

流体热力学和化学平衡

金 家 骏

华 东 工 程 学 院

一 九 七 九 年 九 月

前 言

本书是用作我院部分专业的研究生教材，和有关专业学生的选修课教材。

研究有机合成理论和热机研究设计的专业，或性质与之相近的专业，对化学热力学的要求，主要是流体热力学（包括溶液热力学）和化学平衡的理论。考虑到目前研究生的具体情况，本书在第一章——热力学基本方程——提纲携领地综合复习物理化学中的有关内容，可能还是必要的。在此基础上，本书着重讨论气体、液体和溶液的热力学性能以及化学平衡的基本原理和计算方法。为了适应研究课题和专业发展的需要，本书还尽可能地对有关理论的一些最新发展作了适当的介绍。

由于我们还缺乏研究生工作的经验，同时限于编者的水平，再加以编写时间的仓促，书中难免还会有不少缺点、错误和不妥之处。欢迎读者给予批评和指正！

金 家 骏

一九七九年五月一日

目 录

第一章 热力学基本方程	1
1.1 函数的基本性质	1
1.2 简单热力学体系的性质	2
1.3 基本热力学函数	2
1.4 热力学的基本假定	4
1.5 主要热力学函数和方程	5
1.6 定组成均匀体系的热力学函数	8
1.7 溶液的基本热力学方程	13
1.8 辅助热力学函数	18
1.9 自由焓、化学位及有关方程	24
1.10 化学位的其他表达式	29
第二章 定组成流体热力学性能的计算	30
2.1 从 $P-V-T$ 数据计算热力学函数	30
2.2 从Virial状态方程计算热力学函数	37
2.3 利用热力学图表计算热力学函数	46
2.4 利用普遍化热力学性质图计算热力学性能	57
第三章 溶液的过量函数和偏摩尔数量	69
3.1 混合时热力学性能变化的一般方程	69
3.2 理想溶液	69
3.3 溶液的过量函数	73
3.4 自由焓及其有关性能的特殊方程	76
3.5 混合过程热力学性能变化的实验测定和计算	80
3.6 从实验数据计算偏摩尔数量	83
3.7 从状态方程求偏摩尔数量	86
3.8 匀相 ΔG 与偏摩尔数量的通式	93
第四章 化学平衡	100
4.1 反应坐标	100

4.2	平衡的一般条件	103
4.3	标准自由焓变和平衡常数	106
4.4	温度、压力等状态参量对平衡常数的影响	110
4.5	平衡常数的计算	115
4.6	平衡常数和平衡组成	117
4.7	单一反应体系的化学平衡的计算	120
4.8	多反应体系的化学平衡的计算	128
4.9	多反应体系化学平衡的 Damkohler—Edse 解法	134
4.10	多反应体系化学平衡的 Lagrange 待定系数解法	137
4.11	多反应体系化学平衡的 Brinkley 交替重复计算法	140
第五章	汽液平衡	145
5.1	汽液平衡的一般问题	145
5.2	低压下的汽液平衡	146
5.3	双组分溶液的活度系数	150
5.4	温度对活度系数的影响	153
5.5	从蒸汽压数据计算汽液平衡	155
第六章	统计热力学基础	165
6.1	统计热力学的基础知识	165
6.2	Maxwell—Boltzmann 分布定律	168
6.3	配分函数的分离和计算	174
6.4	热力学函数和配分函数	181
第七章	化学平衡与配分函数	185
7.1	异构化反应的平衡常数	185
7.2	利用配分函数计算平衡常数	186
7.3	同位素交换反应的平衡常数	189
7.4	化学反应平衡常数的详细计算	191
7.5	分子的基态能——Franklin 基团当量法	195
7.6	热力学第三定律	202
第八章	电解质溶液热力学	208
8.1	电解质在水中的溶解热	208
8.2	离子水化的热力学	210
8.3	离子水化的理论	216
8.4	非缔合型电解质稀溶液的活度系数理论	222

8.5	浓溶液活度系数的 Robinson—Stokes 理论	232
8.6	离子的缔合理论	234
第九章	酸碱平衡和酸度函数	240
9.1	酸碱平衡	240
9.2	酸度函数的概念和定义	241
9.3	酸度函数的实验求取	246
9.4	实验测定的各种酸的酸度函数	250
9.5	超 酸	255
9.6	酸度函数的水化处理	259
9.7	盐效应和温度对酸度函数的影响	262
9.8	强碱溶液的酸度函数	264
9.9	酸度函数在化学动力学上的应用	266
第十章	热力学盐效应	269
10.1	热力学盐效应常数	269
10.2	盐效应的超热力学关系式	272
10.3	迁移函数和温度对 k_s 值的影响	275
10.4	盐效应的静电理论	278
10.5	盐效应的盐诱导介质效应理论	280
10.6	盐效应的定标粒子理论	283
10.7	盐效应对电解质活度系数的影响	291
第十一章	一维流动气体热力学	293
11.1	流体流动的基本方程	293
11.2	音速与马赫数	299
11.3	滞止参量和临界参量	301
11.4	De Laval 喷管中的等熵流动	303
11.5	有摩擦损失的气体流动过程	307
11.6	有热损失的气体流动过程	311
11.7	正激波	313

第一章 热力学基本方程

§ 1.1 函数的基本性质

不管是不是知道自变量 x 和 y 同应变变量 F 的具体方程关系, 只要对每一组 x 和 y 的值都存在有变量 F 的确定值时, 则都可以把 F 叫做是 x 和 y 的函数, 即

$$F = f(x, y) \quad (1.1)$$

$F = f(x, y)$ 的函数关系同样也可用 x — y 平面上的一特定曲线来表示, 如图 (1.1)。对一给定的点 (1) 即 (x_1, y_1) 有一特定的 F 值, 叫它为 F_1 。同样, 对另一点 (2) 即 (x_2, y_2)

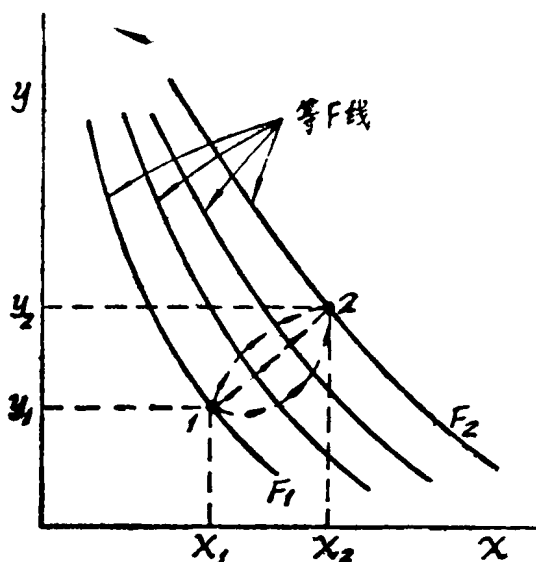


图1.1 x 和 y 的函数 F

也有一特定的 F 值, 即 F_2 。不管 x 和 y 两个自变量怎样从 (x_1, y_1) 变到 (x_2, y_2) , 应变变量 F 的改变总是一定的, 即

$$\Delta F = F_2 - F_1 \quad (1.2)$$

这种在 x — y 平面上从点 (1) 到点 (2), 不管经过什么运径, 而 ΔF 的数值始终保持一定的数值, 是把 F 记作 x 和 y 的函数的基本特征, 与是否知道 F 和 x, y 的方程关系无关。

在数学上, F 与 x, y 间可以有无限多的方程关系。反映到 x — y 平面上, 可以有对应的无

限多曲线。但在科学和技术上的一个很重要问题，是结合具体问题决定某一性能与一些可测定的参量，如温度、压力或体积等的特定的函数关系。这种函数关系可以用曲线、表格或方程来表示。

§ 1 2 简单热力学体系的性质

在热力学中，物质的宏观性能是用一些如温度、压力和组成等可以测定的宏观性质来表达的。实践证明：多数气体或液体的性能都只决定于这些宏观性质。例如，纯液态丙酮，不管它的来源如何，在给定的温度和压力下，它的密度总是一定的。同样，在给定的温度和压力下，氮气和氧气的等摩尔混合物的比容也总是不变的。而且不论经过什么途径改变它们的温度或压力，或者二者都改变，它们性能的改变也都是一定的。这些都是单相流体的普遍性质。

但应注意的是，上述这些实验是在排除许多外界影响的条件下进行的。一个热力学体系首先是排除强的电场或磁场的作用；一般热力学体系是取得不很大的，即地心引力场不会使均匀体系顶部和底部的性质有可以察知的改变；同时，热力学体系一般认为是静止的，也不受任何剪应力的作用，但热力学体系又不能过份地小到如一滴小液滴或小气泡那样地步，以致表面张力效应变成主要的因素。这样的热力学体系，我们叫它为简单体系。热力学中的一般方程或结论都是讨论这种简单热力学体系的宏观性能的。事实上，上述这些外界影响虽不能完全排除，只要它们的影响小到可以忽略的地步，那么热力学的一般规律就都可以应用了。

以上的叙述实际上已引出热力学第一个基本假定，那就是，均匀流体的宏观性能均可只用温度、压力和组成三个变量的函数来描述。热力学中的结论和方程都是建筑在这个基本假定的基础上的。因此不是自然界的绝对真理，那就是说热力学只是在上述那些条件下的简单热力学体系的宏观理论。这是必须注意到的。

§ 1 3 基本热力学函数

以上指出：温度、压力和组成是一均匀流体的三个热力学基本变量。但并不是说，这些就是流体的基本热力学函数，而只是说它们是一些可直接测定的条件。那么什么是决定于这些基本性质的基本热力学函数呢？显然，比容或摩尔体积是当然的基本热力学函数。对于一定组成的均匀流体，由实验可知体积 V 、温度 T 、和压力 P 的关系可写成

$$V = v(T, P) \quad (1.3)$$

并可根据精密的实验测定，得出上述函数的确定的表格、曲线或方程形式。

还有那一些定组成均匀流体的性能可以用温度和压力的函数来表示呢？最基本的概念就是能量，以后发展成为一最普遍的定律，即能量守恒定律。这些在一般热力学教材中均有详细的介绍。这里便不再重复。但要指出下述两个假定：

1. 均匀流体的简单体系存在有一种叫做内能 U 的能量形式。内能是物质的性质，并且是

温度、压力和组成的函数。

2. 一个体系及其环境的总能量保持不变；能量可以由体系传给环境，或者反之。也可以从一种形式转变为其他形式，但总量是不变的。

前一个假定是后一假定的条件。后一假定叫做热力学第一定律，它的有效应用范围由于核反应的发现已受到限制。但除了质能互换过程以外，热力学第一定律都是有效的。

热 (Q) 是由于体系和环境间存在有温度差所引起的能量传递形式。由于内能是用温度表征的唯一能量形式，所以热的概念必然联系到内能的概念。但热量只是表示通过体系界面而传递的能量，因此不是体系的性质。

功 (W) 是由于外力的作用产生位移而在体系和环境间引起的能量传递形式。与热一样，功的数量只是表示通过体系界面而传递的能量，因此也不是体系的性质。

对一封闭体系，其质量是不变的，其能量变化的唯一形式就是它的内能 (U) 的改变。因此，热力学第一定律可以写为

$$\Delta U = Q - W \quad (1.4)$$

按照习惯，体系吸热时Q为正，反之为负；体系对环境做功时W为正，反之为负。

(1.4) 式不能认为是内能的严密定义。事实上也没有这种严密的定义。但在热力学中，我们假定体系存在有内能，并把按 (1.4) 式计算得到的 ΔU 叫做体系内能的改变。

如果对一活塞——汽缸组合中的定组成均匀流体通过加热或放热，以及通过在汽缸中移动活塞来改变流体的温度和压力进行一系列不同过程的实验，使体系的温度和压力都是从 T_1 、 P_1 变到 T_2 、 P_2 。也就是通过不同过程使体系的状态产生相同的改变。结果发现体系性质的改变也都相同。这是状态函数的基本特征，即“殊途同归，值变相等”，而上述的热和功则不仅决定于体系的始终态，还随过程的不同而各异。所以，热和功不是体系的热力学状态函数，而是过程函数。

当然，上述改变体系的状态过程中的每一步，都假定在整个体系中流体的温度和压力都是相同的，即体系压力P和温度T是单值的。要满足这个条件，就必须使过程进行得非常缓慢，使体系中的流体不会产生压力波，并且有时间通过热扩散来均匀任何微小的温度变化。换句话说，就是排除体系内外与体系各部分间的一切不平衡因素，使体系所经历的每一个中间状态都无限接近于平衡状态的变化过程，即准平衡过程。这就是我们熟知的“可逆过程”。所以可逆过程可以理解为不可逆过程当不可逆因素无限趋向于零时的极限情况。体系在可逆过程中与环境所交换的热和功分别用 (Q_r) 和 (W_r) 来表示。

当一个组成不变的封闭体系，从同一起始状态 (T_1 、 P_1) 出发，经过一系列不同的可逆过程，达到相同的终态 (T_2 、 P_2) 时，我们发现了下述三个重要结论，以及从之引出的三个基本热力学函数，即内能U、体积V、和熵S：

1、实验指出：上述各过程的 $Q_r - W_r$ 的差值都恒定不变，即“殊途同归，值变相等”。说明， $Q_r - W_r$ 必表征着体系的某一性质或某一状态函数。这个状态函数就是前述的内能，即 $\Delta U = Q_r - W_r$ ，或

$$dU = dQ_r - dW_r \quad (1.5)$$

上式也是热力学第一定律的数学表达式，它与 (1.4) 式不同的地方是只能用于封闭体系的

可逆过程，而 (1.4) 式则对封闭体系的可逆过程及不可逆过程都可应用。

2、实验指出：在上述各可逆过程中，若体系所受的唯一外力是压力 P ，体系对环境所做的唯一可逆功为抵抗这个外力所做的膨胀功 $\int P dV$ 时，那么所有各不同的可逆过程的 $\int_1^2 \frac{dW_r}{P}$ 都是定值。说明：这个积分必定表征体系的某一状态函数。由于

$$dW_r = PdV$$

$$dV = \frac{dW_r}{P} \quad (1.6)$$

所以，这个状态函数就是体系的体积，即

$$\Delta V = \int_1^2 \frac{dW_r}{P} \quad (1.7)$$

3、实验还指出：不管经过那个过程，它们的 $\int \frac{dQ_r}{T}$ 这个积分也都是定值。同样说明：这个积分也必定表征体系某一状态函数，这个状态函数就是熟知的熵 S ，即

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_r}{T} \quad (1.8)$$

或

$$dS = \frac{dQ_r}{T} \quad (1.9)$$

(1.5)、(1.6)和(1.9)三式是经典热力学中计算体系性质的各种热力学公式的基础。内能、体积和熵则是三个基本热力学函数。但这并不是说这三个方程就是经常用来计算这三个热力学函数的公式。事实上却相反，计算内能、体积和熵往往不是用这三个方程，因为在实验上很难准确测定热和功这两个变量。实际应用的将是在第二章中所讨论的方法和公式。

体积是体系的重要热力学性质，因为它是由实验直接测定的，且可用来对体系提供其他具体的实际资料。反之，内能和熵却只能用间接方法来测定。但这三者都是热力学的最基本的要素，如果不承认它们，那么热力学两个定律以及从之所建立起来整个热力学科学都将成为无本之木。

§ 1.4 热力学的基本假定和熵增原理

能量守恒和转换定律在热力学中叫做热力学第一定律，是建立在承认内能这个严谨假定的基础上的。如果不明确地假定内能是物质的性质，那么也就不可能严密地确立起 (1.4) 式或 (1.5) 式那样的热力学第一定律数学表达式。

热力学第二定律的建立同样必须首先承认熵这个概念的存在。一旦承认了熵的存在这个

假定,进而确定在这个假定的基础上有没有可能从之引出更普遍的结论来,即通过对各种可能过程的熵变计算,看是否能从之得到什么规律性的东西来。结果发现,对可逆过程,体系和环境的总熵变等于零;对于不可逆过程,体系和环境的总熵变是正值。这样,我们得出一个既可用于可逆过程又可用于不可逆过程的假定,这个假定的最后叙述形式就是熟知的热力学第二定律:即孤立体系中的任何自动过程总是朝着熵增大的方向进行,一直进行到熵达到最大值为止,即达到平衡状态为止。其数学表达式为

$$dS_{\text{总}} = dS_{\text{体系}} + dS_{\text{环境}} = dS_{\text{孤立}} \geq 0 \quad (1.10)$$

即对不可逆过程 $dS_{\text{孤立}} > 0$, 对可逆过程 $dS_{\text{孤立}} = 0$ 。式中 S 为熵。因此,根据热力学第二定律,熵这个状态函数具有判别任何自动过程的方向和限度的普遍意义。

从热力学第二定律可得出:孤立体系的熵只会增加,永不减少。这就是熵增原理。

第二定律或熵增原理的发现是十九世纪科学的重大成就之一。

以下为了明确起见,我们重新归纳一下前面已经提出的,并作为建立热力学的科学基础的几个基本假定:

- 1、作为简单体系的均匀流体的宏观性质是温度、压力和组成的函数;
- 2、内能是体系的能量性质;
- 3、能量是守恒的;
- 4、存在有一个叫做熵的体系性质。熵变由下式定义,即 $dS = dQ_r/T$;
- 5、任何真实过程的熵变都大于零,且以趋向于零而达到平衡状态为限度。

从这些基本假定可以推演和发展成整个热力学的方程体系。当然,从这些基本假定导得的热力学方程必须互相协调,而不是相互矛盾的。实践是检验真理的唯一标准,更重要的是,这些热力学方程必须通过实际检验,证明它们是符合客观实际,且没有任何例外的。自热力学建立以后一百多年来,对宏观世界的一切生产实践和科学实践,都没有发现与这些基本假定相违背的任何事例。因此,热力学是用来解决宏观世界的一系列物理和化学过程的实际问题的有力工具,也是指导实验和改进工作的有用工具。但对微观世界的问题,热力学是不能解决的;对于有关速率的问题,单用热力学也无法解答。再是,热力学的答案虽是肯定的,但是在理想条件下的。至于实际情况究竟离这些理想答案有多大的差距,热力学本身也解决不了这个问题,而必须按具体条件决定。

§ 1.5 主要热力学函数和方程

热力学基本微分方程

一个封闭的简单体系,当只受到流体压力的作用下,经过可逆过程所产生的状态改变,可应用下述几个方程:

$$dU = dQ_r - dW_r \quad (1.5)$$

$$dW_r = PdV \quad (1.6)$$

$$dQ_r = TdS \quad (1.9)$$

将后二式代入 (1.5) 式, 得

$$dU = TdS - PdV \quad (1.11)$$

这就是热力学第一定律和第二定律的联合表达式, 是联系内能、熵和体积三个热力学状态函数的基本微分方程。由于它只含热力学状态函数, 不牵涉到过程函数, 因此可以用于一定量物质从一个平衡状态变到另一平衡状态的一切可逆过程, 并不排除体系内部各相间的物质转移及由于化学反应引起的组成改变。

为了方便起见, 热力学还定义了以上述状态函数为变量的另外三个状态函数, 即焓 H 、自由能 A 和自由焓 G , 即

$$H = U + PV \quad (1.12)$$

$$A = U - TS \quad (1.13)$$

$$G = H - TS \quad (1.14)$$

将 (1.11) 式分别代入上三式的微分式, 得

$$dH = VdP + TdS \quad (1.15)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (1.16)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (1.17)$$

(1.11)、(1.15)、(1.16) 和 (1.17) 四个方程为热力学基本微分方程, 从之可导出表征一定量物质处在平衡状态时, 各热力学函数间相互关系的许多热力学方程和公式。

热力学函数的偏导数

由 (1.11) 式可知: 内能是体积和熵的函数。同理, 由 (1.15)、(1.16) 和 (1.17) 式可知: 焓是压力和熵的函数; 自由能是体积和温度的函数; 自由焓是压力和温度的函数。因此有

$$U = u(S, V)$$

$$H = h(S, P)$$

$$A = a(V, T)$$

$$G = g(P, T)$$

对上四式分别求导, 得

$$dU = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV \quad (1.18)$$

$$dH = (\partial H / \partial S)_P dS + (\partial H / \partial P)_S dP \quad (1.19)$$

$$dA = (\partial A / \partial V)_T dV + (\partial A / \partial T)_V dT \quad (1.20)$$

$$dG = (\partial G / \partial P)_T dP + (\partial G / \partial T)_P dT \quad (1.21)$$

对比上四式和 (1.11)、(1.15)、(1.16)、(1.17) 四式, 得

$$(\partial U / \partial S)_V = T \quad (1.22)$$

$$(\partial U / \partial V)_S = -P \quad (1.23)$$

$$(\partial H / \partial S)_P = T \quad (1.24)$$

$$(\partial H / \partial P)_S = V \quad (1.25)$$

$$(\partial A / \partial V)_T = -P \quad (1.26)$$

$$(\partial A / \partial T)_V = -S \quad (1.27)$$

$$(\partial G / \partial P)_T = V \quad (1.28)$$

$$(\partial G / \partial T)_P = -S \quad (1.29)$$

这些偏导数在以后热力学分析和推演中也都是很有用的。

Maxwell方程

在热力学分析和推导中还用到另一组方程，即Maxwell方程。

对函数 $F = f(x, y, z)$ 全微分，得

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

或

$$dF = Ldx + Mdy + Ndz$$

其中

$$L = (\partial F / \partial x)_{y,z}; \quad M = (\partial F / \partial y)_{x,z}; \quad N = (\partial F / \partial z)_{x,y}$$

则有

$$\left(\frac{\partial L}{\partial y} \right)_{x,z} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \quad \text{及} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_{y,z} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$

因双变量函数的偏导数不受偏导次序的影响，所以

$$\left(\frac{\partial L}{\partial y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial M}{\partial x} \right)_{y,z}$$

同理

$$\left(\frac{\partial L}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{y,z}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial N}{\partial y} \right)_{x,z}$$

将这些关系式应用到 (1.11)、(1.15)、(1.16) 和 (1.17) 四个基本热力学微分方程，即得Maxwell方程；

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V \quad (1.30)$$

$$(\partial T / \partial P)_S = (\partial V / \partial S)_P \quad (1.31)$$

$$(\partial P / \partial T)_V = (\partial S / \partial V)_T \quad (1.32)$$

$$(\partial V / \partial T)_P = -(\partial S / \partial P)_T \quad (1.33)$$

有了Maxwell方程就可以用易于由实验测定的偏导数，例如 $(\partial V / \partial T)_P$ ，代换那些不易直接测定的偏导数，例如 $(\partial S / \partial P)_T$ 。

§ 1.6 定组成均匀体系的热力学函数

以温度和压力为自变量的热力学函数

在基本假定中已指出：对一组成不变的匀相体系，其热力学性质都可表为温度和压力的函数。如果以 H 和 S 表示单位质量流体的焓和熵，则有

$$dH = (\partial H / \partial T)_P dT + (\partial H / \partial P)_T dP \quad (1.34)$$

$$dS = (\partial S / \partial T)_P dT + (\partial S / \partial P)_T dP \quad (1.35)$$

显然，如用上二式计算焓和熵，首先必须把式中的偏导数表示成一些可直接测定的变量的函数。

从等压热容 C 的定义

$$C_P = (\partial H / \partial T)_P \quad (1.36)$$

或

$$dH_P = C_P dT \quad (1.36)$$

即，一定质量的定组成流体，在等压条件下，温度是唯一的一个自变量。

但由 (1.12) 式，

$$dH = dU + d(PV)$$

在等压条件下，为

$$dH_P = C_P dT = dU + PdV$$

由 (1.6) 式

$$PdV = dW_r$$

则

$$dH_P = C_P dT = dU + dW_r$$

由热力学第一定律，对封闭体系的可逆过程，有

$$dU = dQ_r - dW_r$$

则得

$$dH_P = C_P dT = dQ_r$$

或

$$C_P = (dQ / dT)_P$$

这就是说：等压热容 C_P 的定义是单位质量的定组成流体，在等压条件下通过一可逆过程所吸收的热对温度的偏导数。等压热容是物质的强度性质，是温度和压力的函数，而且可以直接实验测定的。

由 (1.15) 式

$$dH = VdP + TdS \quad (1.15)$$

在等压条件下，上式改写为

$$(\partial H / \partial T)_P = T(\partial S / \partial T)_P$$

将 (1.36) 式代入上式，得

$$(\partial S / \partial T)_P = C_p / T \quad (1.37)$$

这样, 就把偏导数 $(\partial S / \partial T)_P$ 表达为可直接测定的变量 C_p 和 T 的函数了。

(1.15) 式也可用于等温条件下, 此时只有压力是自变量, 即将 (1.15) 式在等温条件下, 对压力求导, 得

$$(\partial H / \partial P)_T = T(\partial S / \partial P)_T + V$$

由Maxwell方程, 即 (1.33) 式, 有

$$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P \quad (1.33)$$

因而, 得

$$(\partial H / \partial P)_T = -T(\partial V / \partial T)_P + V \quad (1.38)$$

将 (1.36) 和 (1.38) 两式代入 (1.34) 式, 得

$$dH = C_p dT + [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P] dP \quad (1.39)$$

这里 dH 是全微分, 对函数 f 的全微分

$$df = Mdx + Ndy$$

其全微分条件为

$$\frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$$

则对 (1.39) 式, 根据以上全微分条件, 有

$$(\frac{\partial C_p}{\partial P})_P = \left\{ \frac{\partial [V - T(\partial V / \partial T)_P]}{\partial T} \right\}_P$$

或

$$(\frac{\partial C_p}{\partial P})_T = -T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_P \quad (1.40)$$

对等焓过程, $dH = 0$, 则由 (1.39) 式, 得

$$\mu = (\frac{\partial T}{\partial P})_H = \frac{T(\partial V / \partial T)_P - V}{C_p} \quad (1.41)$$

式中, μ 为熟知的 Joule—Thomson 系数。

将 (1.33) 和 (1.37) 式代入 (1.35) 式, 得

$$dS = (C_p / T) dT - (\partial V / \partial T)_P dP \quad (1.42)$$

对等熵过程, 即可逆绝热过程, $dS = 0$, 则上式改写为

$$C_p = T(\frac{\partial V}{\partial T})_P (\frac{\partial P}{\partial T})_S \quad (1.43)$$

从实验测定的 $P-V-T$ 数据和 C_p 值,则由(1.39)和(1.42)式分别求得过程的焓变 ΔH 和熵变 ΔS 。如果选定某一基准,令在基准状态的 H 和 S 等于零,那么,利用此二式可求得定组成均匀流体的焓和熵的数值。一旦求出体系的 V 、 H 和 S 的数值,则即可进而利用以下三式求得体系的内能、自由能和自由焓:

$$U = H - PV \quad (1.12)$$

$$A = U - TS \quad (1.13)$$

$$G = H - TS \quad (1.14)$$

以温度和体积为自变量的热力学函数

对定组成匀相体系,有时以温度和体积作为自变量,比以温度和压力作为自变量还方便些。例如,若令内能和熵为自变量 T 和 V 的函数。则其全微分为

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV \quad (1.44)$$

$$dS = (\partial S / \partial T)_V dT + (\partial S / \partial V)_T dV \quad (1.45)$$

同理,定义一等容热容 C_v 为

$$C_v = (\partial U / \partial T)_V \quad (1.46)$$

或

$$dU_v = C_v dT$$

即,一定质量的定组成流体,在等容条件下,温度是唯一的一个自变量。

对一封闭体系,在等容条件下,热力学第一定律可改写成

$$dU_v = dQ$$

则

$$dQ = C_v dT$$

或

$$C_v = (dQ/dT)_v$$

因此,等容热容 C_v 的定义是单位质量的定组成流体,在等容条件下通过一可逆过程所吸的热,对温度的偏导数。等容热容也是物质的强度性质,是温度和体积的函数,也可直接实验测定。

由(1.11)式,

$$dU = TdS - PdV \quad (1.11)$$

在等容条件下,上式改为

$$(\partial U / \partial T)_V = T (\partial S / \partial T)_V$$

将(1.46)式代入上式,得

$$(\partial S / \partial T)_V = C_v / T \quad (1.47)$$

当 T 保持不变, V 是唯一的自变量时,则由(1.11)式,有

$$(\partial U / \partial V)_T = T(\partial U / \partial V)_P - P \quad (1.48)$$

由Maxwell方程,即(1.32)式,有

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V \quad (1.32)$$

则得

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P \quad (1.49)$$

将 (1.49) 和 (1.46) 两式代入 (1.44) 式, 得

$$dU = C_V dT + [T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P] dV \quad (1.50)$$

因 dU 为全微分, 根据全微分条件, 有

$$(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = \left\{ \frac{\partial [T(\partial P/\partial T)_V - P]}{\partial T} \right\}_V$$

或

$$(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T = T(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2})_V \quad (1.51)$$

将 (1.47) 和 (1.32) 两式代入 (1.45) 式, 得

$$dS = (C_V/T) dT + (\partial P/\partial T)_V dV \quad (1.52)$$

对等熵过程, $dS = 0$, 则上式可改写为

$$C_V = -T(\partial P/\partial T)_V (\partial V/\partial T)_S \quad (1.53)$$

热容差和热容商 (等熵指数)

许多实际过程常可近似地认为接近于等熵过程。例如声波在空气中的传播过程、炸药的爆轰以及火药在火炮膛内的燃烧过程都可近似地看作等熵过程。因此, 在炸药理论、火箭发动机原理、内外弹道学以及一般热工计算中经常用到等熵指数, 按定义就是热容商, 即 $\gamma = C_P/C_V$ 。

(1.42) 和 (1.52) 两式都是 dS 的表达式。当体系的始终态相同, 即其状态改变一样时, 作为状态函数的熵变, 殊途同归, 值变相等, 其熵变 dS 应相等, 则

$$\frac{C_P}{T} dT - (\partial V/\partial T)_P dP = \frac{C_V}{T} dT + (\partial P/\partial T)_V dV$$

或

$$dT = (\frac{T}{C_P - C_V})(\frac{\partial V}{\partial T})_P dP + (\frac{T}{C_P - C_V})(\frac{\partial P}{\partial T})_V dV$$

另由 $T = t(P, V)$, 有

$$dT = (\partial T/\partial P)_V dP + (\partial T/\partial V)_P dV$$

以上二式都是用相同自变量 P 和 V 表示的 dT 表达式, 其系数应相等。因而, 得热容差公式

$$C_P - C_V = T(\frac{\partial V}{\partial T})_P (\frac{\partial P}{\partial T})_V \quad (1.54)$$

(1.43) 式除以 (1.53) 式, 得热容商 γ

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P =$$

$$- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

由 $V = v(T, P)$, 有

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

对等容过程, $dV = 0$, 及

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

因而, 热容商公式为

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (1.55)$$

理想气体的热力学性能

上述均匀流体的热力学性能的计算, 都需首先求算有关的偏导数, 这要应用到这些流体的状态方程, 即其 P 、 V 和 T 的关系式。最简单的流体状态方程为理想气体状态方程, 即 $PV = RT$ 。对于理想气体, 上述各公式可变为很简单。

由 $PV = RT$, 有

$$\begin{aligned} (\partial P / \partial T)_V &= R/V = P/T & \text{及} & & (\partial^2 P / \partial T^2)_V &= 0 \\ (\partial V / \partial T)_P &= R/P = V/T & \text{及} & & (\partial^2 V / \partial T^2)_P &= 0 \\ (\partial P / \partial V)_T &= - (P/V) \end{aligned}$$

从这些关系式, 可将上述各计算公式改写为应用于理想气体的相应的简单公式, 并可从之得出一些重要的结论和公式。

由 (1.33) 式, 得

$$(\partial S / \partial P)_T = - (R/P) \quad (1.33a)$$

由 (1.38) 式, 得

$$(\partial H / \partial P)_T = 0 \quad (1.38a)$$

由上式可知: 理想气体的焓只决定于温度, 与压力无关。

由 (1.39) 式, 得

$$dH = C_p dT \quad (1.39a)$$

上式对计算理想气体的焓变, 不管经过什么过程都是正确的。

由 (1.40) 式, 得

$$(\partial C_p / \partial P)_T = 0 \quad (1.40a)$$

由上式可知, 理想气体的等压热容也只是温度的函数, 也与压力无关。