

第六章 实际气体的性质和热力学一般关系

6-1 试推导范德瓦耳气体在定温膨胀时所作功的计算式。

提示和答案: 将范德瓦耳气体状态方程可写成 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$, 所以

$$W = \int_1^2 p dV = \int_{V_{m,1}}^{V_{m,2}} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) dV$$

等温过程 $T = \text{常数}$, 即得 $W = RT \ln \frac{V_{m,2} - b}{V_{m,1} - b} + a \left(\frac{1}{V_{m,2}} - \frac{1}{V_{m,1}} \right)$ 。

6-2 NH_3 气体的压力 $p = 10.13 \text{ MPa}$, 温度 $T = 633 \text{ K}$ 。试根据通用压缩因子图求其密度, 并由理想气体状态方程计算的密度加以比较。

提示和答案: 由附录表 1 查得 NH_3 临界参数, 算得 $p_r = 0.893$, $T_r = 1.561$, 查通用压缩因子图得 $Z = 0.94$ 。得 $v = \frac{ZR_g T}{p} = 0.02866 \text{ m}^3/\text{kg}$ 、 $\rho = \frac{1}{v} = 34.9 \text{ kg/m}^3$, 若按理想气体

计算 $\rho_{id} = 32.8 \text{ kg/m}^3$, $\rho / \rho_{id} = 1.064$ 。

6-3 一容积为 3 m^3 的容器中储有状态为 $p = 4 \text{ MPa}$, $t = -113^\circ\text{C}$ 的氧气, 试求容器内氧气的质量, (1) 用理想气体状态方程; (2) 用压缩因子图。

提示和答案: 同题 6-2, 查 N-O 图 (低压区) 得 $Z = 0.71$, 算得 $v = \frac{ZR_g T}{p} = 0.00738 \text{ m}^3/\text{kg}$,

$m = \frac{V}{v} = 406.5 \text{ kg}$ 。按理想气体状态方程 $m = 288.4 \text{ kg}$ 。

6-4 容积为 0.425 m^3 的容器内充满氮气, 压力为 16.21 MPa , 温度为 189 K , 计算容器中氮气的质量。利用 (1) 理想气体状态方程; (2) 范德瓦耳方程; (3) 通用压缩因子图; (4) R-K 方程。

提示和答案: (1) 利用理想气体状态方程 $m = 122.80 \text{ kg}$; (2) 范德瓦耳方程中氮气的范德瓦耳常数可查查表 6-1, 将 a, b 值代入范德瓦耳方程, 可解得 $m = 147.0 \text{ kg}$; (3) 查通用

压缩因子图 $Z = 0.84$, $V_m = \frac{ZRT}{p} = 8.14 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $m = \frac{V}{V_m} M = 146.2 \text{ kg}$; (4) 用临界

参数求取 R-K 方程中常数 a 和 b , 代入 R-K 方程, 迭代后解得 $V_m = 0.080238 \text{ m}^3 / \text{mol}$,

$$m = \frac{V}{V_m} M = 148.84 \text{ kg}。 (\text{本例中, 因范氏方程常数采用实验数据拟合值, 故计算 } \text{O}_2 \text{ 质量误}$$

差较小。)

6-5 试用下述方法求压力为 5 MPa, 温度为 450 °C 的水蒸气的比体积。(1) 理想气体状态方程; (2) 压缩因子图。已知此状态时水蒸气的比体积是 $0.063291 \text{ m}^3/\text{kg}$, 以此比较上述计算结果的误差。

提示和答案: (1) 利用理想气体状态方程 $v_{\text{id}} = 0.066733 \text{ m}^3/\text{kg}$, $\frac{|v - v_{\text{id}}|}{v} \times 100\% = 5.44\%$;

(2) $p_r = \frac{p}{p_{\text{cr}}} = 0.226$, $T_r = \frac{T}{T_{\text{cr}}} = 1.11$, 利用通用压缩因子图, 查得 $Z = 0.95$, 故

$$v' = \frac{ZR_g T}{p} = 0.063340 \text{ m}^3/\text{kg}, \quad \frac{|v - v'|}{v} \times 100\% = 0.11\% \quad \frac{|v - v_{\text{id}}|}{v} \times 100\% = 0.11\%。$$

*6-6 体积为 $7.81 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 压力为 10.1325 MPa 的 1kg 丙烷, 实测温度为 253.2 °C, 试用压缩因子图确定丙烷的温度。

提示和答案: 丙烷临界参数: $T_{\text{cr}} = 369.8 \text{ K}$, $p_{\text{cr}} = 4.25 \text{ MPa}$, 故 $p_r = \frac{p}{p_{\text{cr}}} = 2.384$,

$$V_m = vM = 0.344 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}, \text{ 理想对比体积 } V'_m = \frac{V_m}{V_{m,i,\text{cr}}} = \frac{V_m}{RT_{\text{cr}}/p_{\text{cr}}} = 0.478, \text{ 查 N-O 图(中}$$

压区), 得 $T_r = 1.45$ 。所以 $T = T_r T_{\text{cr}} = 263.35 \text{ °C}$, 误差 4.0%。

6-7 29 °C、15 atm 的某种理想气体从 1 m^3 等温可逆膨胀到 10 m^3 , 求过程能得到的最大功。

提示和答案: 气体的摩尔数 $n = \frac{pV_1}{RT_1} = 0.605 \text{ kmol}$ 。据 $F = U - TS$, 等温过程

$dF = dU - TdS$, 据第一定律, 可逆过程, $dU = TdS - pdV$, 所以 $dF = -pdV$ 。可逆等温过程中, 其自由能的减少量等于所得到的最大功, 于是

$$W_{\text{max}} = F_1 - F_2 = \int_1^2 pdV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 3499692 \text{ J}。$$

6-8 试证明理想气体的体积膨胀系数 $\alpha_v = \frac{1}{T}$ 。

提示：对理想气体的状态方程 $pv = R_g T$ 求导得 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R_g}{p}$ ，代入体积膨胀系数定义

$$\alpha_v = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \text{ 即可证。}$$

6-9 试证在 $h-s$ 图上定温线的斜率 $\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T - \frac{1}{\alpha_v}$

提示： $dh = Tds + vdp$ ， $\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T + v \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T = T + v \frac{1}{(\partial s / \partial p)_T}$ ，利用麦克斯韦关系，

$$\text{用 } (\partial v / \partial T)_p \text{ 置换 } (\partial s / \partial p)_T \text{ 即可得 } \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T - \frac{1}{\alpha_v}。$$

6-10 固体和液体体积膨胀系数和等温压缩率都很小，金属固体的等温压缩率 κ_T 大小量级约为 10^{-11} Pa^{-1} ，液体的 κ_T 约比固体大一个数量级， κ_T 与温度有微弱的关系而与压力无关。体积膨胀系数 α_v 与压力近似无关，在一般温度下固体的体积膨胀系数的数量级约是 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ，而液体的 α_v 约比固体大一个数量级。(1) 试证明工程和科研实践中改变温度但维持固体或液体系统体积不变是很困难的；(2) 刚性容器中充满 0.1 MPa 的饱和水，温度为 99.634°C 。将其加热到 120°C ，求其压力。已知：在 100°C 到 120°C 内，水的平均体积膨胀系数 $\alpha_v = 80.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ； 0.1 MPa ， 120°C 时水的等温压缩率 $\kappa_T = 4.93 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ ，假设其不随压力而变。

提示和答案：对于各向同性的固体和液体，同样有 $v = v(p, T)$ ，故

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp, \text{ 据热系数定义可导得 } dv = v\alpha_v dT - v\kappa_T dp。 (1) \text{ 若 } dv = 0, \text{ 则}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha_v}{\kappa_T} \approx 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ 所以维持固体或液体系统体积不变，温度改变较小的值会招致}$$

$$\text{压力很大的变化。} (2) \text{ 因 } dv = v\alpha_v dT - v\kappa_T dp, \text{ 因刚性容器 } \ln \frac{v_2}{v_1} = \int_1^2 \alpha_v dT - \int_1^2 \kappa_T dp = 0,$$

积分区间内 α_v 和 κ_T 都是常数，所以 $\alpha_v (T_2 - T_1) = \kappa_T (p_2 - p_1)$ ， $p_2 = 33.4 \text{ MPa}$ 。虽然水的

温度仅升高 20°C，但容器内的压力是初态压力的 334 倍，因此进行定容过程相对于定压过程困难得多。

6-11 试证状态方程为 $p(v-b) = R_g T$ (其中 b 为常数) 的气体 (1) 热力学能 $du = c_v dT$;

(2) 焓 $dh = c_p dT + b dp$; (3) $c_p - c_v$ 为常数; (4) 可逆绝热过程的过程方程 $p(v-b)^\kappa = \text{常数}$ 。

提示: 对 $p(v-b) = R_g T$ 求导, 分别代入热力学能的一般关系式和焓的一般关系式

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv, \quad dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad \text{即得 } du = c_v dT,$$

$$dh = c_p dT + b dp; \quad \text{代入 } c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v, \quad \text{可得 } c_p - c_v = R_g; \quad \text{将 } p(v-b) = R_g T \text{ 及}$$

$$du = c_v dT \text{ 代入 } Tds = du + pdv, \quad \text{有据 } ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R_g}{v-b} dv, \quad \text{因过程可逆绝热, } ds = 0, \quad \text{对}$$

$$p(v-b) = R_g T \text{ 取对数后求导, 有 } \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v-b} = \frac{dT}{T}, \quad \text{代入 } ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R_g}{v-b} dv = 0, \quad \text{移项整}$$

理得 $\frac{dp}{p} = -\kappa \frac{d(v-b)}{v-b}$ 。取 κ 为定值, 积分得 $p(v-b)^\kappa = \text{常数}$ 。

6-12 证明下列等式

$$(1) \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}; \quad (2) \frac{\partial^2 u}{\partial T \partial p} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial p}.$$

提示: (1) $ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$, 对照第一 ds 方程式 $ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$,

即得 $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}$; (2) 由 $du = Tds - pdv$, $\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v$ 故 $\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v =$

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \right] = T \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = T \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}.$$

6-13 试证范德瓦耳气体

$$(1) du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv; \quad (2) c_p - c_v = \frac{R_g}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{R_g T v^3}};$$

$$(3) \text{ 定温过程焓差为 } (h_2 - h_1)_T = p_2 v_2 - p_1 v_1 + a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right);$$

$$(4) \text{ 定温过程熵差为 } (s_2 - s_1)_T = R_g \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}$$

提示：(1) 由范氏方程 $p = \frac{R_g T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ 求导并整理可得 $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R_g}{v-b}$,

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p = \frac{R_g T}{v-b} - \left(\frac{R_g T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) = \frac{a}{v^2}, \quad \text{代入第一 du 关系式}$$

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv, \quad \text{即得 } du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv; \quad \text{代入 } c_p - c_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \text{ 并}$$

$$\text{利用循环关系式转化 } \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \text{ 得 } \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \frac{\frac{R_g}{v-b}}{\frac{-R_g T}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}}, \quad \text{解得 } c_p - c_v = \frac{R_g}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{R_g T v^3}}; \quad (3)$$

由(1)已得 $du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$ 考虑等温过程 $dT = 0$, 故 $du = \frac{a}{v^2} dv$, 所以,

$$(u_2 - u_1)_T = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right), \quad (h_2 - h_1)_T = (u_2 - u_1)_T + p_2 v_2 - p_1 v_1 = a \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) + p_2 v_2 - p_1 v_1;$$

(4) 由第一 ds 方程式 $ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$, 所以, 范德瓦耳气体经历等温过程

$$ds = \frac{R_g}{v-b} dv, \quad \text{积分 } (s_2 - s_1)_T = R_g \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b}.$$

6-14 利用通用焓图求甲烷 (CH_4) 由 $65 \text{ MPa } 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 定压冷却到 $-6 \text{ }^\circ\text{C}$ 时放出的热量。

已知甲烷在理想气体状态下的摩尔定压热容为 $\left\{ C_{p,m}^* \right\}_{\text{J/(mol}\cdot\text{K)}} = 18.9 + 0.055 \{ T \}_K$ 。

提示和答案: 查教材表 6-1, $p_{cr} = 4.64 \text{ MPa}$ 、 $T_{cr} = 191.1 \text{ K}$, 计算得 $p_{r1} = p_{r2} = 1.40$ 、

$T_{r1} = 1.80$ 、 $T_{r2} = 1.40$ 。分别查通用焓图, 有 $\frac{(H_m^* - H_m)_1}{RT_{cr}} = 0.39$, $\frac{(H_m^* - H_m)_2}{RT_{cr}} = 0.80$, 即

$$\text{得 } H_{m,2} - H_{m,1} = RT_{cr} \left[\frac{(H_m^* - H_m)_1}{RT_{cr}} - \frac{(H_m^* - H_m)_2}{RT_{cr}} \right] + \int_1^2 C_{p,m}^* dT = -3363.4 \text{ J/mol}.$$

6-15 8 MPa 、 150 K 的氮节流到 0.5 MPa 后流经一短管, 测得温度为 125 K , 利用通用

图求换热量及过程熵变。

提示和答案：查教材表 6-1 氮气 $p_{cr} = 3.39\text{MPa}$ ， $T_{cr} = 126.2\text{K}$ ，算得 $p_{r1} = 2.36$ ，

$p_{r2} = 0.147$ ， $T_{r1} = 1.19$ ， $T_{r2} = 0.99$ 。取节流阀及短管为系统，列能量方程

$$Q = H_{m2} - H_{m1} = (H_{m1}^* - H_{m1}) + (H_{m2}^* - H_{m1}^*) - (H_{m2}^* - H_{m2})$$

其中： $H_{m2}^* - H_{m1}^* = C_p (T_2 - T_1) = 727.5\text{J}$ ；查通用焓图， $\left(\frac{H_m^* - H_m}{RT_{cr}}\right)_1 = 2.42$ ，

$\left(\frac{H_m^* - H_m}{RT_{cr}}\right)_2 = 0.20$ ，于是 $(H_m^* - H_m)_1 = 2R = 16.64\text{J/mol}$ ，

$(H_m^* - H_m)_2 = 0.20RT_{cr} = 209.5\text{J/mol}$ ， $Q = 1598.3\text{J/mol}$ 。

$S_{m2} - S_{m1} = (S_{m1}^* - S_{m1}) + (S_{m2}^* - S_{m1}^*) - (S_{m2}^* - S_{m2})$ ，利用对比压力和对比温度，查通用熵

图有： $\frac{S_{m1}^* - S_{m1}}{R} = 1.44$ 、 $\frac{S_{m2}^* - S_{m2}}{R} = 0.146$ ， $S_{m1}^* - S_{m1} = 11.973\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 、

$S_{m2}^* - S_{m2} = 1.214\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； $S_{m2}^* - S_{m1}^* = C_{pm} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 17.75\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，故熵变

$S_{m2} - S_{m1} = (S_{m1}^* - S_{m1}) + (S_{m2}^* - S_{m1}^*) - (S_{m2}^* - S_{m2}) = 28.494\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

6-16 某理想气体的变化过程中比热容 c_n 为常数，试证其过程方程为 $pv^n = \text{常数}$ 。式中

$n = \frac{c_x - c_p}{c_x - c_v}$ ， p 为压力， c_p 、 c_v 为比定压热容和比定容热容，可取定值。

提示：由 $\delta q = du + p dv$ 和 $\delta q = c_x dT$ ，得 $du + p dv = c_x dT$ ，对于理想气体 $du = c_v dT$ ，

所以 $c_x dT = c_v dT + p dv$ ，移项得 $(c_v - c_x) dT + p dv = 0$ ，考虑到 $dT = d(pv)/R$ ，故

$(c_v - c_x) d(pv) + R_g p dv = 0$ ， $(c_v - c_x + R_g) p dv + (c_v - c_x) v dp = 0$ 。考虑到 $R_g = c_p - c_v$ ，故

$(c_p - c_x) p dv + (c_v - c_x) v dp = 0$ ，分离变量比热容取常数积分得 $pv^{\frac{c_p - c_x}{c_v - c_x}} = \text{常数}$ ，即 $pv^n = \text{常数}$ 。

6-17 某一气体的体积膨胀系数和等温压缩率分别为

$$\alpha_v = \frac{nR}{pV}, \quad \kappa_T = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}$$

式中， a 为常数， n 为物质的量， R 为通用气体常数。试求此气体的状态方程。

提示和答案：取 $V = V(T, p)$ ，则

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \alpha_v V dT - \kappa_T V dp = \frac{nR}{pV} V dT - \left(\frac{1}{p} + \frac{a}{V}\right) V dp$$

整理后积分得 $pV = -\frac{a}{2}p^2 + nRT + C$ ，当 $p \rightarrow 0$ 时气体应服从理想气体方程 $pV = nRT$ ，

所以积分常数 $C = 0$ ，因此状态方程为 $pV = -\frac{a}{2}p^2 + nRT$ 。

6-18 气体的体积膨胀系数和定容压力温度系数分别为

$$\alpha_v = \frac{R}{pV_m}, \quad \alpha = \frac{1}{T}$$

试求此气体的状态方程。（ R 为通用气体常数）

提示和答案：据循环关系式 $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -1$ ，所以 $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}$ ，注意

$$\text{到 } \alpha_v = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \quad \alpha = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{\alpha_v v}{p\alpha} = -\frac{\frac{R}{pV_m} v}{p \frac{1}{T}} = -\frac{RTv}{p^2 V_m} = -\frac{RT}{p^2 M} = -\frac{R_g T}{p^2}$$

离积分， $v = \frac{R_g T}{p} + \varphi(T)$ 。 $p \rightarrow 0$ 时气体趋近于理想气体，服从 $v = \frac{R_g T}{p}$ ，故 $\varphi(T) = 0$ ，因

此状态方程为 $pv = R_g T$ 。

6-19 水的三相点温度 $T = 273.16 \text{ K}$ ，压力 $p = 611.2 \text{ Pa}$ ，汽化潜热 $\gamma = 2501.3 \text{ kJ/kg}$ 。

按蒸气压力方程计算 $t_2 = 10^\circ \text{C}$ 时饱和蒸汽压（假定在本题的温度范围内水的汽化潜热近似为常数）。

提示和答案：将三相点汽化潜热 $\gamma_{lg} = 2501.3 \text{ kJ/kg}$ 代入饱和蒸汽压力方程

$$\ln p_s = -\frac{\gamma}{R_g T_s} + A, \quad \text{解得 } 10^\circ \text{C 时饱和蒸汽压 } p_{s,10^\circ \text{C}} = \exp\left(-\frac{\gamma}{R_g T_s} + 26.261\right) = 1231 \text{ Pa}, \quad \text{蒸汽}$$

表提供的 10°C 的 $p_s = 1227.9 \text{ Pa}$ 。

6-20 在二氧化碳的三相点状态， $T_{tp} = 216.55 \text{ K}$ ， $p_{tp} = 0.518 \text{ MPa}$ ，固态、液态和气

态比体积分别为 $v_s = 0.661 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, $v_l = 0.894 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, $v_g = 722 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, 升华潜热 $\gamma_{sg} = 542.76 \text{ kJ/kg}$, 汽化潜热 $\gamma_{lg} = 347.85 \text{ kJ/kg}$ 。计算: (1) 在三相点上升华线, 熔解线和气化线的斜率各为多少; (2) 按蒸气压方程计算 $t_2 = -80^\circ\text{C}$ 时饱和蒸汽压力 (查表数据为 0.0602 MPa)。

提示和答案: (1) 据状态参数特性及相变潜热为焓差, $\gamma_{sl} = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} = 194.91 \text{ kJ/kg}$,

代入克拉贝隆方程 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \frac{\gamma}{T_s(v^\beta - v^\alpha)}$ 即可得汽化线斜率

$$\left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{汽化}} = \frac{\gamma_{lg}}{T_s(v'' - v')} = 2.23 \times 10^3 \text{ Pa/K}, \text{ 熔解线斜率 } \left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{熔解}} = 4787.6 \times 10^3 \text{ Pa/K}; \text{ 升华线斜率,}$$

$$\left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{升华}} = 3.47 \times 10^3 \text{ Pa/K}; \text{ (2) 三相点时 } \ln p_s = -\frac{\gamma_{lg}}{R_g T_s} + A, \text{ 代入现有数据得, } A = 21.66。$$

所以 -80°C 时饱和蒸汽压 $p_{s,-80^\circ\text{C}} = \exp\left(-\frac{\gamma_{lg}}{R_g T_s} + A\right) = 184915 \text{ Pa}$ 。与查表数据有较大的误差。

6-21 据克拉贝隆方程利用水蒸气下述数据计算 200°C 时水的汽化潜热。

$t / ^\circ\text{C}$	p_s / kPa	$v'' / \text{m}^3/\text{kg}$	$v' / \text{m}^3/\text{kg}$	$h'' / \text{kJ/kg}$	$h' / \text{kJ/kg}$
190	1254.2	0.1565	0.0011	2785.8	807.6
195	1397.6	0.1410	0.0011	2789.4	829.9
200	1551.6	0.1273	0.0012	2792.5	854.0
205	1722.9	0.1152	0.0012	2795.3	875.0
210	1906.2	0.1044	0.0012	2797.7	897.7

提示和答案: 据克拉贝隆-克劳修斯方程 $\left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{sat}} = \frac{h'' - h'}{T_s(v'' - v')}$,

$$h'' - h' = T_s(v'' - v') \left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{sat}} \cong T_s(v'' - v') \frac{\Delta p}{\Delta T} = 1940.3 \text{ kJ}。 \text{ 同表数据显示 } h'' - h' = 1938.5 \text{ kJ/kg}。$$

6-22 制冷剂 R134a 在 20°C 时饱和压力和汽化潜热分别是 571.6 kPa 和 182.4 kJ/kg , 仅利用这些数据估算 R134a 在 0°C 时的饱和压力。

提示和答案: 据克拉贝隆方程 $\left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{sat}} = \frac{h'' - h'}{T_s(v'' - v')}$, 分离变量, 假定 $v'' \gg v'$, R134a

蒸气近似服从理想气体规律, 且由于温度变化范围不大, 汽化潜热为常数, 积分得

$$p_2 = 326.5 \text{ kPa}。$$

6-23 溜冰时一般人体通过冰刀对冰面的压力约为 1MPa，在压力下有微量的冰融化为水。溜冰场内温度太低，冰会变得过硬，而使溜冰者容易摔跤。冰的压力与人体的压力大约相等对应的温度是可以认为较适宜溜冰的最低温度，试估算该温度值。已知水冻结时膨胀系数为 $0.091 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ，冰的潜热为 $L = 335 \text{ kJ/kg}$ 。

提示和答案：溜冰时冰刀下冰与水处于相平衡，据克拉贝隆方程 $\left. \frac{dp}{dT} \right|_s = \frac{s' - s''}{v' - v''}$ ，有

$$\frac{\bar{p} - p_0}{T_s - T_0} = \frac{s' - s''}{v' - v''} = \frac{L}{T_s(v' - v'')}， T_s = \frac{T_0}{1 + \frac{(\bar{p} - p_0)(v' - v'')}{L}} \approx 273.09 \text{ K} = -0.06^\circ \text{ C}。$$

6-24 液氦 He^4 正常沸点为 4.2K，但在 1mmHg 的压力下沸点变为 1.2K。估算在此温度范围内的平均汽化潜热。

提示和答案：将 $v_g = \frac{R_g T}{p}$ 代入克拉贝隆方程 $\left. \frac{dp}{dT} \right|_s = \frac{s_g - s_f}{v_g - v_f} = \frac{\gamma}{T_s(v_g - v_f)} \approx \frac{\gamma}{T_s v_g}$ ，得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\gamma p}{T^2 R_g}， \text{ 设在此温度范围内汽化潜热为常数，积分得 } \ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma}{R_g} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)。$$
 所以，平

$$\text{均汽化潜热 } \bar{\gamma} = \frac{R_g \ln(p/p_0)}{1/T_0 - 1/T} = 23147 \text{ J/kg}。$$