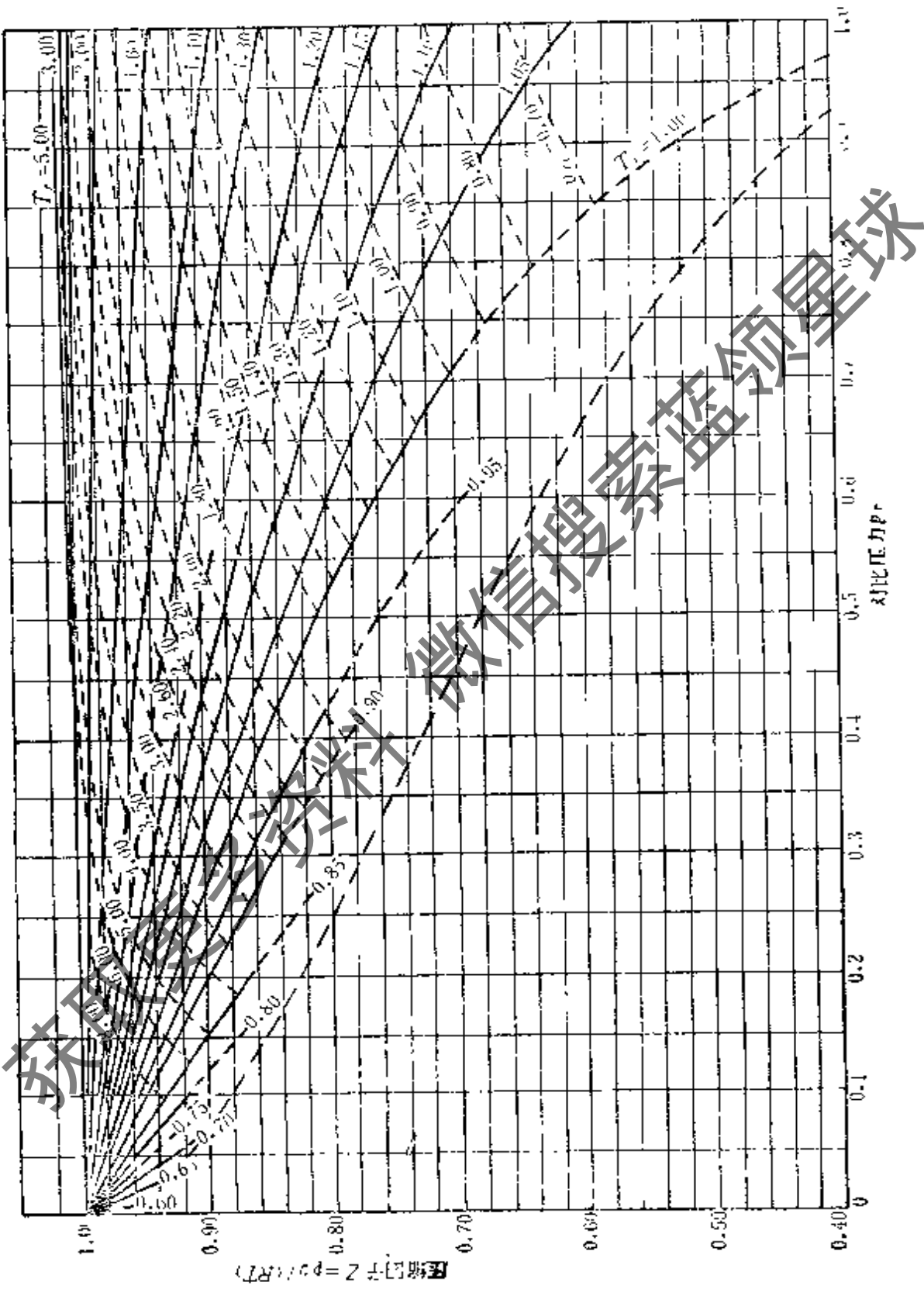


图 1.2 通用压缩因子图(低压区段)

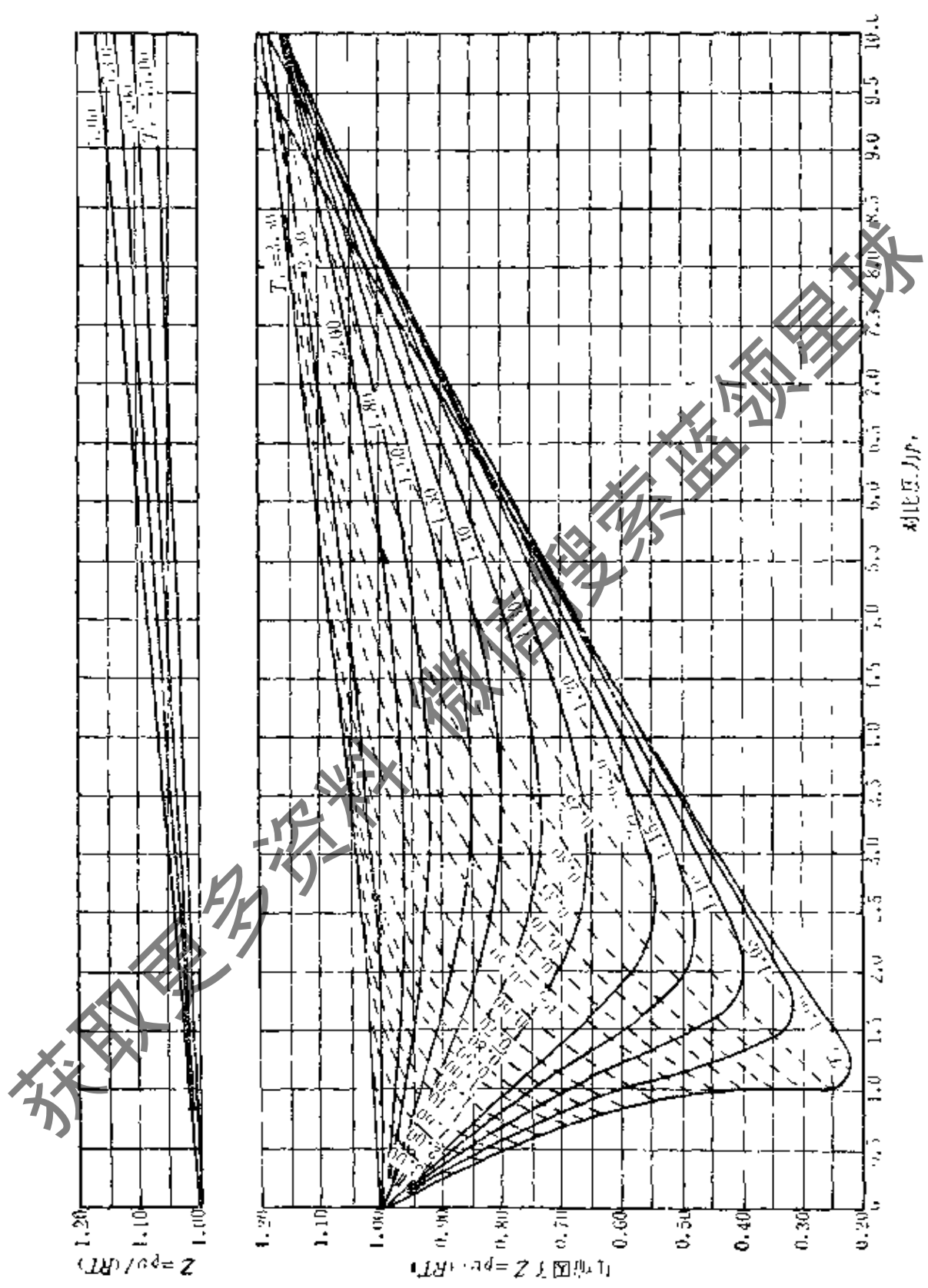


图 1.3 通用压缩因子图(中压区段)

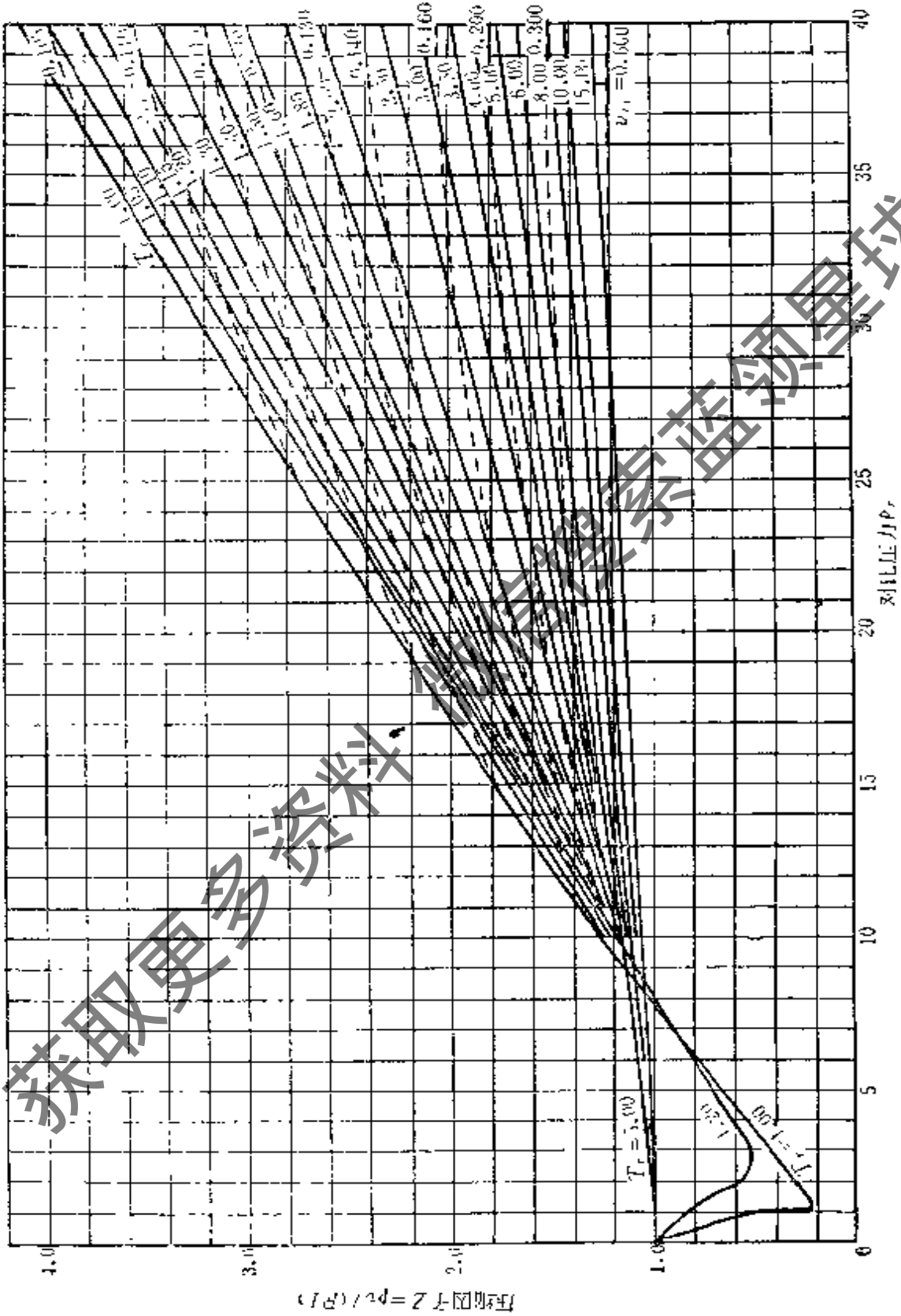


图 1.4 通用压缩因子图(高压区段)

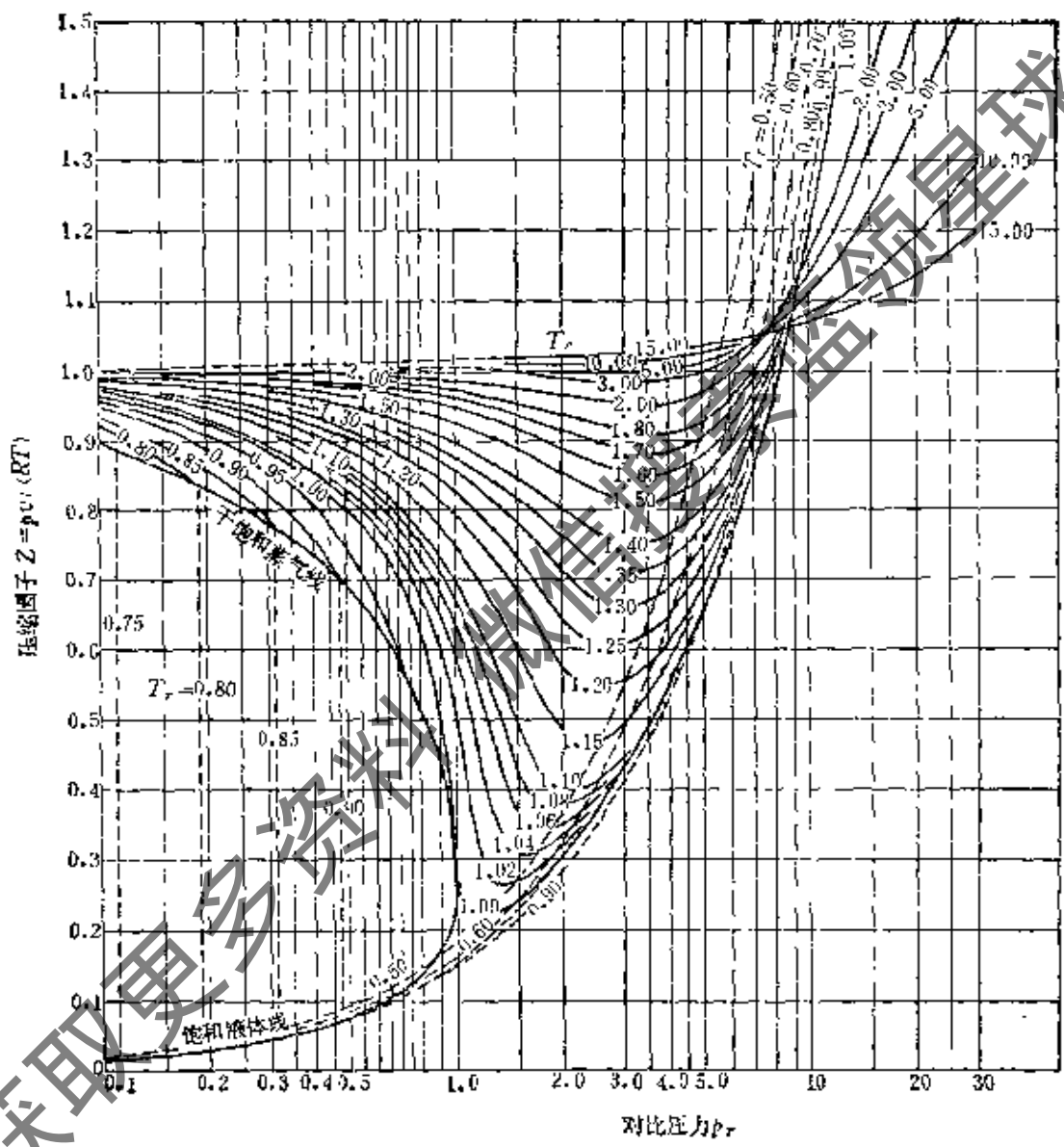


图2 $Z_c = 0.27$ 的通用压缩因子图

表 1.1 L-K 方程

T_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	0.0029	0.0145	0.0200	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0852	0.1322	0.1762
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1233	0.1617
0.55	0.9804	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1165	0.1553
0.60	0.9849	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476
0.65	0.9881	0.0097	0.0178	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415
0.70	0.9904	0.0094	0.0185	0.0344	0.0687	0.1027	0.1363
0.75	0.9922	0.0098	0.0165	0.0336	0.0670	0.1001	0.1330
0.80	0.9935	0.0069	0.0319	0.0539	0.0661	0.0995	0.1307
0.85	0.9946	0.0725	0.0436	0.0810	0.0657	0.0983	0.1301
0.90	0.9954	0.0768	0.0528	0.0915	0.0600	0.1016	0.1321
0.93	0.9959	0.0790	0.0573	0.0915	0.0559	0.0605	0.1350
0.95	0.9961	0.0803	0.0609	0.0974	0.0506	0.0607	0.1410
0.97	0.9963	0.0815	0.0625	0.0927	0.0338	0.07240	0.0580
0.98	0.9965	0.0821	0.0637	0.0953	0.0398	0.07300	0.0587
0.99	0.9966	0.0826	0.0643	0.0927	0.0455	0.07371	0.06138
1.00	0.9967	0.0832	0.0650	0.09300	0.0509	0.07574	0.06353
1.01	0.9968	0.0837	0.0659	0.09322	0.0561	0.07671	0.06542
1.02	0.9969	0.0842	0.0679	0.09343	0.0619	0.07761	0.06710
1.05	0.9971	0.0855	0.0717	0.09401	0.0743	0.08062	0.07139
1.10	0.9975	0.0874	0.0747	0.09485	0.0890	0.08323	0.07649
1.15	0.9978	0.0881	0.0780	0.09554	0.0981	0.08576	0.08032
1.20	0.9981	0.0894	0.0808	0.09613	0.09205	0.08779	0.08330
1.30	0.9985	0.0926	0.0852	0.09702	0.09396	0.09083	0.08764
1.40	0.9988	0.0942	0.0881	0.09763	0.09534	0.09298	0.09062
1.50	0.9991	0.0954	0.0909	0.09818	0.09636	0.09456	0.09278
1.60	0.9993	0.0964	0.0928	0.09856	0.09714	0.09575	0.09439
1.70	0.9994	0.0971	0.0943	0.09889	0.09775	0.09667	0.09563
1.80	0.9995	0.0977	0.0955	0.09910	0.09823	0.09739	0.09659
1.90	0.9996	0.0982	0.0964	0.09929	0.09861	0.09796	0.09735
2.00	0.9997	0.0986	0.0972	0.09944	0.09892	0.09842	0.09796
2.20	0.9998	0.0992	0.0983	0.09967	0.09937	0.09900	0.09886
2.40	0.9999	0.0996	0.0991	0.09983	0.09969	0.09927	0.09943
2.60	1.0000	0.0999	0.0997	0.09994	0.09991	0.09990	0.09993
2.80	1.0000	1.0000	1.0001	1.0002	1.0007	1.0013	1.0021
3.00	1.0000	1.0000	1.0004	1.0008	1.0018	1.0032	1.0044
3.50	1.0001	1.0004	1.0008	1.0017	1.0035	1.0055	1.0075
4.00	1.0001	1.0005	1.0010	1.0021	1.0043	1.0068	1.0090

压缩因子 $Z^{(0)}$ 值

P_r							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.2892	0.3470	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0018	2.8507
0.2604	0.3123	0.3991	0.5195	0.7775	1.2902	1.7987	2.5539
0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1538
0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.1939	0.2323	0.2899	0.3853	0.5747	0.9475	1.3157	1.8520
0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5446	0.8952	1.2398	1.7440
0.1765	0.2113	0.2634	0.3495	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1241	1.5729
0.1656	0.1981	0.2464	0.3260	0.4823	0.7854	1.0787	1.5047
0.1626	0.1942	0.2411	0.3182	0.4690	0.7598	1.0400	1.4456
0.1614	0.1924	0.2382	0.3132	0.4601	0.7388	1.0071	1.3943
0.1630	0.1935	0.2382	0.3114	0.4517	0.7220	0.9793	1.3496
0.1664	0.1963	0.2407	0.3122	0.4517	0.7136	0.9641	1.3257
0.1705	0.1998	0.2432	0.3138	0.4501	0.7092	0.9567	1.3108
0.1779	0.2055	0.2474	0.3164	0.4504	0.7052	0.9480	1.2968
0.1864	0.2097	0.2502	0.3182	0.4508	0.7025	0.9442	1.2901
0.1959	0.2151	0.2532	0.3204	0.4514	0.7018	0.9406	1.2835
0.2001	0.2237	0.2582	0.3229	0.4522	0.7004	0.9372	1.2772
0.4648	0.2376	0.2646	0.3260	0.4533	0.6991	0.9339	1.2710
0.5146	0.2629	0.2715	0.3197	0.4547	0.6980	0.9307	1.2650
0.6020	0.4437	0.3171	0.3452	0.4624	0.6956	0.9222	1.2481
0.6880	0.5985	0.4571	0.3953	0.4770	0.6950	0.9110	1.2232
0.7443	0.6803	0.5792	0.4760	0.5042	0.6917	0.9033	1.2021
0.7858	0.7362	0.6865	0.5606	0.5425	0.7009	0.8990	1.1844
0.8438	0.8111	0.7624	0.6908	0.6344	0.7358	0.8992	1.1580
0.8827	0.8527	0.8256	0.7753	0.7202	0.7761	0.9112	1.1419
0.9103	0.8932	0.8689	0.8328	0.7887	0.8200	0.9297	1.1339
0.9308	0.9180	0.9000	0.8728	0.8416	0.8617	0.9518	1.1320
0.9463	0.9367	0.9234	0.9043	0.8809	0.8984	0.9745	1.1343
0.9583	0.9511	0.9413	0.9275	0.9118	0.9297	0.9961	1.1391
0.9678	0.9624	0.9562	0.9456	0.9359	0.9507	1.0157	1.1452
0.9754	0.9715	0.9664	0.9599	0.9550	0.9772	1.0328	1.1516
0.9865	0.9847	0.9825	0.9836	0.9827	1.0094	1.0600	1.1635
0.9941	0.9936	0.9935	0.9945	1.0011	1.0313	1.0793	1.1728
0.9993	0.9993	1.0010	1.0040	1.0137	1.0463	1.0926	1.1792
1.0031	1.0042	1.0063	1.0106	1.0223	1.0565	1.1016	1.1830
1.0057	1.0074	1.0101	1.0153	1.0284	1.0635	1.1075	1.1848
1.0097	1.0120	1.0156	1.0221	1.0368	1.0723	1.1138	1.1834
1.0115	1.0140	1.0179	1.0249	1.0401	1.0747	1.1136	1.1773

表1.2 L-K 方程压

T_r							
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	-0.0038	-0.0040	-0.0081	-0.0161	-0.0323	-0.0484	-0.0645
0.35	-0.0009	-0.0046	-0.0093	-0.0185	-0.0370	-0.0554	-0.0738
0.40	-0.0010	-0.0048	-0.0095	-0.0190	-0.0380	-0.0570	-0.0758
0.45	-0.0009	-0.0047	-0.0094	-0.0187	-0.0374	-0.0560	-0.0745
0.50	-0.0009	-0.0045	-0.0090	-0.0181	-0.0360	-0.0539	-0.0716
0.55	-0.0314	-0.0043	-0.0080	-0.0172	-0.0343	-0.0519	-0.0682
0.60	0.0205	-0.0041	-0.0082	-0.0164	-0.0326	-0.0487	-0.0646
0.65	-0.0137	-0.0772	-0.0078	-0.0156	-0.0309	-0.0461	-0.0611
0.70	0.0093	0.0507	-0.1161	-0.0148	-0.0294	-0.0438	-0.0579
0.75	-0.0064	-0.0339	-0.0744	-0.0143	-0.0282	-0.0417	-0.0550
0.80	-0.0044	-0.0228	-0.0487	-0.1160	-0.0272	-0.0401	-0.0526
0.85	-0.0029	-0.0152	-0.0319	-0.0715	-0.0268	-0.0391	-0.0509
0.90	-0.0019	-0.0099	-0.0205	-0.0442	-0.1118	-0.0396	-0.0503
0.93	-0.0015	-0.0075	-0.0154	-0.0326	-0.0763	-0.1662	-0.0514
0.95	-0.0012	-0.0062	-0.0126	-0.0262	-0.0589	-0.1110	-0.0540
0.97	-0.0010	-0.0050	-0.0101	-0.0208	-0.0450	-0.0770	-0.1647
0.98	-0.0009	-0.0044	-0.0090	-0.0184	-0.0390	-0.0641	-0.1100
0.99	-0.0008	-0.0039	-0.0079	-0.0161	-0.0337	-0.0531	-0.0796
1.00	-0.0007	-0.0034	-0.0069	-0.0140	-0.0291	-0.0435	-0.0588
1.01	-0.0006	0.0030	-0.0060	-0.0120	-0.0240	-0.0351	-0.0429
1.02	-0.0005	-0.0026	0.0051	-0.0102	-0.0198	-0.0277	-0.0303
1.05	-0.0003	-0.0015	-0.0029	-0.0054	-0.0092	-0.0097	-0.0032
1.10	-0.0000	0.0000	0.0001	0.0007	0.0038	0.0106	0.0236
1.15	0.0002	0.0011	0.0023	0.0052	0.0127	0.0237	0.0398
1.20	0.0004	0.0019	0.0039	0.0084	0.0190	0.0326	0.0499
1.30	0.0006	0.0030	0.0061	0.0125	0.0267	0.0429	0.0612
1.40	0.0007	0.0036	0.0072	0.0147	0.0306	0.0477	0.0661
1.50	0.0008	0.0039	0.0078	0.0158	0.0323	0.0497	0.0677
1.60	0.0008	0.0040	0.0080	0.0162	0.0330	0.0501	0.0677
1.70	0.0008	0.0040	0.0081	0.0163	0.0329	0.0497	0.0667
1.80	0.0008	0.0040	0.0081	0.0162	0.0325	0.0488	0.0652
1.90	0.0008	0.0040	0.0079	0.0159	0.0318	0.0477	0.0635
2.00	0.0008	0.0039	0.0078	0.0155	0.0310	0.0464	0.0617
2.20	0.0007	0.0037	0.0074	0.0147	0.0293	0.0437	0.0579
2.40	0.0007	0.0035	0.0070	0.0139	0.0276	0.0411	0.0544
2.60	0.0007	0.0033	0.0066	0.0131	0.0260	0.0387	0.0512
2.80	0.0006	0.0031	0.0062	0.0124	0.0245	0.0365	0.0483
3.00	0.0006	0.0029	0.0059	0.0117	0.0232	0.0345	0.0456
3.50	0.0005	0.0026	0.0052	0.0103	0.0204	0.0303	0.0401
4.00	0.0005	0.0023	0.0046	0.0091	0.0182	0.0270	0.0357

縮因子 $Z^{(1)}$ 值

P_r							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
-0.0806	-0.0866	-0.1207	-0.1608	-0.2407	-0.3996	-0.5572	-0.7915
-0.0921	-0.1105	-0.1379	-0.1834	-0.2738	-0.4523	-0.6279	-0.8863
-0.0946	-0.1134	-0.1414	-0.1879	-0.2799	-0.4603	-0.6365	-0.8926
-0.0929	-0.1113	-0.1387	-0.1840	-0.2734	-0.4475	-0.6162	-0.8606
-0.0893	-0.1069	-0.1330	-0.1762	-0.2511	-0.4253	-0.5831	-0.8399
-0.0849	-0.1015	-0.1263	-0.1669	-0.2465	-0.3991	-0.5445	-0.7521
-0.0803	-0.0960	-0.1192	-0.1572	-0.2312	-0.3718	-0.5046	-0.6928
-0.0759	-0.0906	-0.1122	-0.1476	-0.2160	-0.3447	-0.4653	-0.6346
-0.0718	-0.0855	-0.1057	-0.1385	-0.2013	-0.3184	-0.4270	-0.5785
-0.0681	-0.0808	-0.0996	-0.1296	-0.1872	-0.2929	-0.3901	-0.5250
-0.0648	-0.0767	-0.0940	-0.1217	-0.1736	-0.2682	-0.3545	-0.4740
-0.0622	-0.0731	-0.0888	-0.1138	-0.1602	-0.2439	-0.3201	-0.4254
-0.0604	-0.0701	-0.0840	-0.1059	-0.1463	-0.2195	-0.2802	-0.3788
-0.0602	-0.0687	-0.0810	-0.1007	-0.1374	-0.2045	-0.2661	-0.3516
-0.0607	-0.0678	-0.0788	-0.0967	-0.1310	-0.1943	-0.2526	-0.3339
-0.0623	-0.0669	-0.0759	-0.0921	-0.1240	-0.1837	-0.2391	-0.3163
-0.0641	-0.0661	-0.0740	-0.0893	-0.1202	-0.1783	-0.2322	-0.3075
-0.0680	-0.0646	-0.0715	-0.0861	-0.1162	-0.1728	-0.2254	-0.2989
-0.0879	-0.0609	-0.0678	-0.0824	-0.1118	-0.1672	-0.2185	-0.2902
-0.0223	-0.0473	-0.0621	-0.0778	-0.1072	-0.1615	-0.2116	-0.2816
-0.0062	0.0227	-0.0524	-0.0722	-0.1021	-0.1556	-0.2047	-0.2731
0.0220	0.1059	0.0461	-0.0432	-0.0838	-0.1370	-0.1835	-0.2476
0.0476	0.0897	0.1630	0.0698	-0.0373	-0.1021	-0.1499	-0.2056
0.0625	0.0943	0.1548	0.1667	0.0332	-0.0611	-0.1084	-0.1642
0.0719	0.0991	0.1477	0.1990	0.1095	-0.0141	-0.0678	-0.1231
0.0819	0.1048	0.1420	0.1991	0.2079	0.0875	0.0176	-0.0423
0.0857	0.1053	0.1383	0.1894	0.2397	0.1737	0.1008	0.0350
0.0864	0.1055	0.1345	0.1806	0.2433	0.2339	0.1717	0.1058
0.0855	0.1035	0.1303	0.1729	0.2381	0.2631	0.2255	0.1673
0.0833	0.1008	0.1259	0.1658	0.2305	0.2788	0.2628	0.2179
0.0816	0.0978	0.1216	0.1593	0.2224	0.2846	0.2871	0.2576
0.0792	0.0947	0.1173	0.1532	0.2144	0.2848	0.3017	0.2875
0.0767	0.0916	0.1133	0.1476	0.2069	0.2819	0.3097	0.3095
0.0719	0.0857	0.1057	0.1374	0.1932	0.2720	0.3135	0.3355
0.0675	0.0803	0.0989	0.1285	0.1812	0.2602	0.3089	0.3459
0.0634	0.0754	0.0929	0.1207	0.1706	0.2484	0.3009	0.3475
0.0598	0.0711	0.0876	0.1138	0.1613	0.2372	0.2915	0.3443
0.0565	0.0672	0.0828	0.1076	0.1529	0.2268	0.2817	0.3385
0.0497	0.0591	0.0728	0.0949	0.1356	0.2042	0.2584	0.3194
0.0443	0.0527	0.0651	0.0849	0.1219	0.1857	0.2378	0.2994

表 1.3 L-K 方程

T_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	6.045	6.043	6.040	6.034	5.022	6.011	5.999
0.35	5.906	5.904	5.901	5.895	5.882	5.870	5.858
0.40	5.763	5.761	5.757	5.751	5.738	5.726	5.713
0.45	5.615	5.612	5.609	5.603	5.590	5.577	5.564
0.50	5.465	5.463	5.459	5.453	5.440	5.427	5.414
0.55	0.032	5.312	5.309	5.303	5.290	5.278	5.265
0.60	0.027	5.162	5.159	5.153	5.141	5.129	5.116
0.65	0.023	0.118	5.008	5.002	4.991	4.980	4.968
0.70	0.020	0.101	0.213	4.848	4.838	4.828	4.818
0.75	0.017	0.083	0.183	4.687	4.679	4.672	4.664
0.80	0.015	0.078	0.160	0.345	4.507	4.504	4.499
0.85	0.014	0.069	0.141	0.300	4.309	4.313	4.316
0.90	0.012	0.062	0.126	0.264	0.396	4.074	4.094
0.93	0.011	0.058	0.118	0.240	0.545	0.960	3.920
0.95	0.011	0.056	0.113	0.235	0.516	0.885	3.763
0.97	0.011	0.054	0.109	0.225	0.490	0.824	1.356
0.98	0.010	0.053	0.107	0.221	0.478	0.797	1.273
0.99	0.010	0.052	0.105	0.216	0.466	0.773	1.206
1.00	0.010	0.051	0.103	0.212	0.455	0.750	1.151
1.01	0.010	0.050	0.101	0.208	0.445	0.728	1.102
1.02	0.010	0.049	0.099	0.203	0.434	0.708	1.060
1.05	0.009	0.046	0.094	0.192	0.407	0.664	0.955
1.10	0.008	0.042	0.086	0.175	0.367	0.581	0.827
1.15	0.008	0.039	0.079	0.160	0.334	0.523	0.732
1.20	0.007	0.035	0.073	0.148	0.305	0.474	0.657
1.30	0.006	0.031	0.063	0.127	0.259	0.399	0.545
1.40	0.005	0.027	0.055	0.110	0.224	0.341	0.463
1.50	0.005	0.024	0.048	0.097	0.196	0.297	0.400
1.60	0.004	0.021	0.043	0.086	0.173	0.261	0.350
1.70	0.004	0.019	0.038	0.076	0.153	0.231	0.309
1.80	0.003	0.017	0.034	0.068	0.137	0.206	0.275
1.90	0.003	0.015	0.031	0.062	0.123	0.185	0.246
2.00	0.003	0.014	0.028	0.056	0.111	0.167	0.222
2.20	0.002	0.012	0.023	0.046	0.092	0.137	0.182
2.40	0.002	0.010	0.019	0.038	0.076	0.114	0.150
2.60	0.002	0.008	0.016	0.032	0.064	0.095	0.125
2.80	0.001	0.007	0.014	0.027	0.054	0.080	0.105
3.00	0.001	0.006	0.011	0.023	0.045	0.067	0.088
3.50	0.001	0.004	0.007	0.015	0.029	0.043	0.056
4.00	0.000	0.002	0.005	0.009	0.017	0.025	0.033

余焓 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c}\right)^{(0)}$ 值

P_r							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
5.987	5.975	5.957	5.927	5.868	5.748	5.628	5.446
5.845	5.833	5.814	5.783	5.721	5.595	5.469	5.278
5.700	5.687	5.668	5.636	5.572	5.442	5.311	5.113
5.551	5.538	5.519	5.486	5.421	5.288	5.154	4.950
5.401	5.388	5.369	5.336	5.270	5.135	4.999	4.791
5.252	5.239	5.220	5.187	5.121	4.986	4.849	4.638
5.104	5.091	5.073	5.041	4.976	4.842	4.704	4.492
4.956	4.943	4.927	4.896	4.833	4.702	4.565	4.353
4.808	4.797	4.781	4.752	4.693	4.566	4.432	4.221
4.655	4.646	4.632	4.607	4.554	4.434	4.303	4.095
4.494	4.488	4.478	4.459	4.413	4.303	4.178	3.974
4.316	4.216	4.312	4.302	4.269	4.173	4.056	3.857
4.108	4.118	4.127	4.132	4.119	4.043	3.935	3.744
3.953	3.976	4.000	4.020	4.024	3.963	3.863	3.678
3.825	3.865	3.904	3.940	3.958	3.910	3.815	3.634
3.658	3.732	3.796	3.853	3.890	3.856	3.767	3.591
3.544	3.652	3.736	3.806	3.854	3.829	3.743	3.569
3.376	3.558	3.670	3.756	3.818	3.801	3.719	3.548
2.584	3.441	3.598	3.706	3.782	3.774	3.695	3.526
1.796	3.283	3.516	3.632	3.744	3.746	3.671	3.505
1.627	3.039	3.422	3.595	3.705	3.718	3.647	3.484
1.359	2.034	3.030	3.398	3.583	3.632	3.575	3.420
1.120	1.487	2.203	2.965	3.353	3.484	3.453	3.315
0.968	1.239	1.719	2.479	3.001	3.329	3.329	3.211
0.857	1.076	1.443	2.079	2.807	3.166	2.202	3.107
0.698	0.860	1.116	1.560	2.274	2.825	2.942	2.899
0.588	0.716	0.915	1.253	1.857	2.486	2.679	2.692
0.505	0.611	0.774	1.046	1.549	2.175	2.421	2.486
0.440	0.531	0.667	0.894	1.318	1.904	2.177	2.285
0.387	0.466	0.583	0.777	1.139	1.672	1.953	2.091
0.344	0.413	0.515	0.683	0.996	1.476	1.751	1.908
0.307	0.368	0.438	0.606	0.880	1.309	1.571	1.736
0.276	0.330	0.411	0.541	0.782	1.167	1.411	1.577
0.226	0.269	0.334	0.437	0.629	0.937	1.143	1.295
0.187	0.222	0.275	0.359	0.513	0.761	0.929	1.058
0.155	0.185	0.228	0.297	0.422	0.621	0.756	0.858
0.130	0.154	0.190	0.246	0.348	0.508	0.614	0.689
0.109	0.129	0.159	0.205	0.288	0.415	0.495	0.545
0.069	0.081	0.099	0.127	0.174	0.239	0.270	0.264
0.041	0.048	0.058	0.072	0.095	0.116	0.110	0.061

表 1.4 L-K 方程余焓

T_r	0.10	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	11.098	11.096	11.095	11.091	11.083	11.076	11.069
0.35	10.656	10.655	10.654	10.653	10.650	10.646	10.643
0.40	10.121	10.121	10.121	10.120	10.121	10.121	10.121
0.45	9.515	9.515	9.516	9.517	9.519	9.521	9.523
0.50	8.868	8.869	8.870	8.872	8.876	8.880	8.884
0.55	0.080	8.211	8.212	8.215	8.221	8.226	8.232
0.60	0.059	7.568	7.570	7.573	7.579	7.585	7.591
0.65	0.045	0.247	6.949	6.952	6.959	6.966	6.973
0.70	0.034	0.185	0.415	6.360	6.367	6.373	6.381
0.75	0.027	0.142	0.306	5.796	5.802	5.809	5.816
0.80	0.021	0.110	0.234	0.542	5.266	5.271	5.278
0.85	0.017	0.087	0.182	0.401	4.753	4.754	4.758
0.90	0.014	0.070	0.144	0.308	0.751	4.254	4.248
0.95	0.012	0.061	0.126	0.265	0.612	1.236	3.042
0.95	0.011	0.056	0.115	0.241	0.542	0.994	3.737
0.97	0.010	0.052	0.105	0.219	0.483	0.837	1.616
0.98	0.010	0.050	0.101	0.209	0.457	0.776	1.324
0.99	0.009	0.048	0.097	0.200	0.433	0.722	1.154
1.00	0.009	0.046	0.093	0.191	0.410	0.675	1.034
1.01	0.009	0.044	0.089	0.183	0.389	0.632	0.940
1.02	0.008	0.042	0.085	0.175	0.370	0.594	0.863
1.05	0.007	0.037	0.075	0.153	0.318	0.498	0.691
1.10	0.006	0.030	0.061	0.123	0.251	0.381	0.507
1.15	0.005	0.025	0.050	0.099	0.199	0.296	0.385
1.20	0.004	0.020	0.040	0.080	0.158	0.232	0.297
1.30	0.003	0.013	0.026	0.052	0.100	0.142	0.177
1.40	0.002	0.008	0.016	0.032	0.060	0.083	0.100
1.50	0.001	0.005	0.009	0.018	0.032	0.042	0.048
1.60	0.000	0.002	0.004	0.007	0.012	0.013	0.011
1.70	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.009	0.017
1.80	-0.000	-0.001	-0.003	-0.006	-0.015	-0.025	-0.037
1.90	-0.001	-0.003	-0.005	-0.011	-0.023	-0.037	-0.053
2.00	-0.001	-0.003	-0.007	-0.015	0.030	-0.047	-0.065
2.20	-0.001	-0.005	-0.010	-0.020	-0.040	-0.062	-0.083
2.40	-0.001	-0.006	-0.012	-0.023	-0.047	-0.071	-0.095
2.60	0.001	-0.006	-0.013	-0.026	-0.052	-0.078	-0.104
2.80	-0.001	-0.007	-0.014	-0.028	-0.055	-0.082	-0.110
3.00	0.001	-0.007	-0.014	0.029	-0.058	-0.086	-0.114
3.50	-0.002	-0.008	-0.016	-0.031	-0.062	-0.092	-0.122
4.00	0.002	0.008	-0.016	0.032	-0.064	-0.096	-0.127

$$\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c}\right)^{(1)} \text{ 值}$$

P_r							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
11.062	11.055	11.044	10.027	11.992	10.935	10.872	10.781
10.640	10.637	10.632	10.624	10.609	10.581	10.554	10.529
10.121	10.121	10.121	10.122	10.123	10.128	10.135	10.150
9.525	9.527	9.531	9.537	9.549	9.576	9.611	9.669
8.888	8.892	8.899	8.909	8.932	8.978	9.030	9.111
8.238	8.243	8.252	8.267	8.298	8.360	8.425	8.531
7.596	7.603	7.614	7.632	7.669	7.745	7.824	7.950
6.980	6.987	6.997	7.017	7.059	7.147	7.239	7.381
6.388	6.395	6.407	6.429	6.475	6.574	6.677	6.837
5.824	5.832	5.845	5.868	5.918	6.027	6.142	6.318
5.285	5.293	5.306	5.330	5.385	5.506	5.632	5.824
4.763	4.771	4.784	4.810	4.872	5.008	5.149	5.358
4.249	4.255	4.268	4.298	4.371	4.530	4.688	4.916
3.934	3.937	3.951	3.987	4.078	4.251	4.422	4.662
3.712	3.713	3.730	3.773	3.873	4.068	4.248	4.497
3.470	3.467	3.492	3.551	3.670	3.885	4.077	4.336
3.332	3.327	3.363	3.434	3.568	3.795	3.992	4.257
3.164	3.164	3.223	3.313	3.464	3.705	3.909	4.178
2.471	2.952	3.065	3.186	3.358	3.615	3.825	4.100
1.375	2.595	2.880	3.051	3.251	3.525	3.742	4.023
1.180	1.723	2.630	2.906	3.142	3.435	3.661	3.947
0.877	0.873	1.496	2.381	2.800	3.167	3.418	3.722
0.617	0.673	1.017	1.261	2.167	2.720	3.023	3.362
0.459	0.503	0.487	0.604	1.497	2.275	2.641	3.019
0.349	0.381	0.381	0.361	0.934	1.843	2.273	2.692
0.203	0.219	0.218	0.178	0.300	1.068	1.592	2.086
0.111	0.115	0.108	0.070	0.044	0.504	1.012	1.547
0.049	0.046	0.032	-0.008	-0.078	0.142	0.556	1.080
0.005	-0.004	-0.023	-0.065	-0.151	-0.082	0.217	0.689
-0.627	-0.040	-0.063	-0.109	-0.202	-0.223	-0.028	0.369
-0.061	-0.067	-0.094	-0.143	-0.241	-0.317	-0.203	0.112
0.070	-0.088	-0.117	-0.169	-0.271	-0.381	-0.330	-0.092
-0.085	-0.105	-0.136	-0.190	-0.295	-0.428	-0.424	-0.255
-0.106	-0.128	-0.163	-0.221	-0.337	-0.493	-0.551	-0.489
-0.120	-0.144	-0.181	-0.242	-0.356	-0.535	-0.631	-0.645
-0.130	-0.156	-0.194	-0.257	-0.376	-0.567	-0.687	-0.764
-0.137	-0.164	-0.204	-0.269	-0.391	-0.591	-0.729	-0.836
-0.142	-0.170	-0.211	-0.278	-0.403	-0.611	-0.763	-0.899
-0.152	-0.181	-0.224	-0.294	-0.425	-0.650	-0.827	-1.015
0.153	-0.188	-0.233	0.306	-0.442	-0.680	-0.874	-1.097

表 1.5 L-K 方程余焓

T_r							
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	11.614	10.008	9.319	8.635	7.961	7.574	7.304
0.35	11.185	9.579	8.890	8.295	7.529	7.140	6.869
0.40	10.802	9.196	8.506	7.821	7.144	6.755	6.483
0.45	10.453	8.847	8.157	7.472	6.794	6.404	6.132
0.50	10.137	8.531	7.841	7.156	6.479	6.089	5.816
0.55	0.038	8.245	7.555	6.870	6.193	5.803	5.531
0.60	0.029	7.983	7.294	6.610	5.933	5.544	5.273
0.65	0.023	0.122	7.052	6.368	5.694	5.306	5.036
0.70	0.018	0.096	0.206	6.140	5.467	5.082	4.814
0.75	0.015	0.078	0.164	5.917	5.248	4.866	4.600
0.80	0.013	0.064	0.134	0.294	5.026	4.649	4.388
0.85	0.011	0.054	0.111	0.239	4.785	4.418	4.166
0.90	0.009	0.046	0.094	0.190	0.463	4.145	3.912
0.93	0.008	0.042	0.085	0.179	0.408	0.750	3.723
0.95	0.008	0.039	0.080	0.168	0.377	0.671	3.556
0.97	0.007	0.037	0.075	0.157	0.350	0.607	1.056
0.98	0.007	0.036	0.073	0.153	0.337	0.580	0.971
0.99	0.007	0.035	0.071	0.148	0.326	0.555	0.903
1.00	0.007	0.034	0.069	0.144	0.315	0.532	0.847
1.01	0.007	0.033	0.067	0.139	0.304	0.510	0.799
1.02	0.006	0.032	0.065	0.135	0.294	0.491	0.757
1.05	0.006	0.030	0.060	0.124	0.267	0.433	0.656
1.10	0.005	0.026	0.053	0.108	0.230	0.371	0.537
1.15	0.005	0.023	0.047	0.096	0.201	0.319	0.452
1.20	0.004	0.021	0.042	0.085	0.177	0.277	0.389
1.30	0.003	0.017	0.033	0.068	0.140	0.217	0.298
1.40	0.003	0.014	0.027	0.056	0.114	0.174	0.237
1.50	0.002	0.011	0.023	0.046	0.094	0.143	0.194
1.60	0.002	0.010	0.019	0.039	0.079	0.120	0.162
1.70	0.002	0.008	0.017	0.033	0.067	0.102	0.137
1.80	0.001	0.007	0.014	0.029	0.058	0.088	0.117
1.90	0.001	0.006	0.013	0.025	0.051	0.076	0.102
2.00	0.001	0.006	0.011	0.022	0.044	0.067	0.089
2.20	0.001	0.004	0.009	0.018	0.035	0.053	0.070
2.40	0.001	0.004	0.007	0.014	0.028	0.042	0.056
2.60	0.001	0.003	0.006	0.012	0.023	0.035	0.046
2.80	0.000	0.002	0.005	0.010	0.020	0.029	0.039
3.00	0.000	0.002	0.004	0.008	0.017	0.025	0.033
3.50	0.000	0.001	0.003	0.006	0.012	0.017	0.023
4.00	0.000	0.001	0.002	0.004	0.009	0.013	0.017

$$\left(\frac{S_m^* - S_m}{R_m}\right)^{(9)} \text{ 值}$$

p_r							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
7.099	6.935	6.740	6.497	6.182	5.847	5.683	5.578
6.663	6.497	6.299	6.052	5.728	5.376	5.194	5.060
6.275	6.109	5.909	5.660	5.330	4.967	4.772	4.619
5.924	5.757	5.557	5.306	4.974	4.603	4.401	4.264
5.608	5.441	5.240	4.989	4.656	4.282	4.074	3.939
5.324	5.157	4.956	4.706	4.373	3.998	3.788	3.607
5.066	4.900	4.700	4.451	4.120	3.747	3.537	3.353
4.830	4.665	4.467	4.220	3.892	3.522	3.315	3.131
4.610	4.446	4.250	4.007	3.684	3.352	3.147	2.935
4.399	4.238	4.045	3.807	3.491	3.158	2.959	2.761
4.191	4.034	3.846	3.615	3.310	2.977	2.777	2.605
3.976	3.825	3.646	3.425	3.135	2.812	2.629	2.463
3.783	3.599	3.434	3.231	2.964	2.668	2.491	2.334
3.569	3.444	3.295	3.108	2.800	2.527	2.412	2.262
3.433	3.326	3.193	3.023	2.700	2.520	2.362	2.215
3.259	3.188	3.081	2.932	2.719	2.468	2.312	2.170
3.142	3.106	3.019	2.884	2.682	2.436	2.287	2.148
2.972	3.010	2.953	2.835	2.646	2.408	2.263	2.126
2.178	2.853	2.879	2.764	2.609	2.380	2.233	2.105
1.391	2.736	2.798	2.730	2.571	2.352	2.215	2.083
1.225	2.495	2.700	2.673	2.533	2.325	2.191	2.062
0.905	1.523	2.328	2.483	2.415	2.242	2.121	2.001
0.742	1.012	1.957	2.081	2.202	2.104	2.007	1.903
0.607	0.799	1.120	1.649	1.968	1.966	1.897	1.810
0.512	0.651	0.890	1.308	1.727	1.827	1.780	1.722
0.385	0.478	0.628	0.891	1.299	1.554	1.581	1.556
0.303	0.372	0.478	0.663	0.990	1.303	1.386	1.402
0.246	0.299	0.381	0.520	0.777	1.088	1.208	1.260
0.204	0.247	0.312	0.421	0.628	0.913	1.050	1.130
0.172	0.208	0.261	0.350	0.519	0.773	0.915	1.013
0.147	0.177	0.222	0.296	0.438	0.661	0.799	0.908
0.127	0.153	0.191	0.255	0.375	0.570	0.702	0.815
0.111	0.134	0.167	0.221	0.325	0.497	0.620	0.733
0.087	0.105	0.130	0.172	0.251	0.388	0.492	0.599
0.070	0.084	0.104	0.138	0.201	0.311	0.399	0.496
0.058	0.069	0.086	0.113	0.164	0.255	0.329	0.416
0.048	0.058	0.072	0.094	0.137	0.213	0.277	0.353
0.041	0.049	0.061	0.080	0.116	0.181	0.236	0.303
0.029	0.034	0.042	0.056	0.081	0.126	0.166	0.216
0.021	0.025	0.031	0.041	0.059	0.093	0.123	0.162

表 1.6 L-K 方程余

T_r							
	0.010	0.030	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	19.782	16.774	16.764	16.744	16.705	16.665	16.626
0.35	15.413	15.408	15.401	15.387	15.359	15.333	15.305
0.40	13.990	13.986	13.981	13.972	13.953	13.934	13.915
0.45	12.564	12.561	12.558	12.551	12.537	12.523	12.509
0.50	11.202	11.200	11.197	11.192	11.182	11.172	11.162
0.55	0.115	9.948	9.946	9.942	9.935	9.928	9.921
0.60	0.078	8.828	8.826	8.823	8.817	8.811	8.806
0.65	0.053	0.309	7.832	7.829	7.824	7.819	7.815
0.70	0.043	0.218	0.491	6.951	6.945	6.941	6.937
0.75	0.029	0.156	0.340	6.173	6.167	6.162	6.158
0.80	0.022	0.116	0.246	0.578	5.475	5.468	5.462
0.85	0.017	0.088	0.183	0.408	4.853	4.841	4.832
0.90	0.013	0.068	0.140	0.301	4.744	4.269	4.249
0.93	0.011	0.058	0.120	0.254	0.593	1.219	3.914
0.95	0.010	0.053	0.109	0.228	0.517	0.961	3.697
0.97	0.010	0.048	0.099	0.206	0.456	0.797	1.570
0.98	0.009	0.046	0.094	0.196	0.429	0.734	1.270
0.99	0.009	0.044	0.090	0.186	0.405	0.680	1.098
1.00	0.008	0.042	0.086	0.177	0.382	0.632	0.977
1.01	0.008	0.040	0.082	0.169	0.361	0.590	0.883
1.02	0.008	0.039	0.078	0.161	0.342	0.552	0.807
1.05	0.007	0.034	0.069	0.140	0.292	0.460	0.642
1.10	0.005	0.028	0.055	0.112	0.229	0.350	0.470
1.15	0.005	0.023	0.045	0.091	0.183	0.275	0.361
1.20	0.004	0.019	0.037	0.075	0.149	0.220	0.286
1.30	0.003	0.013	0.026	0.052	0.102	0.148	0.190
1.40	0.002	0.010	0.019	0.037	0.072	0.104	0.133
1.50	0.001	0.007	0.014	0.027	0.053	0.076	0.097
1.60	0.001	0.005	0.011	0.021	0.040	0.057	0.073
1.70	0.001	0.004	0.008	0.016	0.031	0.044	0.056
1.80	0.001	0.003	0.006	0.013	0.024	0.035	0.044
1.90	0.001	0.003	0.005	0.010	0.019	0.028	0.036
2.00	0.000	0.002	0.004	0.008	0.016	0.023	0.029
2.20	0.000	0.001	0.003	0.006	0.011	0.016	0.021
2.40	0.000	0.001	0.002	0.004	0.008	0.012	0.015
2.60	0.000	0.001	0.002	0.003	0.006	0.009	0.012
2.80	0.000	0.001	0.001	0.003	0.005	0.008	0.010
3.00	0.000	0.001	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008
3.50	0.000	0.000	0.001	0.001	0.003	0.004	0.006
4.00	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.003	0.005

嫡 $\left(\frac{S_m^* - S_m}{R_m}\right)^{(1)}$ 值

p_r							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
16.586	16.547	16.408	16.390	16.195	15.837	15.468	14.925
15.278	15.251	15.211	15.144	15.011	14.751	14.496	14.153
13.826	13.877	13.849	13.803	13.714	13.541	13.376	13.144
12.406	12.482	12.462	12.430	12.367	12.248	12.145	11.999
11.153	11.143	11.129	11.107	11.063	10.985	10.920	10.836
9.914	9.907	9.897	9.882	9.853	9.806	9.769	9.732
8.799	8.794	8.787	8.777	8.760	8.736	8.723	8.720
7.810	7.807	7.801	7.794	7.784	7.779	7.785	7.811
6.933	6.930	6.926	6.922	6.919	6.929	6.952	7.002
6.153	6.152	6.149	6.147	6.149	6.174	6.213	6.285
5.458	5.455	5.453	5.452	5.461	5.501	5.555	5.648
4.826	4.823	4.820	4.822	4.830	4.893	4.969	5.082
4.238	4.232	4.230	4.236	4.267	4.351	4.442	4.578
3.894	3.885	3.884	3.896	3.941	4.046	4.151	4.300
3.658	3.647	3.648	3.669	3.728	3.851	3.966	4.125
3.408	3.391	3.401	3.437	3.517	3.661	3.788	3.957
3.264	3.247	3.268	3.318	3.412	3.569	3.701	3.875
3.093	3.082	3.126	3.195	3.306	3.477	3.616	3.796
2.999	2.868	2.967	3.067	3.200	3.387	3.532	3.717
1.306	2.513	2.784	2.933	3.094	3.297	3.450	3.640
1.113	1.655	2.657	2.790	2.986	3.209	3.369	3.565
0.820	0.831	1.443	2.283	2.655	2.949	3.134	3.348
0.577	0.640	0.618	1.241	2.067	2.534	2.767	3.013
0.437	0.489	0.502	0.654	1.471	2.138	2.428	2.708
0.343	0.385	0.412	0.447	0.991	1.767	2.115	2.430
0.226	0.254	0.282	0.300	0.481	1.147	1.569	1.944
0.158	0.173	0.200	0.220	0.290	0.730	1.138	1.544
0.115	0.130	0.147	0.166	0.206	0.479	0.823	1.222
0.086	0.098	0.112	0.129	0.159	0.334	0.604	0.969
0.067	0.076	0.087	0.102	0.127	0.248	0.456	0.775
0.053	0.060	0.070	0.083	0.105	0.195	0.355	0.628
0.043	0.049	0.057	0.069	0.089	0.160	0.286	0.518
0.035	0.040	0.048	0.058	0.077	0.136	0.238	0.434
0.025	0.029	0.035	0.043	0.060	0.105	0.178	0.322
0.019	0.022	0.027	0.034	0.048	0.086	0.143	0.254
0.015	0.018	0.021	0.028	0.041	0.074	0.120	0.210
0.012	0.014	0.018	0.023	0.035	0.065	0.104	0.180
0.010	0.012	0.015	0.020	0.031	0.058	0.093	0.158
0.007	0.009	0.011	0.015	0.024	0.046	0.073	0.122
0.006	0.007	0.009	0.012	0.020	0.038	0.060	0.100

表 1.7 L-K 方程逸度

T_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	-3.708	-4.402	-4.696	-4.985	-5.261	-5.412	-5.512
0.35	-2.471	-3.166	-3.461	-3.751	-4.029	-4.183	-4.285
0.40	-1.566	-2.261	-2.557	-2.848	-3.128	-3.283	-3.387
0.45	-0.879	-1.575	-1.871	-2.162	-2.444	-2.601	-2.707
0.50	-0.344	-1.040	-1.336	-1.628	-1.912	-2.070	-2.177
0.55	-0.008	-0.614	-0.911	-1.204	-1.488	-1.647	-1.755
0.60	-0.007	-0.269	-0.566	-0.859	-1.144	-1.304	-1.413
0.65	-0.005	0.026	-0.283	-0.576	-0.862	-1.023	-1.132
0.70	-0.004	-0.021	-0.043	-0.341	-0.627	-0.789	-0.899
0.75	-0.003	-0.017	-0.035	-0.144	-0.430	-0.592	-0.703
0.80	-0.003	-0.014	-0.029	-0.059	-0.264	-0.426	-0.537
0.85	-0.002	0.012	-0.024	-0.049	-0.128	-0.285	-0.396
0.90	-0.002	-0.010	-0.020	-0.041	-0.086	-0.166	-0.276
0.93	-0.002	-0.009	-0.018	-0.037	-0.077	-0.122	-0.214
0.95	-0.002	0.008	-0.017	-0.035	-0.072	-0.113	-0.176
0.97	-0.002	-0.008	-0.016	-0.033	-0.067	-0.105	-0.148
0.98	-0.002	-0.008	-0.016	-0.032	-0.065	-0.101	-0.142
0.99	-0.001	-0.007	-0.015	-0.031	-0.063	-0.098	-0.137
1.00	-0.001	0.007	-0.015	-0.030	-0.061	-0.095	-0.132
1.01	-0.001	-0.007	-0.014	-0.029	-0.059	-0.091	-0.127
1.02	-0.001	0.007	-0.014	-0.028	-0.057	-0.088	-0.122
1.05	-0.001	-0.006	-0.013	-0.025	-0.052	-0.080	-0.110
1.10	-0.001	-0.005	-0.011	-0.022	-0.045	-0.069	-0.093
1.15	-0.001	-0.005	-0.009	-0.019	-0.039	-0.059	-0.080
1.20	-0.001	-0.004	-0.008	-0.017	-0.034	-0.051	-0.069
1.30	-0.001	-0.003	-0.006	-0.013	-0.026	-0.039	-0.052
1.40	-0.001	-0.003	-0.005	-0.010	-0.020	-0.030	-0.040
1.50	0.000	-0.002	-0.004	-0.008	-0.016	-0.024	-0.032
1.60	0.000	-0.002	-0.003	-0.006	-0.012	-0.019	-0.025
1.70	0.000	-0.001	-0.002	-0.005	-0.010	-0.015	-0.020
1.80	0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.008	-0.012	-0.015
1.90	0.000	-0.001	-0.002	-0.003	-0.006	-0.009	-0.012
2.00	0.000	0.001	-0.001	-0.002	-0.005	-0.007	-0.009
2.20	0.000	0.000	-0.001	-0.001	-0.003	-0.004	-0.005
2.40	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.003
2.60	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.001	-0.001
2.80	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
3.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002
3.50	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.003
4.00	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004

系数 $[\lg(f/p)]^{(0)}$ 值

P							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
-5.584	-5.638	-5.697	-5.759	-5.810	-5.782	-5.679	-5.461
-4.359	-4.416	-4.479	-4.547	-4.611	-4.608	4.530	-4.332
-3.463	-3.522	-3.588	-3.661	-3.735	-3.752	-3.694	-3.545
-2.785	-2.845	-2.913	-2.990	-3.071	-3.104	-3.063	-2.938
-2.256	-2.317	-2.387	-2.468	-2.555	-2.601	-2.572	-2.468
-1.835	-1.897	-1.969	-2.052	-2.145	-2.201	-2.185	-2.096
-1.494	-1.557	-1.630	-1.715	-1.812	-1.878	-1.869	-1.795
-1.214	-1.278	-1.352	-1.439	1.530	1.612	1.611	-1.549
-0.981	-1.045	-1.120	-1.208	-1.312	-1.391	-1.396	-1.344
-0.785	-0.850	-0.925	-1.015	-1.121	-1.204	-1.215	-1.172
-0.619	0.685	-0.760	-0.851	-0.958	-1.048	-1.062	-1.026
-0.479	-0.544	-0.620	-0.711	-0.819	-0.911	-0.930	0.901
-0.359	-0.424	-0.500	-0.591	-0.700	-0.794	0.817	0.793
-0.296	0.361	-0.437	-0.527	-0.637	-0.732	-0.756	-0.735
-0.258	-0.322	-0.398	-0.488	-0.598	-0.693	-0.719	-0.699
-0.223	-0.287	-0.362	-0.452	-0.561	-0.657	-0.683	-0.665
0.206	0.270	-0.344	-0.434	-0.543	-0.639	-0.666	-0.649
-0.191	-0.254	-0.328	-0.417	-0.526	-0.622	-0.649	-0.633
-0.176	0.238	-0.312	-0.401	-0.509	-0.605	-0.633	-0.617
-0.168	-0.224	-0.297	-0.385	-0.493	-0.580	-0.617	-0.602
0.161	-0.210	-0.282	-0.370	-0.477	-0.573	-0.601	-0.588
-0.143	-0.180	-0.242	-0.327	-0.433	-0.529	-0.557	-0.546
-0.120	-0.148	-0.193	-0.267	-0.368	-0.462	-0.491	0.482
-0.102	0.125	-0.160	-0.220	-0.312	-0.403	-0.433	-0.426
-0.088	-0.106	-0.135	-0.184	-0.266	-0.352	-0.382	-0.377
-0.066	-0.080	-0.100	-0.134	-0.195	-0.269	-0.296	-0.293
-0.051	-0.061	-0.076	-0.101	-0.146	-0.205	-0.229	-0.226
-0.039	-0.047	-0.059	-0.077	-0.111	-0.157	-0.176	-0.173
-0.031	-0.037	0.046	-0.060	-0.085	-0.120	-0.135	-0.129
-0.024	-0.029	-0.036	-0.046	-0.065	-0.092	-0.102	-0.094
-0.019	-0.023	-0.028	-0.036	-0.050	-0.069	-0.075	-0.066
-0.015	0.018	-0.022	-0.028	-0.038	-0.052	-0.054	-0.043
-0.012	-0.014	-0.017	-0.021	-0.029	-0.037	-0.037	-0.024
-0.007	-0.008	-0.009	-0.012	-0.015	-0.017	-0.012	0.004
-0.003	-0.004	-0.004	-0.005	-0.006	0.003	0.005	0.024
-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	0.001	0.007	0.017	0.037
0.001	0.001	0.002	0.003	0.005	0.014	0.025	0.046
0.002	0.003	0.003	0.005	0.009	0.018	0.031	0.053
0.004	0.005	0.006	0.008	0.013	0.025	0.038	0.061
0.005	0.006	0.007	0.010	0.016	0.028	0.041	0.064

表 1.8 L-K 方程

T_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	-8.778	-8.779	-8.781	-8.785	-8.790	-8.797	-8.804
0.35	-6.528	-6.530	-6.532	-6.536	-6.544	-6.551	-6.559
0.40	-4.912	-4.914	-4.916	-4.919	-4.929	-4.937	-4.945
0.45	-3.726	-3.728	-3.730	-3.734	-3.742	-3.750	-3.758
0.50	-2.838	-2.839	-2.841	-2.845	-2.853	-2.861	-2.869
0.55	-0.013	-2.163	-2.165	-2.169	-2.177	-2.184	-2.192
0.60	-0.009	-1.644	-1.646	-1.650	-1.657	-1.664	-1.671
0.65	-0.006	-0.031	-1.242	-1.245	-1.252	-1.258	-1.265
0.70	-0.004	-0.021	-0.044	-0.027	-0.034	-0.040	-0.046
0.75	-0.003	-0.014	-0.030	-0.027	-0.032	-0.038	-0.044
0.80	-0.002	-0.010	-0.020	-0.023	-0.028	-0.033	-0.038
0.85	-0.001	-0.006	-0.013	-0.028	-0.021	-0.027	-0.032
0.90	-0.001	-0.004	-0.009	-0.018	-0.020	-0.019	-0.024
0.93	-0.001	-0.003	-0.007	-0.013	-0.029	-0.028	-0.031
0.95	-0.001	-0.003	-0.005	-0.011	-0.023	-0.037	-0.043
0.97	0.000	-0.002	-0.004	-0.009	-0.018	-0.029	-0.042
0.98	0.000	-0.002	-0.004	-0.008	-0.016	-0.025	-0.035
0.99	0.000	-0.002	-0.003	-0.007	-0.014	-0.021	-0.030
1.00	0.000	-0.001	-0.003	-0.006	-0.012	-0.018	-0.025
1.01	0.000	-0.001	-0.003	-0.005	-0.010	-0.016	-0.021
1.02	0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.009	-0.013	-0.017
1.05	0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.005	-0.006	-0.007
1.10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.004
1.15	0.000	0.000	0.001	0.002	0.005	0.008	0.011
1.20	0.000	0.001	0.002	0.003	0.007	0.012	0.017
1.30	0.000	0.001	0.003	0.005	0.011	0.017	0.023
1.40	0.000	0.002	0.003	0.006	0.013	0.020	0.027
1.50	0.000	0.002	0.003	0.007	0.014	0.021	0.028
1.60	0.000	0.002	0.003	0.007	0.014	0.021	0.029
1.70	0.000	0.002	0.004	0.007	0.014	0.021	0.029
1.80	0.000	0.002	0.003	0.007	0.014	0.021	0.028
1.90	0.000	0.002	0.003	0.007	0.014	0.021	0.028
2.00	0.000	0.002	0.003	0.007	0.013	0.020	0.027
2.20	0.000	0.002	0.003	0.006	0.013	0.019	0.025
2.40	0.000	0.002	0.003	0.006	0.012	0.018	0.024
2.60	0.000	0.001	0.003	0.006	0.011	0.017	0.023
2.80	0.000	0.001	0.003	0.005	0.011	0.016	0.021
3.00	0.000	0.001	0.003	0.005	0.010	0.015	0.020
3.50	0.000	0.001	0.002	0.004	0.009	0.013	0.018
4.00	0.000	0.001	0.002	0.004	0.008	0.012	0.016

速度系数 $[g(f/p)]^{(2)}$ 值

p							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
-8.811	-8.818	-8.828	-8.845	-8.880	-8.953	-9.022	-9.126
-6.567	-6.575	-6.587	-6.606	-6.645	-6.723	-6.800	-6.919
-4.954	-4.962	-4.974	-4.995	-5.035	-5.115	-5.195	-5.312
-3.766	-3.774	-3.786	-3.806	-3.845	-3.923	-4.001	-4.114
-2.877	-2.884	-2.896	-2.915	-2.953	-3.027	-3.101	-3.208
-2.199	-2.207	-2.218	-2.236	-2.273	-2.342	-2.410	-2.510
-1.677	-1.684	-1.695	-1.712	-1.747	-1.812	-1.875	-1.967
-1.271	-1.278	-1.287	-1.304	-1.336	-1.397	-1.456	-1.539
-0.952	-0.958	-0.967	-0.983	-1.013	-1.070	-1.124	-1.201
-0.700	-0.705	-0.714	-0.728	-0.756	-0.809	-0.858	-0.929
-0.499	-0.504	-0.512	-0.526	-0.551	-0.600	-0.645	-0.709
-0.338	-0.343	-0.351	-0.364	-0.388	-0.432	-0.473	-0.530
-0.210	-0.215	-0.222	-0.234	-0.256	-0.296	-0.333	-0.384
-0.146	-0.151	-0.158	-0.170	-0.190	-0.228	-0.262	-0.310
-0.108	-0.114	-0.121	-0.132	-0.151	-0.187	-0.220	-0.265
-0.075	-0.080	-0.087	-0.097	-0.116	-0.149	-0.180	-0.223
-0.059	-0.064	-0.071	-0.081	-0.099	-0.132	-0.162	-0.203
-0.044	-0.050	-0.056	-0.066	-0.084	-0.115	-0.144	-0.184
-0.031	-0.036	-0.042	-0.052	-0.069	-0.099	-0.127	-0.166
-0.024	-0.024	-0.030	-0.038	-0.054	-0.084	-0.111	-0.149
-0.019	-0.015	-0.018	-0.026	-0.041	-0.069	-0.095	-0.132
-0.007	-0.002	0.008	0.007	-0.005	-0.029	-0.052	-0.085
0.007	0.012	0.025	0.041	0.042	0.026	0.008	-0.019
0.016	0.022	0.034	0.056	0.074	0.069	0.057	0.036
0.023	0.029	0.041	0.064	0.093	0.102	0.096	0.081
0.030	0.038	0.049	0.071	0.109	0.142	0.150	0.148
0.034	0.041	0.053	0.074	0.112	0.161	0.181	0.191
0.036	0.043	0.055	0.074	0.112	0.167	0.197	0.218
0.036	0.043	0.055	0.074	0.110	0.167	0.204	0.234
0.036	0.043	0.054	0.072	0.107	0.165	0.205	0.242
0.035	0.042	0.053	0.070	0.104	0.161	0.203	0.246
0.034	0.041	0.052	0.068	0.101	0.157	0.200	0.246
0.034	0.040	0.050	0.066	0.097	0.152	0.196	0.244
0.032	0.038	0.047	0.062	0.091	0.143	0.186	0.236
0.030	0.036	0.044	0.058	0.086	0.134	0.176	0.227
0.028	0.034	0.042	0.055	0.080	0.127	0.167	0.217
0.027	0.032	0.039	0.052	0.076	0.120	0.158	0.208
0.025	0.030	0.037	0.049	0.072	0.114	0.151	0.199
0.022	0.026	0.033	0.043	0.063	0.101	0.134	0.179
0.020	0.023	0.029	0.038	0.057	0.090	0.121	0.163

表 1.9 L-K 方程

T_r	L-K 方程						
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	2.805	2.807	2.809	2.814	2.830	2.842	2.854
0.35	2.808	2.810	2.812	2.815	2.823	2.835	2.844
0.40	2.925	2.926	2.928	2.933	2.935	2.940	2.945
0.45	2.989	2.990	2.990	2.991	2.993	2.995	2.997
0.50	3.006	3.005	3.004	3.003	3.001	3.000	2.998
0.55	0.118	3.002	3.000	2.997	2.990	2.984	2.978
0.60	0.089	3.009	3.006	2.999	2.986	2.974	2.963
0.65	0.069	0.387	3.047	3.036	3.014	2.993	2.973
0.70	0.054	0.298	0.687	3.138	3.099	3.065	3.033
0.75	0.044	0.236	0.526	3.351	3.284	3.225	3.171
0.80	0.036	0.191	0.415	1.032	3.547	3.537	3.440
0.85	0.030	0.157	0.336	0.794	4.404	4.158	3.957
0.90	0.025	0.131	0.277	0.633	1.398	5.679	5.095
0.93	0.023	0.118	0.249	0.560	1.538	4.208	6.720
0.95	0.021	0.111	0.232	0.518	1.375	3.341	9.316
0.97	0.020	0.104	0.217	0.480	1.240	2.778	9.585
0.98	0.019	0.101	0.210	0.463	1.181	2.563	7.350
0.99	0.019	0.098	0.204	0.447	1.126	2.378	6.038
1.00	0.018	0.095	0.197	0.431	1.076	2.218	5.156
1.01	0.018	0.092	0.191	0.417	1.029	2.076	4.516
1.02	0.017	0.089	0.185	0.403	0.986	1.951	4.025
1.05	0.016	0.082	0.169	0.365	0.872	1.648	3.047
1.10	0.014	0.071	0.147	0.313	0.724	1.297	2.168
1.15	0.012	0.063	0.128	0.271	0.612	1.058	1.670
1.20	0.011	0.055	0.113	0.237	0.525	0.885	1.345
1.30	0.009	0.044	0.089	0.185	0.400	0.651	0.946
1.40	0.007	0.036	0.072	0.149	0.315	0.502	0.711
1.50	0.006	0.029	0.060	0.122	0.255	0.399	0.557
1.60	0.005	0.025	0.050	0.101	0.210	0.326	0.449
1.70	0.004	0.021	0.042	0.086	0.176	0.271	0.371
1.80	0.004	0.018	0.036	0.073	0.150	0.229	0.311
1.90	0.003	0.016	0.031	0.063	0.129	0.196	0.265
2.00	0.003	0.014	0.027	0.055	0.112	0.170	0.229
2.20	0.002	0.011	0.021	0.043	0.086	0.131	0.175
2.40	0.002	0.009	0.017	0.034	0.069	0.104	0.138
2.60	0.001	0.007	0.014	0.028	0.056	0.084	0.112
2.80	0.001	0.006	0.012	0.023	0.046	0.070	0.093
3.00	0.001	0.005	0.010	0.020	0.039	0.058	0.078
3.50	0.001	0.003	0.007	0.013	0.027	0.040	0.053
4.00	0.000	0.002	0.005	0.010	0.019	0.029	0.038

$$\left[\frac{C_{p.m} - C_{r.m}^*}{R_m} \right]^{(0)} \text{ 值}$$

p_r							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
2.866	2.878	2.896	2.927	2.989	3.122	3.257	3.466
2.853	2.861	2.875	2.897	2.944	3.042	3.145	3.313
2.951	2.956	2.965	2.979	3.014	3.085	3.164	3.293
2.999	3.002	3.006	3.014	3.032	3.079	3.135	3.232
2.997	2.996	2.995	2.995	2.999	3.019	3.054	3.122
2.973	2.968	2.961	2.951	2.938	2.934	2.947	2.988
2.952	2.942	2.927	2.907	2.874	2.840	2.831	2.847
2.955	2.938	2.914	2.878	2.822	2.753	2.720	2.709
3.003	2.975	2.937	2.881	2.792	2.681	2.621	2.582
3.122	3.076	3.015	2.928	2.795	2.629	2.537	2.469
3.354	3.277	3.176	3.038	2.832	2.601	2.473	2.373
3.790	3.647	3.470	3.240	2.931	2.590	2.427	2.292
4.677	4.359	4.000	3.585	3.086	2.626	2.399	2.227
5.766	5.149	4.533	3.902	3.286	2.657	2.392	2.195
7.127	6.010	5.050	4.180	3.351	2.684	2.391	2.175
10.011	7.451	5.785	4.531	3.486	2.716	2.393	2.159
13.270	8.611	6.279	4.743	3.560	2.733	2.395	2.151
21.948	10.362	6.897	4.983	3.641	2.752	2.398	2.144
******	13.281	7.686	5.255	3.729	2.773	2.401	2.138
22.295	13.967	8.708	5.569	3.821	2.794	2.405	2.131
13.184	31.353	10.962	5.923	3.920	2.816	2.408	2.125
6.458	20.234	16.457	7.296	4.259	2.891	2.425	2.110
3.649	6.510	13.255	9.787	4.927	3.033	2.462	2.093
2.553	3.885	6.985	9.094	5.535	3.186	2.508	2.083
1.951	2.758	4.430	6.911	5.710	3.326	2.555	2.079
1.297	1.711	2.458	3.850	4.793	3.452	2.628	2.077
0.946	1.208	1.650	2.462	3.573	3.262	2.626	2.068
0.728	0.912	1.211	1.747	2.647	2.917	2.525	2.038
0.580	0.719	0.938	1.321	2.016	2.598	2.347	1.978
0.475	0.583	0.752	1.043	1.586	2.128	2.130	1.889
0.397	0.484	0.619	0.848	1.282	1.805	1.907	1.778
0.336	0.409	0.519	0.706	1.060	1.538	1.696	1.656
0.289	0.359	0.443	0.598	0.893	1.320	1.505	1.531
0.220	0.265	0.334	0.446	0.661	0.998	1.191	1.292
0.173	0.208	0.261	0.347	0.510	0.779	0.958	1.086
0.140	0.168	0.210	0.278	0.407	0.624	0.780	0.917
0.116	0.138	0.172	0.227	0.332	0.512	0.647	0.779
0.097	0.116	0.144	0.190	0.277	0.427	0.545	0.668
0.066	0.079	0.098	0.128	0.187	0.289	0.374	0.472
0.048	0.057	0.071	0.093	0.135	0.209	0.272	0.350

表 1.10 L-K 方程

T_r							
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	8.462	8.445	8.424	8.381	8.281	8.192	8.102
0.35	9.775	9.762	9.746	9.713	9.646	9.568	9.499
0.40	11.494	11.484	11.471	11.438	11.394	11.343	11.291
0.45	12.651	12.643	12.633	12.613	12.573	12.532	12.492
0.50	13.111	13.106	13.099	13.084	13.055	13.025	12.995
0.55	0.511	13.035	13.030	13.021	13.002	12.981	12.961
0.60	0.345	12.679	12.675	12.668	12.653	12.637	12.620
0.65	0.242	1.518	12.148	12.145	12.137	12.128	12.117
0.70	0.174	1.026	2.698	11.557	11.564	11.563	11.559
0.75	0.129	0.726	1.747	10.967	10.995	11.011	11.019
0.80	0.097	0.532	1.212	3.511	10.490	10.536	10.566
0.85	0.075	0.399	0.879	2.247	9.999	10.153	10.245
0.90	0.058	0.306	0.658	1.563	5.486	9.793	10.180
0.93	0.050	0.263	0.560	1.289	3.890	*****	10.285
0.95	0.046	0.239	0.505	1.142	3.215	9.369	9.993
0.97	0.042	0.217	0.456	1.018	2.712	6.583	*****
0.98	0.040	0.207	0.434	0.962	2.506	5.711	*****
0.99	0.038	0.198	0.414	0.911	2.324	5.027	*****
1.00	0.037	0.189	0.394	0.863	2.162	4.477	10.511
1.01	0.035	0.181	0.376	0.819	2.016	4.026	8.437
1.02	0.034	0.173	0.359	0.778	1.884	3.648	7.044
1.05	0.030	0.152	0.313	0.669	1.559	2.812	4.679
1.10	0.024	0.123	0.252	0.528	1.174	1.968	2.919
1.15	0.020	0.101	0.205	0.424	0.910	1.460	2.048
1.20	0.016	0.083	0.168	0.345	0.722	1.123	1.527
1.30	0.012	0.058	0.116	0.235	0.476	0.715	0.938
1.40	0.008	0.042	0.083	0.166	0.329	0.484	0.624
1.50	0.006	0.030	0.061	0.120	0.235	0.342	0.437
1.60	0.005	0.023	0.045	0.089	0.173	0.249	0.317
1.70	0.003	0.017	0.034	0.068	0.130	0.187	0.236
1.80	0.003	0.013	0.027	0.052	0.100	0.143	0.180
1.90	0.002	0.011	0.021	0.041	0.078	0.111	0.140
2.00	0.002	0.008	0.017	0.032	0.062	0.088	0.110
2.20	0.001	0.005	0.011	0.021	0.040	0.057	0.072
2.40	0.001	0.004	0.007	0.014	0.028	0.039	0.049
2.60	0.001	0.003	0.005	0.010	0.020	0.028	0.035
2.80	0.000	0.002	0.004	0.008	0.014	0.021	0.026
3.00	0.000	0.001	0.003	0.006	0.011	0.016	0.020
3.50	0.000	0.001	0.002	0.003	0.006	0.009	0.012
4.00	0.000	0.001	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008

$$\left[\frac{C_{p,m} - C_{p,m}^*}{R_m} \right]^{(1)} \text{ 值}$$

F_r							
1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
8.011	7.920	7.785	7.558	7.103	6.270	5.372	4.020
9.430	9.360	9.256	9.030	8.728	8.013	7.290	6.285
11.240	11.185	11.110	10.930	10.709	10.170	9.625	8.808
12.451	12.409	12.347	12.243	12.029	11.592	11.183	10.533
12.964	12.933	12.886	12.805	12.639	12.288	11.946	11.419
12.939	12.917	12.882	12.823	12.695	12.407	12.103	11.673
12.589	12.574	12.550	12.506	12.407	12.165	11.905	11.526
12.105	12.092	12.060	12.026	11.943	11.728	11.494	11.141
11.553	11.536	11.524	11.495	11.416	11.208	10.985	10.661
11.024	11.022	11.013	10.986	10.898	10.677	10.448	10.132
10.583	10.590	10.587	10.556	10.446	10.178	9.917	9.591
10.297	10.321	10.324	10.278	10.111	9.740	9.433	9.075
10.349	10.409	10.401	10.279	9.940	9.389	8.999	8.592
10.769	10.875	10.801	10.523	9.865	9.225	8.766	8.322
11.420	11.607	11.387	10.865	10.055	9.136	8.621	8.152
13.001	*****	12.498	11.445	10.215	9.061	8.485	7.986
*****	*****	*****	11.856	10.323	9.037	8.420	7.906
*****	*****	*****	12.388	10.457	9.011	8.359	7.826
*****	*****	*****	13.081	10.617	8.990	8.293	7.747
*****	*****	*****	*****	10.805	8.973	8.236	7.670
*****	*****	*****	*****	11.024	8.960	8.182	7.595
7.173	2.277	*****	*****	11.852	8.939	8.018	7.377
3.877	4.002	3.927	*****	*****	8.933	7.759	7.031
2.587	2.844	2.236	7.716	12.812	8.849	7.504	6.702
1.881	2.065	1.962	2.965	9.494	8.508	7.206	6.384
1.129	1.264	1.327	1.288	3.855	6.758	6.365	5.735
0.743	0.833	0.904	0.905	1.652	4.524	5.193	5.035
0.517	0.580	0.639	0.666	0.907	2.823	3.944	4.289
0.374	0.419	0.466	0.499	0.601	1.755	2.871	3.545
0.278	0.312	0.349	0.380	0.439	1.129	2.060	2.867
0.212	0.238	0.267	0.206	0.337	0.764	1.483	2.287
0.164	0.185	0.209	0.234	0.267	0.545	1.085	1.817
0.136	0.146	0.166	0.187	0.217	0.407	0.812	1.446
0.085	0.096	0.110	0.126	0.150	0.256	0.482	0.941
0.058	0.066	0.076	0.089	0.109	0.180	0.329	0.644
0.042	0.048	0.056	0.066	0.084	0.137	0.239	0.466
0.031	0.036	0.042	0.051	0.067	0.110	0.187	0.356
0.024	0.028	0.033	0.041	0.055	0.092	0.153	0.285
0.015	0.017	0.021	0.026	0.038	0.067	0.108	0.190
0.010	0.012	0.015	0.019	0.029	0.054	0.085	0.146

表 2.1 L. K 方程导数压

P_r							
f_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0003
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0004
0.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0005
0.45	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0005
0.50	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0004	0.0007
0.55	1.0003	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0005	0.0008
0.60	1.0002	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002	0.0005	0.0010
0.65	1.0001	1.0003	0.0000	0.0001	0.0003	0.0007	0.0012
0.70	1.0001	1.0022	1.0112	0.0001	0.0004	0.0009	0.0015
0.75	1.0000	1.0014	1.0067	0.0001	0.0005	0.0011	0.0019
0.80	1.0000	1.0009	1.0042	1.0233	0.0008	0.0016	0.0026
0.85	1.0000	1.0006	1.0028	1.0141	0.0012	0.0025	0.0040
0.90	1.0000	1.0004	1.0018	1.0089	1.0004	0.0049	0.0072
0.93	1.0000	1.0003	1.0015	1.0069	1.0425	1.2029	0.0126
0.95	1.0000	1.0003	1.0013	1.0053	1.0343	1.1409	0.0228
0.97	1.0000	1.0003	1.0011	1.0050	1.0279	1.1034	0.0838
0.98	1.0000	1.0002	1.0010	1.0046	1.0253	1.0899	1.3761
0.99	1.0000	1.0002	1.0009	1.0042	1.0230	1.0787	1.2869
1.00	1.0000	1.0002	1.0009	1.0039	1.0209	1.0693	1.2284
1.01	1.0000	1.0002	1.0008	1.0036	1.0190	1.0613	1.1869
1.02	1.0000	1.0002	1.0008	1.0034	1.0174	1.0545	1.1560
1.05	1.0000	1.0001	1.0006	1.0027	1.0133	1.0390	1.0979
1.10	1.0000	1.0001	1.0004	1.0018	1.0036	1.0234	1.0516
1.15	1.0000	1.0001	1.0003	1.0012	1.0056	1.0145	1.0294
1.20	1.0000	1.0001	1.0002	1.0008	1.0037	1.0090	1.0172
1.30	1.0000	1.0000	1.0001	1.0004	1.0014	1.0032	1.0054
1.40	1.0000	1.0000	1.0000	1.0001	1.0004	1.0006	1.0006
1.50	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9998	0.9994	0.9985
1.60	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9995	0.9988	0.9975
1.70	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9994	0.9986	0.9972
1.80	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9994	0.9985	0.9971
1.90	1.0000	1.0000	1.0000	0.9998	0.9994	0.9985	0.9972
2.00	1.0000	1.0000	1.0000	0.9998	0.9994	0.9985	0.9973
2.20	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9994	0.9987	0.9977
2.40	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9995	0.9989	0.9980
2.60	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9996	0.9990	0.9983
2.80	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9996	0.9992	0.9985
3.00	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9997	0.9993	0.9987
3.50	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9998	0.9995	0.9991
4.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9998	0.9996	0.9993

缩因子 $Z_p^{(0)}$ 值

1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.0005	0.0007	0.0011	0.0020	0.0043	0.0117	0.0222	-0.0433
0.0006	0.0009	0.0014	0.0024	0.0052	0.0139	0.0262	-0.0504
0.0007	0.0010	0.0016	0.0028	0.0062	0.0162	0.0302	-0.0572
0.0009	0.0012	0.0019	0.0033	0.0072	0.0187	0.0342	-0.0638
0.0010	0.0015	0.0023	0.0039	0.0084	0.0213	0.0385	-0.0704
0.0012	0.0017	0.0027	0.0046	0.0097	0.0242	0.0430	-0.0771
0.0015	0.0021	0.0032	0.0054	0.0113	0.0275	0.0479	-0.0841
0.0018	0.0025	0.0038	0.0065	0.0132	0.0312	0.0534	-0.0915
0.0022	0.0031	0.0047	0.0078	0.0156	0.0357	0.0595	-0.0995
0.0029	0.0040	0.0059	0.0097	0.0187	0.0410	0.0665	0.1081
0.0039	0.0053	0.0077	0.0123	0.0229	0.0475	0.0746	0.1177
0.0057	0.0076	0.0107	0.0163	0.0280	0.0555	0.0841	0.1283
0.0097	0.0122	0.0161	0.0228	0.0368	0.0657	0.0952	0.1401
0.0152	0.0179	0.0220	0.0291	0.0436	0.0732	0.1030	0.1479
0.0231	0.0249	0.0284	0.0350	0.0493	0.0788	0.1086	0.1533
0.0430	0.0382	0.0384	0.0431	0.0552	0.0851	0.1146	0.1591
0.0695	0.0504	0.0453	0.0483	0.0632	0.0885	0.1172	0.1620
0.1547	0.0710	0.0557	0.0545	0.0646	0.0921	0.1211	0.1651
1.0930	0.1111	0.0698	0.0620	0.0695	0.0959	0.1245	0.1682
2.0566	0.2082	0.0902	0.0712	0.0749	0.0998	0.1281	0.1713
1.6020	0.5224	0.1215	0.0825	0.0810	0.1011	0.1317	0.1746
1.2467	1.5584	0.3751	0.1370	0.1038	0.1182	0.1436	0.1848
1.1017	1.1759	1.0102	0.3517	0.1640	0.1477	0.1663	0.2034
1.0515	1.0778	1.0627	0.6398	0.2622	0.1859	0.1933	0.2241
1.0273	1.0383	1.0323	0.8219	0.3911	0.2343	0.2250	0.2471
1.0074	1.0079	1.0003	0.9324	0.6302	0.3579	0.3023	0.2998
0.9999	0.9973	0.9899	0.9338	0.7768	0.4912	0.3933	0.3665
0.9968	0.9940	0.9868	0.9621	0.8530	0.6076	0.4874	0.4263
0.9936	0.9927	0.9862	0.9675	0.8938	0.6979	0.5740	0.4934
0.9952	0.9925	0.9868	0.9717	0.9180	0.7644	0.6481	0.5576
0.9932	0.9927	0.9877	0.9752	0.9337	0.8127	0.7086	0.6162
0.9954	0.9931	0.9887	0.9781	0.9448	0.8479	0.7572	0.6679
0.9957	0.9936	0.9897	0.9806	0.9531	0.8741	0.7958	0.7123
0.9963	0.9946	0.9914	0.9844	0.9646	0.9092	0.8511	0.7820
0.9969	0.9955	0.9929	0.9373	0.9721	0.9310	0.8870	0.8314
0.9973	0.9962	0.9940	0.9895	0.9774	0.9456	0.9113	0.8666
0.9977	0.9967	0.9949	0.9912	0.9813	0.9558	0.9284	0.8920
0.9980	0.9972	0.9957	0.9925	0.9843	0.9633	0.9409	0.9109
0.9986	0.9980	0.9970	0.9948	0.9892	0.9753	0.9605	0.9407
0.9990	0.9985	0.9978	0.9962	0.9922	0.9821	0.9715	0.9573

表 2.2 L-K 方程导数

P_r							
T_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0001
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0002	-0.0003
0.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0003	-0.0005
0.45	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0002	-0.0004	-0.0006
0.50	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0002	-0.0004	-0.0008
0.55	0.0016	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0003	-0.0006	-0.0010
0.60	0.0007	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0003	-0.0007	-0.0012
0.65	0.0004	0.0028	0.0000	-0.0001	-0.0004	-0.0009	-0.0015
0.70	0.0002	0.0059	0.0154	-0.0001	-0.0005	-0.0011	-0.0019
0.75	0.0001	0.0028	0.0368	-0.0002	-0.0007	-0.0014	-0.0024
0.80	0.0000	0.0014	0.0069	0.0512	-0.0010	-0.0020	-0.0033
0.85	0.0000	0.0007	0.0031	0.0192	-0.0016	-0.0031	-0.0049
0.90	0.0000	0.0003	0.0014	0.0074	0.0770	-0.0065	-0.0088
0.93	0.0000	0.0002	0.0008	0.0035	0.0322	0.3620	-0.0157
0.95	0.0000	0.0001	0.0005	0.0024	0.0175	0.1224	-0.0301
0.97	0.0000	0.0001	0.0003	0.0014	0.0086	0.6441	-0.1409
0.98	0.0000	0.0000	0.0002	0.0009	0.0055	0.0244	-3.2227
0.99	0.0000	0.0000	0.0001	0.0006	0.0030	0.0117	0.0698
1.00	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0010	0.0019	0.0025
1.01	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003	-0.0005	-0.0045	-0.0280
1.02	0.0000	0.0000	-0.0000	-0.0002	-0.0018	-0.0090	-0.0428
1.05	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0006	-0.0041	-0.0158	-0.0538
1.10	0.0000	-0.0001	-0.0002	-0.0010	-0.0055	-0.0176	-0.0463
1.15	0.0000	-0.0001	-0.0002	-0.0011	-0.0054	-0.0158	-0.0363
1.20	0.0000	-0.0001	-0.0002	-0.0010	-0.0049	-0.0133	-0.0281
1.30	0.0000	0.0000	-0.0002	-0.0008	-0.0036	-0.0088	-0.0168
1.40	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0006	-0.0024	-0.0056	-0.0100
1.50	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0004	-0.0016	-0.0034	-0.0058
1.60	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0003	-0.0010	-0.0020	-0.0031
1.70	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0002	-0.0005	-0.0010	-0.0014
1.80	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.0002	-0.0004	-0.0003
1.90	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0005
2.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004	0.0010
2.20	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0007	0.0015
2.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004	0.0009	0.0017
2.60	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004	0.0009	0.0017
2.80	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004	0.0009	0.0017
3.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0004	0.0009	0.0016
3.50	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0008	0.0014
4.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0003	0.0005	0.0012

压缩因子 $Z_c^{(1)}$ 值

1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
-0.0002	-0.0002	-0.0004	-0.0007	-0.0015	-0.0040	-0.0075	-0.0146
-0.0004	-0.0006	-0.0010	-0.0017	-0.0038	-0.0098	-0.0182	-0.0342
-0.0007	-0.0010	-0.0015	-0.0027	-0.0058	-0.0148	-0.0269	-0.0495
-0.0010	-0.0014	-0.0021	-0.0036	-0.0077	-0.0192	-0.0343	-0.0616
-0.0012	-0.0017	-0.0026	-0.0045	-0.0095	-0.0233	-0.0407	-0.0713
-0.0015	-0.0021	-0.0032	-0.0054	-0.0113	-0.0270	-0.0465	-0.0790
-0.0018	-0.0026	-0.0039	-0.0066	-0.0133	-0.0307	-0.0512	-0.0848
-0.0023	-0.0031	-0.0047	-0.0078	-0.0154	-0.0342	-0.0567	-0.0891
-0.0028	-0.0039	-0.0057	-0.0093	-0.0177	-0.0375	-0.0609	-0.0917
-0.0036	-0.0049	-0.0070	-0.0111	-0.0204	-0.0407	-0.0616	-0.0925
-0.0047	-0.0063	-0.0089	-0.0135	-0.0234	-0.0437	-0.0631	-0.0915
-0.0067	-0.0087	-0.0117	-0.0167	-0.0267	-0.0465	-0.0639	-0.0881
-0.0110	-0.0132	-0.0162	-0.0210	-0.0298	-0.0459	-0.0608	-0.0821
-0.0170	-0.0194	-0.0205	-0.0241	-0.0311	-0.0447	-0.0579	-0.0770
-0.0254	-0.0242	-0.0242	-0.0260	-0.0313	-0.0432	-0.0551	-0.0729
-0.0467	-0.0338	-0.0284	-0.0272	-0.0303	-0.0405	-0.0515	-0.0682
-0.0753	-0.0407	-0.0301	-0.0270	-0.0293	-0.0388	-0.0494	-0.0656
-0.1677	-0.0421	-0.0393	-0.0358	-0.0276	-0.0362	-0.0471	-0.0628
-0.5844	-0.0447	-0.0266	-0.0279	-0.0251	-0.0343	-0.0445	-0.0599
-0.5707	0.0915	-0.0117	-0.0172	-0.0217	-0.0315	-0.0416	-0.0568
-0.3724	1.3293	0.0240	-0.0067	-0.0170	-0.0222	-0.0385	-0.0635
-0.1982	-0.6014	0.0233	0.0906	0.0080	-0.0150	-0.0271	-0.0425
-0.1108	-0.2302	0.0240	0.5005	0.1155	0.0214	-0.0009	-0.0201
-0.0728	-0.1257	-0.1313	0.4259	0.3020	0.0809	0.0359	0.0075
-0.0509	-0.0200	-0.1004	0.1876	0.4221	0.1621	0.0934	0.0402
-0.0272	-0.0325	-0.0479	0.0209	0.3645	0.3243	0.1900	0.1183
-0.0151	-0.0159	-0.0228	0.0554	0.2236	0.3907	0.3050	0.2027
-0.0082	-0.0100	-0.0098	0.0579	0.1397	0.3722	0.3641	0.2775
-0.0040	-0.0043	-0.0025	0.0114	0.0981	0.3210	0.3761	0.3307
-0.0015	-0.0009	0.0018	0.0137	0.0765	0.2680	0.3605	0.3595
0.0002	0.0012	0.0043	0.0151	0.0639	0.2237	0.3311	0.3677
0.0012	0.0026	0.0058	0.0157	0.0558	0.1893	0.2986	0.3616
0.0019	0.0034	0.0067	0.0158	0.0500	0.1631	0.2678	0.3471
0.0026	0.0042	0.0073	0.0153	0.0420	0.1271	0.2169	0.3026
0.0028	0.0043	0.0073	0.0144	0.0364	0.1042	0.1799	0.2701
0.0028	0.0043	0.0070	0.0133	0.0321	0.0884	0.1530	0.2371
0.0027	0.0041	0.0066	0.0122	0.0286	0.0767	0.1328	0.2099
0.0026	0.0038	0.0061	0.0112	0.0257	0.0672	0.1172	0.1878
0.0022	0.0032	0.0050	0.0900	0.0202	0.0521	0.0902	0.1477
0.0018	0.0026	0.0041	0.0074	0.0163	0.0412	0.0728	0.1210

表 2.3 L-K 方程

P_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	0.0009	0.0043	0.0092	0.0185	0.0369	0.0552	0.0734
0.35	0.0008	0.0042	0.0085	0.0169	0.0337	0.0504	0.0669
0.40	0.0008	0.0040	0.0080	0.0160	0.0319	0.0475	0.0631
0.45	0.0008	0.0039	0.0078	0.0156	0.0310	0.0462	0.0612
0.50	0.0008	0.0039	0.0078	0.0156	0.0310	0.0461	0.0610
0.55	1.0390	0.0040	0.0081	0.0160	0.0317	0.0471	0.0623
0.60	1.0297	0.0043	0.0085	0.0169	0.0334	0.0494	0.0651
0.65	1.0233	1.1310	0.0093	0.0184	0.0361	0.0533	0.0699
0.70	1.0186	1.1021	1.2347	0.0206	0.0403	0.0592	0.0772
0.75	1.0152	1.0817	1.1817	0.0243	0.0470	0.0693	0.0884
0.80	1.0126	1.0668	1.1451	1.3574	0.0531	0.0732	0.1062
0.85	1.0106	1.0535	1.1187	1.2780	0.0609	0.1107	0.1375
0.90	1.0090	1.0468	1.0989	1.2233	1.6397	0.1779	0.2050
0.93	1.0082	1.0425	1.0893	1.1990	1.5336	2.3370	0.3005
0.95	1.0077	1.0400	1.0836	1.1847	1.4794	2.1145	0.2777
0.97	1.0073	1.0377	1.0785	1.1720	1.4343	1.9354	1.3585
0.98	1.0071	1.0366	1.0761	1.1662	1.4145	1.8664	3.2784
0.99	1.0069	1.0355	1.0738	1.1606	1.3962	1.8070	2.8984
1.00	1.0067	1.0345	1.0716	1.1553	1.3793	1.7532	2.6392
1.01	1.0065	1.0335	1.0695	1.1503	1.3635	1.7096	2.4497
1.02	1.0064	1.0326	1.0675	1.1456	1.3483	1.6690	2.3076
1.05	1.0059	1.0300	1.0620	1.1326	1.3104	1.5701	2.0054
1.10	1.0052	1.0273	1.0542	1.1146	1.2602	1.4616	1.7319
1.15	1.0046	1.0253	1.0477	1.1001	1.2220	1.3750	1.5735
1.20	1.0041	1.0238	1.0423	1.0881	1.1921	1.3167	1.4686
1.30	1.0033	1.0167	1.0339	1.0699	1.1484	1.2371	1.3372
1.40	1.0027	1.0137	1.0278	1.0568	1.1185	1.1856	1.2580
1.50	1.0023	1.0115	1.0231	1.0470	1.0939	1.1498	1.2053
1.60	1.0019	1.0100	1.0195	1.0395	1.0808	1.1237	1.1680
1.70	1.0017	1.0083	1.0167	1.0337	1.0684	1.1010	1.1403
1.80	1.0014	1.0072	1.0145	1.0291	1.0537	1.0818	1.1192
1.90	1.0013	1.0063	1.0126	1.0253	1.0509	1.0737	1.1026
2.00	1.0011	1.0055	1.0111	1.0222	1.0446	1.0670	1.0893
2.20	1.0009	1.0044	1.0088	1.0176	1.0350	1.0524	1.0695
2.40	1.0007	1.0036	1.0071	1.0142	1.0282	1.0471	1.0557
2.60	1.0006	1.0029	1.0059	1.0117	1.0232	1.0346	1.0457
2.80	1.0005	1.0025	1.0049	1.0098	1.0194	1.0289	1.0381
3.00	1.0004	1.0021	1.0042	1.0083	1.0165	1.0245	1.0323
3.50	1.0003	1.0015	1.0029	1.0058	1.0115	1.0171	1.0225
4.00	1.0002	1.0011	1.0022	1.0043	1.0085	1.0126	1.0136

导数压缩因子 $Z_T^{(0)}$ 值

1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.0915	0.1095	0.1364	0.1807	0.2678	0.4360	0.5968	0.8253
0.0834	0.0997	0.1240	0.1639	0.2419	0.3908	0.5310	0.7270
0.0785	0.0938	0.1165	0.1536	0.2256	0.3611	0.4869	0.6799
0.0761	0.0908	0.1123	0.1480	0.2160	0.3424	0.4576	0.6435
0.0757	0.0902	0.1115	0.1460	0.2118	0.3318	0.4392	0.5820
0.0771	0.0917	0.1130	0.1474	0.2120	0.3277	0.4292	0.5617
0.0804	0.0954	0.1172	0.1519	0.2164	0.3293	0.4261	0.5502
0.0860	0.1016	0.1243	0.1600	0.2251	0.3360	0.4289	0.5458
0.0945	0.1112	0.1351	0.1722	0.2384	0.3479	0.4371	0.5473
0.1074	0.1255	0.1510	0.1899	0.2574	0.3651	0.4504	0.5539
0.1275	0.1473	0.1747	0.2155	0.2837	0.3882	0.4689	0.5653
0.1614	0.1829	0.2118	0.2532	0.3198	0.4181	0.4925	0.5809
0.2287	0.2489	0.2752	0.3121	0.3703	0.4652	0.5218	0.6007
0.3133	0.3236	0.3393	0.3619	0.4104	0.4836	0.5423	0.6145
0.4249	0.4081	0.4031	0.4113	0.4426	0.5041	0.5571	0.6244
0.6773	0.5570	0.4975	0.4727	0.4892	0.5265	0.5731	0.6350
0.9838	0.6831	0.5634	0.5102	0.5013	0.5384	0.5814	0.6405
1.8676	0.8833	0.6135	0.5536	0.5243	0.5509	0.5901	0.6462
6.6528	1.2421	0.7618	0.6045	0.5492	0.5640	0.5990	0.6520
6.8263	2.0170	0.9175	0.6643	0.5753	0.5776	0.6081	0.6579
4.6656	4.0809	1.1355	0.7352	0.6058	0.5918	0.6176	0.6641
2.9441	5.6679	2.5026	1.0404	0.7107	0.6382	0.6477	0.6833
2.1521	2.8716	3.7170	1.9049	0.9513	0.7287	0.7037	0.7181
1.8391	2.1965	2.8199	2.4753	1.2654	0.8359	0.7667	0.7563
1.6355	1.8831	2.2730	2.4688	1.5653	0.9566	0.8359	0.7975
1.4497	1.5731	1.7740	2.0386	1.8373	1.2026	0.9852	0.8862
1.3358	1.4178	1.5450	1.7353	1.8048	1.3836	1.1288	0.9781
1.2633	1.3229	1.4134	1.5527	1.6855	1.4717	1.2426	1.0653
1.2133	1.2593	1.3280	1.4348	1.5691	1.4925	1.3167	1.1402
1.1770	1.2138	1.2683	1.3534	1.4745	1.4762	1.3552	1.1987
1.1456	1.1799	1.2245	1.2942	1.4004	1.4431	1.3680	1.2399
1.1283	1.1538	1.1911	1.2495	1.3422	1.4047	1.3643	1.2658
1.1114	1.1332	1.1650	1.2148	1.2959	1.3667	1.3510	1.2794
1.0864	1.1029	1.1270	1.1647	1.2281	1.2997	1.3123	1.2819
1.0690	1.0821	1.1011	1.1307	1.1817	1.2468	1.2714	1.2666
1.0565	1.0671	1.0825	1.1065	1.1483	1.2060	1.2346	1.2445
1.0471	1.0559	1.0686	1.0836	1.1236	1.1741	1.2033	1.2212
1.0399	1.0473	1.0581	1.0749	1.1046	1.1491	1.1772	1.1990
1.0278	1.0329	1.0404	1.0520	1.0729	1.1057	1.1292	1.1528
1.0205	1.0242	1.0297	1.0383	1.0538	1.0789	1.0980	1.1193

表 2.4 L-K 方程导数

T_r \ p_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800
0.30	-0.0020	-0.0098	-0.0195	-0.0390	0.0778	-0.1166	-0.1532
0.35	-0.0014	-0.0068	-0.0136	-0.0271	-0.0540	-0.0206	-0.1072
0.40	-0.0010	-0.0048	-0.0096	-0.0192	-0.0381	0.0568	-0.0753
0.45	-0.0007	-0.0035	-0.0070	-0.0138	-0.0274	-0.0407	-0.0637
0.50	-0.0005	-0.0025	-0.0052	-0.0102	-0.0201	-0.0297	-0.0390
0.55	0.1208	-0.0020	-0.0040	-0.0072	-0.0152	-0.0222	-0.0288
0.60	0.0311	-0.0016	-0.0032	-0.0063	-0.0120	-0.0172	-0.0218
0.65	0.0565	0.3586	-0.0023	-0.0055	-0.0102	-0.0141	-0.0174
0.70	0.0406	0.2409	0.6375	-0.0056	-0.0093	-0.0130	-0.0152
0.75	0.0299	0.1623	0.4062	-0.0066	-0.0111	-0.0139	-0.0153
0.80	0.0224	0.1224	0.2787	0.2092	-0.0152	-0.0184	-0.0187
0.85	0.0172	0.0914	0.2004	0.5071	0.0269	-0.0300	-0.0288
0.90	0.0133	0.0698	0.1490	0.3483	1.3877	-0.0761	-0.0592
0.93	0.0115	0.0599	0.1263	0.2854	0.8260	3.2971	-0.1202
0.95	0.0105	0.0543	0.1136	0.2522	0.6761	1.8655	-0.2603
0.97	0.0096	0.0493	0.1025	0.2331	0.5660	1.2795	-1.5141
0.98	0.0091	0.0470	0.0975	0.2114	0.5212	1.0999	-3.1047
0.99	0.0087	0.0449	0.0929	0.1994	0.4819	0.9614	2.3463
1.00	0.0084	0.0428	0.0884	0.1892	0.4470	0.8513	1.7330
1.01	0.0080	0.0409	0.0842	0.1792	0.4158	0.7618	1.3738
1.20	0.0077	0.0391	0.0803	0.1700	0.3878	0.6874	1.1378
1.05	0.0067	0.0373	0.0699	0.1458	0.3190	0.5750	0.7479
1.10	0.0055	0.0357	0.0581	0.1148	0.2370	0.3644	0.4668
1.15	0.0045	0.0327	0.0456	0.0919	0.1844	0.2695	0.3300
1.20	0.0037	0.0287	0.0375	0.0748	0.1460	0.2075	0.2485
1.30	0.0028	0.0231	0.0260	0.0510	0.0965	0.1330	0.1563
1.40	0.0019	0.0094	0.0187	0.0362	0.0677	0.0913	0.1069
1.50	0.0014	0.0070	0.0137	0.0265	0.0487	0.0654	0.0772
1.60	0.0011	0.0053	0.0104	0.0200	0.0365	0.0492	0.0580
1.70	0.0008	0.0041	0.0080	0.0154	0.0281	0.0379	0.0450
1.80	0.0007	0.0032	0.0063	0.0121	0.0221	0.0300	0.0359
1.90	0.0005	0.0026	0.0051	0.0097	0.0178	0.0243	0.0293
2.00	0.0004	0.0021	0.0041	0.0078	0.0140	0.0200	0.0244
2.20	0.0003	0.0015	0.0029	0.0056	0.0103	0.0144	0.0178
2.40	0.0002	0.0011	0.0021	0.0041	0.0077	0.0109	0.0138
2.60	0.0002	0.0008	0.0016	0.0032	0.0066	0.0087	0.0111
2.80	0.0001	0.0007	0.0013	0.0025	0.0049	0.0072	0.0093
3.00	0.0001	0.0005	0.0011	0.0021	0.0041	0.0061	0.0080
3.50	0.0001	0.0004	0.0007	0.0015	0.0029	0.0044	0.0059
4.00	0.0001	0.0003	0.0005	0.0011	0.0023	0.0035	0.0047

压缩因子 $Z_p^{(1)}$ 值

1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	3.000	7.000	10.000
-0.1936	-0.2319	-0.2890	-0.3434	-0.5696	-0.9319	-1.2815	1.7847
-0.1335	-0.1596	-0.1945	-0.2605	-0.3874	-0.6259	-0.8509	-1.1663
-0.0935	-0.1116	-0.1333	-0.1719	-0.2655	-0.4203	-0.5608	-0.7497
-0.0665	-0.0790	-0.0974	-0.1239	-0.1818	-0.2783	-0.3600	-0.4613
-0.0479	-0.0565	-0.0690	-0.0834	-0.1228	-0.1769	0.2161	0.2550
-0.0350	-0.0408	-0.0489	-0.0609	-0.0798	-0.1019	-0.1092	-0.1020
-0.0260	-0.0297	-0.0345	-0.0407	-0.0473	-0.0439	-0.0262	0.0157
0.0200	-0.0221	-0.0242	-0.0256	-0.0217	0.0033	0.0413	0.1101
-0.0165	-0.0172	-0.0169	-0.0137	-0.0000	0.0443	0.0993	0.1891
-0.0155	-0.0146	-0.0118	-0.0038	0.0202	0.0830	0.1526	0.2534
-0.0173	-0.0144	-0.0031	0.0060	0.0418	0.1230	0.2047	0.3220
-0.0238	-0.0171	-0.0043	0.0187	0.0695	0.1684	0.2597	0.3831
-0.0413	-0.0234	0.0025	0.0423	0.1116	0.2246	0.3194	0.4439
-0.0667	-0.0230	0.0151	0.0710	0.1507	0.2664	0.3596	0.4810
-0.1029	-0.0276	0.0330	0.1039	0.1964	0.2988	0.3886	0.5062
-0.1921	-0.0077	0.0858	0.1585	0.2957	0.3356	0.4196	0.5319
-0.3077	0.0323	0.1390	0.1994	0.2630	0.3558	0.4359	0.5449
-0.6610	0.1483	0.2242	0.2643	0.2971	0.3775	0.4527	0.5581
-153559	0.5580	0.3774	0.3291	0.3368	0.4006	0.4702	0.5713
2.0348	2.6855	0.6708	0.4326	0.3831	0.4253	0.4882	0.5848
1.3382	12.2312	1.2636	0.5770	0.4372	0.4516	0.5068	0.5983
0.7552	-1.1756	3.1017	1.4367	0.6587	0.5414	0.5665	0.6398
0.4629	0.1364	0.3372	2.9254	1.2630	0.7230	0.6783	0.7114
0.3308	0.2167	0.0752	1.5396	1.8334	0.9537	0.8022	0.7850
0.2521	0.1993	0.0342	0.4975	1.7960	1.1741	0.9297	0.8583
0.1620	0.1463	0.0916	0.0777	0.9623	1.3659	1.1377	0.9909
0.1127	0.1083	0.0865	0.0587	0.4180	1.1812	1.1937	1.0796
0.0825	0.0822	0.0734	0.0578	0.2058	0.8812	1.1103	1.1040
0.0629	0.0643	0.0615	0.0547	0.1268	0.6255	0.9476	1.0656
0.0484	-0.0516	0.0518	0.0505	0.0935	0.4463	0.7761	0.9635
0.0399	0.0424	0.0442	0.0461	0.0770	0.3291	0.6270	0.8810
0.0330	0.0356	0.0383	0.0421	0.0673	0.2535	0.5083	0.7758
0.0278	0.0305	0.0336	0.0386	0.0608	0.2039	0.4174	0.6782
0.0208	0.0234	0.0269	0.0329	0.0521	0.1468	0.2971	0.5196
0.0164	0.0188	0.0224	0.0286	0.0461	0.1167	0.2272	0.4080
0.0135	0.0157	0.0191	0.0253	0.0415	0.0934	0.1841	0.3311
0.0114	0.0135	0.0168	0.0227	0.0378	0.0861	0.1657	0.2773
0.0099	0.0119	0.0149	0.0206	0.0346	0.0769	0.1357	0.2384
0.0075	0.0091	0.0118	0.0166	0.0285	0.0614	0.1041	0.1779
0.0060	0.0074	0.0097	0.0139	0.0240	0.0510	0.0850	0.1430

表3 九种量子流体的 T_c^0, p_c^0, v_c^0 值^[20]

量子流体	T_c^0, K	p_c^0, atm	$v_c^0, L/kmol$
Ne	45.5	26.9	40.3
He ⁴	10.47	6.67	37.5
He ³	10.55	5.93	42.6
H ₂	43.6	20.2	51.5
HD	42.9	19.6	52.3
HT	42.3	19.1	52.9
D ₂	43.6	20.1	51.8
DT	43.5	20.3	51.2
T ₂	43.8	20.5	51.0

表4 RKS 方程的 k_{ij} 值^[19]

	二氧化碳	硫化氢	氮	一氧化碳
甲烷	0.12	0.06	0.02	-0.02
乙烯	0.15	0.07	0.04	
乙烷	0.15	0.07	0.06	
丙烯	0.08	0.07	0.06	
丙烷	0.15	0.07	0.08	
异丁烷	0.15	0.06	0.08	
正丁烷	0.15	0.06	0.08	
异戊烷	0.15	0.06	0.08	
正戊烷	0.15	0.06	0.08	
正己烷	0.15	0.05	0.08	
正庚烷	0.15	0.04	0.08	
正辛烷	0.15	0.04	0.08	
正壬烷	0.15	0.03	0.08	
正癸烷	0.15	0.03	0.08	
十一烷	0.15	0.03	0.08	
二氧化碳		0.12		-0.04
环己烷	0.15	0.03	0.08	
甲基环己烷	0.15	0.03	0.08	
苯	0.15	0.03	0.08	
甲苯	0.15	0.03	0.08	

表5 L-K 方程余函数公式^[10]

$$\left(\frac{h^* - h}{RT_r}\right)^{(0)} = -T_r \left[Z^{(0)} - 1 - \frac{b_2 + 2b_3/T_r + 3b_4/T_r^2}{T_r V_r^{(0)}} - \frac{c_2 - 3c_3/T_r^2}{2T_r (V_r^{(0)})^2} + \frac{d_2}{5T_r (V_r^{(0)})^3} + 3E \right]$$

式中

$$E = \frac{c_4}{2T_r^2 \gamma} \left\{ \beta + 1 - \left[\beta + 1 + \frac{\gamma}{(v_r^{(0)})^2} \right] \exp \left[\frac{-\gamma}{(v_r^{(0)})^2} \right] \right\}$$

$$\left(\frac{s^* - s}{R}\right)^{(0)} = -\ln \frac{p^*}{p} - \ln Z^{(0)} + \frac{b_1 + b_3/T_r^2 + 2b_4/T_r^3}{v_r^{(0)}} + \frac{c_1 - 2c_3/T_r^2}{2(v_r^{(0)})^2} + \frac{d_1}{5(v_r^{(0)})^3} - 2E \quad (p^* = 1 \text{ atm})$$

$$\left(\ln \frac{f}{p}\right)^{(0)} = Z^{(0)} - 1 - \ln Z^{(0)} + \frac{\beta}{v_r^{(0)}} + \frac{C}{2(v_r^{(0)})^2} + \frac{D}{5(v_r^{(0)})^3} + E$$

$$\frac{c_v - c_v^*}{R} = \frac{2(b_3 + 3b_4/T_r)}{T_r^2 v_r^{(0)}} - \frac{3c_3}{T_r^2 (v_r^{(0)})^2} - 6E$$

$$\frac{c_p - c_p^*}{R} = \frac{c_v - c_v^*}{R} + 1 - T_r \left(\frac{\partial p_r}{\partial T_r} \right)_{v_r} / \left(\frac{\partial p_r}{\partial v_r} \right)_{T_r}$$

注：1. 有关系数见第七章表7-5。

2. 对于参考流体，上述各式中的(0)值相应改为(R)值，计算方法见7-6节、8-3节中第四节。

获取更多资料

附录三 一些物质的

分子式	名称	分子量	$T_{\text{凝}}$ K	$T_{\text{三}}$ K	T_0 K	p_{σ} atm
Ar	氩	39.948	83.8	87.3	150.8	48.1
Br ₂	溴	159.808	266.0	331.9	584	102
Cl ₂	氯	70.906	172.2	238.7	417	76
D ₂	氘(正常)	4.032	18.7	23.7	38.4	16.4
D ₂ O	重水	20.031	277.0	374.6	644.0	213.8
F ₂	氟	37.997	53.5	85.0	144.3	51.5
F ₆ S	六氟化硫	146.050	222.5	209.3	318.7	37.1
HBr	溴化氢	80.912	187.1	206.1	363.2	84.4
HCl	氯化氢	36.461	159.0	188.1	324.6	82.0
H ₂	氢(正常)	2.016	14.0	20.4	33.2	12.8
H ₂ O	水	18.015	273.2	373.2	647.3	217.6
H ₂ S	硫化氢	34.080	187.6	212.8	373.2	88.2
NH ₃	氨	17.031	195.4	239.7	405.6	111.3
He(4)	氦-4	4.003		4.21	5.19	2.24
Kr	氪	83.800	115.8	119.8	209.4	54.3
NO	一氧化氮	30.006	109.5	121.4	180	64
NO ₂	二氧化氮	46.006	261.9	294.3	431.4	100
N ₂	氮	28.013	63.3	77.4	126.2	33.5
N ₂ O	一氧化二氮	44.013	182.3	184.7	309.6	71.5
Ne	氖	20.183	24.5	27.0	44.4	27.2
O ₂	氧	31.999	54.4	90.2	154.3	49.8
SO ₂	二氧化硫	64.063	197.7	263	430.3	77.8
Xe	氙	131.300	161.3	165.0	289.7	57.6
CBrF ₃	三氟溴甲烷	148.910		214	340.2	39.2
CClF ₃	三氟氯甲烷(R-13)	104.459	92.0	191.7	302.0	38.7
CCl ₂ F ₂	二氟二氯甲烷(R-12)	120.914	115.4	243.4	385.0	40.7
CClF ₂	三氟氯甲烷(R-11)	137.368	162.0	297.0	471.2	43.5
CO	一氧化碳	28.010	68.1	81.7	132.9	34.5
CO ₂	二氧化碳	44.010	216.6	194.7	304.2	72.8
CHClF ₂	二氟氯甲烷(R-22)	86.469	113	232.4	369.2	49.1
CHClF	二氟氯甲烷(R-21)	102.923	138	282	451.6	51.0

物性数据表^[19]

V_o cm ³ /mol	Z_o	ω	偶极矩 D	$C_{p,m} = A + BT + CT^2 + DT^3$, cal/(mol·K)			
				A	B	C	D
74.9	0.291	-0.004	0.0	4.969	-0.767E-5	1.234E-3	0.0
127	0.270	0.132	0.2	8.087	2.688E-3	-2.846E-6	1.083E-9
124	0.275	0.073	0.2	6.432	8.082E-3	-9.241E-6	3.693E-9
60.3	0.314	-0.13	0.0	7.225	-0.158E-2	2.794E-6	-0.68E-9
55.6	0.225		1.9				
66.2	0.288	0.048		5.545	8.734E-3	-8.269E-6	-2.876E-9
198	0.281	0.286	0.0				
100.0	0.283	0.063	0.8	7.320	-0.226E-2	4.114E-6	-1.490E-9
81.0	0.249	0.12	1.1	7.235	-0.172E-2	2.973E-6	-0.931E-9
65.0	0.305	-0.22	0.0	6.483	2.215E-3	-3.298E-6	1.826E-9
56.0	0.229	0.344	1.8	7.701	4.535E-4	2.521E-6	-0.859E-9
98.5	0.284	0.100	0.9	7.629	3.431E-4	5.809E-6	-2.810E-9
72.5	0.242	0.250	1.5	6.524	5.692E-3	4.078E-6	-2.830E-9
57.3	0.301	-0.387	0.0				
91.2	0.288	-0.002	0.0				
58.	0.25	0.607	0.2	7.009	-0.224E-3	2.328E-6	-1.000E-9
170.	0.480	0.86	0.4	5.788	1.155E-2	-4.970E-6	0.070E-9
89.5	0.290	0.040	0.0	7.440	-0.324E-2	6.400E-6	-2.790E-9
97.4	0.274	0.160	0.2	5.164	1.739E-2	-1.380E-5	4.371E-9
41.7	0.311	0.00	0.0				
73.4	0.288	0.021	0.0	6.713	-0.879E-6	4.170E-6	-2.544E-9
122.	0.268	0.251	1.6	5.697	1.600E-2	-1.185E-5	3.172E-9
118.	0.286	0.002	0.0	6.713	-0.879E-6	4.170E-6	-2.544E-9
200.	0.280		0.7				
180.	0.282	0.180	0.5	5.449	4.565E-2	-3.765E-5	1.065E-8
217.	0.280	0.176	0.5	7.547	4.257E-2	-3.603E-5	1.037E-8
248.	0.279	0.188	0.5	9.780	3.893E-2	-3.383E-5	9.903E-9
93.1	0.295	0.049	0.1	7.373	-0.307E-2	6.662E-6	-3.037E-9
94.0	0.274	0.225	0.0	4.728	1.754E-2	-1.338E-5	4.097E-9
165.	0.267	0.215		4.132	3.865E-2	-2.794E-5	7.305E-9
197.	0.272	0.202	1.3	5.652	3.777E-2	-2.866E-5	7.795E-9

(续附录三)

分子式	名 称	分子量	T_b^* K	T_g K	T_c K	p_c atm
CH ₄	甲烷	16.043	90.7	111.7	190.6	45.4
C ₂ ClF ₅	五氟氯乙烷(R-115)	154.467	167.	234.	353.2	31.2
C ₂ Cl ₂ F ₄	四氟二氯乙烷(R-114)	170.922	179.	277.0	418.6	32.6
	1,1-二氟-1,2,2,2- 四氟乙烷					
	1,2-二氟-1,1,2,2- 四氟乙烷					
C ₂ Cl ₃ F ₃	四氟乙烷	170.922	179.3	276.9	418.9	32.2
	1,2,2-三氟-1,1,2					
C ₂ Cl ₃ F ₃	三氟乙烷(R-113)	187.38	238.2	320.7	487.2	33.7
C ₂ H ₃ ClF ₂	一氟二氯乙烷 (R-142)	100.496	142.	263.4	410.2	40.7
C ₂ H ₄	乙烯	28.054	104.6	169.4	282.4	49.7
C ₂ H ₆	乙烷	30.070	88.9	184.5	305.4	48.2
C ₂ H ₅ OH	乙醇	46.069	159.1	351.5	516.2	63.0
C ₃ H ₆	丙烯	42.081	87.9	225.4	365.0	45.6
C ₃ H ₈	丙烷	44.097	85.5	231.1	369.8	41.9
C ₄ H ₁₀	正丁烷	58.124	134.8	272.7	425.2	37.5
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	异丁烷	58.124	113.6	261.3	408.1	36.0
C ₄ H ₉ N	吡啶	79.102	231.5	288.5	620.0	55.6
C ₅ H ₈	环戊烷	70.135	179.3	322.4	511.6	44.5
C ₅ H ₁₂	正戊烷	72.151	143.4	309.2	469.6	33.3
C ₆ H ₆	苯	78.114	278.7	353.3	562.1	48.3
C ₆ H ₁₂	环己烷	84.162	279.7	353.9	553.4	40.2
C ₆ H ₁₄	正己烷	86.178	177.6	341.9	507.4	29.3
C ₇ H ₁₄	环庚烷	98.189	265.	391.9	589	36.7
C ₇ H ₁₆	正庚烷	100.205	182.6	371.6	540.2	27.0
C ₈ H ₁₈	正辛烷	114.232	216.4	398.8	568.8	24.5
C ₉ H ₂₀	正壬烷	128.259	219.7	424	594.6	22.8
C ₁₀ H ₈	萘	128.114	353.5	491.1	748.4	40.0
CH ₃ OH	甲醇	32.042	175.5	337.8	512.6	79.9

$V_{v, \text{obs}}$ cm ³ /mol	Z_e	ω	偶极矩 D	$C_{p, m} = A + BT + CT^2 + DT^3$ cal/(mol·K)			
				A	B	C	D
99.0	0.288	0.008	0.0	4.598	1.245E-2	2.860E-6	-2.703E-9
252.0	0.271	0.253	0.3	6.648	8.340E-2	-6.904E-5	1.944E-8
294.0	0.274						
				9.662	7.830E-2	-6.572E-5	1.868E-8
293.0	0.273	0.257	0.5	9.262	8.216E-2	-7.047E-5	2.032E-8
304.0	0.253	0.252		14.601	6.865E-2	-5.780E-5	1.649E-8
231.0	0.273		2.1	4.017	6.584E-2	4.758E-5	1.267E-8
129.0	0.279	0.085	0.0	0.909	3.740E-2	-1.594E-5	4.192E-9
143.0	0.287	0.098	0.0	1.292	4.254E-2	-1.657E-5	2.081E-9
167.0	0.246	0.635	1.7	2.153	5.113E-2	-2.004E-5	0.328E-9
181.0	0.275	0.148	0.4	0.886	5.602E-2	-2.771E-5	5.266E-9
203.0	0.281	0.152	0.0	1.000	7.315E-2	-3.789E-5	7.678E-9
255.0	0.274	0.192	0.0	2.286	7.913E-2	-2.647E-5	-0.674E-9
263.0	0.283	0.176	0.1	-0.332	9.189E-2	-4.409E-5	6.915E-9
254.0	0.277	0.24	2.5	9.504	1.177E-1	-8.498E-5	2.399E-8
260.0	0.276	0.192	0.0	-12.808	1.296E-1	-7.239E-5	1.549E-8
304.0	0.262	0.251	0.0	-0.866	1.164E-1	-6.163E-5	1.267E-8
253.0	0.271	0.212	0.0	-8.101	1.133E-1	-7.206E-5	1.793E-8
302.0	0.272	0.213	0.3	-13.627	1.460E-1	-6.027E-5	3.156E-9
370.0	0.260	0.296	0.0	-1.054	1.390E-1	-7.449E-5	1.551E-8
390.0	0.30	0.336		-18.197	1.879E-1	-1.004E-4	1.806E-8
432.0	0.263	0.351	0.0	-1.229	1.615E-1	-8.720E-5	1.823E-8
492.0	0.259	0.394	0.0	-1.456	1.842E-1	-1.002E-4	2.115E-8
543.0	0.26	0.444		0.751	1.618E-1	-4.606E-5	-7.121E-9
410.0	0.267	0.302	0.0	-16.433	2.030E-1	-1.554E-4	4.731E-8
118.	0.224	0.559	1.7	5.052	1.694E-2	6.179E-6	-6.811E-9

附录四 勒里奇曼热力偏导数关系式^[4,19]

$$(\partial T)_p = -(\partial p)_T = 1$$

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

$$(\partial v)_p = -(\partial p)_v = \frac{c_p}{T}$$

$$(\partial v)_p = -(\partial p)_v = c_p - p \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = c_p - RZ_T$$

$$(\partial h)_p = -(\partial p)_h = c_p$$

$$(\partial a)_p = -(\partial p)_a = - \left[s + p \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] = - (s + RZ_T)$$

$$(\partial g)_p = -(\partial p)_g = -s$$

$$(\partial v)_T = -(\partial T)_v = - \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{Z_p RT}{p^2}$$

$$(\partial s)_T = -(\partial T)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{RZ_T}{p}$$

$$(\partial u)_T = -(\partial T)_u = T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \\ - \frac{RZ_T T}{p} - \frac{RZ_p T}{p} - \frac{RT}{p} (Z_T - Z_p)$$

$$(\partial h)_T = -(\partial T)_h = -v + T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{RT}{p} (Z_T - Z)$$

$$(\partial a)_T = -(\partial T)_a = T \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{Z_p RT}{p}$$

$$(\partial g)_T = -(\partial T)_g = -v = - \frac{Z RT}{p}$$

$$(\partial s)_v = -(\partial T)_s = \frac{1}{T} \left[c_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]$$

$$= \frac{R}{p^2} (-c_p Z_p + RZ_T^2)$$

$$(\partial u)_v = -(\partial T)_u = c_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2$$

$$= \frac{RT}{p^2} (-c_p Z_p + RZ_T^2)$$

$$(\partial h)_v = -(\partial T)_h = c_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 - v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$= \frac{RT}{p^2} (-c_p Z_p + RZ_T^2 - RZ_T Z_T)$$

$$(\partial a)_v = -(\partial v)_s = -s \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{SZ_p RT}{p^2}$$

$$(\partial g)_v = -(\partial v)_p = - \left[v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + s \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right]$$

$$= -\frac{RT}{p^2} (-sZ_p + RZZ_T)$$

$$(\partial u)_s = -(\partial s)_v = \frac{p}{T} \left[c_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \right] = \frac{R}{p} (-c_p Z_p + RZ_T^2)$$

$$(\partial h)_s = -(\partial s)_h = \frac{vc_p}{T} = \frac{Z Rc_p}{p}$$

$$(\partial a)_s = -(\partial s)_s = \frac{1}{T} \left\{ p \left[c_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \right] \right.$$

$$\left. + sT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right\} = \frac{R}{p} (-c_p Z_p + RZ_T^2 + SZ_T)$$

$$(\partial g)_s = -(\partial s)_s = -\frac{1}{T} \left[vc_p - sT \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] = \frac{R}{p} (SZ_T - c_p Z)$$

$$(\partial h)_s = -(\partial u)_s = - \left\{ c_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right.$$

$$\left. - p \left[c_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \right] - \frac{RT}{p} (Zc_p + RZZ_T + c_p Z_p - RZ_T^2) \right\}$$

$$(\partial a)_s = -(\partial u)_s = p \left[c_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \right]$$

$$+ s \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] = \frac{RT}{p} (-c_p Z_p + RZ_T^2 + sZ_T - sZ_p)$$

$$(\partial g)_s = -(\partial u)_s = -p \left[c_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] + s \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \right.$$

$$\left. + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] = \frac{RT}{p} (RZ_T Z - Zc_p + sZ_T - sZ_p)$$

$$(\partial a)_v = -(\partial h)_s = \left[s + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] \left[v + T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$- pc_p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T - \frac{RT}{p} [(s + RZ_T)(Z_T - Z) - c_p Z_p]$$

$$(\partial g)_s = -(\partial h)_s = -v(c_p + s) + Ts \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$- \frac{RT}{p} (-sZ - c_p Z + sZ_T)$$

$$(\partial a)_s = -(\partial g)_s = -s \left[v + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] - pv \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$= -\frac{RT}{p} (Zs - Z_p s + RZZ_T)$$

附录五

表1 安东尼(Antonine)蒸气压方程常数⁽¹⁹⁾

名称	分子式	A	B	C	名称	分子式	A	B	C
氩	Ar	15.2330	700.51	-5.84	甲醇	CH ₃ O	18.5875	3626.55	-34.29
六氟化硫	SF ₆	19.3785	2524.78	11.16	五氟氯乙烷 (R-15)	C ₂ ClF ₅	15.7348	1848.90	-30.88
正常氢	H ₂	13.6333	164.90	3.19	1,2,2-三氟三氯乙烷 (R-113)	C ₂ Cl ₃ F ₃	15.8424	2532.61	-45.67
水	H ₂ O	18.3036	3816.44	-46.13	乙烷	C ₂ H ₆	15.6647	1511.42	-17.16
硫化氢	H ₂ S	16.1040	1768.69	-26.08	乙醇	C ₂ H ₅ OH	18.9119	3803.98	-41.68
氨	NH ₃	16.9481	2132.50	-32.98	丙烯	C ₃ H ₆	15.7027	1807.53	-26.15
氦-4	He(4)	12.2514	33.7329	1.79	丙烷	C ₃ H ₈	15.7260	1872.46	-25.16
氧化氮	NO	20.1314	1572.52	-4.88	正丁烷	C ₄ H ₁₀	15.6782	2154.90	34.42
二氧化氮	NO ₂	20.5324	4141.29	3.65	异丁烷	C ₄ H ₁₀	15.5381	2032.73	-33.15
氮	N ₂	14.9542	588.72	-6.60	正戊烷	C ₅ H ₁₂	15.8333	2477.07	-39.94
氧	O ₂	15.4075	734.55	-6.45	苯	C ₆ H ₆	15.9018	2788.51	52.36
二氧化硫	SO ₂	16.7630	2302.53	35.97	环己烷	C ₆ H ₁₂	15.7527	2766.63	50.59
一氧化碳	CO	14.3680	524.22	-13.15	正己烷	C ₆ H ₁₄	15.8366	2697.55	-48.78
二氧化碳	CO ₂	22.5898	3103.39	-0.16	正庚烷	C ₇ H ₁₆	15.8737	2911.32	56.51
二硫化碳	CS ₂	15.9844	2690.85	-31.62	正辛烷	C ₈ H ₁₈	15.9426	3134.91	-58.0
二氟氯甲烷 (R-22)	CHClF ₂	15.5602	1704.8	-41.30	萘	C ₁₀ H ₈	16.1426	3269.07	58.19
甲烷	CH ₄	15.2243	597.54	-7.16					

附录六 热化学数据表

表 1 理想气体双原子 N₂ 的焓、内能和绝对熵⁽¹⁾ $\Delta H_f^\circ = 0 \text{ J/mol}$

$T[\text{K}]; H_m[\text{J/mol}]; U_m[\text{J/mol}]; S_m^\circ[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$

T	H_m	U_m	S_m°	T	H_m	U_m	S_m°
0	0	0	0	600	17563	12574	212.066
220	6391	4762	183.639	610	17864	12792	212.864
230	6683	4770	183.938	620	18166	13011	213.655
240	6975	4979	185.180	630	18468	13230	214.541
250	7266	5188	186.370	640	18772	13450	214.018
260	7558	5396	187.514	650	19075	13671	214.489
270	7849	5604	188.614	660	19380	13892	214.954
280	8141	5813	189.673	670	19685	14114	215.413
290	8432	6021	190.695	680	19991	14337	215.866
298	8669	6190	191.562	690	20297	14560	216.314
300	8723	6229	191.682	700	20604	14784	216.756
310	9014	6437	192.628	710	20912	15008	217.192
320	9305	6645	193.562	720	21220	15234	217.624
330	9597	6853	194.459	730	21529	15460	218.059
340	9888	7061	195.328	740	21839	15686	218.472
350	10180	7270	196.173	750	22149	15913	218.889
360	10471	7478	196.995	760	22460	16141	219.301
370	10763	7687	197.794	770	22772	16370	219.709
380	11055	7895	198.572	780	23085	16599	220.113
390	11347	8104	199.331	790	23398	16830	220.512
400	11640	8314	200.071	800	23714	17061	220.907
410	11932	8523	200.794	810	24027	17292	221.293
420	12225	8733	201.499	820	24342	17524	221.684
430	12518	8943	202.189	830	24658	17757	222.067
440	12811	9153	202.863	840	24974	17990	222.447
450	13105	9363	203.523	850	25292	18224	222.822
460	13399	9574	204.170	860	25610	18459	223.194
470	13693	9786	204.803	870	25928	18695	223.562
480	13988	9997	205.424	880	26248	18931	223.927
490	14285	10210	206.033	890	26568	19168	224.288
500	14581	10423	206.630	900	26890	19407	224.647
510	14876	10635	207.216	910	27210	19644	225.002
520	15172	10848	207.792	920	27532	19883	225.353
530	15469	11062	208.358	930	27854	20122	225.701
540	15766	11277	208.914	940	28178	20362	226.047
550	16064	11492	209.461	950	28501	20603	226.389
560	16363	11707	209.999	960	28825	20844	226.728
570	16662	11923	210.523	970	29151	21086	227.064
580	16962	12139	211.043	980	29476	21328	227.398
590	17262	12356	211.562	990	29803	21571	227.728

(续表 1)

T	H_m	U_m	S_m^0	T	H_m	U_m	S_m^0
1000	30129	21815	228.057	1760	56227	41594	247.396
1020	30784	22304	228.706	1780	56938	42139	247.798
1040	31442	22795	229.344	1800	57651	42685	248.195
1060	32101	23288	229.973	1820	58363	43231	248.589
1080	32762	23782	230.591	1840	59075	43777	248.979
1100	33426	24280	231.199	1860	59790	44324	249.365
1120	34092	24780	231.799	1880	60504	44873	249.748
1140	34760	25282	232.391	1900	61220	45423	250.128
1160	35430	25786	232.973	1920	61936	45973	250.502
1180	36104	26291	233.549	1940	62654	46524	250.874
1200	36777	26799	234.115	1960	63381	47075	251.242
1220	37452	27308	234.675	1980	64099	47627	251.607
1240	38129	27819	235.228	2000	64819	48181	251.969
1260	38807	28331	235.766	2050	66012	49577	252.858
1280	39488	28845	236.302	2100	66717	5.957	253.726
1300	40170	29361	236.831	2150	70226	52351	254.578
1320	40853	29878	237.353	2200	72040	53749	255.412
1340	41539	30398	237.867	2250	73856	55149	256.227
1360	42227	30919	238.376	2300	75676	56553	257.027
1380	42915	31441	238.878	2350	77496	57958	257.810
1400	43605	31964	239.375	2400	79320	59366	258.580
1420	44295	32489	239.865	2450	81149	60779	259.332
1440	44988	33011	240.350	2500	82981	62195	260.073
1460	45682	33543	240.827	2550	84814	63613	260.799
1480	46377	34071	241.301	2600	86650	65033	261.512
1500	47073	34601	241.768	2650	88488	66455	262.213
1520	47771	35133	242.228	2700	90328	67880	262.902
1540	48470	35665	242.686	2750	92171	69306	263.577
1560	49168	36197	243.137	2800	94014	70734	264.241
1580	49869	36732	243.585	2850	95859	72163	264.895
1600	50571	37268	244.028	2900	97705	73593	265.538
1620	51275	37806	244.464	2950	99556	75028	266.170
1640	51980	38344	244.896	3000	101407	76464	266.793
1660	52686	38884	245.324	3050	103260	77902	267.404
1680	53393	39424	245.747	3100	105115	79341	268.007
1700	54099	39965	246.166	3150	106972	80782	268.601
1720	54807	40507	246.580	3200	108830	82224	269.188
1740	55516	41049	246.990	3250	110690	83668	269.763

表2 理想气体双原子 O₂ 的焓、内能和绝对熵^[1]

$$\Delta H_f^\circ = 0 \text{ J/mol}$$

 T [K]; H_m [J/mol]; U_m [J/mol]; S_m° [J/(mol·K)]

T	H_m	U_m	S_m°	T	H_m	U_m	S_m°
0	0	0	0	600	17929	12940	226.346
20	6404	4575	196.171	610	18250	13178	226.377
230	6694	4782	197.461	620	18572	13417	227.400
240	6984	4989	198.696	630	18895	13657	227.918
250	7273	5197	199.885	640	19219	13898	228.429
260	7566	5405	201.027	650	19544	14140	228.932
270	7858	5613	202.128	660	19870	14383	229.430
280	8150	5822	203.191	670	20197	14626	229.920
290	8443	6032	204.218	680	20524	14871	230.405
298	8682	6203	205.035	690	20854	15116	230.885
300	8736	6242	205.213	700	21184	15364	231.358
310	9030	6453	206.177	710	21514	15611	231.827
320	9325	6664	207.112	720	21845	15859	232.291
330	9620	6877	208.020	730	22177	16107	232.748
340	9916	7090	208.904	740	22510	16357	233.201
350	10213	7303	209.765	750	22844	16607	233.649
360	10511	7518	210.604	760	23178	16859	234.091
370	10809	7733	211.423	770	23513	17111	234.528
380	11109	7949	212.222	780	23850	17364	234.960
390	11409	8166	213.002	790	24186	17618	235.387
400	11711	8384	213.765	800	24523	17872	235.810
410	12012	8603	214.510	810	24861	18126	236.230
420	12314	8822	215.241	820	25199	18382	236.644
430	12618	9043	215.955	830	25537	18637	237.055
440	12923	9264	216.656	840	25877	18893	237.462
450	13228	9487	217.342	850	26218	19150	237.864
460	13535	9710	218.016	860	26559	19408	238.264
470	13842	9935	218.676	870	26899	19666	238.660
480	14151	10160	219.326	880	27242	19925	239.051
490	14460	10386	219.963	890	27584	20185	239.439
500	14770	10614	220.589	900	27928	20445	239.823
510	15082	10842	221.206	910	28272	20706	240.203
520	15395	11071	221.812	920	28616	20967	240.580
530	15708	11301	222.409	930	28960	21228	240.953
540	16023	11533	222.997	940	29306	21491	241.323
550	16338	11765	223.576	950	29652	21754	241.689
560	16654	11998	224.146	960	29999	22017	242.052
570	16971	12232	224.708	970	30345	22280	242.411
580	17290	12467	225.262	980	30692	22544	242.768
590	17609	12703	225.808	990	31041	22809	243.120

(续表 2)

T	H_m	U_m	S_m^0	T	H_m	U_m	S_m^0
1000	31389	23075	243.471	1760	53880	44247	263.861
1020	32088	23307	244.164	1780	54624	44825	264.283
1040	32789	24142	244.844	1800	55371	45405	264.701
1060	33490	24677	245.513	1820	56118	45986	265.118
1080	34194	25214	246.171	1840	56866	46568	265.521
1100	34899	25753	246.818	1860	57616	47151	265.925
1120	35606	26294	247.454	1880	58365	47734	266.326
1140	36314	26836	248.081	1900	59116	48319	266.722
1160	37023	27379	248.698	1920	59868	48904	267.115
1180	37734	27923	249.307	1940	60620	49490	267.505
1200	38447	28469	249.906	1960	61374	50078	267.891
1220	39162	29018	250.497	1980	62127	50665	268.275
1240	39877	29568	251.079	2000	62881	51253	268.655
1260	40594	30118	251.653	2050	63772	52727	269.588
1280	41312	30670	252.219	2100	71668	54208	270.504
1300	42033	31224	252.776	2150	73573	55697	271.399
1320	42753	31778	253.325	2200	75484	57192	272.278
1340	43475	32334	253.868	2250	77397	58690	273.136
1360	44198	32891	254.404	2300	79316	60193	273.981
1380	44923	33449	254.932	2350	81243	61704	274.809
1400	45648	34008	255.454	2400	83174	63219	275.625
1420	46374	34567	255.968	2450	85112	64742	276.424
1440	47102	35129	256.475	2500	87057	66271	277.207
1460	47831	35693	256.978	2550	89004	67802	277.979
1480	48561	36256	257.474	2600	90956	69339	278.738
1500	49292	36821	257.965	2650	92916	70883	279.485
1520	50024	37387	258.450	2700	94881	72433	280.219
1540	50756	37952	258.928	2750	96852	73987	280.942
1560	51489	38520	259.402	2800	98826	75546	281.654
1580	52224	39088	259.870	2850	100806	77112	282.357
1600	52961	39658	260.333	2900	102793	78682	283.048
1620	53696	40227	260.791	2950	104785	80258	283.728
1640	54434	40799	261.242	3000	106780	81837	284.399
1660	55172	41370	261.686	3050	108778	83419	285.060
1680	55912	41944	262.132	3100	110784	85009	285.713
1700	56652	42517	262.571	3150	112795	86601	286.355
1720	57394	43093	263.005	3200	114809	88203	286.989
1740	58136	43669	263.435	3250	116827	89804	287.614

表 3 理想气体双原子 CO 的焓、内能和绝对熵^[1]

$$\Delta H_f^\ominus = -110,530 \text{ J/mol}$$

T [K]; H_m [J/mol]; U_m [J/mol]; S_m^\ominus [J/(mol·K)]

T	H_m	U_m	S_m^\ominus	T	H_m	U_m	S_m^\ominus
0	0	0	0	600	17611	12622	218.204
220	6391	4562	130.683	610	17915	12843	218.708
230	6583	4771	131.980	620	18221	13066	219.205
240	6975	4979	133.221	630	18527	13289	219.695
250	7266	5183	134.411	640	18833	13512	220.179
260	7558	5396	135.554	650	19141	13736	220.656
270	7849	5604	136.654	660	19449	13962	221.127
280	8140	5812	137.713	670	19758	14187	221.592
290	8432	6020	138.735	680	20068	14414	222.052
298	8669	6190	139.543	690	20378	14641	222.505
300	8723	6223	139.723	700	20690	14870	222.953
310	9014	6437	139.678	710	21002	15099	223.396
320	9306	6645	139.613	720	21315	15328	223.833
330	9597	6854	200.500	730	21628	15558	224.265
340	9889	7062	201.371	740	21945	15789	224.692
350	10181	7271	202.217	750	22258	16022	225.115
360	10473	7480	203.040	760	22573	16255	225.533
370	10765	7689	203.842	770	22890	16488	225.947
380	11058	7899	204.622	780	23208	16723	226.357
390	11351	8108	205.383	790	23526	16957	226.762
400	11644	8319	206.125	800	23844	17193	227.162
410	11938	8529	206.850	810	24164	17429	227.559
420	12231	8740	207.549	820	24483	17665	227.952
430	12526	8951	208.252	830	24803	17902	228.339
440	12821	9163	208.929	840	25124	18140	228.724
450	13116	9375	209.593	850	25446	18379	229.106
460	13412	9587	210.243	860	25768	18617	229.482
470	13708	9800	210.880	870	26091	18858	229.856
480	14005	10014	211.504	880	26415	19099	230.227
490	14302	10228	212.117	890	26740	19341	230.593
500	14600	10443	212.719	900	27066	19583	230.957
510	14898	10658	213.310	910	27392	19826	231.317
520	15197	10874	213.890	920	27719	20070	231.674
530	15497	11090	214.460	930	28045	20314	232.028
540	15797	11307	215.020	940	28375	20559	232.379
550	16097	11524	215.572	950	28703	20805	232.727
560	16399	11743	216.115	960	29033	21051	233.072
570	16701	11961	216.640	970	29362	21298	233.413
580	17003	12181	217.175	980	29693	21545	233.752
590	17307	12401	217.693	990	30024	21793	234.088

(续表 3)

T	H_m	U_m	S_m^2	T	H_m	U_m	S_m^2
1000	30355	22041	234.421	1760	56756	42123	253.931
1020	31020	22540	235.079	1780	57473	42673	254.398
1040	31688	23041	235.728	1800	58191	43225	254.797
1060	32357	23544	236.364	1820	58910	43778	255.194
1080	33029	24049	236.992	1840	59629	44331	255.587
1100	33702	24557	237.609	1860	60351	44886	255.976
1120	34377	25065	238.217	1880	61072	45441	256.361
1140	35054	25575	238.817	1900	61794	45997	256.743
1160	35733	26088	239.407	1920	62516	46555	257.122
1180	36406	26602	239.989	1940	63238	47108	257.497
1200	37095	27118	240.663	1960	63961	47665	257.863
1220	37780	27637	241.128	1980	64684	48221	258.236
1240	38466	28126	241.686	2000	65408	48780	258.600
1260	39154	28678	242.236	2050	67224	50179	259.494
1280	39844	29201	242.780	2100	68044	51584	260.370
1300	40534	29725	243.316	2150	70864	52988	261.226
1320	41226	30251	243.844	2200	72688	54396	262.065
1340	41919	30778	244.366	2250	74516	55809	262.887
1360	42613	31306	244.880	2300	76345	57222	263.692
1380	43309	31836	245.388	2350	78178	58640	264.480
1400	44007	32367	245.889	2400	80015	60060	265.253
1420	44707	32900	246.385	2450	81852	61482	266.012
1440	45408	33434	246.876	2500	83692	62906	266.755
1460	46110	33971	247.360	2550	85537	64335	267.485
1480	46813	34508	247.839	2600	87383	65766	268.202
1500	47517	35046	248.312	2650	89230	67197	268.905
1520	48222	35584	248.778	2700	91077	68628	269.596
1540	48928	36124	249.240	2750	92930	70066	270.285
1560	49635	36665	249.695	2800	94784	71504	270.943
1580	50344	37207	250.147	2850	96639	72945	271.602
1600	51053	37750	250.592	2900	98495	74383	272.249
1620	51763	38293	251.033	2950	100352	75825	272.884
1640	52472	38837	251.470	3000	102210	77267	273.508
1660	53184	39382	251.901	3050	104073	78715	274.123
1680	53895	39927	252.329	3100	105939	80164	274.730
1700	54609	40474	252.751	3150	107802	81612	275.326
1720	55323	41023	253.169	3200	109667	83061	275.914
1740	56039	41572	253.582	3250	111534	84513	276.494

表4 理想气体 CO₂ 的焓、内能和绝对熵^[1]

$$\Delta H_f^\circ = -393\,520 \text{ J/mol}$$

T [K]; H_m [J/mol]; U_m [J/mol]; S_m° [J/(mol·K)]

T	H_m	U_m	S_m°	T	H_m	U_m	S_m°
0	0	0	0	600	22280	17291	243.199
20	6601	4772	202.966	610	22754	17683	243.983
230	6938	5026	204.464	620	23231	18076	244.758
240	7280	5285	205.920	630	23709	18471	245.524
250	7627	5548	207.337	640	24190	18869	246.282
260	7979	5817	208.717	650	24674	19270	247.032
270	8333	6091	210.062	660	25160	19672	247.773
280	8697	6369	211.376	670	25648	20078	248.507
290	9063	6651	212.660	680	26138	20484	249.233
298	9364	6885	213.685	690	26631	20894	249.952
300	9431	6933	213.915	700	27125	21305	250.663
310	9807	7230	215.146	710	27622	21719	251.368
320	10186	7525	216.351	720	28121	22134	252.065
330	10570	7825	217.534	730	28622	22552	252.755
340	10959	8131	218.694	740	29124	22972	253.439
350	11351	8439	219.831	750	29629	23393	254.117
360	11748	8752	220.948	760	30135	23817	254.787
370	12148	9068	222.044	770	30644	24242	255.452
380	12552	9382	223.122	780	31154	24669	256.110
390	12960	9715	224.182	790	31665	25097	256.762
400	13372	10046	225.225	800	32179	25527	257.408
410	13787	10378	226.250	810	32694	25959	258.048
420	14206	10714	227.258	820	33212	26394	258.682
430	14628	11053	228.252	830	33730	26829	259.311
440	15054	11393	229.230	840	34251	27267	259.934
450	15483	11742	230.194	850	34773	27706	260.551
460	15916	12091	231.144	860	35296	28125	261.164
470	16351	12444	232.080	870	35821	28588	261.770
480	16791	12800	233.004	880	36347	29031	262.371
490	17232	13158	233.916	890	36876	29476	262.968
500	17678	13521	234.814	900	37405	29922	263.559
510	18126	13885	235.700	910	37935	30369	264.146
520	18576	14253	236.575	920	38467	30818	264.728
530	19029	14622	237.439	930	39000	31268	265.304
540	19485	14996	238.292	940	39535	31719	265.877
550	19945	15372	239.135	950	40070	32171	266.444
560	20407	15751	239.962	960	40607	32625	267.007
570	20870	16131	240.789	970	41145	33081	267.566
580	21337	16515	241.602	980	41685	33537	268.119
590	21807	16902	242.405	990	42226	33995	268.670

(续表 4)

T	H_m	U_m	S_m^0	T	H_m	U_m	S_m^0
1000	42769	34455	269.215	1760	86420	71787	301.543
1020	43859	35378	270.293	1780	87612	72812	302.217
1040	44953	36306	271.354	1800	88806	73840	302.884
1060	46051	37238	272.400	1820	90000	74868	303.544
1080	47153	38174	273.430	1840	91196	75897	304.198
1100	48258	39112	274.445	1860	92394	76929	304.845
1120	49369	40057	275.444	1880	93593	77962	305.487
1140	50484	41006	276.430	1900	94793	78996	306.122
1160	51602	41957	277.403	1920	95995	80031	306.751
1180	52724	42913	278.361	1940	97197	81067	307.374
1200	53848	43871	279.307	1960	98401	82105	307.992
1220	54977	44834	280.238	1980	99606	83144	308.604
1240	56108	45799	281.158	2000	100804	84185	309.210
1260	57244	46768	282.066	2050	102375	86791	310.701
1280	58381	47739	282.962	2100	106864	89404	312.160
1300	59522	48713	283.847	2150	109898	92023	313.589
1320	60666	49691	284.722	2200	112933	94648	314.988
1340	61813	50672	285.586	2250	115984	97277	316.356
1360	62963	51656	286.439	2300	119035	99912	317.695
1380	64116	52643	287.283	2350	122091	102552	319.011
1400	65271	53631	288.106	2400	125152	105197	320.302
1420	66427	54621	288.934	2450	128219	107849	321.566
1440	67586	55614	289.743	2500	131290	110504	322.808
1460	68748	56609	290.542	2550	134338	113166	324.026
1480	69911	57606	291.333	2600	137449	115832	325.222
1500	71078	58606	292.114	2650	140533	118500	326.396
1520	72246	59609	292.888	2700	143620	121172	327.549
1540	73417	60613	292.654	2750	146713	123849	328.684
1560	74590	61620	294.411	2800	149808	126528	329.800
1580	76767	62630	295.161	2850	152908	129212	330.896
1600	76944	63741	295.901	2900	156009	131898	331.975
1620	78123	64653	296.632	2950	159117	134589	333.037
1640	79303	65668	297.356	3000	162226	137283	334.084
1660	80486	66692	298.072	3050	165341	139982	335.114
1680	81670	67702	298.781	3100	168456	142681	336.126
1700	82856	68721	299.482	3150	171576	145385	337.124
1720	84043	69742	300.177	3200	174695	148089	338.109
1740	85231	70764	300.863	3250	177822	150801	339.069

表 5 理想气体 H₂O 的焓、内能和绝对熵⁽¹⁾

$$\Delta H_f^\circ = -241\,810 \text{ J/mol}$$

$T[\text{K}]; H_m[\text{J/mol}]; U_m[\text{J/mol}]; S_m^\circ[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$

T	H_m	U_m	S_m°	T	H_m	U_m	S_m°
0	0	0	0	600	20402	15413	212.920
220	7205	5466	178.576	610	20765	15693	213.529
230	7628	5715	180.054	620	21130	15975	214.122
240	7961	5965	181.471	630	21495	16257	214.707
250	8294	6215	182.831	640	21862	16541	215.285
260	8627	6466	184.139	650	22230	16826	215.856
270	8961	6716	185.399	660	22600	17112	216.419
280	9296	6968	186.616	670	22970	17399	216.976
290	9631	7219	187.791	680	23342	17688	217.527
298	9904	7425	188.720	690	23714	17978	218.071
300	9966	7472	188.928	700	24088	18268	218.610
310	10302	7725	190.080	710	24464	18561	219.142
320	10639	7978	191.098	720	24840	18854	219.668
330	10976	8232	192.135	730	25218	19148	220.189
340	11314	8487	193.144	740	25597	19444	220.707
350	11652	8742	194.125	750	25977	19741	221.215
360	11992	8998	195.081	760	26358	20039	221.720
370	12331	9255	196.012	770	26741	20339	222.221
380	12672	9513	196.920	780	27125	20639	222.717
390	13014	9771	197.807	790	27510	20941	223.207
400	13356	10030	198.673	800	27896	21245	223.693
410	13699	10290	199.521	810	28284	21549	224.174
420	14043	10551	200.350	820	28672	21855	224.651
430	14388	10813	201.160	830	29061	22162	225.123
440	14734	11075	201.955	840	29454	22470	225.592
450	15080	11339	202.734	850	29846	22779	226.057
460	15428	11603	203.497	860	30240	23090	226.517
470	15777	11869	204.247	870	30635	23402	226.973
480	16126	12135	204.982	880	31032	23715	227.426
490	16477	12403	205.705	890	31429	24029	227.875
500	16828	12671	206.413	900	31828	24345	228.321
510	17181	12940	207.112	910	32228	24662	228.763
520	17534	13211	207.799	920	32629	24980	229.202
530	17889	13482	208.475	930	33032	25300	229.637
540	18245	13755	209.139	940	33436	25621	230.070
550	18601	14028	209.793	950	33841	25943	230.499
560	18959	14303	210.440	960	34247	26265	230.924
570	19318	14579	211.075	970	34653	26588	231.347
580	19678	14856	211.702	980	35061	26912	231.767
590	20039	15134	212.320	990	35472	27240	232.184

(续表 5)

T	H_m	U_m	S'_m	T	H_m	U_m	S'_m
1000	35882	27563	232.597	1760	70535	55902	258.151
1020	36709	28228	233.415	1780	71523	56723	258.708
1040	37542	28895	234.223	1800	72513	57547	259.262
1060	38380	29567	235.020	1820	73507	58375	259.811
1080	39223	30243	235.806	1840	74506	59207	260.357
1100	40071	30925	236.584	1860	75506	60042	260.898
1120	40923	31611	237.352	1880	76511	60880	261.436
1140	41780	32301	238.110	1900	77517	61720	261.969
1160	42642	32997	238.859	1920	78527	62564	262.497
1180	43509	33698	239.600	1940	79540	63411	263.022
1200	44380	34403	240.333	1960	80555	64259	263.542
1220	45256	35112	241.057	1980	81573	65111	264.059
1240	46137	35827	241.773	2000	82593	65965	264.571
1260	47022	36546	242.482	2050	85156	68111	265.838
1280	47912	37270	243.183	2100	87735	70275	267.081
1300	48807	38000	243.877	2150	90330	72454	268.301
1320	49707	38732	244.564	2200	92940	74649	269.500
1340	50612	39470	245.243	2250	95562	76855	270.679
1360	51521	40213	245.915	2300	98199	79076	271.839
1380	52434	40960	246.582	2350	100846	81308	272.978
1400	53351	41711	247.241	2400	103508	83553	274.098
1420	54273	42466	247.895	2450	106183	85811	275.201
1440	55198	43226	248.543	2500	108868	88082	276.286
1460	56128	43989	249.185	2550	111565	90364	277.354
1480	57062	44756	249.820	2600	114273	92656	278.407
1500	57999	45528	250.450	2650	116991	94958	279.441
1520	58942	46304	251.074	2700	119717	97269	280.462
1540	59888	47084	251.693	2750	122453	99588	281.464
1560	60838	47868	252.305	2800	125198	101917	282.453
1580	61792	48655	252.912	2850	127952	104256	283.429
1600	62748	49445	253.513	2900	130717	106605	284.390
1620	63709	50240	254.111	2950	133486	108950	285.338
1640	64675	51039	254.703	3000	136264	111321	286.273
1660	65643	51841	255.290	3050	139051	113692	287.194
1680	66614	52646	255.873	3100	141846	116072	288.102
1700	67589	53455	256.450	3150	144648	118458	288.999
1720	68567	54267	257.022	3200	147457	120851	289.884
1740	69550	55083	257.589	3250	150272	123250	290.756

表6 理想气体双原子 H₂ 的焓、内能和绝对熵⁽¹⁾

$$\Delta H_f^0 = 0 \text{ J/mol}$$

$$T[\text{K}]; H_m^0[\text{J/mol}]; U_m[\text{J/mol}]; S_m^0[\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$$

T	H_m^0	U_m	S_m^0	T	H_m^0	U_m	S_m^0
0	0	0	0	1440	42808	30835	177.410
260	7370	5209	126.636	1480	44091	31788	178.291
270	7657	5412	127.719	1520	45384	32743	179.153
280	7945	5617	128.765	1560	46683	33713	179.995
290	8233	5822	129.775	1600	47990	34687	180.820
308	8468	5939	130.574	1640	49303	35668	181.632
300	8522	6027	130.754	1680	50622	36654	182.428
320	9100	6440	132.621	1720	51947	37643	183.208
340	9680	6853	134.378	1760	53279	38645	183.973
350	10262	7268	136.039	1800	54618	39652	184.724
380	10843	7684	137.612	1840	55962	40663	185.463
400	11426	8100	139.106	1880	57311	41680	186.190
420	12010	8518	140.529	1920	58668	42705	186.904
440	12594	8936	141.888	1960	60031	43735	187.607
460	13179	9355	143.187	2000	61400	44771	188.297
480	13764	9773	144.432	2050	63119	46074	189.148
500	14350	10193	145.628	2100	64847	47386	189.979
520	14935	10611	146.775	2150	66584	48708	190.796
560	16107	11451	148.945	2200	68328	50037	191.598
600	17280	12291	150.968	2250	70080	51373	192.385
640	18453	13133	152.863	2300	71839	52716	193.159
680	19630	13976	154.645	2350	73608	54069	193.921
720	20807	14821	156.328	2400	75383	55429	194.669
760	21988	15669	157.923	2450	77168	56798	195.403
800	23171	16520	159.440	2500	78960	58175	196.125
840	24359	17375	160.891	2550	80755	59554	196.837
880	25551	18235	162.277	2600	82558	60941	197.539
920	26747	19098	163.607	2650	84368	62335	198.229
960	27948	19966	164.884	2700	86186	63737	198.907
1000	29154	20839	166.114	2750	88008	65144	199.575
1040	30364	21717	167.300	2800	89838	66558	200.234
1080	31580	22601	168.449	2850	91671	67976	200.885
1120	32802	23490	169.560	2900	93512	69401	201.527
1160	34028	24384	170.636	2950	95358	70831	202.157
1200	35262	25284	171.682	3000	97211	72268	202.778
1240	36502	26192	172.698	3050	99065	73707	203.391
1280	37749	27106	173.687	3100	100926	75152	203.995
1320	39002	28027	174.652	3150	102793	76604	204.592
1360	40263	28955	175.593	3200	104667	78061	205.181
1400	41530	29889	176.510	3250	106545	79523	205.765

表 7 25°C, 1a^m 时的生成焓、生成自由焓和绝对熵^[1]

ΔH_f° [J/mol]; ΔG_f° [J/mol]; S_m° [J/(mol·K)]

物 质	化学式	ΔH_f°	ΔG_f°	S_m°
碳	C(s)	0	0	5.74
氢	H ₂ (g)	0	0	130.57
氮	N ₂ (g)	0	0	191.50
氧	O ₂ (g)	0	0	205.03
一氧化碳	CO(g)	-110530	-137150	197.56
二氧化碳	CO ₂ (g)	-393520	-394360	213.64
水	H ₂ O(g)	-241820	-228590	183.72
水	H ₂ O(l)	-285830	-237180	69.92
过氧化氢	H ₂ O ₂ (g)	-136310	+105600	232.63
氨	NH ₃ (g)	-46190	-16590	192.33
甲烷	CH ₄ (g)	-74850	-50790	186.16
乙炔	C ₂ H ₂ (g)	+226730	+209170	200.85
乙烯	C ₂ H ₄ (g)	+52280	+68120	219.83
乙烷	C ₂ H ₆ (g)	-84680	-32890	223.49
丙烯	C ₃ H ₆ (g)	+23410	+62720	266.94
丙烷	C ₃ H ₈ (g)	-103850	-23490	263.91
正丁烷	C ₄ H ₁₀ (g)	-126150	-15710	310.12
正辛烷	C ₈ H ₁₈ (g)	-208450	+16530	466.73
正辛烷	C ₈ H ₁₈ (l)	-249950	+6610	360.79
苯	C ₆ H ₆ (g)	+82930	+129660	269.20
甲醇	CH ₃ OH(g)	-200670	-162000	239.70
甲醇	CH ₃ OH(l)	-238660	-166360	126.80
乙醇	C ₂ H ₅ OH(g)	-235310	-168570	252.59
乙醇	C ₂ H ₅ OH(l)	-277690	-174890	160.70
氧	O(g)	+249190	+231770	160.95
氢	H(g)	+218000	+203290	114.67
氮	N(g)	+472650	+455510	153.19
氢氧	OH(g)	+39460	+34280	183.75

表 8 25°C, 1atm 时的燃烧焓 ΔH_c° 和汽化焓 $H_{fg}^{[2]}$

(燃烧产物中 H_2O 呈液态)

物 质	化 学 式	$\Delta H_c^\circ, \text{J/mol}$	$H_{fg}, \text{J/mol}$
氢	$H_2(g)$	-285840	
碳	$C(s)$	-393520	
一氧化碳	$CO(g)$	-282390	
甲烷	$CH_4(g)$	-890360	
乙炔	$C_2H_2(g)$	-1299600	
乙烯	$C_2H_4(g)$	-1410970	
乙烷	$C_2H_6(g)$	-1559900	
丙烯	$C_3H_6(g)$	-2058500	
丙烷	$C_3H_8(g)$	-2220000	15060
正丁烷	$C_4H_{10}(g)$	-2877100	21060
正戊醇	$C_5H_{12}(g)$	-3536100	26410
正己烷	$C_6H_{14}(g)$	-4194800	31530
正庚烷	$C_7H_{16}(g)$	-4853500	36520
正辛烷	$C_8H_{18}(g)$	-5512200	41460
苯	$C_6H_6(g)$	-3301500	33830
甲苯	$C_7H_8(g)$	-3947900	39920
甲醇	$CH_3OH(g)$	-764540	37900
乙醇	$C_2H_5OH(g)$	-1409300	42340

表9 定压热效应

T, K	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(g)$	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$
0	-2.79523,5	-2.39082,5	-4.04409,4
50	-2.80219,5	-2.39624,5	-4.06252,4
100	-2.80896,5	-2.40156,5	-4.07399,4
150	-2.81466,5	-2.40677,5	-4.07832,4
200	-2.81965,5	-2.41187,5	-4.07772,4
250	-2.82395,5	-2.41687,5	-4.07080,4
300	-2.82761,5	-2.42176,5	-4.05854,4
350	-2.83066,5	-2.42653,5	-4.04133,4
400	-2.83315,5	-2.43120,5	-4.01952,4
450	-2.83510,5	-2.43573,5	-3.99348,4
500	-2.83654,5	-2.44019,5	-3.96355,4
550	-2.83752,5	-2.44451,5	-3.93007,4
600	-2.83806,5	-2.44873,5	-3.89334,4
650	-2.83819,5	-2.45283,5	-3.85370,4
700	-2.83795,5	-2.45681,5	-3.81142,4
750	-2.83737,5	-2.46069,5	-3.76680,4
800	-2.83646,5	-2.46446,5	-3.72011,4
850	-2.83526,5	-2.46809,5	-3.67162,4
900	-2.83379,5	-2.47163,5	-3.62158,4
950	-2.83208,5	-2.47506,5	-3.57022,4
1000	-2.83015,5	-2.47837,5	-3.51778,4
1050	-2.82803,5	-2.48158,5	-3.46448,4
1100	-2.82573,5	-2.48468,5	-3.41051,4
1150	-2.82328,5	-2.48768,5	-3.35608,4
1200	-2.82070,5	-2.49057,5	-3.30136,4
1250	-2.81800,5	-2.49335,5	-3.24654,4
1300	-2.81521,5	-2.49604,5	-3.19175,4
1350	-2.81234,5	-2.49862,5	-3.13717,4
1400	-2.80940,5	-2.50111,5	-3.08291,4
1450	-2.80641,5	-2.50350,5	-3.02911,4
1500	-2.80339,5	-2.50580,5	-2.97587,4
1550	-2.80034,5	-2.50801,5	-2.92331,4
1600	-2.79723,5	-2.51013,5	-2.87151,4
1650	-2.79422,5	-2.51217,5	-2.82055,4
1700	-2.79117,5	-2.51412,5	-2.77050,4
1750	-2.78814,5	-2.51600,5	-2.72140,4
1800	-2.78513,5	-2.51780,5	-2.67332,4
1850	-2.78215,5	-2.51953,5	-2.62627,4
1900	-2.77921,5	-2.52119,5	-2.58029,4
1950	-2.77632,5	-2.52278,5	-2.53537,4
2000	-2.77346,5	-2.52431,5	-2.49152,4

$Q_p [\text{J/mol}]^{(1)}$

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ $-\text{CO}_2 - 2\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{N}_2 - 2\text{N}$	$\text{O}_2 - 2\text{O}$	$\text{H}_2 - 2\text{H}$
-8.04638,5	9.42737,5	4.93846,5	4.32220,5
-8.03797,5	9.43419,5	4.94768,5	4.32872,5
-8.03051,5	9.44088,5	4.95645,5	4.33523,5
-8.02396,5	9.44746,5	4.96477,5	4.34173,5
-8.01824,5	9.45391,5	4.97268,5	4.34822,5
-8.01334,5	9.46024,5	4.98019,5	4.35469,5
-8.00918,5	9.46645,5	4.98732,5	4.36113,5
-8.00574,5	9.47254,5	4.99409,5	4.36755,5
-8.00297,5	9.47851,5	5.00052,5	4.37393,5
-8.00083,5	9.48436,5	5.00663,5	4.38027,5
-7.99928,5	9.49009,5	5.01244,5	4.38657,5
-7.99829,5	9.49570,5	5.01795,5	4.39282,5
-7.99781,5	9.50120,5	5.02319,5	4.39902,5
-7.99781,5	9.50657,5	5.02818,5	4.40516,5
-7.99227,5	9.51183,5	5.03292,5	4.41125,5
-7.99914,5	9.51697,5	5.03744,5	4.41727,5
-8.00040,5	9.52199,5	5.04174,5	4.42322,5
-8.00201,5	9.52690,5	5.04584,5	4.42910,5
-8.00397,5	9.53170,5	5.04975,5	4.43491,5
-8.00622,5	9.53638,5	5.05349,5	4.44064,5
-8.00870,5	9.54096,5	5.05707,5	4.44630,5
-8.01155,5	9.54543,5	5.06049,5	4.45187,5
-8.01458,5	9.54978,5	5.06378,5	4.45736,5
-8.01782,5	9.55404,5	5.06693,5	4.46277,5
-8.02128,5	9.55819,5	5.06997,5	4.46809,5
-8.02487,5	9.56223,5	5.07289,5	4.47331,5
-8.02864,5	9.56618,5	5.07571,5	4.47845,5
-8.03256,5	9.57003,5	5.07843,5	4.48350,5
-8.03659,5	9.57378,5	5.08107,5	4.48845,5
-8.04074,5	9.57744,5	5.08353,5	4.49330,5
-8.04499,5	9.58101,5	5.08611,5	4.49806,5
-8.04932,5	9.58449,5	5.08853,5	4.50273,5
-8.05373,5	9.58788,5	5.09088,5	4.50729,5
-8.05821,5	9.59119,5	5.09318,5	4.51176,5
-8.06274,5	9.59441,5	5.09542,5	4.51613,5
-8.06731,5	9.59756,5	5.09761,5	4.52041,5
-8.07193,5	9.60064,5	5.09976,5	4.52458,5
-8.07657,5	9.60364,5	5.10187,5	4.52866,5
-8.08124,5	9.60657,5	5.10393,5	4.53265,5
-8.08594,5	9.60944,5	5.10595,5	4.53653,5
-8.09065,5	9.61224,5	5.10794,5	4.54033,5

(续表 9)

T, K	$\text{CO} - \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
2050	-2.77066,5	-2.52579,5	-3.44872,4
2100	-2.76790,5	-2.52721,5	-3.41636,4
2150	-2.76520,5	-2.52858,5	-3.38818,4
2200	-2.76254,5	-2.52990,5	-3.32635,4
2250	-2.75993,5	-2.53119,5	-3.28749,4
2300	-2.75737,5	-2.53244,5	-3.24929,4
2350	-2.75484,5	-2.53368,5	-3.21186,4
2400	-2.75236,5	-2.53485,5	-3.17518,4
2450	-2.74991,5	-2.53602,5	-3.13834,4
2500	-2.74748,5	-2.53718,5	-3.10501,4
2550	-2.74507,5	-2.53832,5	-3.06746,4
2600	-2.74267,5	-2.53946,5	-3.03296,4
2650	-2.74026,5	-2.54060,5	-2.99651,4
2700	-2.73785,5	-2.54176,5	-2.96115,4
2750	-2.73541,5	-2.54290,5	-2.92511,4
2800	-2.73294,5	-2.54403,5	-2.88863,4
2850	-2.73042,5	-2.54523,5	-2.85142,4
2900	-2.72739,5	-2.54694,5	-2.81559,4
2950	-2.72304,5	-2.54894,5	-2.78097,4
3000	-2.72242,5	-2.54783,5	-2.74584,4
3050	-2.71973,5	-2.47403,5	-2.71502,4
3100	-2.71695,5	-2.47332,5	-2.68078,4
3150	-2.71480,5	-2.38046,5	-3.21342,4
3200	-2.71220,5	-2.37989,5	-3.22396,4
3250	-2.70957,5	-2.37806,5	-3.36519,4
3300	-2.70691,5	-2.36596,5	-3.41911,4
3350	-2.70423,5	-2.35858,5	-3.45146,4
3400	-2.70152,5	-2.35093,5	-3.51588,4
3450	-2.69878,5	-2.34299,5	-3.55783,4
3500	-2.69601,5	-2.33478,5	-3.61237,4
3550	-2.69322,5	-2.32627,5	-3.66951,4
3600	-2.69041,5	-2.31747,5	-3.72931,4
3650	-2.68757,5	-2.30839,5	-3.79180,4
3700	-2.68470,5	-2.29900,5	-3.85702,4
3750	-2.68182,5	-2.28932,5	-3.92501,4
3800	-2.67891,5	-2.27933,5	-3.99580,4
3850	-2.67598,5	-2.26903,5	-4.06914,4
3900	-2.67302,5	-2.25843,5	-4.14597,4
3950	-2.67005,5	-2.24751,5	-4.22511,4
4000	-2.66706,5	-2.23628,5	-4.30782,4
4050	-2.66404,5	-2.22472,5	-4.39323,4

(续表 9)

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ $= \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(g)$	$\text{N}_2 = 2\text{N}$	$\text{O}_2 = 2\text{O}$	$\text{H}_2 = 2\text{H}$
-8.09537,5	9.61499,5	5.10080,5	4.54403,5
-8.10011,5	9.61768,5	5.11179,5	4.54763,5
-8.10485,5	9.62031,5	5.11367,5	4.55115,5
-8.10960,5	9.62290,5	5.11550,5	4.55458,5
-8.11436,5	9.62545,5	5.11729,5	4.55791,5
-8.11911,5	9.62795,5	5.11904,5	4.56117,5
-8.12388,5	9.63042,5	5.12074,5	4.56434,5
-8.12865,5	9.63285,5	5.12240,5	4.56743,5
-8.13343,5	9.63526,5	5.12400,5	4.57044,5
-8.13822,5	9.63764,5	5.12554,5	4.57337,5
-8.14301,5	9.64000,5	5.12702,5	4.57623,5
-8.14783,5	9.64235,5	5.12844,5	4.57902,5
-8.15266,5	9.64469,5	5.12978,5	4.58175,5
-8.15751,5	9.64702,5	5.13105,5	4.58441,5
-8.16239,5	9.64935,5	5.13225,5	4.58701,5
-8.16729,5	9.65169,5	5.13331,5	4.58956,5
-8.17223,5	9.65403,5	5.13429,5	4.59205,5
-8.17723,5	9.65659,5	5.13492,5	4.59434,5
-8.18227,5	9.65893,5	5.13536,5	4.59682,5
-8.18727,5	9.66129,5	5.13672,5	4.59926,5
-8.19231,5	9.66366,5	5.13749,5	4.60166,5
-8.19739,5	9.66606,5	5.1381,5	4.60402,5
-7.87119,5	9.66849,5	5.13997,5	4.60650,5
-7.85103,5	9.67084,5	5.14192,5	4.60882,5
-7.85029,5	9.67321,5	5.14384,5	4.61109,5
-7.83896,5	9.67564,5	5.14272,5	4.61331,5
-7.82705,5	9.67810,5	5.14358,5	4.61549,5
-7.81453,5	9.68059,5	5.14441,5	4.61762,5
-7.80141,5	9.68311,5	5.14521,5	4.61971,5
-7.78767,5	9.68566,5	5.14599,5	4.62175,5
-7.77332,5	9.68825,5	5.14674,5	4.62375,5
-7.75836,5	9.69089,5	5.14747,5	4.62571,5
-7.74276,5	9.69356,5	5.14818,5	4.62763,5
-7.72653,5	9.69628,5	5.14887,5	4.62951,5
-7.70966,5	9.69904,5	5.14954,5	4.63134,5
-7.69216,5	9.70185,5	5.15019,5	4.63314,5
-7.67400,5	9.70471,5	5.15082,5	4.63490,5
-7.65519,5	9.70762,5	5.15144,5	4.63662,5
-7.63572,5	9.71059,5	5.15204,5	4.63830,5
-7.61559,5	9.71361,5	5.15263,5	4.63995,5
-7.59479,5	9.71668,5	5.15321,5	4.64156,5

表 10 平衡常

K_p T, K	$\frac{(p/p_0)_{CO_2}}{(p/p_0)_{CO}(p/p_0)_{O_2}^{1/2}}$	$\frac{(p/p_0)_{H_2O}}{(p/p_0)_{H_2}(p/p_0)_{O_2}^{1/2}}$	$\frac{(p/p_0)_{CO_2}(p/p_0)_{H_2}}{(p/p_0)_{CO}(p/p_0)_{H_2O}}$
500	1.07169, 25	7.92127, 22	1.35293, 2
550	2.16553, 22	3.79505, 20	5.70620, 1
600	1.22896, 20	4.39391, 18	2.79697, 1
650	1.54464, 18	1.00369, 17	1.53896, 1
700	3.62806, 16	3.91281, 15	9.27228
750	1.40588, 15	2.34046, 14	6.09086
800	8.18490, 13	1.98712, 13	4.12728
850	6.66453, 12	2.23916, 12	2.97636
900	7.17808, 11	3.21251, 11	2.23442
950	9.78552, 10	5.64029, 10	1.75310
1000	1.63013, 10	1.17594, 10	1.38628
1050	3.22481, 9	2.84123, 9	1.13591
1100	7.49029, 8	7.79819, 8	9.48976, -1
1150	1.93228, 8	2.39155, 8	8.07963, -1
1200	5.64894, 7	8.08320, 7	6.98850, -1
1250	1.82411, 7	2.97633, 7	6.12873, -1
1300	6.43191, 6	1.46227, 7	5.44032, -1
1350	2.45236, 6	5.02411, 6	4.88119, -1
1400	1.05263, 6	2.26777, 6	4.42123, -1
1450	4.36385, 5	1.08056, 6	4.00251, -1
1500	2.00930, 5	5.40608, 5	3.71674, -1
1550	9.73399, 4	2.82691, 5	3.44370, -1
1600	4.93777, 4	1.53823, 5	3.21003, -1
1650	2.61178, 4	8.68134, 4	3.00850, -1
1700	1.43516, 4	5.06500, 4	2.83247, -1
1750	8.16557, 3	3.04633, 4	2.68046, -1
1800	4.70653, 3	1.88403, 4	2.54591, -1
1850	2.90135, 3	1.19548, 4	2.42694, -1
1900	1.80204, 3	7.76722, 3	2.32121, -1
1950	1.14858, 3	5.15798, 3	2.22681, -1
2000	7.48734, 2	3.49525, 3	2.14215, -1
2050	4.93584, 2	2.41337, 3	2.06592, -1
2100	3.38631, 2	1.69568, 3	1.99703, -1
2150	2.34254, 2	1.21091, 3	1.93454, -1
2200	1.64843, 2	8.77910, 2	1.87768, -1
2250	1.17863, 2	6.45547, 2	1.82578, -1
2300	3.55357, 1	4.81063, 2	1.77326, -1
2350	6.20456, 1	3.62864, 2	1.72400, -1
2400	4.69298, 1	2.76940, 2	1.69458, 1
2450	3.54198, 1	2.13681, 2	1.65761, -1
2500	2.70419, 1	1.66571, 2	1.62344, -1

数 $K_p^{(7)}$

$\frac{(p/p_0)_{CO_2}(p/p_0)_{N_2C}}{(p/p_0)_{CH_4}(p/p_0)_{O_2}}$	$\frac{(p/p_0)_N}{(p/p_0)_{N_2}}$	$\frac{(p/p_0)_S}{(p/p_0)_{O_2}}$	$\frac{(p/p_0)_E}{(p/p_0)_{H_2}}$
4. 23125, 83	1. 56479, - 93	1. 22339, - 46	4. 57427, - 41
1. 07056, 76	1. 62296, - 84	7. 09101, - 42	6. 75098, - 37
5. 00591, 69	5. 34466, - 77	6. 67206, - 38	2. 03473, - 33
2. 20487, 64	1. 23771, - 70	1. 54855, - 34	1. 80522, - 30
5. 65342, 59	3. 55739, - 65	1. 19558, - 31	6. 12240, - 28
5. 92998, 55	1. 92500, - 60	3. 82398, - 29	9. 61482, - 26
1. 95317, 52	2. 68091, - 56	5. 97389, - 27	8. 07358, - 24
1. 65028, 49	1. 22048, - 52	5. 17043, - 25	4. 04668, - 22
3. 05654, 46	2. 18760, - 49	2. 73472, - 23	1. 31397, - 20
1. 09616, 44	1. 78807, - 46	9. 55125, - 22	2. 99130, - 19
6. 89277, 41	7. 49611, - 44	2. 34368, - 20	4. 98297, - 18
7. 01318, 39	1. 77278, - 41	4. 24858, - 19	6. 37043, - 17
1. 08122, 38	2. 55664, - 39	5. 92861, - 18	6. 47878, - 16
2. 39237, 36	2. 39791, - 37	6. 58850, - 17	5. 39945, - 15
7. 26164, 34	1. 54328, - 35	5. 99865, - 16	3. 77992, - 14
2. 91106, 33	7. 12989, - 34	4. 58245, - 15	2. 26947, - 13
1. 49257, 32	2. 45648, - 32	2. 99693, - 14	1. 18937, - 12
9. 52376, 30	6. 52012, - 31	1. 70709, - 13	5. 52310, - 12
7. 38755, 29	1. 37092, - 29	8. 59478, - 13	2. 30199, - 11
6. 82713, 28	2. 33896, - 28	3. 87379, - 12	8. 70770, - 11
7. 38623, 27	3. 30623, - 27	1. 58033, - 11	3. 01829, - 10
9. 21374, 26	3. 94298, - 26	5. 89166, - 11	9. 66758, - 10
1. 30764, 26	4. 03086, - 25	2. 02424, - 10	2. 88246, - 9
2. 08685, 25	3. 58192, - 24	6. 45700, - 10	8. 05197, - 9
3. 70644, 24	2. 80112, - 23	1. 92476, - 9	2. 11938, - 8
7. 25956, 23	1. 94889, - 22	5. 39277, - 9	5. 28297, - 8
1. 55532, 23	1. 21814, - 21	1. 42748, - 8	1. 25274, - 7
3. 61852, 22	6. 89958, - 21	3. 58526, - 8	2. 83725, - 7
9. 08296, 21	3. 56887, - 20	8. 58645, - 8	6. 15353, - 7
2. 44557, 21	1. 69763, - 19	1. 96346, - 7	1. 28591, - 6
7. 02602, 20	7. 47274, - 19	4. 32210, - 7	2. 58910, - 6
2. 14868, 20	3. 06123, - 18	9. 14426, - 7	5. 04080, - 6
6. 01632, 19	1. 17305, - 17	1. 86733, - 6	9. 51245, - 6
2. 35053, 19	4. 22427, - 17	3. 68961, - 6	1. 74367, - 5
8. 38493, 18	1. 43562, - 16	7. 06967, - 6	3. 11075, - 5
3. 12953, 18	4. 62223, - 16	1. 31632, - 5	5. 41093, - 5
1. 21851, 18	1. 41485, - 15	2. 38603, - 5	9. 19161, - 5
4. 93603, 17	4. 13063, - 15	4. 21775, - 5	1. 52713, - 4
2. 07520, 17	1. 15358, - 14	7. 28207, - 5	2. 48494, - 4
9. 03420, 16	3. 09016, - 14	1. 22976, - 4	3. 96517, - 4
4. 06408, 16	7. 95073, 14	2. 03400, - 4	6. 21180, - 4

(续表 10)

K_p T, K	$\frac{(p/p_0)_{CO_2}}{(p/p_0)_{CO}(p/p_0)_{O_2}^{1/2}}$	$\frac{(p/p_0)_{H_2O}}{(p/p_0)_{H_2}(p/p_0)_{O_2}^{1/2}}$	$\frac{(p/p_0)_{CO_2}(p/p_0)_{H_2}}{(p/p_0)_{CO}(p/p_0)_{H_2O}}$
2550	2.08700, 1	1.31108, 2	1.59182, -1
2600	1.62716, 1	1.04138, 2	1.56249, -1
2650	1.28088, 1	8.34306, 1	1.53526, -1
2700	1.01747, 1	6.73851, 1	1.50993, -1
2750	8.15187	5.48447, 1	1.48636, -1
2800	6.58437	4.49635, 1	1.46438, -1
2850	5.35928	3.71171, 1	1.44389, -1
2900	4.39404	3.53102, 1	1.24441, -1
2950	3.62768	2.96611, 1	1.22304, -1
3000	3.01471	2.50645, 1	1.20278, -1
3050	2.52100	2.13005, 1	1.18354, -1
3100	2.12072	1.81996, 1	1.16525, -1
3150	1.79405	1.53365, 1	9.78400, -2
3200	1.52589	1.59062, 1	9.59309, -2
3250	1.30450	1.38638, 1	9.40938, -2
3300	1.12070	1.21389, 1	9.23236, -2
3350	9.67317, -1	1.06750, 1	9.06155, -2
3400	8.38667, -1	9.42690	8.89653, -2
3450	7.30243, -1	8.35614	8.73690, -2
3500	6.38443, -1	7.43997	8.58230, -2
3550	5.60376, -1	6.64551	8.43289, -2
3600	4.93705, -1	5.95766	8.28588, -2
3650	4.36534, -1	5.35921	8.14549, -2
3700	3.87319, -1	4.83668	8.00795, -2
3750	3.44794, -1	4.37886	7.87404, -2
3800	3.07916, -1	3.97642	7.74354, -2
3850	2.75824, -1	3.62152	7.61625, -2
3900	2.47825, -1	3.30760	7.49198, -2
3950	2.23262, -1	3.02911	7.37056, -2
4000	2.01699, -1	2.78134	7.25184, -2
4050	1.82695, -1	2.56031	7.13567, -2
4100	1.65901, -1	2.36261	7.02192, -2
4150	1.51017, -1	2.18533	6.91046, -2
4200	1.37790, -1	2.02598	6.80117, -2
4250	1.26007, -1	1.88240	6.69396, -2
4300	1.15483, -1	1.75274	6.58871, -2
4350	1.06061, -1	1.63539	6.48534, -2
4400	9.76056, -2	1.52897	6.38377, -2
4450	9.00010, -2	1.43225	6.28390, -2
4500	8.31465, -2	1.34418	6.18568, -2
4550	7.69550, -2	1.26383	6.08902, -2

(续表10)

$\frac{(p/p_0)_{CO_2} (p/p_0)_{H_2O}}{(p/p_0)_{CH_4} (p/p_0)_{O_2}}$	$\frac{(p/p_0)_N}{(p/p_0)_V}$	$\frac{(p/p_0)_O}{(p/p_0)_C}$	$\frac{(p/p_0)_H}{(p/p_0)_U}$
1.88557, 13	1.97605, -13	3.29894, -4	9.56414, -4
9.00663, 15	4.73810, -13	5.25263, -4	1.44870, -3
4.42189, 15	1.09942, -12	8.21881, -4	2.16077, -3
2.22802, 15	2.47328, -12	1.26499, -3	3.17619, -3
1.15049, 15	5.40329, -12	1.91690, -3	4.60483, -3
6.08045, 14	1.14816, 11	2.81221, -3	6.58943, -3
3.28505, 14	2.37649, -11	4.21433, -3	9.31329, -3
2.37556, 14	4.79498, -11	6.12377, -3	1.30693, -2
1.34946, 14	9.45445, -11	8.78621, -3	1.79709, -2
7.81230, 13	1.82275, -10	1.24562, -2	2.45615, -2
4.60495, 13	3.43933, -10	1.74591, -2	3.32332, -2
2.76137, 13	6.88038, -10	2.42074, -2	4.45369, -2
2.31635, 13	1.15202, -9	3.32248, -2	5.91419, -2
1.44872, 13	2.05198, -9	4.51488, -2	7.78545, -2
9.19806, 12	3.59157, -9	6.07821, -2	1.01638, -1
5.92457, 12	6.17849, -9	8.10969, -2	1.31637, -1
3.86896, 12	1.04694, -8	1.07279, -1	1.69198, -1
2.56009, 12	1.74366, -8	1.40758, -1	2.15932, -1
1.71553, 12	2.86444, -8	1.83243, -1	2.73588, -1
1.16359, 12	4.63994, -8	2.36770, 1	3.44385, 1
7.9843, 11	7.41548, -8	3.03744, -1	4.30742, -1
5.54035, 11	1.16994, -7	3.86988, -1	5.35466, -1
3.88578, 11	1.82312, -7	4.89802, -1	6.61763, -1
2.75353, 11	2.87544, -7	6.16015, -1	8.13226, -1
1.97062, 11	4.27424, -7	7.70052, -1	9.93972, 1
1.42382, 11	6.43057, -7	9.55995, -1	1.20838
1.03822, 11	9.59141, -7	1.18266	1.46220
7.63774, 10	1.41488, -6	1.45366	1.76053
5.66682, 10	2.06695, -6	1.77749	2.10994
4.23918, 10	2.99142, -6	2.16261	2.51742
3.19644, 10	4.29050, -6	2.61851	2.99073
2.42870, 10	6.10053, -6	3.15584	3.53832
1.85975, 10	8.60187, -6	3.78643	4.16948
1.48321, 10	1.20313, -5	4.52346	4.89431
1.11256, 10	1.66976, -5	5.38147	5.72382
8.69441, 9	2.30001, -5	6.37653	6.66991
6.83850, 9	3.14527, -5	7.52631	7.74544
5.41248, 9	4.27115, -5	8.85014	8.96430
4.30985, 9	5.76092, -5	1.03692, 1	1.03414, 1
3.45203, 9	7.71967, -5	1.21064, 1	1.18926, 1
2.78072, 9	1.02792, -4	1.40869, 1	1.36352, 1

附录七 数学基础

一、排列组合与几率的概念

1. 排列与组合

(1) 乘法原理

如果要完成事件 A , 必须依次地完成事件 A_1 和事件 A_2 。若完成事件 A_1 有 n_1 种方法, 而不论用哪一种方法完成 A_1 后再去完成 A_2 都有 n_2 种方法, 那末完成事件 A 的方法有 $n_1 \times n_2$ 种。显然, 这个原理可以推广到多于两个以上事件的情况。乘法原理很重要, 它不但可以直接解决许多具体问题, 而且也是推导排列、组合公式的重要依据。

(2) 把 N 个不同的物体排列成序的方法数等于

$$N(N-1)(N-2)(N-3)\cdots \times 3 \times 2 \times 1 = N!$$

因为占据排列中的第一个位置的物体可以选 N 个物体中任何一个, 所以有 N 种不同的选法。不论选哪一个占第一位, 余下的 $(N-1)$ 个物体都可以选来占第二个位置, 故占第二个位置的选法有 $(N-1)$ 个。因此, 头两个物体的选法共有 $N(N-1)$ 个, 占第三个位置的物体的选法有 $(N-2)$ 个, 占第四个位置的物体的选法有 $(N-3)$ 个, 等等, 直到最后剩两个物体时只有两种选法, 剩一个物体时则只有一种选法, 所以总的排列成序的方法数为 $N!$

(3) 在 N 个不同的物体中, 抽取 r 个物体的一个无序组合的组合数为

$$\frac{N!}{r!(N-r)!}$$

在 N 个不同的物体中, 抽取第一个物体有 N 种选法, 第一个抽取后再抽第二个物体时有 $(N-1)$ 个选法, ……抽第 r 个物体时有 $(N-r+1)$ 个选法。所以, 从 N 个不同物体中, 抽取 r 个物体的有序排列的方法数为

$$N(N-1)(N-2)\cdots(N-r+1)$$

现要求无序组合的组合数, 即 r 个物体的不同排列都属同一组合, 因此要除以 $r!$, 所以从 N 个不同物体中抽取 r 个物体的无序组合的组合数 C_N^r 为

$$\begin{aligned} C_N^r &= \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-r+1)}{r!} \\ &= \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-r+1)(N-r)!}{r!(N-r)!} \\ &= \frac{N!}{r!(N-r)!} \end{aligned}$$

(4) 把 N 个不同物体放在 k 个不同的格子里, 规定第一格放 N_1 个, 第二格放 N_2 个, ……第 k 格放 N_k 个, $N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_k = N$ 。问全部放置方法有多少种?

先设想把物体分成两份。一份是放在第一格中的 N_1 个物体, 另一份是剩下的 $(N - N_1)$ 个物体。对于这种分法, 应有

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

种分法。然后再考虑把 $(N - N_1)$ 个物体又分成两份, 一份是放在第二格中的 N_2 个, 另一份是剩下的 $(N - N_1 - N_2)$ 个。这次又有

$$\frac{(N - N_1)!}{N_2!(N - N_1 - N_2)!}$$

种方法。因为放在第一格中的 N_1 个物体, 在

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

个方法中的每一种方法选定之后, 再安放第二格的 N_2 个物体时都有

$$\frac{(N - N_1)!}{N_2!(N - N_1 - N_2)!}$$

种方法, 所以安放这两格的不同方法共有

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \frac{(N - N_1)!}{N_2!(N - N_1 - N_2)!}$$

种。依此类推, 一直到把 N 个物体安放到 k 个格为止, 总的放置方法应有

$$\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \frac{(N - N_1)!}{N_2!(N - N_1 - N_2)!} \frac{(N - N_1 - N_2)!}{N_3!(N - N_1 - N_2 - N_3)!} \dots \frac{(N - N_1 - N_2 - \dots - N_{k-1})!}{N_k!(N - N_1 - N_2 - \dots - N_{k-1} - N_k)!}$$

化简后, 得

$$\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots N_k!(N - N_1 - N_2 - \dots - N_k)!}$$

由于 $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_k$, 因而分母括号内的数为零。而 $0! = 1$, 所以又可简化为

$$\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\dots N_k!}$$

这就是我们所要求的结果。

(5) 把 N 个不同的物体放在 k 个不同的格子里, 每格可放任意数目的物

体,全部放置方法有多少?

第一个物体可放在 k 格中的任何一格,第二个物体也可放在 k 格中的任意一格,……,每个物体都可有 k 种放置方法,所以总的放置方法为 k^N 。

2. 概率论中的基本概念

(1) 随机试验 在统计力学中,对现象的观察通常是在一定的宏观条件下进行的,每次观察可看作一个试验,观察的结果就是试验的结果。当实现某些条件时,必然发生某种结果。在一定的条件下,不一定得到同一的试验结果。但是,在大量重复试验的条件下,每一个可能的试验结果都有一定的出现机会,就是说,总是按一定的比例出现,我们说这个试验是随机试验。投掷骰子所得到的点数,观测气体中一个分子运动的速度等等都是这方面的例子。随机试验所遵守的规律,是在大量试验之后才呈现出来的,这种规律就称为统计规律。

(2) 事件 随机试验的所有可能结果中的一个或一个集合,叫做事件。事件可以用数量来表示,例如气体中一个分子的速度处于 v 及 $v+dv$ 之间等;也可用某一种属性来表示,如出生婴儿的性别等。

(3) 几率与频率 随机事件(试验)的主要特点就在于它的试验结果(即事件)的不确定性。在单独一次试验里某个随机事件是不是出现是无法事先肯定的。但是,在条件不变的情况下重复大量试验时,某个随机事件出现的可能性就呈现其稳定性。若在某试验中出现互相排斥的所有可能结果(事件)为 $1, 2, \dots, n$ 个,如果在条件不变下进行了 N 次试验,分别记录出现各种互斥的结果的数目为 N_1, N_2, \dots, N_n , 则

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$$

我们定义 $\nu_i = N_i/N$ 为出现事件 i 的频率。 ν_i 随着试验的总次数而变。但是,当 N 增大时理论上可以证明, $N \rightarrow \infty$ 时,出现事件的频率几乎稳定在某个确定值周围,而只作微小的摆动,例外是很少的。我们称这个确定值为在该条件下出现事件 i 的几率,记作 P_i ,即

$$P_i = \left(\frac{N_i}{N} \right)_{N \rightarrow \infty}$$

从几率的定义即可推导出 P_i 的下列性质:

$$0 \leq P_i \leq 1$$

$$\sum P_i = 1$$

上式称为归一化条件,式中的总和是指所有互斥事件的总和。该式只对互斥

事件才满足。在研究气体某一分子所处的位置和速度时,其可能状态是很多的,但每个状态都对应某个位置和速度,不能说一个分子在某一瞬时处于两个位置或两个速度,因此这些可能状态是互斥的,当然满足上式。

如果体系处于不平衡状态,则出现某事件 N_i 的几率和时间有关,只有当体系处于平衡态时,几率才与时间无关。统计力学对平衡态的定义是:若体系出现某事件(状态)的几率与时间无关,则该体系处于平衡态。

3. 几率的基本关系式

(1) 相加律 若事件 r 与 s 互斥,则发生事件 r 或 s 的几率等于事件 r 的几率与事件 s 的几率之和,即

$$P_{r, s} = P_r + P_s$$

显然,相加律可推广到两个以上的互斥事件。

(2) 相乘律 若 r 与 s 是两个统计独立事件(事件 r 发生的几率不会因事件 s 的发生与否而受到影响,则称事件 r 与事件 s 为统计独立事件),则同时发生事件 r 与 s 的几率 $P_{r, s}$ 等于每个事件发生的几率的乘积,即

$$P_{r, s} = P_r P_s$$

显然,相乘律也能推广到两个以上的统计独立事件。

二、斯特林近似式—— $x!$ 的近似式

当 x 是大整数时, $x!$ 的表达式以下列无穷级数的展开式来表示:

$$x! = (2\pi x)^{1/2} \left(\frac{x}{e}\right)^x \left(1 + \frac{1}{12x} + \frac{1}{288x^2} + \dots\right)$$

x 很大时,最后的圆括号中除了第一项外都能忽略。于是

$$x! = (2\pi x)^{1/2} \left(\frac{x}{e}\right)^x$$

或

$$\ln x! = \frac{1}{2} \ln 2\pi x + x \ln x - x$$

当 x 很大时, $\ln x$ 比 x 小得多,所以上式右边第一项也能忽略。结果得

$$\ln x! = x \ln x - x \quad (5-9)$$

上式即斯特林近似公式。当 x 很大时,例如 x 等于 10^{20} , 近似公式引起的误差可以忽略。

三、拉格朗日未定乘数法

根据微积分学,函数 $F(x, y, z)$ 在极值点上(极大值或极小值)满足下式:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y, z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x, z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x, y} dz = 0 \quad (a)$$

其中, x, y, z 都是独立变量。既然要满足式(a), 则 dx, dy, dz 的系数在函数的极值点处都必须为零, 因而

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} = 0, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{z,x} = 0, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} = 0 \quad (b)$$

式(b)中的偏导数都是 x, y, z 的函数, 这些方程为求解极值情况下独立变量的值提供了条件。

不少情况下, 变量 x, y, z 往往会有一个或几个约束条件, 如 x, y, z 要满足 $G_n(x, y, z) = C$ 的关系式, 其中 C 为常数, n 是约束方程的个数。这就是求条件极值的问题, 当然要复杂一些。约束方程的个数 n 应当少于独立变量的数目, 否则就无法找到函数的极值点。

在具有约束方程的情况下, 条件极值存在于某点 (x_0, y_0, z_0) 。这时方程(a)仍然成立, 但 dx, dy, dz 已不再相互独立了, 因为它们还必须满足 $G_n(x, y, z) = C$ 的约束方程。由于这些约束方程分别等于不同的常数, 所以它们的全微分应等于零。于是

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)_{z,x} dy + \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_{x,y} dz = 0 \quad (c)$$

式(c)和式(a)一样, 都表明了 dx, dy, dz 之间的联系。求解上述这类条件极值的方法如下: 倘若只有一个约束方程 $G(x, y, z) = C$, 我们可以用它消去函数 $F(x, y, z)$ 中的一个变量, 然后求函数 F 相对于其余两个变量的极值; 这余下的两个变量是相互独立的, 因而其全微分的系数为零, 由此就可确定极值点 (x_0, y_0, z_0) 的值。

当独立变量及约束方程很多时, 再采用上述求解方法要解许多方程, 非常繁复, 此时要采用拉格朗日未定乘数法。为了能简要地阐明拉格朗日未定乘数法, 我们仍讨论三个独立变量的情况, 但讨论的方法对于多于三个变量的情况同样适用。

函数 $F(x, y, z) = 0$ 有一个约束条件 $G(x, y, z) = C$, 因而式(a)、(b)、(c)都成立。于是

$$AdG = 0 \quad (d)$$

也成立。 A 为任意未定乘数。将式(a)减式(d)得

$$dF - AdG = 0 \quad (e)$$

将式(a)和式(c)代入式(e), 并合并同类项, 得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} - A \frac{\partial G}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} - A \frac{\partial G}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} - A \frac{\partial G}{\partial z}\right) dz = 0 \quad (f)$$

为了简化方程, 上式中的下标省略了。上式因包含了条件方程, 所以只剩下了两个独立变量。\$A\$ 为人们可以任意确定的数值, 我们可以恰当地选择 \$A\$, 而使式(e)中的某一项的系数为零, 则该项就被消去。例如令

$$A = - \frac{(\partial F / \partial z)_{x_0, y_0, z_0}}{(\partial G / \partial z)_{x_0, y_0, z_0}} \quad (g)$$

于是式(f)中第三项就消去了。式(g)中的下标 \$x_0, y_0, z_0\$ 是表示偏导数应在极值点处取值。当然, 有了式(g)后 \$A\$ 值还是未知的, 因为极值点还未求得, 但现在可进一步求解。将式(g)代入式(e), 得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} - A \frac{\partial G}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} - A \frac{\partial G}{\partial y} \right) dy = 0$$

此时, 上式中的两个变量 \$dx, dy\$ 是相互独立的, 而 \$dx, dy\$ 并不一定为零。为了满足上式, \$dx, dy\$ 的系数必须为零, 即

$$\frac{\partial F}{\partial x} - A \frac{\partial G}{\partial x} = 0 \quad (h)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} - A \frac{\partial G}{\partial y} = 0 \quad (i)$$

现有方程(g)、(h)、(i)加上约束方程 \$G(x, y, z) = 0\$ 共四个方程, 可以求解 \$x_0, y_0, z_0\$ 及 \$A\$ 四个未知数, 极值点就确定了。

通过上述讨论, 我们承认了数学上的正确性, 因此在具体求解时就不必拘谨了。我们只要先建立起式(f), 其中包括 \$m\$ 个具有系数的微分项, 然后令 \$m\$ 个系数都为零, 就有 \$m\$ 个方程[相当于上面所说的式(h)、(i)和(g)]。此外还有 \$n\$ 个约束方程。于是 \$(m+n)\$ 个方程就可用来解 \$(m+n)\$ 个未知数。这里, \$m\$ 为独立变量的数目, 而 \$n\$ 为拉格朗日乘数的个数, 也等于约束方程的个数。下面举例说明之。

求直线 \$ax + by + c = 0\$ 到原点的最小距离。由几何可知, 这也就是求以原点为中心而与该直线相切的圆的半径, 即求函数 \$F(x, y) = x^2 + y^2 = r^2\$ 的极小值。而约束方程为

$$G(x, y) = ax + by + c = 0$$

对以上两方程微分, 并使之等于零, 得

$$dF = 2x dx + 2y dy = 0$$

$$dG = a dx + b dy = 0$$

将 \$dF\$ 减去 \$A dG\$, 并使之等于零, 得

$$2x dx + 2y dy - A a dx - A b dy = 0$$

归纳同类项得到

$$(2x - Aa) dx + (2y - Ab) dy = 0$$

令各项系数都为零, 得

$$2x = Aa$$

$$2y = Ab$$

以上两式加上约束方程

$$ax + by + c = 0$$

共三个方程, 解三个未知数 x, y, A , 得到

$$A = \frac{-2c}{a^2 + b^2}, \quad x = \frac{-ac}{a^2 + b^2}, \quad y = \frac{-bc}{a^2 + b^2}$$

根据 x 及 y , 可求得该圆半径 (即直线离原点的最小距离)

$$r = \frac{c}{(a^2 + b^2)^{1/2}}$$

四、欧拉定理

函数 $f(z_1, z_2, \dots, z_r)$ 中各独立变量的量纲皆相同时, 称为齐次函数。若将各变数扩大 λ 倍, 则函数比原来扩大 λ^m 倍, 即

$$f(\lambda z_1, \lambda z_2, \dots, \lambda z_r) = \lambda^m f(z_1, z_2, \dots, z_r) \quad (1)$$

或
$$f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) = \lambda^m f(z_1, z_2, \dots, z_r) \quad (2)$$

称函数 f 为 m 阶齐次函数。其中 $Z_1 = \lambda z_1, Z_2 = \lambda z_2, Z_r = \lambda z_r$ 。

齐次函数的欧拉定理

设 $f(z_1, z_2, \dots, z_r)$ 为 m 阶齐次函数, 则

$$z_1 \left(\frac{\partial f}{\partial z_1} \right)_{z_j} + z_2 \left(\frac{\partial f}{\partial z_2} \right)_{z_j} + \dots + z_r \left(\frac{\partial f}{\partial z_r} \right)_{z_j} = mf \quad (3)$$

还可以推论得到: 若 $f(z_1, z_2, \dots, z_r)$ 为 m 阶齐次函数, 则 $\frac{\partial f}{\partial z_1}, \frac{\partial f}{\partial z_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial z_r}$ 为 $(m-1)$ 阶齐次函数。证明如下。

由于方程(2)中的 λ 可以是任何值, 而 λ 和 z 均为独立变数, 方程(2)的全微分为

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial}{\partial Z_1} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_2, \dots, Z_r} dZ_1 + \left[\frac{\partial}{\partial Z_2} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_1, Z_3, \dots, Z_r} dZ_2 \\ & + \dots + \left[\frac{\partial}{\partial Z_r} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_1, \dots, Z_{r-1}} dZ_r = \lambda^m \left[\frac{\partial}{\partial z_1} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_2, \dots, z_r} \\ & dz_1 + \lambda^m \left[\frac{\partial}{\partial z_2} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_1, z_3, \dots, z_r} dz_2 + \dots \end{aligned}$$

$$+ \lambda^m \left[\frac{\partial}{\partial z_r} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_1, \dots, z_{r-1}} dz_r + m \lambda^{m-1} f(z_1, z_2, \dots, z_r) d\lambda \quad (4)$$

因为 $dZ = \lambda dz + z d\lambda$ (5)

代入式(4)并整理, 得

$$\begin{aligned} & \left\{ \lambda \left[\frac{\partial}{\partial Z_1} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} - \lambda^m \left[\frac{\partial}{\partial z_1} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_j} \right\} dz_1 \\ & + \left\{ \lambda \left[\frac{\partial}{\partial Z_2} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} - \lambda^m \left[\frac{\partial}{\partial z_2} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_j} \right\} dz_2 + \dots \\ & + \left\{ \lambda \left[\frac{\partial}{\partial Z_r} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} - \lambda^m \left[\frac{\partial}{\partial z_r} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_j} \right\} dz_r \\ & + \left\{ z_1 \left[\frac{\partial}{\partial Z_1} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} + z_2 \left[\frac{\partial}{\partial Z_2} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} + \dots \right. \\ & \left. + z_r \left[\frac{\partial}{\partial Z_r} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} - m \lambda^{m-1} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right\} d\lambda = 0 \quad (6) \end{aligned}$$

由于 λ 以及 z_1, z_2, \dots, z_r 均为独立变数, 式(6)只有在 dz_1, dz_2, \dots, dz_r 及 $d\lambda$ 各项的系数均为零时才成立, 故得

$$\left[\frac{\partial}{\partial Z_1} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} = \lambda^{m-1} \left[\frac{\partial}{\partial z_1} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_j} \quad (7)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial Z_r} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} = \lambda^{m-1} \left[\frac{\partial}{\partial z_r} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_j} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & z_1 \left[\frac{\partial}{\partial Z_1} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} + z_2 \left[\frac{\partial}{\partial Z_2} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} + \dots \\ & + z_r \left[\frac{\partial}{\partial Z_r} f(Z_1, Z_2, \dots, Z_r) \right]_{Z_j} = m \lambda^{m-1} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \quad (9) \end{aligned}$$

把式(7)、(8)代入式(9), 两边消去 λ^{m-1} , 得

$$\begin{aligned} & z_1 \left[\frac{\partial}{\partial z_1} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_j} + z_2 \left[\frac{\partial}{\partial z_2} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_j} + \dots \\ & + z_r \left[\frac{\partial}{\partial z_r} f(z_1, z_2, \dots, z_r) \right]_{z_j} = m f(z_1, z_2, \dots, z_r) \quad (10) \end{aligned}$$

由此证明式(3)正确。

下面证明: 若 $f(z_1, z_2, \dots, z_r)$ 为 m 阶齐次函数, 则 $\frac{\partial f}{\partial z_1}, \frac{\partial f}{\partial z_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial z_r}$ 为 $m-1$ 阶齐次函数。

式(10)对 z_1 求偏导数, 得

$$\frac{\partial f}{\partial z_1} + z_1 \frac{\partial^2 f}{\partial z_1^2} + z_2 \frac{\partial^2 f}{\partial z_1 \partial z_2} + \cdots + z_r \frac{\partial^2 f}{\partial z_1 \partial z_r} = m \frac{\partial f}{\partial z_1}$$

整理得

$$z_1 \frac{\partial}{\partial z_1} \left(\frac{\partial f}{\partial z_1} \right) + z_2 \frac{\partial}{\partial z_2} \left(\frac{\partial f}{\partial z_1} \right) + \cdots + z_r \frac{\partial}{\partial z_r} \left(\frac{\partial f}{\partial z_1} \right) = (m-1) \frac{\partial f}{\partial z_1} \quad (11)$$

比较式(11)与式(3)可见, $\frac{\partial f}{\partial z_1}$ 为 $m-1$ 阶齐次函数。若以通式表示, 则

$$\sum_1^r z_i \frac{\partial}{\partial z_i} \left(\frac{\partial f}{\partial z_k} \right)_{j \neq k, i} = (m-1) \frac{\partial f}{\partial z_k} \quad (12)$$

获取更多资料 微信搜索 蓝领星球

主要参考文献

- [1] K. Wark, *Thermodynamics*, Third edition, McGraw-Hill, Book Company, New York, 1977.
- [2] J. H. Keenan, *Thermodynamics*, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1940.
- [3] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1998.
- [4] Jui Sheng Hsieh, *Principles of Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1975.
- [5] G. J. Van Wylen, R. E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, SI Version, Second edition, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.
- [6] E. F. Obert, *Concepts of Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.
- [7] R. S. Benson, *Advanced Engineering Thermodynamics*, 2nd ed., Pergamon Press, New York, 1977.
- [8] 王竹溪著, 热力学, 高教出版社, 1955。
- [9] E. G. Cravalho & J. L. Smith, Jr., *Engineering Thermodynamics*, Pitman, Boston, 1981.
- [10] R. E. Balzhiser, M. R. Samuels, *Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1977.
- [11] J. 梅逸, M. G. 梅逸著, 陈成琳, 陈继述译, 统计力学, 第一版, 高等教育出版社, 1957。
- [12] 天津大学物理化学教研室编, 物理化学, 上册, 第一版, 人民教育出版社, 1979。
- [13] 周世勋编, 量子力学教程, 人民教育出版社, 1979。
- [14] 北京工学院李卫编, 热力学与统计物理, 国防工业出版社, 1979。
- [15] W. G. 维塞特, G. H. 小克鲁特, 物理气体动力学引论, 科学出版社, 1978。

[16] 王竹溪著, 统计物理学导论, 人民教育出版社, 1956。

[17] A. H. 夏皮罗著, 陈立子等译, 可压缩流的动力学与热力学, 上册, 科学出版社, 1966。

[18] H. Daneshyar, *One-Dimensional Compressible Flow*, Pergamon Press, New York, 1976.

[19] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

[20] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York, 1954.

[21] 何福城, 朱正和编, 结构化学, 人民教育出版社, 1979。

[22] 西德工程师协会编, 西安热工研究所译, 水和水蒸气热力学性质图表, 水利电力出版社, 1974。

[23] M. M. Abbott, H. C. Van Ness, *Schaum's Outline of Theory and Problems of Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.

[24] 童景山、李敬编著, 流体热物理性质的计算, 清华大学出版社, 1982。

[25] L. C. Nelson, E. F. Gbert, *Journal of Chemical and Metallurgical Engineering*, 61, No. 7, pp. 203, 1954.

[26] B. I. Lee & M. G. Kesler, A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States, *A. I. Ch. E. Journal*, May, 1975.

[27] 严家驛, 一个新的实际气体通用状态方程, 哈尔滨工业大学学报, 第三期, 1980。

[28] 严家驛, 饱和蒸汽通用状态方程(多重复合分子模型), 工程热物理学报, 第三期, 1982。

[29] J. M. Prausnitz, P. L. Chueh, *Computer Calculations for High Pressure Vapor-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliff, N. J., 1968.

[30] 谭连城, 含有热力学偏导数的流体热力学性质的计算——Lee-Kesler 方程的导数压缩性系数及其应用, 化工学报, 第 4 期, 1981。

[31] J. M. Schultz, The Polytropic Analysis of Centrifugal Compressors, *Transactions of the ASME Journal of Engineering for Power*, pp. 69~82, 1962.

[32] 谭连城, 实际气体的热力过程指数, 透平压缩机械, 第4期, 1980。

[33] M. Modell, R. C. Reid, *Thermodynamics and its Applications*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1974.

[34] proceedings of XV International Congress of Refrigeration, Venezia, 1979.

[35] 赵冠春, 过饱和水蒸气热力学性质图表及其应用——和一个准确的与球形液滴平衡的蒸汽压方程, 西安交通大学学报, 第四期, 1981。

[36] Proceedings of XVI International Congress of Refrigeration, Paris, 1983.

[37] V. A. Kirillin, V. V. Sychev, A. E. Sheindlin, *Engineering Thermodynamics*, English Translation, Mir Publishers, Moscow, 1976.

[38] 朱自强主编, 化工热力学, 化学工业出版社, 1980。

[39] J. M. Smith, H. C. Van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 3rd ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1975.

[40] R. E. Balzhiser, M. R. Samuels, *Engineering Thermodynamics*, Prentice-Hall, Inc., U. S. A., 1977.

[41] M. J. Moran, *Availibility Analysis—A Guide to Efficient Energy Use*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1982.

[42] 吴沛宜、马元编著, 变质量系统热力学及其应用, 高等教育出版社, 1983。

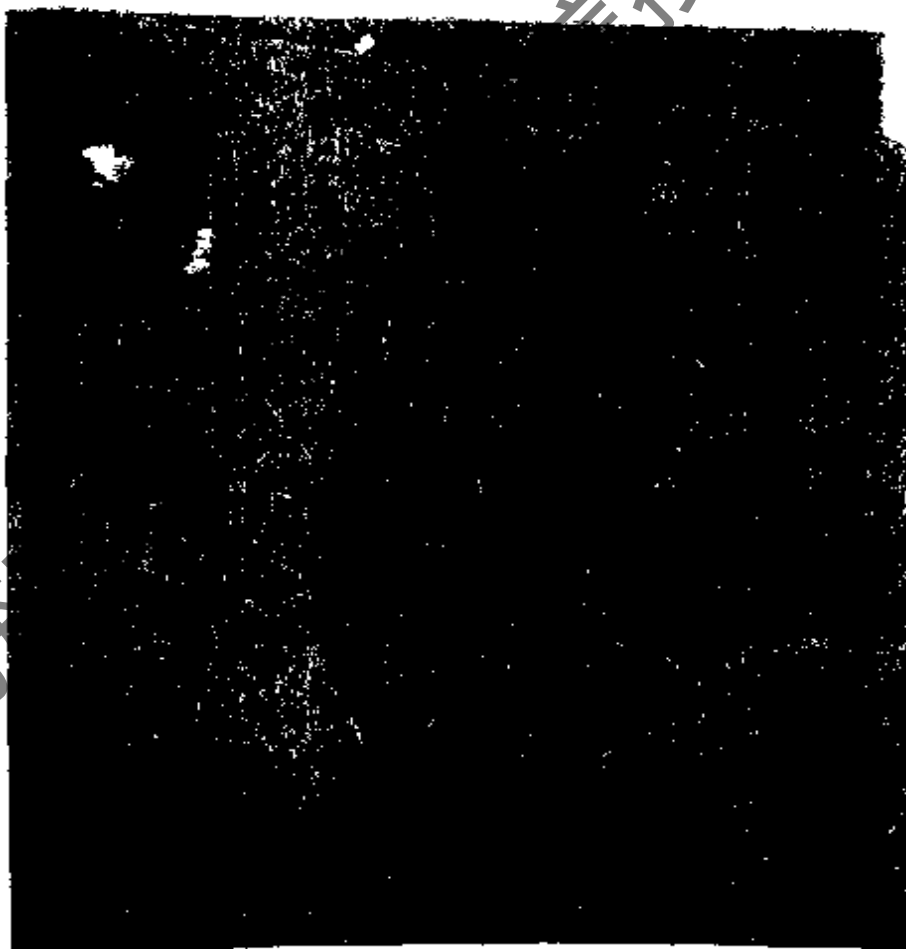
[43] 侯虞钧、张彬、唐宏青, 马丁-侯状态方程向液相发展, 化工学报, No. 1, 1981。

[44] Hou Yujun, Wu Guohong, Tang Jianhua, Calculation of Vapor-Liquid Equilibrium from Equation of State, *Proceedings Volume I CIESC/AICHE Joint Meeting of Chemical Engineering*, Beijing, China, 1982.

[45] 曾丹苓等编, 工程热力学, 人民教育出版社, 1980。

[46] М. Х. Каракетьянц, Химическая термодинамика, издание второе, переработанное и дополненное, Госхимиздат, 1953.

[47] P. J. Kiefer, G. F. Kinney, M. C. Stuart, *Principles of Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons. Inc. New York, 1954.



获取更多资料 微信搜索蓝领星球