



高等工程热力学

5. 实际气体热力学过程

5.1 余函数方程

5.2 导数压缩因子及其在推算热力性质中的应用

5.3 实际气体热力过程分析方法

本章仅限于分析定成分、单相、简单可压缩闭口系统。

余函数方程

计算实际流体与理想气体的偏差，通常由两种方法：
偏差函数法和余函数法：

偏差函数法定义式

$$M'_r = M_{p,T} - M_{p_0,T}^0 \quad (p_0 \rightarrow 0)$$

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 下（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。

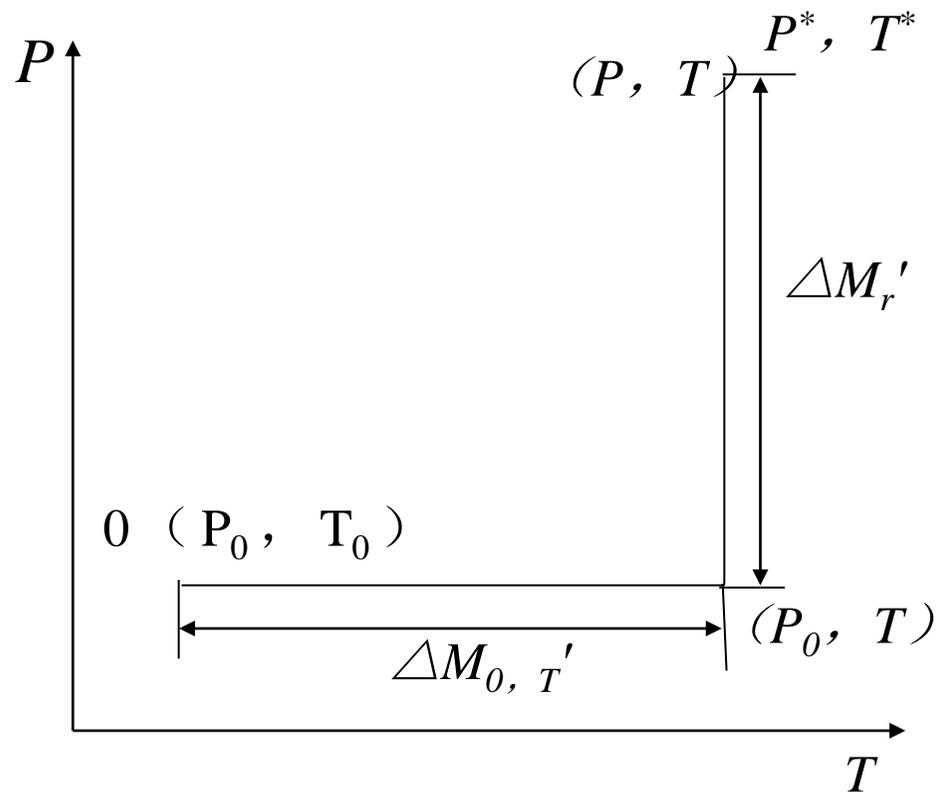
余函数法定义式

$$M_r = M_{p,T}^* - M_{p,T}$$

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 T 、压力 p 下假定流体可看成理想气体时的性质 $M_{p,T}^*$ 与实际流体状态下相应性质 $M_{p,T}$ 之差。

偏差函数： T, p_0 下实际存在 实际→理想

余函数： T^*, p^* 假想的 理想→实际



$$M_{P,T}^* = M_{P_0,T_0} + \Delta M_{0,T}' + \Delta M_T'$$

$$M_{P_0,T}^0 = M_{P_0,T_0} + \Delta M_{0,T}'$$

$M_{P,T}^*$ —在实际 T, p 假定状态仍为理想气体下的热力性质

M_{P_0,T_0} —某基准态 (T_0, p_0) 下的热力性质

$\Delta M_{0,T}'$ —从基准态 (T, p_0) 到状态0态 (T_0, p_0) 的热力性质变量因 p_0 足够低, 按理想气体计。

$\Delta M_T'$ —等温下从0T (T, p_0) 到达假想理想气体状态* T^*, p^*

(T, p) 的热力性质变化, 按理想气体计。

实际流体的余焓方程

由定义, 余焓 $h_r = h_{p,T}^* - h_{p,T}$

在定温下上式对压力求导数, 得

$$\left(\frac{\partial h_r}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial h_{p,T}^*}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial h_{p,T}}{\partial p}\right)_T \quad (\text{a})$$

因为理想气体的焓只是温度的函数, 所以上式右侧第一项

$$\left(\frac{\partial h_{p,T}^*}{\partial p}\right) = 0$$

右侧第二项是实际气体焓在等温下随压力的变化。由焓的一般关系式(8-12)

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

可得
$$\left(\frac{\partial h_{p,T}}{\partial p}\right)_T = \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]_T$$

对于等温变化, 则有
$$(dh_r)_T = - \left(\frac{\partial h_{p,T}}{\partial p}\right)_T dp = \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp$$

从 P_0 到 P 积分上式, 得
$$h_r - h_{r0} = \int_{p_0}^P \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp$$

当 $p_0 \rightarrow 0$ 时, $h_{r0} = 0$, 故得

$$h_r = \int_{p_0 \rightarrow 0}^P \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v \right] dp \quad (T \text{ 常数})$$

上式就是余焓的通用方程。

实际气体的焓值可以通过理想气体的焓值减余焓值求得

$$h_{P,T} = h_{P,T}^* - h_r$$
$$= h_{P_0,T_0} + \int_{T_0}^T C_p dT - \int_{P_0 \rightarrow 0}^P \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP$$

实际流体的余熵方程

由定义： $S_r = S_{P,T}^* - S_{P,T}$

在等温下对压力求导 得

$$\left(\frac{\partial S_r}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial S_{P,T}^*}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S_{P,T}}{\partial P}\right)_T$$

由式： $ds = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dv + \frac{C_V}{T} dT = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + \frac{C_P}{T} dT$

可得 $\left(\frac{\partial S_{P,T}^*}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

由理想气体 $PV = RT$

可得 $\left(\frac{\partial S_{P,T}^*}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\frac{R}{P}$

又根据麦克斯韦式 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$

对等温过程 $d(S_r)_T = \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right]dP$

从压力 P_0 到 P 积分上式

$$S_r - S_{r_0} = \int_{P_0}^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right]dP$$

$P_0 \rightarrow 0$ 时 $S_{r_0} = 0$

故得 $S_r = \int_{P_0 \rightarrow 0}^P \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - \frac{R}{P}\right]dP$ ($T = \text{常数}$)

上式就是**余熵的通用方程**。

$$\begin{aligned} \frac{S_r}{R} - \frac{h_r}{RT} &= \int_{P_0}^P \frac{1}{R} \left\{ \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] - \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - \frac{v}{T} \right] \right\} dP \\ &= \int_{P_0}^P \frac{1}{R} \left[-\frac{R}{P} + \frac{ZR}{P} \right]_T dP = \int_{P_0}^P [(Z-1)d \ln P]_T = \ln \frac{f}{P} \end{aligned}$$

故

$$\frac{S_r}{R} = \frac{h_r}{RT} + \ln \frac{f}{P}$$

实际流体的余比热容方程

余定压比热容为：

$$c_{p_r} = \Delta c_p = -T \int_{p_0 \rightarrow 0}^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp$$

余定容比热容为：

$$c_{v_r} = \Delta c_v = \int_{v_0 \rightarrow \infty}^v T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_v dv$$

不同余函数的关系

不同余函数之间存在下列关系：

$$h_r = a_r + Ts_r + RT(1 - Z) \quad (8-26)$$

$$u_r = a_r + Ts_r \quad (8-27)$$

$$g_r = a_r + RT(1 - Z) \quad (8-28)$$

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{a_r}{RT} - (1 - Z) \quad (8-29)$$

在知道任意两个余函数之后，就可以利用上述关系式计算出其他的余函数。

几种状态方程及其余函数方程

1 RK方程

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}$$

$$a_r = RT \ln \frac{v-b}{v} + \frac{a}{T^{0.5}b} \ln \frac{v+b}{v} + RT \ln \frac{v}{v^*}$$

$$s_r = -R \ln \frac{v-b}{v} + \frac{a}{26T^{1.5}} \ln \frac{v+b}{v} - R \ln \frac{v}{v^*}$$

其中 $v^* = \frac{RT}{p}$; a, b 值的计算公式, 纯质见式 (7-9) (7-10), 混合物见式 (7-15)。

2 RKS方程

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$$

$$a_r = RT \left(\ln \frac{v-b}{v} + \frac{\beta}{b} \ln \frac{v+b}{v} + \ln \frac{v}{v^*} \right)$$

式中：
$$\beta = \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - \bar{k}_{ij}) \left(\frac{\Omega_{ai}}{\Omega_{bi}} \frac{\Omega_{aj}}{\Omega_{bj}} b_i b_j F_i F_j \right)^{1/2}$$

$$s_r = -R \left(\ln \frac{v-b}{v} - \frac{\gamma a}{b} \ln \frac{v+b}{v} + \ln \frac{v}{v^*} \right)$$

式中：
$$\gamma = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - \bar{k}_{ij}) \left(\frac{\Omega_{ai}}{\Omega_{bi}} \frac{\Omega_{aj}}{\Omega_{bj}} b_i b_j F_i F_j \right)^{1/2} \left(\frac{f(\omega_i)}{F_i^{0.5}} + \frac{f(\omega_j)}{F_j^{0.5}} \right)$$

$$f(\omega_i) = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

$$F_i = \frac{1}{T_r} \left[1 + f(\omega_i)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2$$

b_j 值由 (7-12) 计算

3 PR方程:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$$

$$a_r = RT \ln \frac{v-b}{v} - \frac{a}{2\sqrt{2b}} \ln \frac{v-0.414b}{v+2.414b} + RT \ln \frac{v}{v^*}$$

$$s_r = -R \ln \frac{v-b}{v} + \frac{\beta}{2\sqrt{2b}} \ln \frac{v-0.414b}{v+2.414b} - R \ln \frac{v}{v^*}$$

式中:

$$\beta = \frac{\partial a}{\partial T} = -\frac{ka(T)}{\sqrt{TT_c\alpha}}$$

导数压缩因子及其在推算热力性质中的应用

一、导数压缩因子

单相简单可压缩流体的热力学偏导数可以表示为实验容易测量的 C_p 、 $(\partial v/\partial T)_p$ 、 $(\partial v/\partial p)_T$ 的关系。雷德和沃伯特首先提出压缩因子 Z_T 、 Z_p 的概念。

导数压缩因子的定义推导，因为 $v = \frac{ZRT}{p}$

$$\text{得} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \left[Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} \left[Z - p \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T \right]$$

雷德和沃伯特定义 Z_T 、 Z_p

$$Z_T = Z + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = Z + T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r}$$

$$Z_p = Z - p \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = Z - p_r \left(\frac{\partial Z}{\partial p_r} \right)_{T_r}$$

因而得到

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

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2} Z_p$$

用导数压缩因子关联流体热力性质

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的定义为 $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$

则
$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{p}{ZRT} \frac{R}{p} Z_T = \frac{Z_T}{ZT}$$

等温压缩系数的定义为 $\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$

则
$$\beta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{p}{ZRT} \frac{RT}{p^2} Z_p = \frac{Z_p}{Zp}$$

利用循环关系，还可得

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{(\partial v / \partial T)_p}{-(\partial v / \partial p)_T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{p}{T} \frac{Z_T}{Z_p}$$

2 流体比热容差 $C_p - C_v$ 及比热比 $k = C_p / C_v$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = v T \alpha \cdot \frac{\alpha}{\beta} = R \frac{Z_T^2}{Z_p}$$

根据比热比的定义式，得

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - (C_p - C_v)} = \frac{C_p}{C_p - \left(\frac{R Z_T^2}{Z_p} \right)} = \frac{Z_p}{Z_p - \frac{R}{C_p} Z_T^2}$$

3 焦汤系数 μ_J

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \frac{T (\partial v / \partial T)_p - v}{C_p} = \frac{RT}{C_p p} (Z_T - Z)$$

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 $pv^{n_s} = \text{const}$

及 $p^{m_s}/T = \text{const}$, 则过程指数

$$m_s = \frac{R}{C_p} Z_T \quad n_s = \frac{Z}{Z_p - \frac{RZ_T^2}{C_p}}$$

5 流体声速 $a = \sqrt{(\partial p / \partial \rho)_s}$

对于实际气体, 以等熵过程方程 $pv^{n_s} = \text{const}$ 代入上式, 可得实际气体声速的通用表达式如下:

$$a = \sqrt{n_s pv} = \sqrt{n_s ZRT} = \sqrt{\frac{Z^2 RT}{Z_p - \frac{RZ_T^2}{C_p}}}$$

实际气体热力过程分析方法

实施热力过程的目的：

- ① 实现与气的能量转换
- ② 达到预期的状态变化

分析计算：

- ① 确定过程中工质状态变化的规律
- ② 相应的能量转化特性

一、能量交换

对可逆过程：

单位工质换热量：
$$q = \int TdS$$

膨胀功：
$$\omega = \int PdV$$

技术功：
$$\omega_t = -\int VdP$$

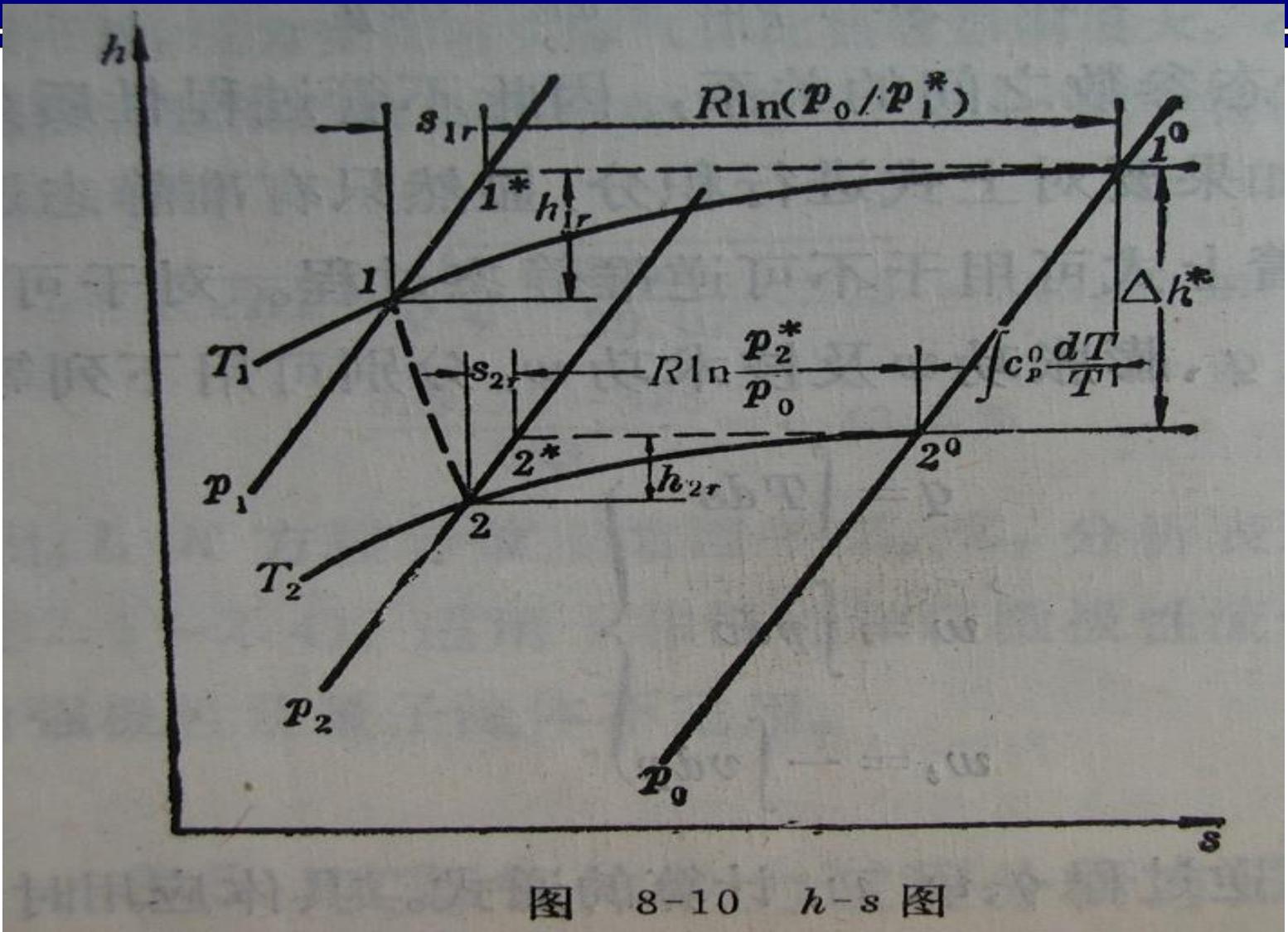


图 8-10 $h-s$ 图

以不可逆绝热膨胀过程1-2在 $h-s$ 图上的熵变化为例

二、给定初终态时确定初终态间热理想之变化量的方法

1、偏差函数法

由2到1的状态参数计算 分三步：

①：2-2⁰ 定温

②：2⁰-1⁰ 定压

③：1⁰-1 定温

$$S_2 - S_1 = (S_2 - S_2^0)_{T_2} + (S_2^0 - S_1^0)_{P_0} + (S_1^0 - S_1)_{T_1}$$

$$= \int_{P_0}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T_2} dP + \int_{T_1}^{T_2} C_P^0 \frac{dT}{T} + \int_{P_1}^{P_0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T_1} dP$$

须知 理想气体比热容的关系 $C_P^0 = f(T)$ 及偏差函数

$$\int_{P_1}^{P_0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T_1} dP \text{ 的计算}$$

2、余函数法

由2→1分三步

①: $2 \rightarrow 2^*$

②: $2^* \rightarrow 1^*$

③: $1^* \rightarrow 1$

其中 1^* , 2^* 为1, 2相同的压力温度下的假理想气体态, $2^* \rightarrow 1$ 可作理想气体过程处理

$$S_2 - S_1 = (S_2 - S_2^*)_{P_2, T_2} + (S_2^* - S_1^*)_{id} + (S_1^* - S_1)_{P_1, T_1}$$

$$= -S_{2r} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 \left(\frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) + S_{1r}$$

任意广延性质及摩尔性质及比性质u虽状态变化的变化值

$$[M]_{P_2, T_2} - [M]_{P_1, T_1} = [M]_{P_2, T_2}^* - [M]_{P_1, T_1}^* + [M_{1r}] - [M_{2r}]$$