

6-1 理想气体状态方程用于实际气体的偏差

6-2 范德瓦尔方程和R-K方程

6-3 对应态原理和通用压缩因子图

6-4 维里方程

6-5 麦克斯韦关系和热系数

6-6 热力学能、焓和熵的一般关系式

6-7 比热容的一般关系式

教学要求



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

1. 掌握压缩因子表示的实际气体的状态方程及压缩因子的物理意义
2. 掌握范德瓦尔、维里方程的特点
3. 理解对比态原理，会查通用压缩因子图计算
4. 了解 u, h, s, f, g, c_p, c_v 与状态方程的关系



一、热力性质（工质热物性）

热力性质 { 状态参数 { p, T, v , 可测量量, 满足一定的状态方程。
 u, h, s , 不可测量量, 只能由计算得到。
比热容 c_p, c_v , 可用实验测得

理想气体

$$pv = R_g T$$

$$du = c_v dT$$

$$dh = c_p dT$$

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

实际气体

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

$$du = ?$$

$$dh = ?$$

$$ds = ?$$

研究实际气体状态方程

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



根据状态方程结合后面要讲的热力学一般关系式，就可以由可测量的 p 、 T 、 v ，计算出不可测的热力学能、焓、熵的变化量。

本章的研究任务主要有两点：

- 1) 求得实际气体的状态方程
- 2) 建立可测得参数与不可测得参数之间的函数关系式
——热力学一般关系式

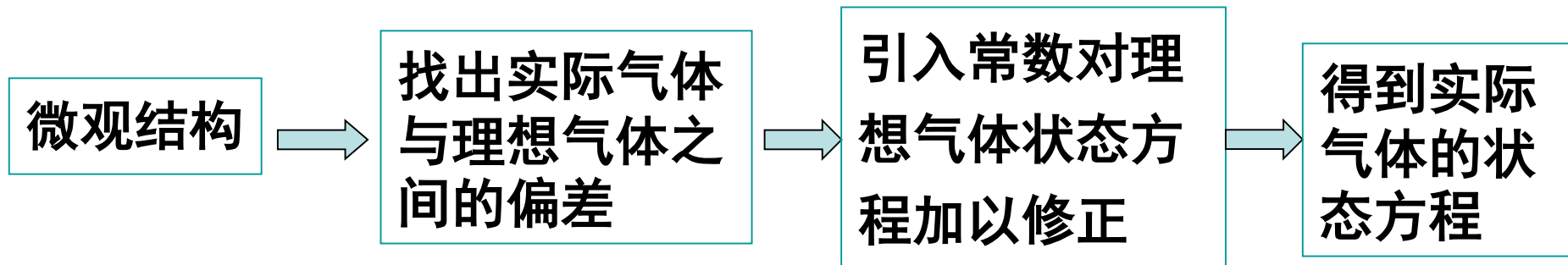
状态方程是进行实际气体热力性质研究的关键。

如何获得实际气体的状态方程呢？

二、得出气体状态方程的两种方法



1. 以理论分析为主的半经验方法



引入常数的值，通常由实验确定，该方法是一种半经验半理论的方法，以**范德瓦尔方程**为典型代表。

优点：通用性较好，只要微观粒子结构符合计算模型即可。

缺点：精度差，模型本身带有一定的简化。



2. 以实验为主的方法

根据实验数据，以热力学一般关系式作为指导，利用数学方法（如，回归分析法、最小二乘法等）建立状态方程。

优点：比较准确，具有一定的实用价值。

缺点：通用性差，状态方程仅适用于该物质。



6-1 理想气体状态方程用于实际气体的偏差

理想气体两个假定：

- (1) 分子不占有体积
- (2) 分子之间没有作用力

$$pv = R_g T$$

实际气体

$$pv \neq R_g T$$

为反映实际气体与理想气体的偏离程度定义压缩因子

Compressibility factor

$$Z = \frac{pv}{R_g T}$$

理想气体

$$Z = 1$$

实际气体

$$Z \neq 1$$

压缩因子的物理意义



$$Z = \frac{pv}{R_g T} = \frac{v}{R_g T / p} = \frac{v(T, p)}{v_i(T, p)}$$

相同 T , p 下理想
气体比体积

物理意义： 温度、压力相同时，实际气体的比体积（摩尔体积）与理想气体的比体积（摩尔体积）之比。

$$Z > 1$$

$$v > v_i$$

表明实际气体难于压缩

$$Z < 1$$

$$v < v_i$$

表明实际气体易于压缩

Z 反映实际气体压缩性的大小，压缩因子

压缩性大小的原因

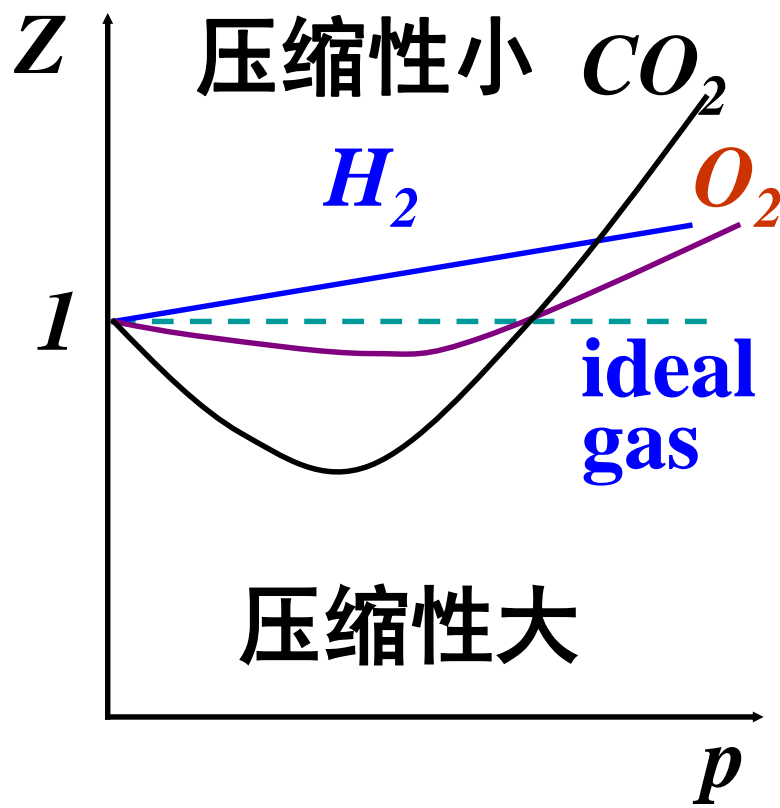


- (1) 分子占有容积，自由空间减少，不利于压缩
- (2) 分子间有作用力，引力或斥力。

引力有利于压缩；
斥力不利于压缩。

关键看何为主要因素

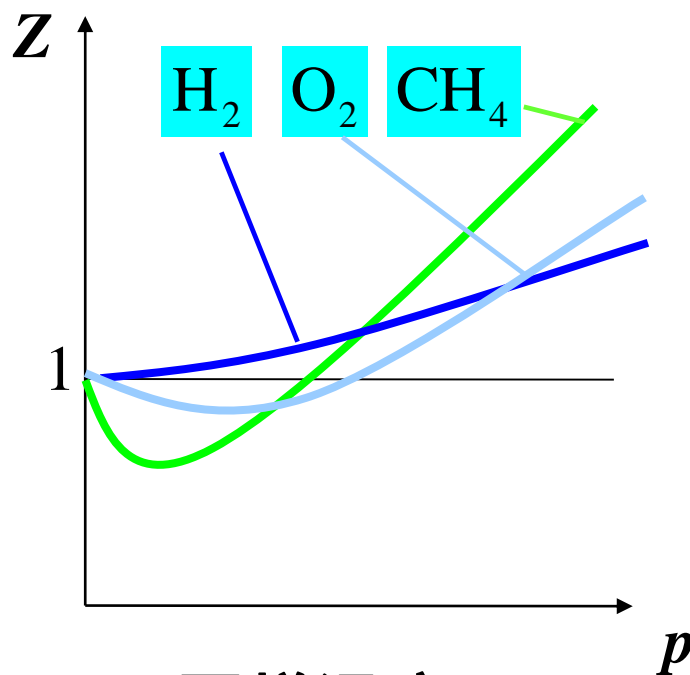
取决于气体种类和状态



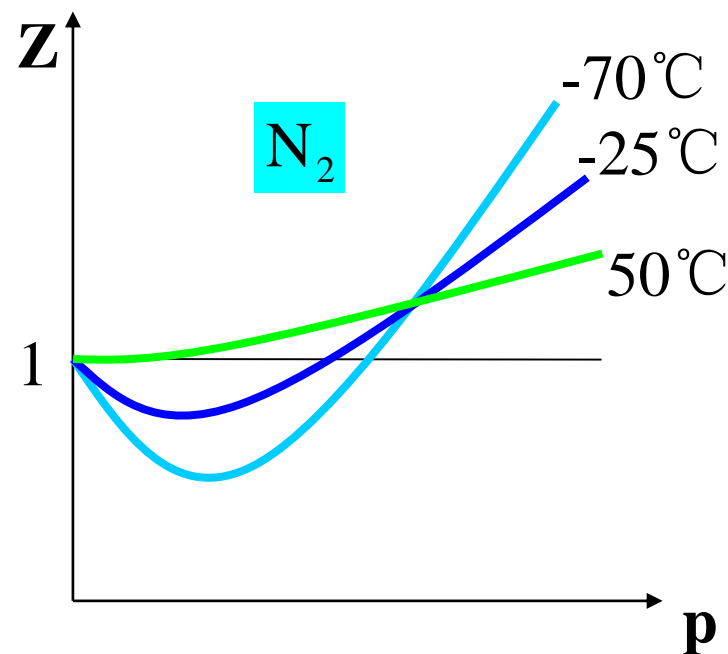
通过实测数据画实际气体 Z - p 图:



$Z=Z(p,T)$, 固定 T , 则 $Z=Z(p)$, 可画出定温线。



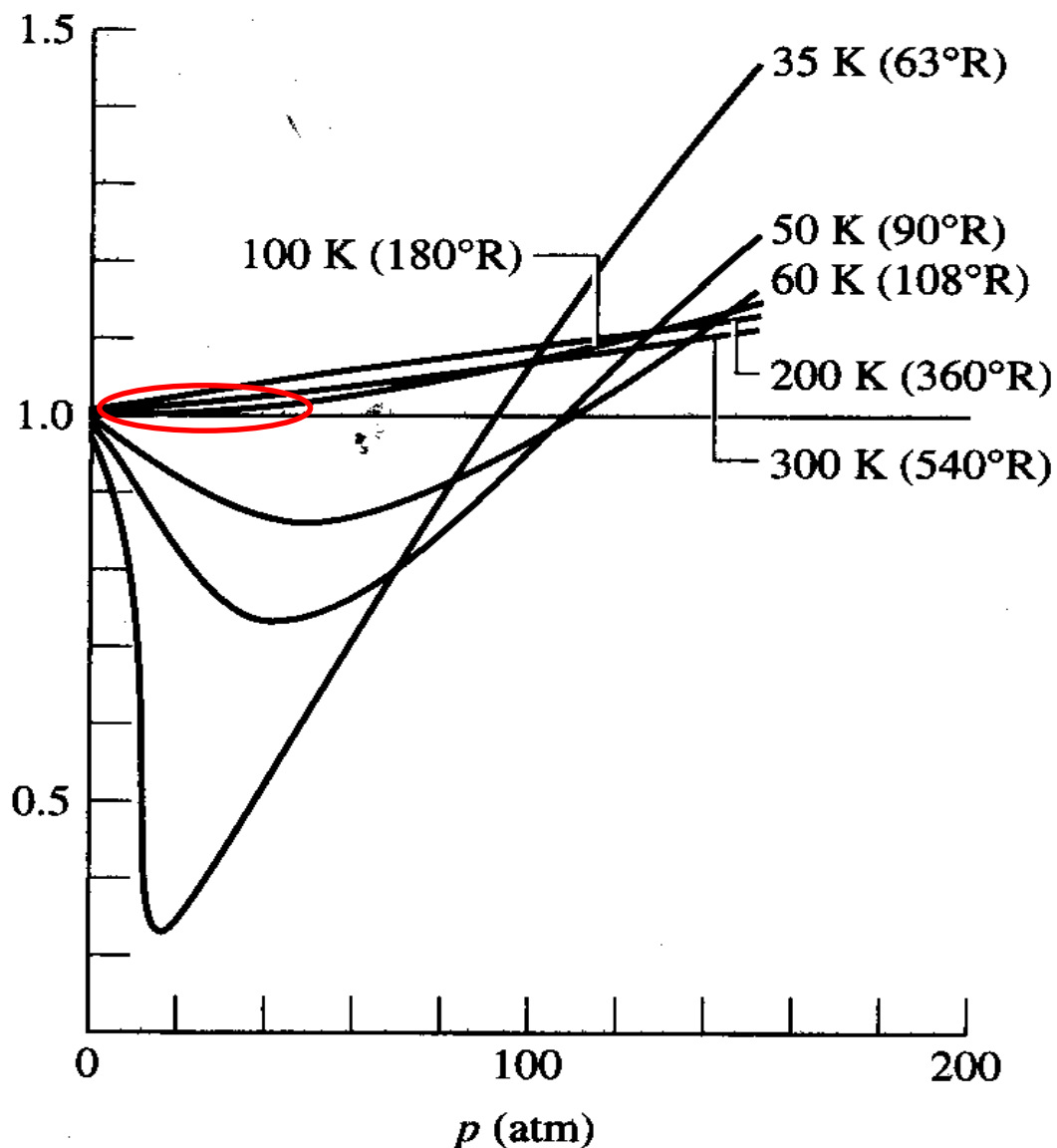
同样温度下
不同气体



同一气体
不同温度

实际气体可近似为
理想气体的条件：

高温+低压



氢不同温度时压缩因子与压力的关系



6-2 范德瓦尔方程和R-K方程

几百种状态方程

范围广，精度差
精度高，范围窄

提出最早，影响最大，范德瓦尔方程

Van der Waals equation

1873年提出，从理想气体假设的修正出发



一、范德瓦尔状态方程

1、方程的导出

理想气体：

$$p = \frac{R_g T}{v}$$

$$p = \frac{R_g T}{v - b}$$

(1) 分子本身有体积，自由空间减小，同温下增加碰撞壁面的机会，压力上升

(2) 分子间有吸引力，减少对壁面的压力 吸引力 $\propto \rho^2 (\frac{1}{v^2})$

$$p = \frac{R_g T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

内压力项

范德瓦尔方程

a, b 为范德瓦尔常数。

不同的工质， a, b 的值不同，通常由实验确定。



2、范德瓦尔状态方程定性分析

$$p = \frac{R_g T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$pV_m^3 - (b + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0$$

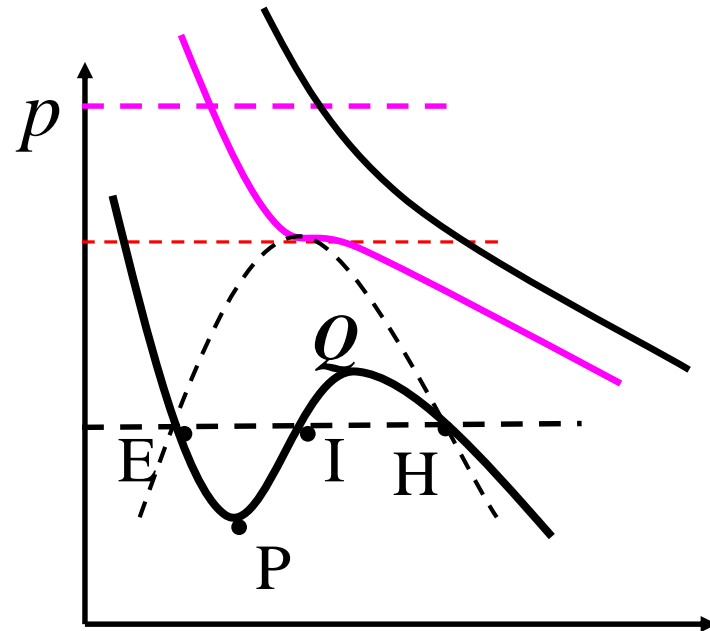
关于 V_m 的三次方程，其中 V_m 为自变量、 p 为因变量、 T 为参变量。

在 (p, T) 下， V_m 有三个根

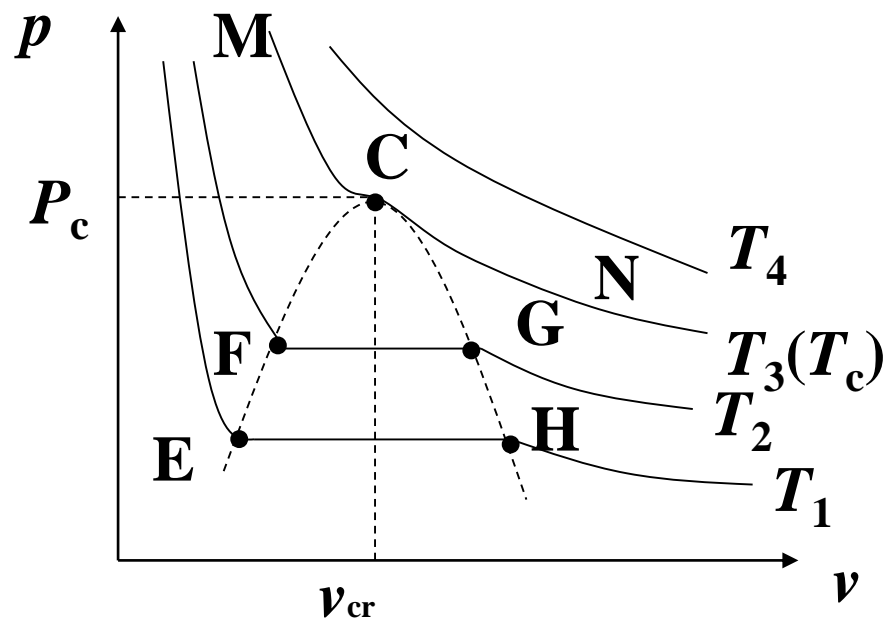
一个实根，两个虚根 ($T > T_{cr}$)

三个不等实根 ($T < T_{cr}$)

三个相等实根 ($T = T_{cr}$, $p = p_{cr}$)



3. 临界点C：临界等温线的极值点和拐点



极值点：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_{cr}} = 0$$

拐点：

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_{cr}} = 0$$

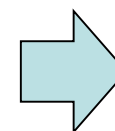


4、范德瓦尔方程的临界点参数

$$p_{\text{cr}} = \frac{RT_{\text{cr}}}{V_{\text{m,cr}} - b} - \frac{a}{V_{\text{m,cr}}^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_{\text{m}}} \right)_{T_{\text{cr}}} = - \frac{RT_{\text{cr}}}{(V_{\text{m,cr}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\text{m,cr}}^3} = 0$$


$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_{\text{m}}^2} \right)_{T_{\text{cr}}} = \frac{2RT_{\text{cr}}}{(V_{\text{m,cr}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\text{m,cr}}^4} = 0$$



$$p_{\text{cr}} = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_{\text{cr}} = \frac{8a}{27Rb}$$

$$V_{\text{m,cr}} = 3b$$


$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_{\text{cr}})^2}{p_{\text{cr}}}$$

$$b = \frac{RT_{\text{cr}}}{8p_{\text{cr}}}$$



4、范德瓦尔方程的临界点参数

$$p_{\text{cr}} = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_{\text{cr}} = \frac{8a}{27Rb}$$

$$V_{\text{m,cr}} = 3b$$

C点压缩因子:
$$Z_{\text{cr}} = \frac{p_{\text{cr}} V_{\text{m,cr}}}{RT_{\text{cr}}} = \frac{3}{8} = 0.375$$

多数物质

$$Z_{\text{cr}} = 0.23 - 0.29$$

不准确，实验确定，见表6-1



二、R-K方程




它是由里德立（Redlich）和匡（Kwong）于1949年在范德瓦尔方程的基础上提出。

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

a, b —物性常数

- 1) 由 p, v, T 实验数据拟合;
- 2) 由临界参数求取。


$$a = \frac{0.427480 R^2 T_{cr}^{2.5}}{p_{cr}}$$

$$b = \frac{0.08664 R T_{cr}}{p_{cr}}$$

三、其他状态方程



(1) 二常数方程：1972年出现的对R-K方程进行修正的R-K-S方程；1976年出现的P-R方程，这些方程进一步拓宽了R-K方程的应用范围。

(2) 多常数方程：1940年提出的B-W-R方程，有8个经验常数；1955年提出，1959年和1981年进一步完善的Martin-Hou方程，有11个常数。

(3) 到目前为止已有数百种实际气体的状态方程，通常可以分为两大类：

通用方程——适用于全部工质或某一类工质（例如，氟利昂类工质）

专用方程——适用于某一种工质（例如， H_2O 和R12）

6-3 对应态原理与通用压缩因子图



状态方程中都包含着与物性有关的常数，例如范德瓦尔方程。

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

其中 a ， b 为范德瓦尔常数，
与物性有关常数，不同的工质， a 、 b 的值不同

获得这些常数的方法有两种：

- 1) 利用**临界点的实验数据**计算得到——适用于少数方程；
- 2) 利用 **p 、 v 、 T 实测数据拟合**——多数方程的常数都采用这种方法获得。

通常我们需要预测或估算某些工质的热力性质，此时往往缺乏系统的实验数据，因此，需要想办法构建一个不含物性常数的通用方程，**对比态方程和通用压缩因子图就是两种通用的方法。**

一、对应态原理



实验中发现，所有气体在接近临界状态时都显示出相似的热力性质：

临界点C，均有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_{cr}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_{cr}} = 0$$

因此产生了用相对于临界参数的对比值，代替压力、温度和比体积的绝对值，并利用它们导出普遍适用的状态方程的想法，希望借此消去和物性有关的常数。

取

$$p_r = \frac{p}{p_{cr}}$$

$$v_r = \frac{v}{v_{cr}}$$

$$T_r = \frac{T}{T_{cr}}$$

对比参数

1. 对比参数及对比态方程



对比态参数：

$$p_r = \frac{p}{p_{cr}} \quad T_r = \frac{T}{T_{cr}} \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,cr}}$$

对比态方程： 用对比态参数表示的状态方程。

将对比态参数代入范德瓦尔方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

可导得 **范德瓦尔对比态方程**

$$\left(p_r + \frac{3}{V_{m,r}^2} \right) (3V_{m,r} - 1) = 8T_r$$

与物质种类无关



$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r$$

范德瓦尔对比态方程

$$\left(p_r + \frac{3}{V_{m,r}^2}\right)(3V_{m,r} - 1) = 8T_r$$

讨论：

1) 对比态方程中**没有物性常数**，所以是**通用方程**。

2) 从对比态方程中可看出

相同的 p ， T 下，不同气体的 v 不同

相同的 p_r ， T_r 下，不同气体只要满足同一对比态方程，它

们的 v_r 相同。



2. 对应态原理与热力学相似

对应态原理（定律）： 满足同一对比态方程的不同物质，若两个对比态参数相同，则它们的第三个对比态参数一定相同。

数学上对应态定律可表示为： $f(p_r, T_r, v_r) = 0$ 。

热力学相似： 服从对应态定律，并满足同一对比态方程的物质称为热力学相似物质。

二、压缩因子



描述实际气体方程的另一个简便方法就是引入压缩因子，对理想气体状态方程直接修正，广泛应用于气体工程。

对于理想气体：

$$pV_m = RT \longrightarrow \frac{pV_m}{RT} = 1$$

实际气体与理想气体有一定偏差，体现在

$$\frac{pV_m}{RT} = Z$$

Z 表示实际气体和理想气体的偏离程度。

对于简单可压缩系， $v=f(p,T)$ ，因此， $Z=f(p,T)$ ，所以 Z 也是一个状态函数。

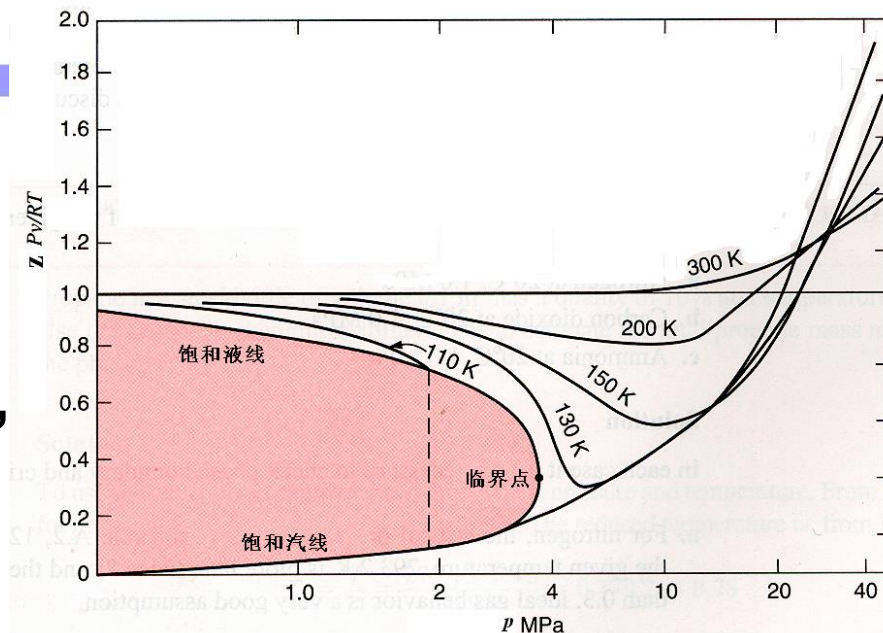
$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{RT/p} = \frac{V_m}{V_{m, \text{理}}}$$

Z 的物理意义：表示实际气体的摩尔体积(比体积)与同温同压下理想气体的摩尔体积（比体积）之比。



三、通用压缩因子图

对于简单可压缩系， $Z=f(p,T)$ ，集中了所有的偏差，往往引起这些偏差的因素非常多，因此很难获得 Z 的解析解，通常采用实验测量的方法。



Z 与气体的**种类、状态**等有关，因此每一种气体都有各自的压缩因子图，测定每一个 (p, T) 下的 v 的值，与 $v_{理}$ 的比值，即为压缩因子，从而得出压缩因子图。

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{RT/p} = \frac{V_m}{V_{m,理}}$$

每一种气体需要一个 Z - p 图，因此要做许多实验，画许多图，非常不方便，因此引入**通用压缩因子图**。

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad \text{和} \quad Z_{\text{cr}} = \frac{p_{\text{cr}}V_{m,\text{cr}}}{RT_{\text{cr}}} \quad \text{得} \quad \frac{Z}{Z_{\text{cr}}} = \frac{pV_m / RT}{p_{\text{cr}}V_{m,\text{cr}} / RT_{\text{cr}}} = \frac{p_r V_{m,r}}{T_r}$$

由对应态原理可知, $f(p_r, T_r, v_r) = 0$ 。因此 $\frac{Z}{Z_{\text{cr}}} = \frac{p_r V_{m,r}}{T_r} = f(p_r, T_r)$

即, $Z = f(p_r, T_r, Z_{\text{cr}})$

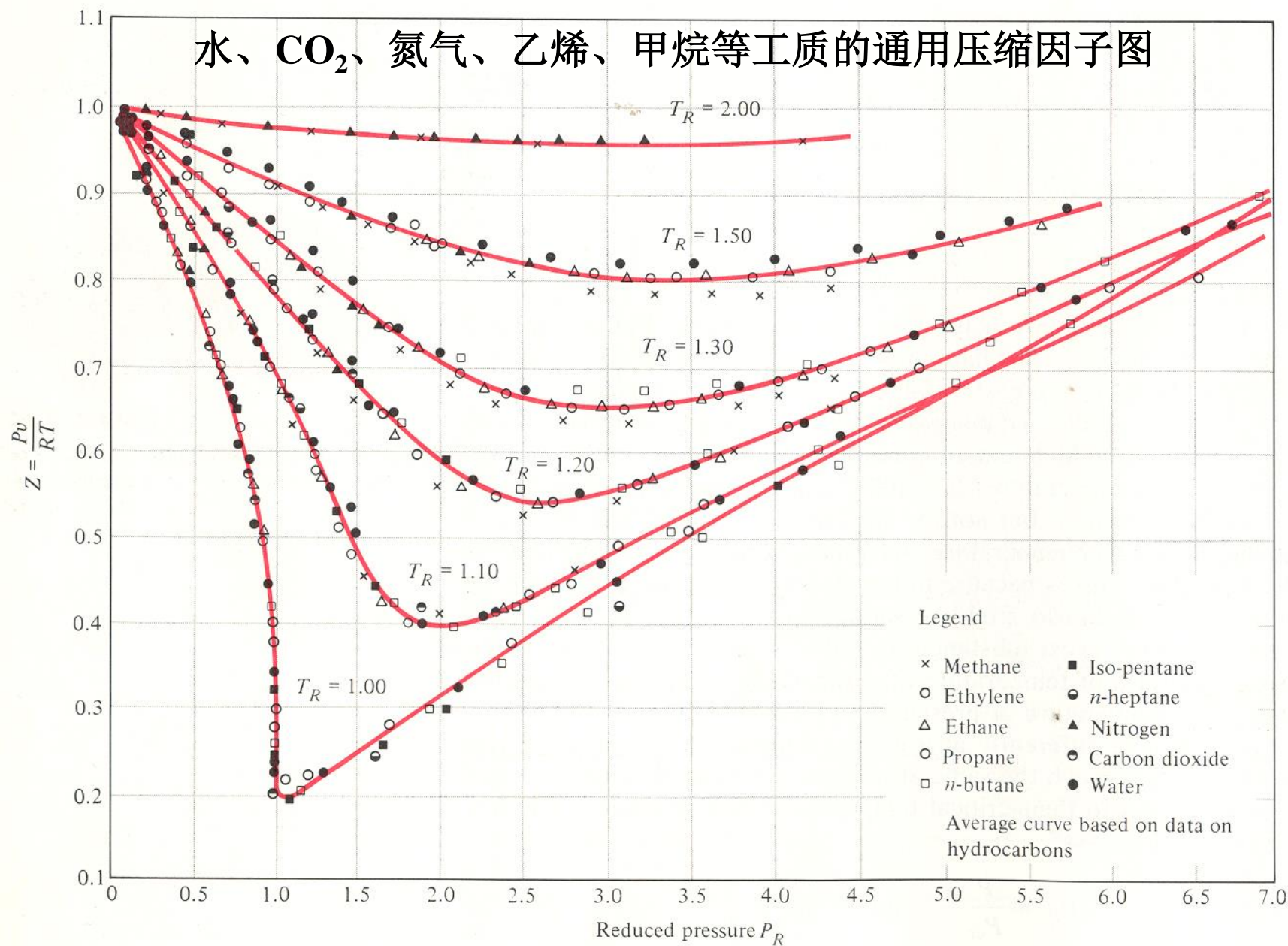
各种气体, 通常 $Z_{\text{cr}} = 0.23 \sim 0.33$ 之间, 取平均值 $Z_{\text{cr}} = 0.27$ 为一定值(常数), 则

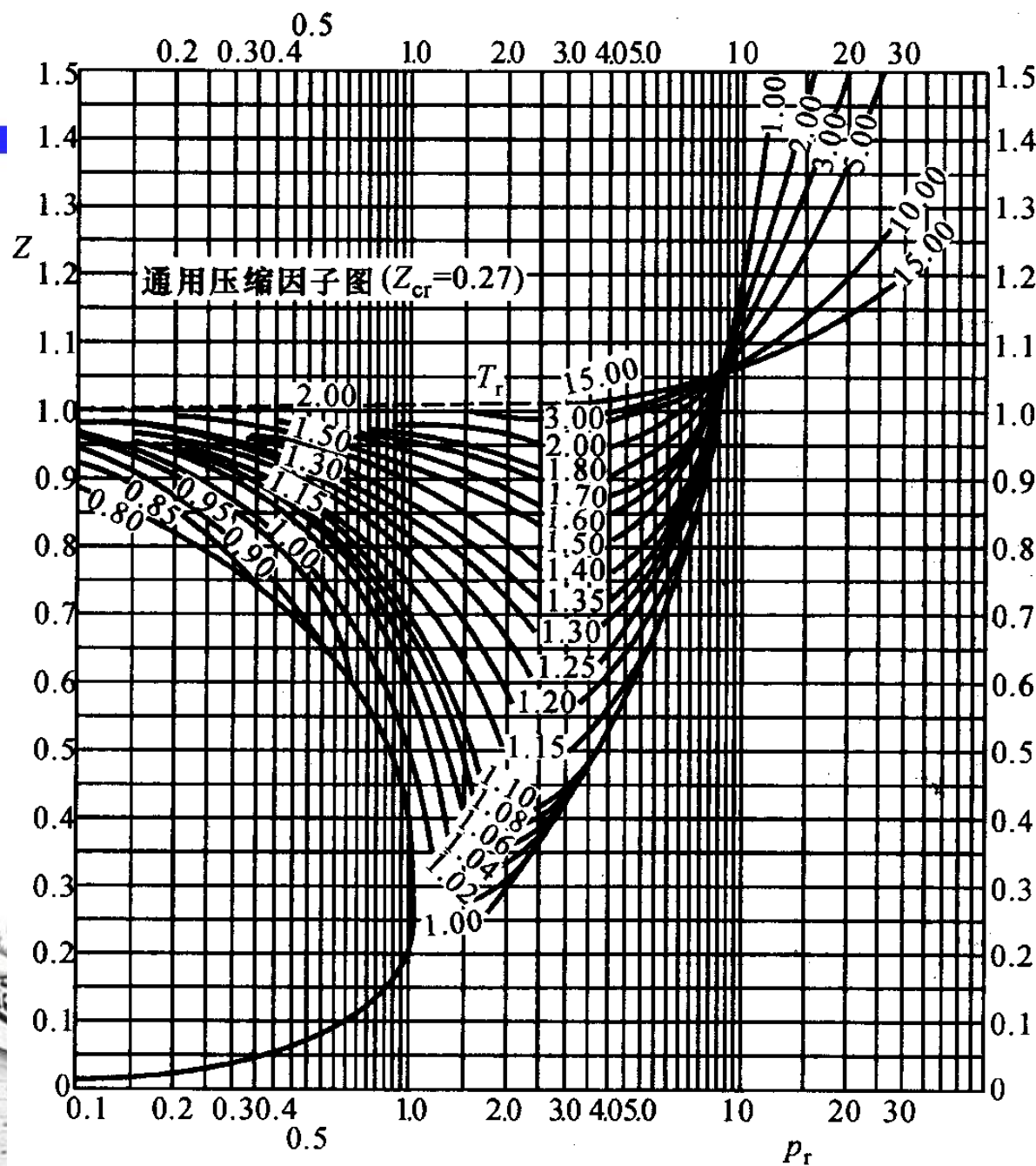
$$Z = f(p_r, T_r)$$

因此, 对于热力学相似的物质, 具有相同的 $f(p_r, T_r)$ 关系式, 按此关系式绘制的 Z - p_r 图, 叫通用压缩因子图。



水、CO₂、氮气、乙烯、甲烷等工质的通用压缩因子图





通用压缩因子图的应用



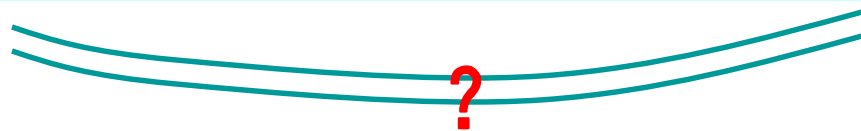
已知某未知物质的 T_{cr}, p_{cr}, R_g

已知 $p, T \Rightarrow p_r, T_r \Rightarrow Z \Rightarrow v$

已知 $v, T \Rightarrow$ 假设 $p_1 \Rightarrow p_{r1}, T_r \Rightarrow Z \Rightarrow p_{1'}$



已知 $v, p \Rightarrow$ 假设 $T_1 \Rightarrow p_r, T_{r1} \Rightarrow Z \Rightarrow T_{1'}$



6-4 维里 (Virial) 方程



1901年, 奥尼斯 (K. Onnes) 提出

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

或 $Z = f(T, v)$

或 $Z = f(T, \rho)$

形式的状态方程

主要思想: 考虑分子间作用力



维里方程的形式



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

一切气体

$$p \rightarrow 0 \quad Z = 1$$

第三维里系数

$$Z = \frac{pv}{R_g T} = 1 + B' p + C' p^2 + D' p^3 + \dots$$

或

$$Z = \frac{pv}{R_g T} = 1 + B \rho + C \rho^2 + D \rho^3 + \dots$$

$$= 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

第二维里系数

$B, B', C, C', D, D' \dots$ 与温度有关的量

维里系数的物理意义



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots$$

分子间无
作用力

两个分子
作用力

三个分子
间作用力

四个分子
间作用力

作用递减

需要多少精度，
就从某处截断。

理论上维里方程适合于任何工质，级数越多，精度越高，系数由实验数据拟合。

一般情况

当 $\rho < \frac{1}{2} \rho_{\text{cr}}$ $\left\{ \begin{array}{l} Z = 1 + B' p \\ Z = 1 + \frac{B}{v} \end{array} \right.$

当 $\frac{1}{2} \rho_{\text{cr}} < \rho < \rho_{\text{cr}}$ $\left\{ \begin{array}{l} Z = 1 + B' p + C' p^2 \\ Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} \end{array} \right.$

维里方程的**优点**：(1)物理意义明确，(2)实验曲线拟合容易。

直接测量

压力 p

温度 T

体积 v

比热 c_p

热力学
一般关系式



普适式

间接量

热力学能 u

焓 h

熵 s

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

状态方程

研究热力学一般关系式的目的



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

- ✓ 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。
- ✓ 热力学一般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。



1. 基本依据 热力学第一、第二定律及数学工具

$$\begin{array}{ccc} \delta q = du + p dv & \longleftrightarrow & \delta q = dh - v dp \\ & \text{可逆过程} & \\ T ds = du + p dv & \longleftrightarrow & T ds = dh - v dp \\ du = T ds - p dv & & dh = T ds + v dp \end{array}$$

反映的是状态参数间的关系，适用于一切工质、一切过程。通常称为 **Tds 方程**，是热力学最基本关系式，也是导出其它热力学关系式的基本依据。

2. 研究对象

简单可压缩系统，根据状态公理，有两个独立参数，即

$$z = f(x, y) \text{ 或 } f(x, y, z) = 0$$



6-5 麦克斯韦关系和热系数

一、全微分条件和循环关系

1. 全微分条件

点函数 $z = f(x, y)$ —— 状态参数

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

根据全微分的判据有：

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

全微分条件

即混合偏导数与求导次序无关。

简单可压缩系的每个状态参数都必须满足这个条件。

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

$$\left(\frac{\partial N}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}$$

q 不是状态参数

2. 循环关系式



若 $dZ = 0$ ，则

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial Z}\right)_x = -1$$

3. 链式关系

若 x 、 y 、 z 、 w 中有两个独立变量，则

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



二、亥姆霍兹函数和吉布斯函数



1. 亥姆霍兹函数

由热力学第一定律可知，可逆过程

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

可见，求得 du 、 dh 的关键是确立 s 和 p 、 T 、 v 之间的关系式

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

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

令

$$f = u - Ts$$

亥姆霍兹函数

$$F = U - TS$$



1. 亥姆霍兹函数 F （比亥姆霍兹函数 f ），又称自由能

- a) 定义： $F = U - TS$ ； $f = u - Ts$
- b) 因 U ， T ， S 均为状态参数，所以 F 也是状态参数
- c) 单位与热力学能相同，J（kJ）
- d) 物理意义

$$df = du - Tds - sdT = -sdT - p dv$$

定温过程 $-\Delta f = \int_1^2 p dv = w$

可逆定温过程中自由能的减少量是过程膨胀功。

f 的物理意义： f 的减少 = 可逆等温过程的膨胀功，或者说， f 是可逆等温条件下热力学能变化中可以自由的释放转变为功的那部分，也称亥姆霍兹自由能 Free energy

2. 吉布斯函数



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

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

令 $g = h - Ts$ 吉布斯函数 $G = H - TS$

吉布斯函数 G （比吉布斯函数 g ），又称自由焓

- a) 定义: $G = H - TS$ $g = h - Ts$
- b) 因 H , T , S 均为状态参数, 所以 G 也是状态参数
- c) 单位与焓相同, J (kJ)
- d) 物理意义

$$dg = -sdT + vdp$$



$$dg = -sdT + vdp$$

定温过程： $-\Delta g = -\int_1^2 vdp = w_t$

可逆定温过程中自由焓的减少量是过程的技术功。

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 (Free enthalpy)。



三、特性函数



简单可压缩系统，两个独立变量

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

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

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

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

某些状态参数若表示成**特定的两个独立参数**的函数时，只需一个**状态函数**就可以确定系统的其他参数，这样的函数称为“**特性函数**”。如

$$u = u(s, v); \quad h = h(s, p); \quad f = f(T, v) \text{ 及 } g = g(p, T)$$

u 的特性函数



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

$$Tds = du + pdv$$

$$du = Tds - pdv$$

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

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

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

根据

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

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

$$g = h - Ts \qquad g = u - v \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s - s \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v$$

通过特性函数可以建立各种热力学函数之间的简要关系。

应当指出：热力学能函数只有在表示成 $u=u(s, v)$ 的函数时，才是特性函数，才能确定其他状态参数。

若换成其他函数形式，如 $u=u(s, p)$ ，则不能确定其他的状态参数，因此也就不是特性函数了。

$$h = h(s, p)$$



$$Tds = dh - vdp$$

$$dh = Tds + vdp$$

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

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

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

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

f 的特性函数

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




$$df = -sdT - pdv$$

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

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

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

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


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

四个特性函数（吉布斯方程）



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

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

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

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

建立了各种热力学函数之间的简要关系。只要一个特性函数求得之后，就可以根据这个特性函数得出其它热力学函数。

四、麦克斯韦关系



据 $z = z(x, y)$ 则 $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$ $\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$

$du = Tds - pdv$ $\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = T, \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -p$ $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v$

$dh = Tds + vdp$ $\left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p = T, \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_s = v$ $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s} \right)_p$

$df = -sdT - pdv$ $\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_v = -s, \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = -p$ $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T$

$dg = -sdT + vdp$ $\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s, \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v$ $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T$

吉布斯方程

麦克斯韦关系

四个 Maxwell relation



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

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

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

给出了不可测量的熵参数与容易测得的参数 p , v , T 之间的微分关系式。

四个特性函数（吉布斯方程）



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

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

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

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

四个特性函数（吉布斯方程）



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

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

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

八个偏导数



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

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

把状态参数的偏导数与常用状态参数联系起来。

1. 四个特性函数

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

$$df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$

2. 四个麦克斯韦关系式

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

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

3. 八个偏导数关系式

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

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

推导热力学一般关系式的理论基础



五. 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

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

物质在定容下，压力随温度的变化率

2. 体积膨胀系数



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

物质在定压下，比体积随温度的变化率。

3. 等温压缩率

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

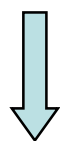
物质在定温下，比体积随压力的变化率。

热系数间的关系

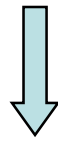


循环式

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



$$\alpha_p$$



$$1 / (\alpha_v v)$$



$$-v \kappa_T$$

$$\alpha_v = \alpha \cdot \kappa_T \cdot p$$



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

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

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

积分



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

状态方程

实验获得状态方程的
一种基本方法

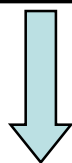
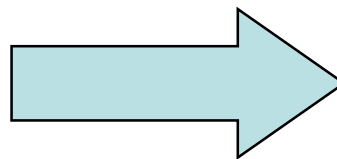


直接测量

压力 p
温度 T
体积 v
比热 c_p

间接量

热力学能 u
焓 h
熵 s



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

+

特性函数
 u, h, s, g, f, p, v, T
麦克斯韦
 $s - p, v, T$

=

热力学
一般关系式

热系数积分

6-6 熵、热力学能和焓的一般关系式

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

一、熵

理想气体

$$s = f(T, v) \quad ds = c_v \frac{dT}{T} + R_g \frac{dv}{v}$$

$$s = f(T, p) \quad ds = c_p \frac{dT}{T} - R_g \frac{dp}{p}$$

$$s = f(p, v) \quad ds = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v}$$

熵的一般关系式



一般工质

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

根据链式关系式：

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

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

根据麦克斯韦关系式： $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$

熵的一般关系式



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

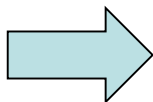
普适式

第一ds方程

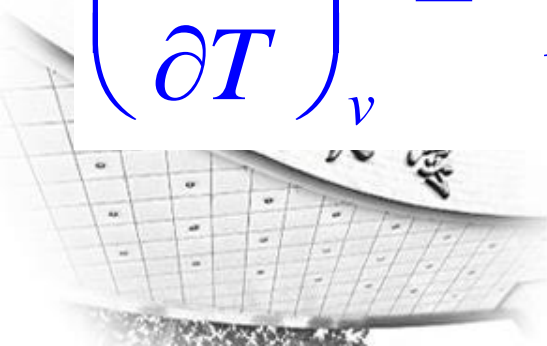
理想气体

$$pv = R_g T$$

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



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



熵的一般关系式



$$s = f(T, p) \Rightarrow ds = c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

第二ds方程, **最实用**

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

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

第三ds方程

二、 u 的一般关系式



将第一ds方程:

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

代入:

$$du = Tds - pdv$$

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

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

第一du方程

u 的一般关系式



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

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

第二 du 方程

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

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

第三 du 方程

u 的一般关系式



第一 du 方程，最常用

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

理想气体： $pv = R_g T$

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

$$du = c_v dT$$

三、焓的一般关系式



$$dh = Tds + vdp$$

三个 ds 的微分关系式分别代入第二 Tds 方程：

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

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

第一 dh 方程





三、焓的一般关系式

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

第二dh方程

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

最常用

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

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

第三dh方程

6-7 比热容的一般关系式



ds , du , dh 的一般关系式都有 c_p , c_v

c_p , c_v 与 p , v , T 的关系?



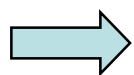


一、定容比热容的一般关系式

熵的第一关系式

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

全微分关系



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

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





熵的第二关系式

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

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

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

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

比热容的一般关系式



比热容的一般关系式的用途

1. 已知状态方程 $f(p, v, T) = 0$

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

对状态方程两次微分，再对压力积分

$$c_p - c_{p_0} = - \left[\int_{p_0}^p T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp \right]_T$$

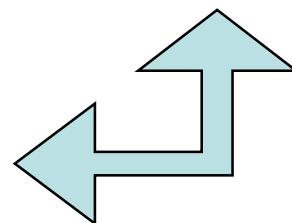
理想气体 c_{p_0} +状态方程 \Rightarrow 实际气体 c_p

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，再积分得到 c_p

对比实际测量的 c_p



3. 建立状态方程

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

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

实验获得状态方程的另一种基本方法

二、定压比热容与定容比热容的关系式

c_p 易测, 由 $c_p \longrightarrow c_v$

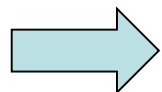
由熵的第一和第二关系式

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

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

可得:

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

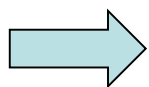


$$dT = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{c_p - c_v} dv + \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{c_p - c_v} dp$$

二、定压比热容与定容比热容的关系式

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

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



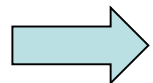
$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp$$

可得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{c_p - c_v}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{c_p - c_v}$$

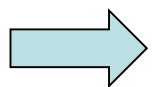
二、定压比热容与定容比热容的关系式



$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

结合循环关系式，可得：

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



$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = T v \frac{\alpha_v^2}{\kappa_T}$$



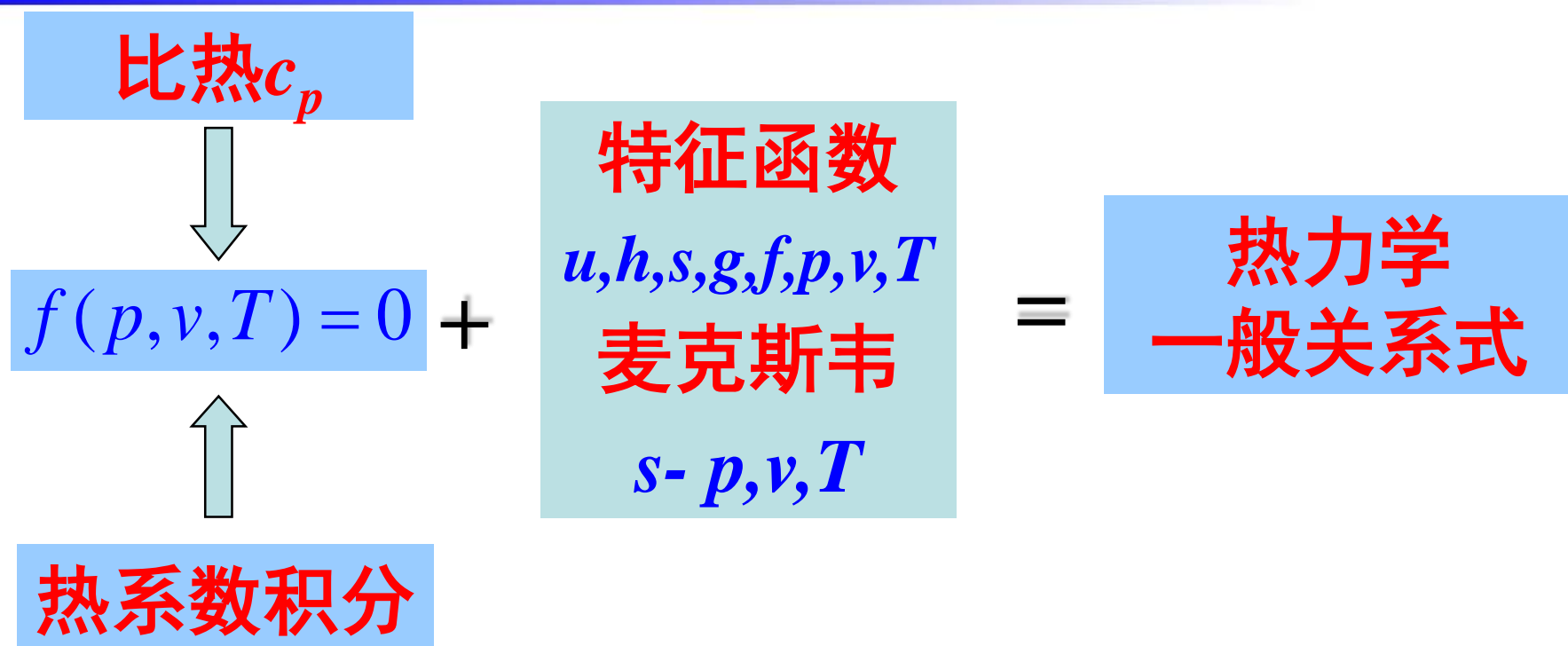
$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = T v \frac{\alpha_v^2}{K_T}$$

1. $C_p - C_v$ 取决于状态方程和热系数关系式

2. $C_p - C_v$ 恒大于或等于零

3. 固体、液体 $\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \approx 0 \Rightarrow C_p \approx C_v$





重点在于掌握处理问题的思路，了解方法；
对公式的推导过程则不要求掌握。

一、压缩因子的物理意义

$$Z = \frac{pv}{R_g T} = \frac{v}{\frac{R_g T}{p}} = \frac{v(T, p)}{v_i(T, p)}$$

相同 T, p 下
理想气体比体
积

Z 表示实际气体和理想气体的偏离程度， Z 越大偏离就越大，是一个状态参数。

Z 的物理意义：表示实际气体的摩尔体积(比体积)与同温同压下理想气体的摩尔体积（比体积）之比。

取决于气体种类和状态

二、范德瓦尔状态方程



理想气体：

$$p = \frac{R_g T}{v}$$

$$p = \frac{R_g T}{v - b}$$

(1) 分子本身有体积，自由空间减小，同温下增加碰撞壁面的机会，压力上升

(2) 分子间有吸引力，减少对壁面的压力 吸引力 $\propto \rho^2 (\frac{1}{v^2})$

$$p = \frac{R_g T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

内压力项

范德瓦尔方程

a ， b 为范德瓦尔常数。

不同的工质， a 、 b 的值不同，通常由实验确定。

三、对比参数及对比态方程



对比态参数：

$$p_r = \frac{p}{p_{cr}} \quad T_r = \frac{T}{T_{cr}} \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,cr}}$$

对比态方程：用对比态参数表示的状态方程。

将对比态参数代入范德瓦尔方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

可导得

$$\left(p_r + \frac{3}{V_{m,r}^2} \right) (3V_{m,r} - 1) = 8T_r$$

—— 范德瓦尔对比态方程

四、对应态原理与热力学相似



西安交通大学
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY

对应态原理（定律）：满足同一对比态方程的不同物质，若两个对比态参数相同，则它们的第三个对比态参数一定相同。

数学上对应态定律可表示为： $f(p_r, T_r, v_r) = 0$ 。

热力学相似：服从对应态定律，并满足同一对比态方程的物质称为热力学相似物质。



五、通用压缩因子图的应用

已知某未知物质的 T_{cr}, p_{cr}, R_g

已知 $p, T \Rightarrow p_r, T_r \Rightarrow Z \Rightarrow v$

已知 $v, T \Rightarrow$ 假设 $p_1 \Rightarrow p_{r1}, T_r \Rightarrow Z \Rightarrow p_1'$

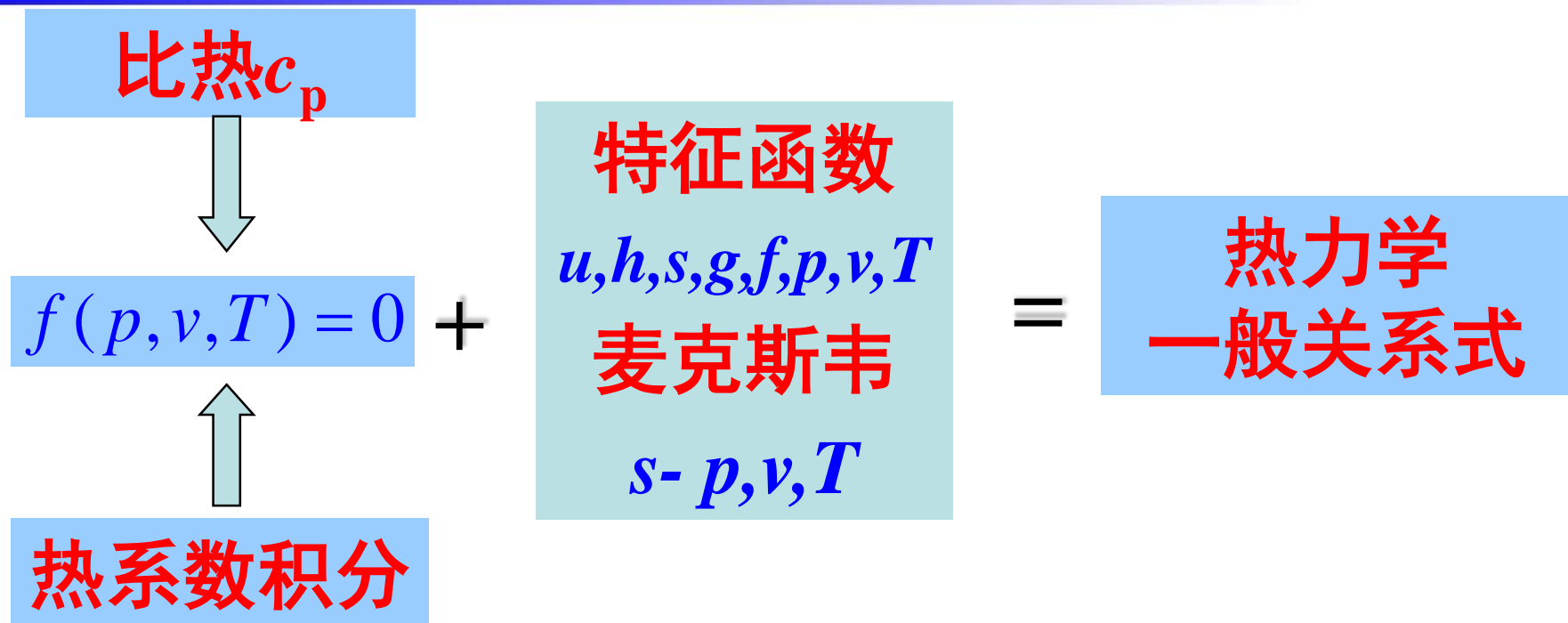


已知 $v, p \Rightarrow$ 假设 $T_1 \Rightarrow p_r, T_{r1} \Rightarrow Z \Rightarrow T_1'$





六、热力学一般关系式的建立



重点在于掌握处理问题的思路，了解方法；
对公式的推导过程则不要求掌握。

6-4、 6-11、 6-13

