



高等工程热力学

3. 热力学微 分关系式

研究热力学微分关系式的目的

- ✓ 确定 $\Delta u, \Delta h, \Delta s$ 与可测参数 (p, v, T, c_p) 之间的关系，便于编制工质热力性质表。
- ✓ 确定 c_p, c_v 与 p, v, T 的关系，用以建立实际气体状态方程。
- ✓ 确定 c_p 与 c_v 的关系，由易测的 c_p 求得 c_v 。
- ✓ 热力学微分关系式适用于任何工质，可用其检验已有图表、状态方程的准确性。

特性函数

简单可压缩系统，两个独立变量。

$$u = f(p, v)$$

$$u = f(T, v)$$

$$u = f(s, v)$$

$$u = f(s, p) \quad \bullet \bullet \bullet$$

其中只有某一个关系式有这样的特征：当这个关系式确定，其它参数都可以从这个关系式推导得到，这个关系式称为“特性函数”。

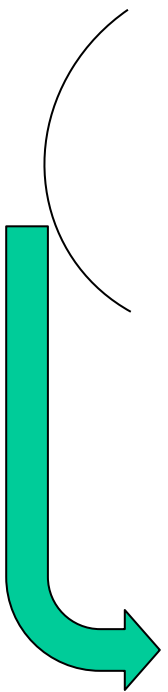
u 的特性函数

$u = f(s, v)$ 是特性函数

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv \quad (\text{全微分})$$

$Tds = du + pdv$ 热力学恒等式

$$du = Tds - pdv \quad h = u + pv = u - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s v$$


$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \quad p = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

h 的特性函数

$$Tds = dh - vdp \quad \text{热力学恒等式} \quad T = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s dp \quad v = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s$$

$$u = h - pv = h - p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s$$

$h = f(s, p)$ 是特性函数

$u = f(s, v)$ 是特性函数

亥姆霍兹函数 (Helmholtz Function)

$$du = Tds - pdv = d(Ts) - sdT - pdv$$

$$d(u - Ts) = -sdT - pdv$$

令 $f = u - Ts$ 亥姆霍兹函数 $F = U - TS$

$$df = -sdT - pdv$$

f 的物理意义: f 的减少 = 可逆等温过程的膨胀功, 或者说, f 是可逆等温条件下内能中能转变为功的那部分, 也称亥姆霍兹自由能

f 的特性函数

$df = -sdT - pdv$ $f = f(T, v)$ 是特性函数

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T dv$$

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v \quad p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$$

$$u = f + Ts = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v$$

$$h = u + pv = f - T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v - v \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$$

吉布斯函数 (Gibbs Function)

$$dh = Tds + vdp = d(Ts) - sdT + vdp$$

$$d(h - Ts) = -sdT + vdp$$

令 $g = h - Ts$ 吉布斯函数 $G = H - TS$

$dg = -sdT + vdp$ $g = g(T, p)$ 是特征函数

g 的物理意义: g 的减少 = 可逆等温过程对外的技术功, 或者说, g 是可逆等温条件下焓中能转变为功的那部分, 也称
吉布斯自由焓

四个特性函数 (吉布斯方程)

Gibbs equation

$$du = Tds - pdv \quad u = f(s, v)$$

$$dh = Tds + vdp \quad h = h(s, p)$$

$$df = -sdT - pdv \quad f = f(T, v)$$

$$dg = -sdT + vdp \quad g = g(T, p)$$

数学基础

点函数 $z = f(x, y)$ —— 状态参数

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

全微分判据 $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

全微分条件

Total differential

热量是不是满足全微分条件？

可逆过程 $\delta q = du + p dv$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT$$

$$\delta q = \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \right] dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = M dv + N dT$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \neq \left(\frac{\partial N}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}$$

热量 δq 不是状态参数

常用的状态参数间的数学关系

倒数式

Reciprocity relation

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

循环式

Cyclic relation

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

常用的状态参数间的数学关系

四个变量 x, y, z, w , 其中两个为独立变量

$$x = x(y, w) \quad y = y(z, w) \quad x = x(z, w)$$

链式

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_w = 1$$

不同下标式

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z$$

四个特征函数 (吉布斯方程)

Gibbs equation

$$du = Tds - pdv \quad u = f(s, v)$$

全微分条件 $\left(\frac{\partial M}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial N}{\partial s}\right)_v$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

Maxwell
关系式

四个 Maxwell relation

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \quad \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s$$

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

四个特征函数 (吉布斯方程)

Gibbs equation

$$du = Tds - pdv \quad u = f(s, v)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p$$

八个偏导数

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -s = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$$

四个特征函数 (吉布斯方程)

记住

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$

热系数

P, v, T 可测，实际测量是让一个参数不变，测量其它两个参数的变化关系

1. 定容压力温度系数（弹性系数）

$$\alpha_v = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad [K^{-1}]$$

定容下，压力随温度的变化率

热系数

2. 定压热膨胀系数 Volume expansivity

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad [K^{-1}]$$

3. 定温压缩系数 Isothermal compressibility

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \quad [P_a^{-1}]$$

热系数

4. 绝热压缩系数

Coefficient of adiabatic compressibility

$$\beta_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s \quad [P_a^{-1}]$$

热系数间的关系

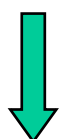
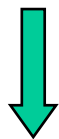
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

循环式 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1$

$$\alpha_v = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$



$$\alpha_v p$$

$$1 / \alpha_p v$$

$$-v \beta_T$$

$$\alpha_p = \alpha_v \cdot \beta_T \cdot p$$

热系数应用举例

用实验方法测熵变，组织一个实验

Maxwell关系 $\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -v\alpha_p$

$$\Delta s_T = \int -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp = \int -v\alpha_p dp$$

熵、内能和焓的微分关系式

$p, v, T \rightarrow ds, du, dh$ Generalized relations

一、熵

理想气体

$$s = f(T, v)$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

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

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

$$s = f(p, v)$$

$$ds = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v}$$

熵的微分关系式

一般工质

熵的第一微分关系式

$$s = f(T, v) \quad ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

链式：

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = 1$$

普适式

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v}{\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v} = \frac{c_v}{T}$$

Maxwell

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

熵的微分关系式

一般工质

$$s = f(T, v)$$

熵的第一微分关系式

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

理想气体 $pv = RT$

普适式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}$$

熵的微分关系式 (普适式)

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

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

熵的第二微分关系式

$$s = f(p, v)$$

$$ds = \left[\frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \frac{c_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv$$

熵的第三微分关系式

内能的微分关系式 (普适式)

$$du = Tds - pdv$$

三个 ds 的微分关系式分别代入：

$$ds = c_v \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$u = f(T, v) \quad du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

u 的第一微分关系式

内能的微分关系式 (普适式)

$$u = f(T, p) \quad du = \left[c_p - p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

u 的第二微分关系式

$$u = f(p, v) \quad du = \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p - p \right] dv$$

u 的第三微分关系式

内能的微分关系式 (普适式)

u 的第一微分关系式, 最常用

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv$$

理想气体: $pv = RT$

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = T \cdot \frac{R}{v} - p = p - p = 0$$

$$du = c_v dT$$

焓的微分关系式 (普适式)

$$dh = Tds + vdp$$

三个 ds 的微分关系式分别代入：

$$h = f(T, v) \quad dh = \left[c_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v + v \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right] dv$$

h 的第一微分关系式

焓的微分关系式 (普适式)

$$h = f(T, p) \quad dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

h 的第二微分关系式 **最常用**

$$h = f(p, v) \quad dh = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \left[c_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v \right] dp$$

h 的第三微分关系式

比热容的微分关系式

ds , du , dh 的微分关系式都有 c_p , c_v

c_p , c_v 与 p , v , T 的关系?

c_p , c_v 表达式的用途

c_p 与 c_v 的关系

定容比热容的微分关系式

熵的第一微分关系式

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv \quad \longrightarrow \quad c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$$

全微分关系 \longrightarrow
$$\frac{\partial}{\partial v} \left[\left(\frac{c_v}{T} \right) \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]_v$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v$$

定压比热容的微分关系式

熵的第二微分关系式

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp \quad \longrightarrow \quad c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p$$

全微分关系 \longrightarrow
$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{c_p}{T} \right) \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[- \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right]_p$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p$$

比热容的微分关系式的用途

1、已知状态方程 $f(p, v, T) = 0$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

对状态方程微分两次，再对压力积分

$$c_p - c_p^* = - \left[\int_{p \rightarrow 0}^p T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp \right]_T$$

理想气体 c_p^* + 状态方程 \longrightarrow 实际气体 c_p

比热容的微分关系式的用途

HFC-32的理想气体比定压热容

$$C_p^* / R = d_0 + d_1 T_r + d_2 T_r^2 + d_3 T_r^3$$

$$d_0 = 4.424901$$

$$d_1 = -2.661170$$

$$d_2 = 5.580232$$

$$d_3 = -1.680558$$

偏差 < 0.1%

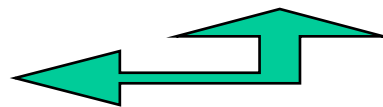
比热容的微分关系式的用途

2、检验状态方程的准确性

$$f(p, v, T) = 0$$

对状态方程微分两次，得到 c_p

对比实际测量的 c_p



比热容的微分关系式的用途

3、建立状态方程

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T}{T}$$

$$\frac{RT}{p} \left[v = - \int_T \int_T \frac{\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T}{T} dT^2 + T\varphi(p) + \cancel{\varphi'(p)} \right]_p$$

(Note: In the original image, the term $\varphi'(p)$ is crossed out with a red line, and the term $T\varphi(p)$ is annotated with $\frac{R}{p}$.)

$p \rightarrow 0$ 理想气体

实验数据确定

定压比热容与定容比热容的关系式

c_p 易测，由 $c_p \longrightarrow c_v$

由熵的第一和第二关系式可得

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad \text{已知状态方程即可}$$

固体、液体 $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \approx 0 \longrightarrow c_p \approx c_v$

Specific heat of incompressible substance

克拉贝龙方程和焦汤系数

由微分关系，可导出两个非常有用的关系

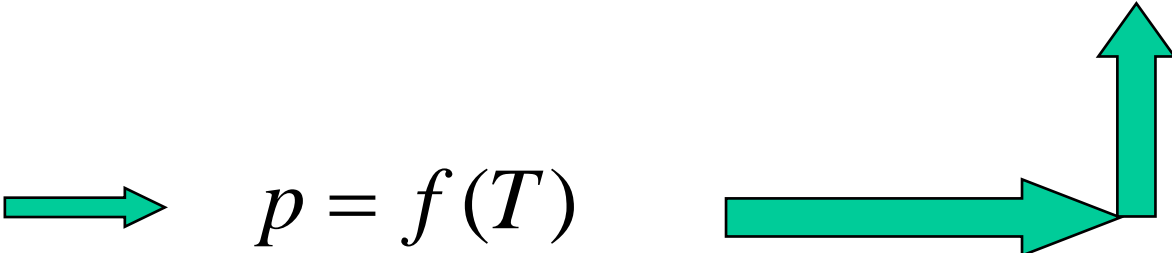
一、克拉贝龙方程 **Clapeyron equation**

相变时，饱和压力和饱和温度一一对应

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{相变}}$$

克拉贝龙方程的推导

$$\text{Maxwell:} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{相变}}$$

相变时 \longrightarrow $p = f(T)$ 

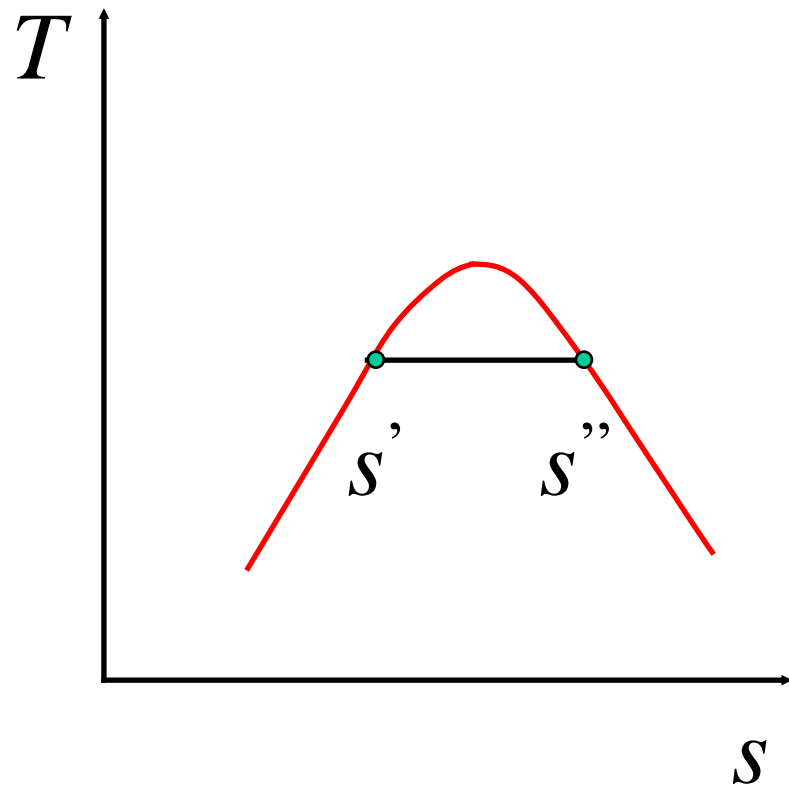
积分 $\Delta s = s_2 - s_1 = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{相变}} (v_2 - v_1)$

饱和液 \longrightarrow 饱和气 $s'' - s' = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{相变}} (v'' - v')$

相变过程的熵，通过 p, v, T 测量得到

克拉贝龙方程的表达式

$$s'' - s' = \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{相变}} (v'' - v')$$



$$s'' - s' = \frac{h'' - h'}{T_s} = \frac{\gamma}{T_s}$$

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{相变}} = \frac{\gamma}{T_s (v'' - v')}$$

克拉贝龙方程

广义克拉贝龙方程

气液相变时 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{相变}} = \frac{\gamma}{T_s(v'' - v')}$

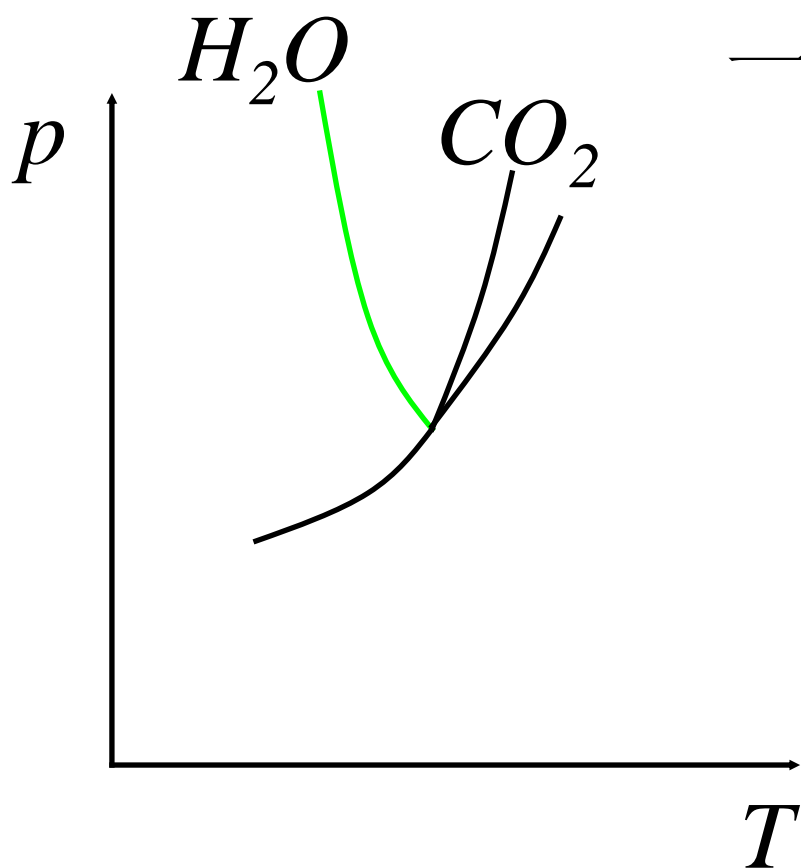
一般相变时 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{相变}} = \frac{\gamma}{T(v^\beta - v^\alpha)}$

α 初态, β 终态, T 相变时温度

γ { 液 \longrightarrow 气 \longrightarrow 汽化潜热
固 \longrightarrow 液 \longrightarrow 融解热
固 \longrightarrow 气 \longrightarrow 升华热

克拉贝龙方程

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{相变}} = \frac{\gamma}{T(v^{\beta} - v^{\alpha})}$$



一般物质 $v^{\text{液}} - v^{\text{固}} > 0$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{相变}} > 0$$

水 $v^{\text{液}} - v^{\text{固}} < 0$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{相变}} < 0$$

克拉贝龙方程的用途

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{相变}} = \frac{\gamma}{T_s(v'' - v')} = \frac{\gamma}{T_s v''} = \frac{\gamma}{T_s \frac{RT_s}{p_s}}$$

1、估算低压下 γ

低压下 $v' \ll v''$

气相接近理想气体 $p_s v'' = RT_s$

$$\gamma = -R \frac{d \ln p_s}{d \ln \left(\frac{1}{T_s}\right)}$$

克拉贝龙方程的用途

2、预测 p_s 与 T_s 关系

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{相变}} = \frac{\gamma}{T_s(v'' - v')}$$

低压时

$$\gamma = -R \frac{d \ln p_s}{d \ln \left(\frac{1}{T_s}\right)}$$

T_s 变化不大时 $\gamma \approx \text{Const}$

$$\ln p_s = -\frac{\gamma}{RT_s} + A \quad \longrightarrow \quad \ln p_s = A - \frac{B}{T_s}$$

克拉贝龙方程的用途

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T_s} \quad \text{虽误差大, 但基本形式确定}$$

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T_s + C}$$

$$\ln p_s = A - \frac{B}{T_s + C} + DT_s + E \ln T_s$$

A, B, C, D, E 由实验数据拟合

克拉贝龙方程的用途举例

HFC-32的饱和蒸气压方程

$$\ln p_r = (a_0 + a_1 \tau^{1.89} + a_2 \tau^{5.67}) \ln T_r$$

$$p_r = p / p_c, T_r = T / T_c, \tau = 1 - T / T_c$$

$$a_0 = 7.232768$$

$$a_1 = 9.609696 \quad \text{最大偏差} < 0.2\%$$

$$a_2 = 20.851410$$

绝热节流与焦汤系数

Joule-Thomson coefficient

绝热节流的特点：

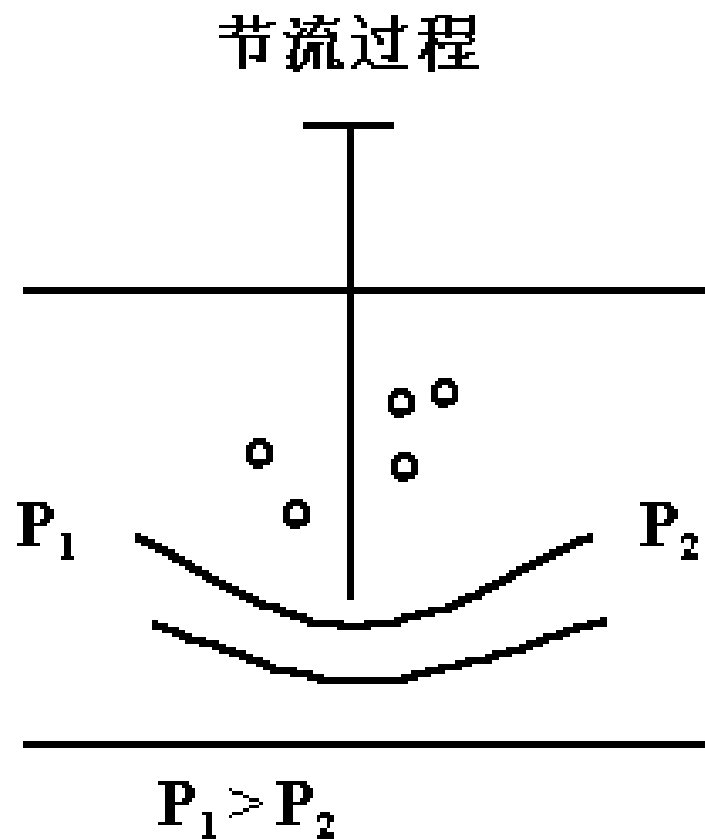
$$h_1 = h_2$$

$$p_1 > p_2$$

$$dS > 0$$

理想气体： $T_1 = T_2$

实际气体： T_1 与 T_2



绝热节流与焦汤系数

绝热节流温度效应 —— 焦汤系数

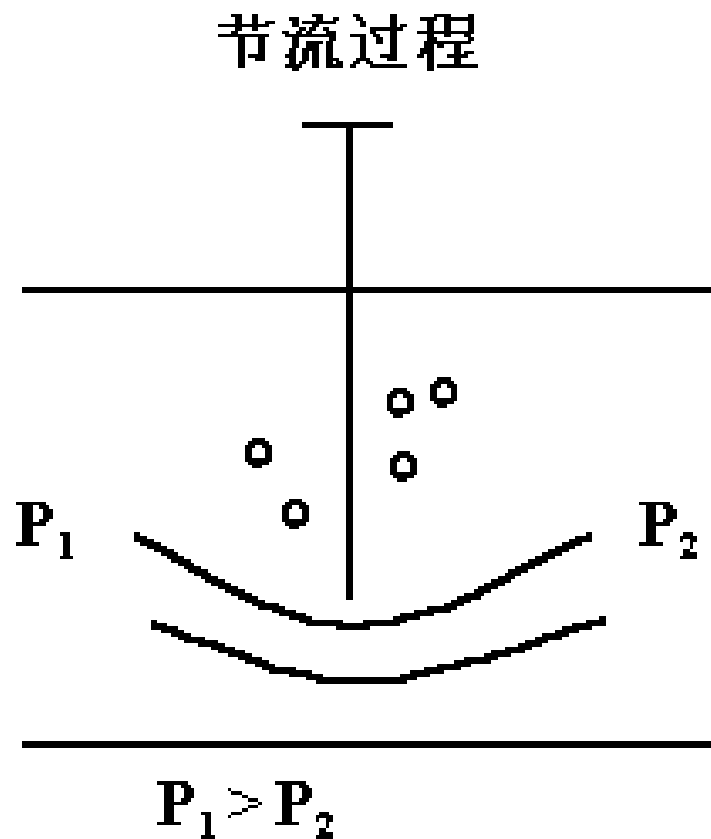
$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h \begin{cases} < 0 & dT > 0 & \text{热效应} \\ = 0 & dT = 0 & \text{零效应} \\ > 0 & dT < 0 & \text{冷效应} \end{cases}$$

μ_J 由实验确定
焦耳和汤普逊分别做实验

焦汤实验

保持 p_1, T_1 不变，改变开度，得到不同出口状态，连成定焓线，表示在 pT 图上，曲线的斜率就是焦汤系数

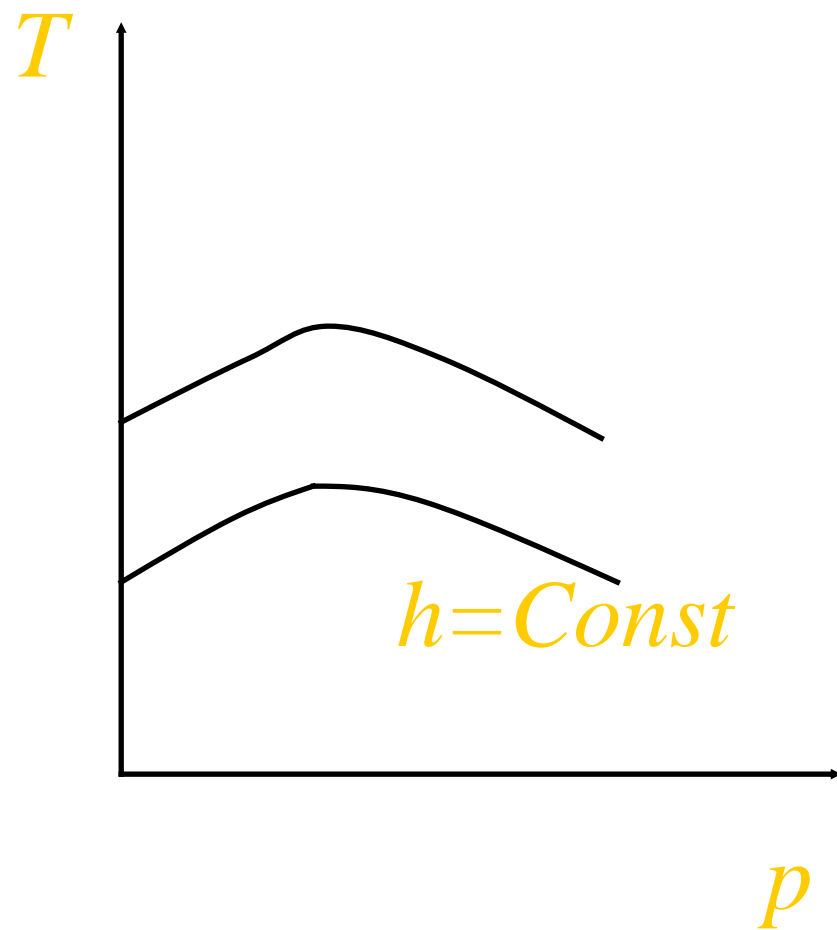
$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$$



焦汤实验

保持 p_1, T_1 不变，改变开度，得到不同出口状态，连成定焓线，表示在 pT 图上，曲线的斜率就是**焦汤系数**

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h$$



焦汤实验曲线

最大转变温度 \longrightarrow
Maximum inversion
temperature

最小转变温度 \longrightarrow

T_{max}

T_{min}

转变曲线
Inversion line

T

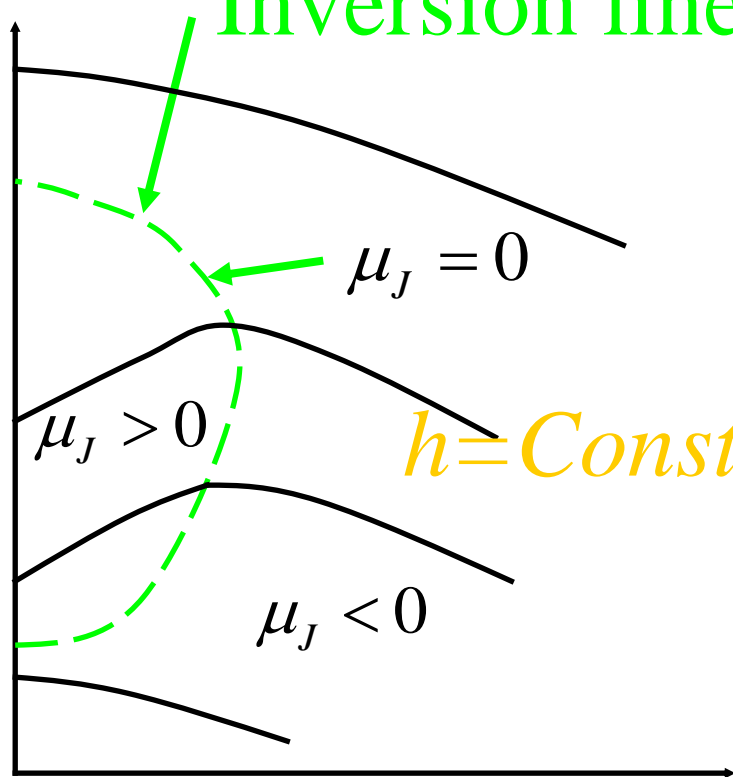
$\mu_J = 0$

$\mu_J > 0$

$h = Const$

$\mu_J < 0$

p



焦汤系数的表达式

μ_J 与 p, v, T 的关系 $\mu_J c_p = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v$

转变曲线方程 $\mu_J = 0$ $T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v = 0$

理想气体 $\mu_J c_p = T \left(\frac{R}{p} \right) - v = v - v = 0$

为什么？

焦汤系数的应用

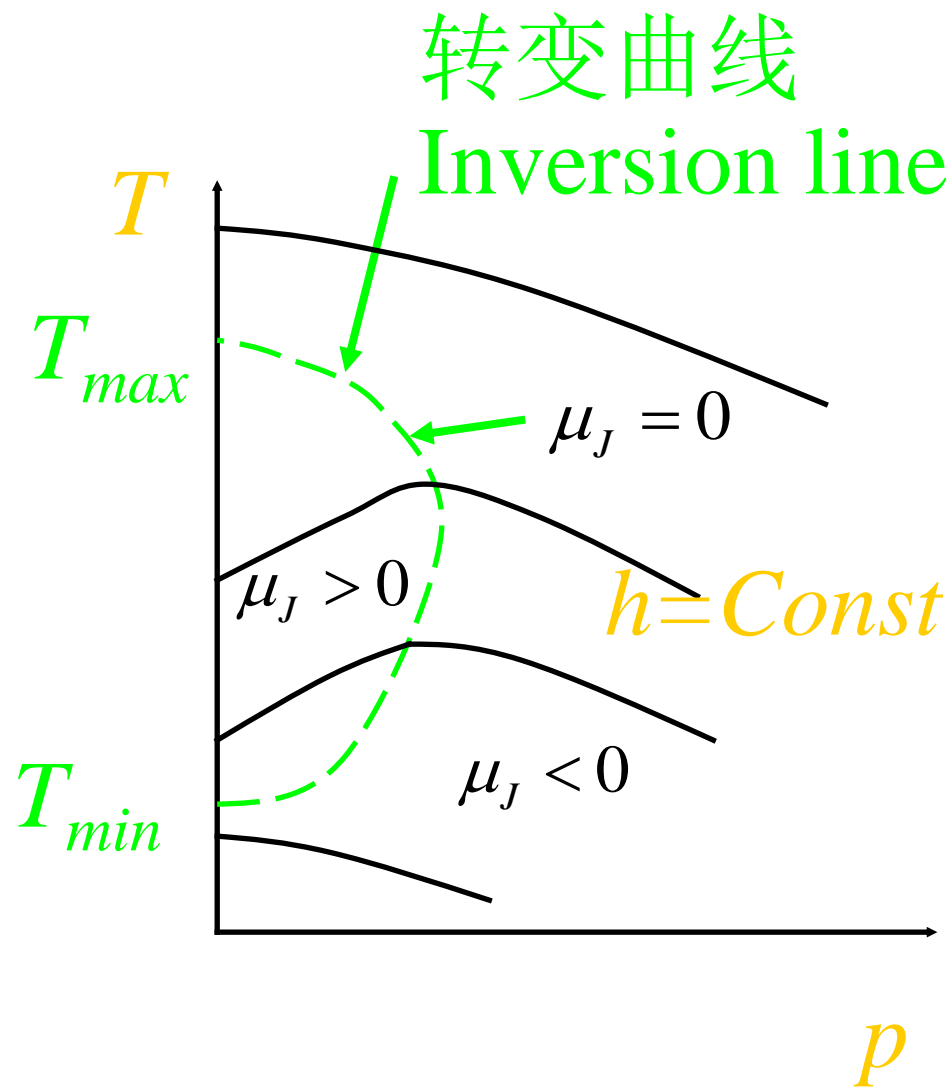
1、制冷

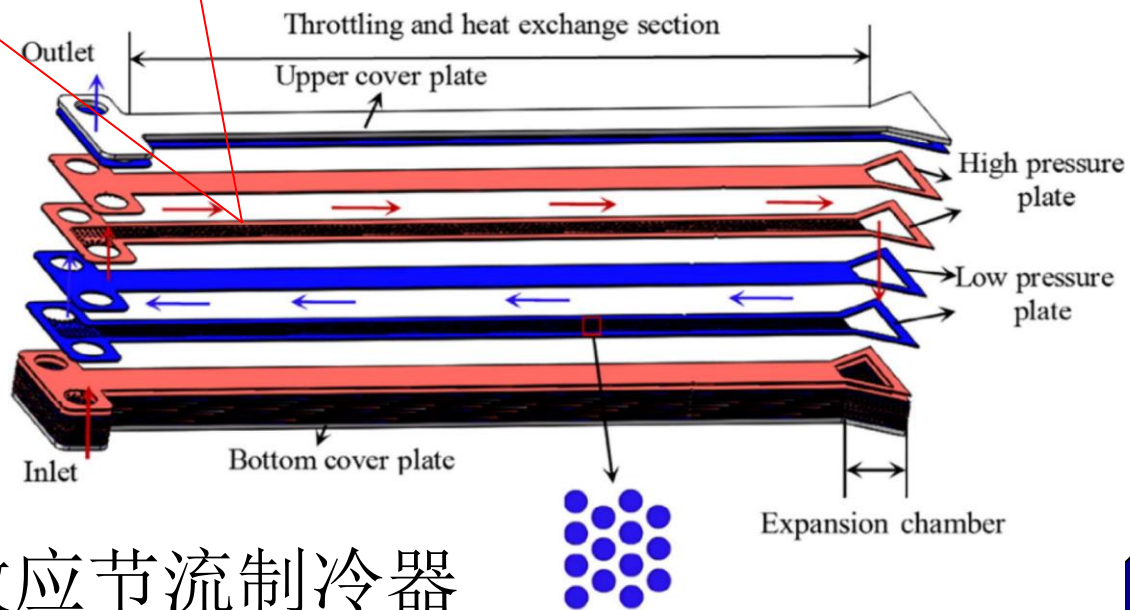
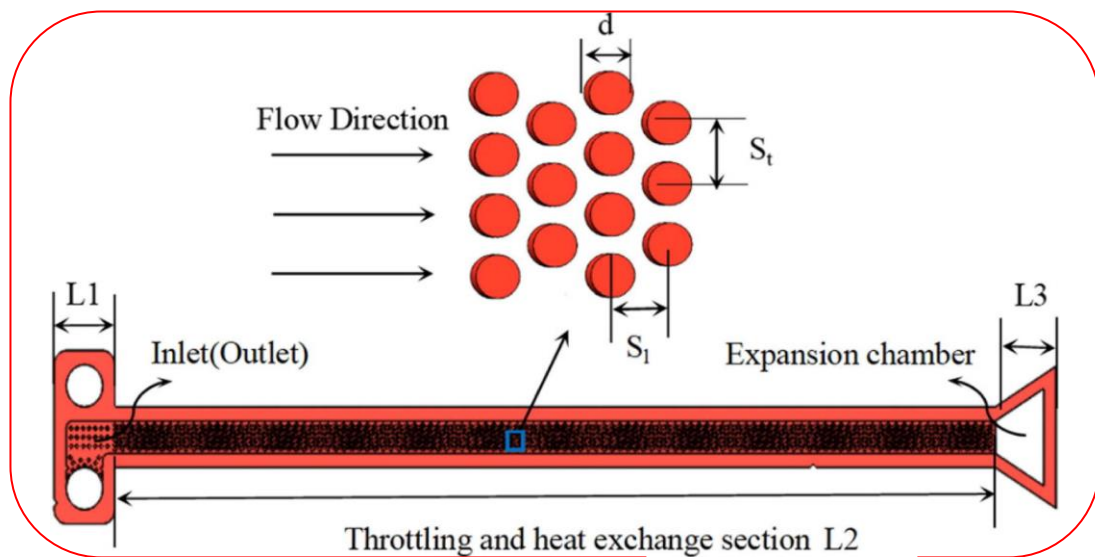
节流前 $T_1 < T_{\max}$

一般工质

$T_{\max} > \text{室温}$

CO_2 $T_{\max} = 1500K$





焦-汤效应节流制冷器

焦汤系数的应用

2、建立状态方程

$$\mu_J c_p = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - v \quad \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{v}{T} \right) \right]_p = \frac{\mu_J c_p}{T^2}$$

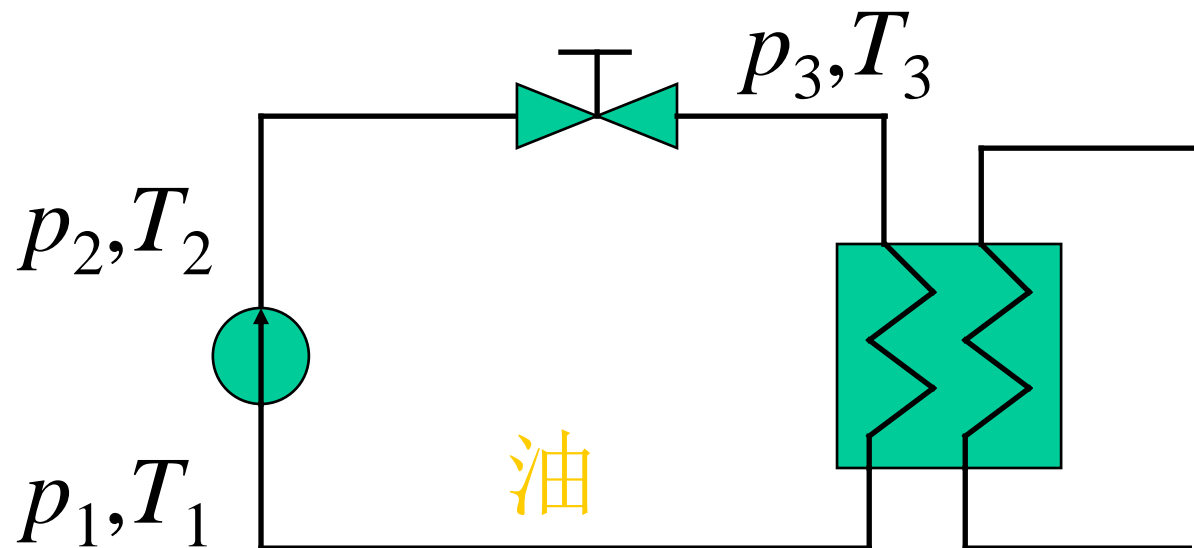
$$\frac{v}{T} = \int \frac{\mu_J c_p}{T^2} dT + \left(\frac{R}{p} \right)$$

理想气体 $\mu_J = 0$ $\varphi(p) = \frac{v}{T} = \frac{R}{p}$

焦汤系数的应用

3、 制热

节流热效应



逸度及逸度系数的一般表达式

对简单可压缩闭口系统，定温下

$$dg_T = (vdp)_T$$

对于理想气体，上式可写成：

$$dg_T = \frac{RT}{p} dp = RT d(\ln p)_T$$

对于实际气体

$$dg_T = \frac{ZRT}{p} dp = ZRT d(\ln p)_T$$

为了使实际气体自由焓的计算是保持与理想气体一样的简单形式，引入逸度的概念，用逸度代替式中的压力

$$\left. \begin{aligned} dg_T &= RTd(\ln f)_T \\ g_T &= RT(\ln f)_T + g(T) \\ \lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (8-16)$$

逸度可以理解为**假想压力**，和压力一样，表示物质的**逃逸势**。

令：

$$\phi = \frac{f}{p}$$

(8-17)

ϕ 称为逸度系数，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。

对式 (8-16) 积分

可得出任意两状态间逸度和自由焓的关系为：

$$g_2 - g_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (8-18)$$

问题在于如何利用状态方程推算逸度系数

因为

$$Z(d \ln p)_T = d(\ln f)_T$$

则

$$(Z-1)(d \ln p)_T = d \left(\ln \frac{f}{p} \right)_T$$

从压力 $p_0 \rightarrow 0$ 压力 p 积分上式, 可得

$$\int_{p_0 \rightarrow 0}^p (Z-1)(d \ln p)_T = \int_{f/p \rightarrow 1}^{f/p} d \left(\ln \frac{f}{p} \right)_T \quad (8-19)$$

或

$$\ln \varphi = \ln \frac{f}{p} = \int_{p_0 \rightarrow 0}^p (Z-1)(d \ln p)_T$$

求得逸度系数后, 根据逸度系数的定义式 (8-17) 就可算出逸度。