

熱力學

下冊

VIRGIL M. FAIRES 著
鍾 毅 章 譯

新興圖書公司

53.812
637
:2

熱 力 學

(下 冊)

VIRGIL M. FAIRES 著
鍾 毅 章 譯

新 興 圖 書 公 司

熱力學 (下 冊)

鍾 毅 章 譯

出版：新興圖書公司

發行：時代圖書有限公司

香港九龍彌敦道 500 號一樓

3-308884

印刷：慶年柯式印刷公司

版權所有 * 不准翻印 1979年 4 月版

序

本書為美國海軍研究所機械工程系故教授弗吉爾·費爾思 (Virgil M. Faires) 所著。費爾思教授為科羅拉多大學工程碩士及科學碩士 (M. E., M.S., University of Colorado), 曾任美國海軍研究所機械工程系教授, 並曾任教於美國北卡羅林納州立大學 (North Carolina State University)、德州農業機械大學 (Texas A & M University)、佛蒙特大學 (University of Vermont) 及科羅拉多大學。著有機械元件設計 (Design of Machine Elements) 等書, 因其著作精湛而獲美國機械工程師協會授予WRW金章 (Worcester Reed Warner Gold Medal)。

本書內容豐富、資料新、圖例多, 暢銷將近半個世紀, 曾多次再版, 尤以最新第五版, 作者更將其畢生研究心得及最新資料列入, 美國各大學多作為教材使用。書中每章都附有習題詳解, 為學習者提供完整的理論與應用之指導, 誠為一本完善的教學用書。

譯者以最新第五版為藍本, 全書譯文力求接近原義, 以流暢淺近之中文表達, 盡量做到文意相符, 簡明劃一。書內注解, 附表等, 亦經一一譯述, 惟因篇幅過多, 特分上、下二冊出版, 教學者可酌情取捨, 以求適用。

本書譯述, 疏漏之處在所難免, 誠祈讀者不吝指出, 至深感荷。

譯者謹識

1979年4月

熱 力 學 (下冊)

目 錄

第十一章 熱力性質之關係	1
11-1 導 論	1
11-2 基本之數學要求	1
11-3 馬克斯威爾關係式	3
11-4 例題——熵變化, $T=C$, 以狀態方程式解	5
11-5 克勞休士——克萊潑戎方程式	6
11-6 克萊潑戎方程式	7
11-7 係數及彈性係數	8
11-8 例題——內能與壓力之變化	9
11-9 例題——對固體之等溫功及熱	10
11-10 理想氣體狀態方程式及各係數	11
11-11 對熵變化之一般方程式	12
11-12 熵 差	13
11-13 以對應狀態表熵差	15
11-14 例題——壓縮水之熵	16
11-15 熵隨容積之變化, $T=C$	17
11-16 內能變化之一般方程式	17
11-17 焓變化之一般方程式	18
11-18 焓 差	18
11-19 焦耳——湯姆遜係數	20
11-20 各種比熱	22
11-21 例題——固體比熱之差	25
11-22 液體或固體之能量方程式	25
11-23 固體之比熱	26

11-24	不完全氣體之混合氣	27
11-25	彈性系統	29
11-26	順磁系統	32
11-27	可逆電池	33
11-28	總 論	34
第十二章 反應系統		38
12-1	導 論	38
12-2	燃 料	38
12-3	燃料之分析	38
12-4	空氣之組成	39
12-5	燃料比	39
12-6	例題——辛烷之燃燒	40
12-7	例題——生成物之容積	41
12-8	在過剩及不足空氣中燃燒	42
12-9	例題——生成物中水之露點	42
12-10	例題——已知燃料之重量分析，求由燃燒所需之空氣及生成物	43
12-11	分析燃燒之生成物	44
12-12	例題——實際之空氣-燃料比	44
12-13	例題——對未知組成之碳氫化合物所需之空氣	46
12-14	反應之熱	47
12-15	燃燒焓	48
12-16	在反應時之焓變化	49
12-17	燃燒過程，任意狀態	50
12-18	液辛烷之顯焓	51
12-19	例題——燃燒後之溫度，理想之狄塞爾引擎	51
12-20	例題——燃燒之可用率及不可逆率	53
12-21	例題——燃料電池反應	55
12-22	定容燃燒	56
12-23	定壓與定容熱值之關係	57
12-24	例題——於定容時計算熱值	57
12-25	在標準溫度以外之熱值	58
12-26	例題——於 0°R 溫度時焓之反應	58
12-27	形成焓	59

12-28 例題——燃燒後之溫度，狄塞爾引擎	61
12-29 由熱值所得之形成焓	61
12-30 由形成焓所得之熱值	62
12-31 形成之吉勃士函數	63
12-32 可逆反應	64
12-33 化學平衡之條件，理想氣體	65
12-34 例題—— CO_2 之離解	68
12-35 例題——壓力對 CO_2 離解之影響	69
12-36 例題—— H_2O 之離解	70
12-37 范特荷夫平衡箱	71
12-38 平衡常數	72
12-39 例題——由 ΔG_f 而得之平衡常數	73
12-40 例題——隨離解而得之絕熱發焰溫度	73
12-41 瞬時壓與瞬壓比	75
12-42 化學位能	76
12-43 總 論	78

第十三章 由二相系統所得之動力 82

13-1 導 論	82
13-2 理想循環，理想引擎	82
13-3 郎肯循環及引擎	83
13-4 郎肯效率——與蒸汽率	85
13-5 例題——郎肯引擎	86
13-6 郎肯引擎熱效率之改進	88
13-7 不完全膨脹引擎及循環	88
13-8 回 熱	90
13-9 回熱循環	91
13-10 回熱引擎	94
13-11 重熱——回熱循環及引擎	95
13-12 封閉式給水加熱器	97
13-13 雙汽循環	99
13-14 總 論	100

第十四章 逆行循環 104

14-1 導 論	104
----------	-----

14-2	逆行加諾循環	104
14-3	從加諾循環所得結論	106
14-4	製冷效應之單位	107
14-5	汽壓縮製冷	108
14-6	壓縮器之排量	109
14-7	例題	110
14-8	製冷劑	111
14-9	真空製冷	113
14-10	例題——真空製冷	114
14-11	製冷之吸收系統	114
14-12	氣體製冷循環	117
14-13	基本製冷循環之變化	118
14-14	冷凍學	120
14-15	林特液化器	120
14-16	克勞特液化器	122
14-17	液化氣體之最小功	123
14-18	級壓縮	124
14-19	雙混合氣之分離	124
14-20	總論	126
第十五章 氣渦輪及噴射推進		131
15-1	導論	131
15-2	穩定流動布雷敦循環	131
15-3	最大功之中間溫度	134
15-4	具有流體摩擦之氣渦輪	134
15-5	例題——有與無摩擦之氣渦輪，空氣標準	136
15-6	燃燒器之能量平衡	138
15-7	例題——燃燒器	140
15-8	以理想回熱加熱之理想循環	140
15-9	回熱器之有效率	141
15-10	布雷敦循環之其他變化	142
15-11	噴射推進	145
15-12	由衡量——動量原理所得之功	147
15-13	最大功率	149
15-14	衝壓效應	150

15-15 噴射發動機之性能參數	151
15-16 衝壓噴射式	153
15-17 火 箭	154
15-18 總 論	157
第十六章 內燃機	163
16-1 導 論	163
16-2 奧圖循環	163
16-3 理想之比較標準	165
16-4 例題——空氣標準奧圖循環	166
16-5 開口奧圖循環之能量考慮	168
16-6 例題——發動機大小之計算	170
16-7 狄塞爾循環	171
16-8 理想狄塞爾開口循環	173
16-9 例題——狄塞爾循環	173
16-10 第二定律分析	175
16-11 雙燃循環	175
16-12 實際發動機中之變化	175
16-13 總 論	177
第十七章 由核子能及以直接轉變所得之功	179
17-1 導 論	179
17-2 原子之結構	179
17-3 輻射性	181
17-4 以分裂轉變質量為能量	182
17-5 例題——質量差欠	183
17-6 鏈鎖反應	184
17-7 反應器	185
17-8 固態之分類	187
17-9 本質的及外來的半導體	187
17-10 光電池	188
17-11 施只克效應	189
17-12 潘爾梯效應	190
17-13 湯姆遜效應	191
17-14 熱電發生器	192

17-15	熱離子發射	193
17-16	磁性流體動力轉變器操作之基本概念	195
17-17	總 論	198
第十八章 經噴口及擴散器之氣流		200
18-1	導 論	200
18-2	研究之工具	200
18-3	音 速	202
18-4	具有變動面積之等熵流動	204
18-5	經噴口之質量流率	205
18-6	臨界壓力比	207
18-7	初速之修正	207
18-8	噴口之效率與係數	207
18-9	例題——理想氣體，速度，比容，及切面積之基本設計計算 與變化	208
18-10	例題——蒸汽噴口內之平衡流動	211
18-11	過飽和流動	212
18-12	例題——過飽和流動	213
18-13	由具有變動壓力比噴口而來之流動	214
18-14	擴散器	215
18-15	例題——擴散器	217
18-16	微小壓力變化之近似方程式	218
18-17	文德利管	219
18-18	例題——文德利管	219
18-19	氣流噴口，噴孔及畢托管	220
18-20	總 論	222
第十九章 有關熱力學之若干設備		224
19-1	導 論	224
19-2	壓縮機及吹風機	224
19-3	中央站動力裝置	227
19-4	蒸汽鍋	228
19-5	空氣預熱器及省熱器	231
19-6	冷凝器	233
19-7	分離器	234

19-8 發射器	235
19-9 空氣調節之製冷組件	236
19-10 氣渦輪	236
19-11 內燃機	237
參考資料（續上冊）	240
附錄A：一貫之單位制	253
附錄B：原質之性質	260
索引	316

第十一章 熱力性質之關係

11-1 導 論

熱力學之科學研究已大部份由熱力學之基本定律發展為各性質（點函數）之數學演算，在各性質表中求得之數值上之知識賴這些性質之各種關係而定，而在特殊情形中，祇靠少數實驗數據來決定。開始時，考慮純質作為系統，即到目前止我們所專心注意這一類的系統，其狀態以 p , v , 及 T 來說明。因數學方法為一般的，所用之方法應以普遍的意義考慮它們將來可能用於不同類別之系統裡。數學與熱力學有如此多之相互關係使得通常均有幾種方法求得其中之任何特有方程式。職是之故，讀者如獲致更深切的理解當會想出所提供者以外之推算。

本章大多數之論述均有關純質，至於應用於其他系統之數學方法，在本章之後半部予以說明，除非特別說明均不列或不計磁、電、表面張力，及他種效應。對純質系統，最有用之計算數據為壓力、溫度、及容積，尤其是 p 及 T 。因此，不論何時均可能依據 p , T , v 適當的來表示其他重要性質之變化。

11-2 基本之數學要求

讓我們首先扼要地複習某些有用之數學關係。設 z 為二獨立性質之函數，即 $z = f(x, y)$ ，此處 x , y , 及 z 表一純質之任何三種性質；則其全積分 dz 為

$$(11-1) \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy,$$

此式以文字說明即為在性質 z 之變化中可認為發生兩項步驟，一步驟在 y 為常數時發生，即 $(\partial z / \partial x)_y dx$ ，而另一步驟在 x 為常數時發生，即 $(\partial z / \partial y)_x dy$ 。(11-1) 式可擴大至各自變數 (independent variable) 之任何數。由於有那麼多的性質，以註字來表示保持常數之變數較為方便，譬如在 $(\partial z / \partial y)_x$ 內之 x ，偏微分符號 $(\partial z / \partial y)_x$ 表示其中 z 為 y 及 x 之函數，而此式即為 z 依 y 而 x 保持常數之導式 (derivative)。欲表明熱力性質，考慮 $s = s(p, T)$ 而依照 (11-1) 式寫出 s 之微分式

$$(a) \quad ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp.$$

考量與熱力面有關之熵變化，圖 8-7，並設熵變化沿可逆路徑，先在定壓然後在定溫，界於此面上任二平衡狀態 1 與 2 間發生；此思考過程給予(a)式 ds 之物理意義。

因 (11-1) 式對我們的目的而言是正確的， dz 必為正合微分（即，與 dQ 及 dW 係函數相反之點函數），而有關點函數之方程式必合於相合性(exactness)之試驗：由微積分之連續函數 (continuous function)，(11-1) 中 dx 及 dy 係數之導式均相等；

$$(b) \quad \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right), \quad \text{或} \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}.$$

以符號表明主要不同點，寫 (11-1) 為

$$(c) \quad dz = M dx + N dy;$$

此處

$$(11-2) \quad \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = N \quad \text{而} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = M.$$

則，因微分式之次序並無關係，我們得尤拉定理 (Euler's theorem)，

$$(11-3) \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y, \quad [\text{相合性試驗}]$$

此處 M 及 N 基本上為 x 及 y 之函數； $M(x, y)$ ， $N(x, y)$ 。如不知微分式是否正合（當非正合時，技術上稱 Pfaffian），(11-3) 之試驗提供該答案，因其為必需及充足之條件。當已知微分式為正合時，與我們知道任何熱力性質一樣，相合性之試驗常產生有用之關係。

欲得偏微分之關係，設 (11-1) 式中之 $dz=0$ ，而求得

$$(d) \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = 0;$$

或許欲回想之最簡易形式以二自變數計為

$$(11-4) \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1,$$

如代換 x, y ，及 z ，或許為不同之原點，該等座標為熱力性質，此方程式在校驗實驗數據上可有用。

茲引述第四種變數 v （代表任何性質），我們可首先寫出 $x(v, y)$ 之微分

式；

$$(e) \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_y dv + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_v dy$$

而代此 dx 之值入 (11-1)，此式得

$$(f) \quad \begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_y dv + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_v dy \right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \\ &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_y dv + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_v + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy. \end{aligned}$$

其次寫出 $z(v, y)$ 之微分式；

$$(g) \quad dz = \left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_y dv + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_v dy.$$

因在 (f) 及 (g) 中 dv 之係數必相等，求得

$$(11-5) \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_y \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_y = 1,$$

為一種正確的關係，對任何四種性質在變更變數時有用；即，該系統有了自變數，在此不同之方程式中， x, y, z ，或 v 任二種性質可相互交換位置，惟顯示之型式必須保持。

獲致可能有用關係之另一方法為設 (11-1) 式或(c)中之 $dz = 0$ ；得

$$(11-6) \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = -\frac{M}{N} \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = -\frac{N}{M}.$$

11-3 馬克斯威爾關係式*

稱為馬克斯威爾關係式 (Maxwell relations) 之重要性質關係，以對內能

*馬克斯威爾 (James Clerk Maxwell) (1831-1879)，十九世紀另一巨人，出生於靠近愛丁堡 (Edinburgh) 之富豪之家，十五歲時，提供一篇有關材料折射率計算之論文至愛丁堡皇家學會 (Royal Society of Edinburgh)。畢業於劍橋，而當二十九歲時，為倫敦金氏學院 (Kings College) 自然哲學教授，其對科學方面之著作甚豐，最大之貢獻為電磁論 (electromagnetic theory)。在熱力學方面，創立馬克斯威爾關係式，此為對各性質高級研究之數學關係精髓。在傳佈動力論及新熱力學方面有重大之匡助。

u ， h ，赫姆荷茲函數 A ，及吉勃士函數 G (§ 7-22) 等性質之函數應用相合性試驗而求得。這些結果應用於純質（無化學反應）而各符號就單位質量而言，但這些關係式亦適用於 1 摩爾。由熟知之 $T ds = du + p dv$ ，得

$$(3-14) \quad du = T ds - p dv,$$

此處 $M = T$ 及 $N = -p$ ，應用相合性試驗，由 (11-2) 式，得

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

為馬克斯威爾關係式 I，表 V 。在 (3-14) 式中，設 $v = C$ ($dv = 0$)，或利用 (11-2) 式，而得

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

通常認為係熱力溫度定義之表示式。同樣，以 $s = C$ 或由 (11-2) 式，

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

以 (11-6) 式，或於 (3-14) 式內設 $u = C$ ，得

$$(d) \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = \frac{p}{T}.$$

其他函數首先按下述方法處理然後以相同之數學程序以得摘錄於表 V 中之關係式。

定義： $h = u + pv$ ； $dh = du + p dv + v dp$ ；

$$(3-15) \quad dh = T ds + v dp, \quad \text{因} \quad du + p dv = T ds.$$

定義： $A = u - T ds$ ； $dA = du - T ds - s dT$ ；

$$(11-7) \quad dA = -p dv - s dT, \quad \text{因} \quad du - T ds = -p dv,$$

定義： $G = h - T ds$ ； $dG = dh - T ds - s dT$ ；

$$(11-8) \quad dG = v dp - s dT, \quad \text{因} \quad dh - T ds = v dp.$$

因尚有許多其他之偏微分式（何琴 Hougen，華生 Watson，及雷蓋茲 Ragatz

^{1 13} 說有 168 種涉及 p, v, T, s, u, h, A ，及 G 之偏微分式），此處之篇幅不容作廣泛之展開¹¹⁻¹。為方便計，我們將以表 V 中顯示之羅馬數字指馬克斯威

表 V 純質之馬克斯威爾關係式及其他：

函數：	$du = T ds - p dv$;	馬克斯威爾關係式 I:	$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$
由 (11-2):	$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T$	及	$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p$
由 (11-6):	$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u = \frac{p}{T}$	基式:	$-du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv$
函數：	$dh = T ds + v dp$;	馬克斯威爾關係式 II:	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$
由 (11-2):	$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v$	及	$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$
由 (11-6):	$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_h = -\frac{v}{T}$	基式:	$-dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s dp$
函數：	$dA = -p dv - s dT$;	馬克斯威爾關係式 III:	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$
由 (11-2):	$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -s = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	及	$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = -p = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s$
由 (11-6):	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_A = -\frac{s}{p}$	基式:	$-dA = \left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v dT$
函數：	$dG = v dp - s dT$;	馬克斯威爾關係式 IV:	$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$
由 (11-2):	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -s = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v$	及	$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s$
由 (11-6):	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{s}{v}$	基式:	$-dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT$

爾關係式：

考慮馬克斯威爾關係式 III 及 IV，以第三定律，當 $T \rightarrow 0$ 時 $s \rightarrow 0$ 。由這些關係式，則我們可說

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \text{及} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0,$$

此即說明在 vT 面上之 $p=C$ 曲線及在 pT 面上之 $v=C$ 曲線在 0°R 時具有零斜率（對理想氣體不若圖 4-2 中所畫出者）。

11-4 例題——焓變化， $T=C$ ，以狀態方程式解

依下列克勞休士狀態方程式導出氣體之焓變化方程式，如

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

解：因馬克斯威爾關係式 III 或 IV 含有在 $T=C$ 時之焓變化，兩者均可使用，利用馬克斯威爾關係式 III，有關 T 以 $v=C$ 微分以上之(a)，得

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

除以偏微分符號並積分：

$$(c) \quad \int_1^2 ds = s_2 - s_1 = R \int_1^2 \frac{dv}{v - b} = R \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b};$$

如所證

11-5 克勞休士——克萊潑戎方程式

當直接應用馬克斯威爾關係式時，我們將導出克勞休士 - 克萊潑戎方程式 (Clausius-Clapeyron equation)，亦常稱克萊潑戎方程式。推導此式之幾種方法之一為以 T 乘及除馬克斯威爾關係式 III 之一端：

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

並在平衡條件下以有關純質之相變化考慮之，對此之一種過程， $T = C$ ，且壓力及溫度均非容積之函數（單變系統 univariant system）。則對此應用，註字乃多餘的。在相變化時，所有外延性質成正比地變化；即，在中間狀態時， $xh_{fg}/(xv_{fg}) = h_{fg}/v_{fg}$ 。所以我們可由飽和液積分 (a) 之右端至在某一 p, T 時之飽和汽，並注意 $T \Delta s = h_{fg}$ ，得

$$(b) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{T(s_2 - s_1)}{T(v_2 - v_1)} = \frac{Ts_{fg}}{Tv_{fg}} = \frac{h_{fg}}{Tv_{fg}},$$

此處 dp/dT 為在 pT 面上分開液相與汽相曲線之斜率，圖 11-1。此重要方程式有用於：(1)校證實驗數據之一致性，(2)尤其是僅由 p, v, T 數據求蒸發潛熱 h_{fg} ，(3)當所有其他項均知時求得方程式中各項之任一項，及(4)絕對溫度之可能定義， $T = (h_{fg}/v_{fg})(dT/dp)$ 。

相同之觀念應用於二相固液系統及二相固汽系統，得

$$(c) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{h_{if}}{Tv_{if}} \quad \text{及} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{h_{ig}}{Tv_{ig}},$$

此處註字 i 表固（冰）相，8-2 節，例如， v_{ig} 為在昇華時容積之變更，(c)及(b)式可予一般化如下：

$$(11-9) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h (\text{對相變, 加熱})}{T \Delta v (\text{對相變, 加熱})}$$

考究由液相變更至汽相或由固相變更至汽相，注意 Δh 常為正且容積變更 Δv 常為正；對相反之相變化，兩者均常為負。因此圖 11-1 相曲線 AB 及 BC 之斜率常為正，對大多數原質， i 在溶解時 v_{if} 為正，如在圖 11-1 所畫出者得到對 BD