

第三章 气体和蒸汽的性质

本章要点和学习目标

本章研究工质——理想气体和水蒸气(实际气体的代表)的性质。本章要点及学习后应达到的目标是:能复述理想气体模型,说明实际气体简化为理想气体的条件;描述气体比热容与过程及温度的关系,指出迈耶公式及其物理意义,根据精度要求判断和利用恰当的气体比热容资料计算过程的热量;说明理想气体热力学能、焓和熵与温度、压力的关系,利用解析式、图表和电子文档确定理想气体的热物性,并计算理想气体过程中热力学能、焓和熵的改变量;说明饱和状态的特性和临界状态的属性,并在 $p-v$ 图和 $T-s$ 图上画出水的定压加热汽化过程以及指出上界限线、下界限线、临界点;能利用水蒸气热力性质表、 $h-s$ 图及各种计算软件确定水蒸气的状态参数并进行过程热力学能、焓和熵的改变量计算。

本章学习导引

本章向读者介绍工程应用气体的性质,为进行过程能量分析奠定基础。常把工程应用的气体分为两大类:理想气体和实际气体(本章以水蒸气为其代表)。事实上,理想气体是一种物理模型,是真实存在的气体的一种近似,所以学习中纠正日常形成的一些错误概念,如空气是理想气体、水蒸气不是理想气体、气体的比热容是常数等,以及培养从工程实际角度考虑问题的意识也是学习中应注意的重要方面。

本章学习要充分理解理想气体的两个基本假设,因为理想气体的所有性质,如热力学能和焓只是温度的函数等,都与这两个假设有关,任何实际气体在压力很低时都可作理想气体处理也是出于这两个假设。比热容是很重要的概念,要建立起气体的比热容与过程有关,而且理想气体的比热容是温度的函数的概念,定比热容仅是在粗略概算时的一种近似。迈耶公式是理想气体的比定压热容和比定容热容关系的表达式,由迈耶公式和比热容比又可导出利用气体常数计算

比热容的关系式,建议熟记迈耶公式。利用比热容计算系统过程中的热量是比热容功能的重要方面,根据工程计算精度要求选择合适的比热容应是本部分学习的基本要求。在理想气体热力学能和焓部分,强调理想气体 h 、 u 是温度的函数外,更应突出只要温度区间相同,理想气体任意过程的 Δh 、 Δu 都相同,但实际气体不具备同样性质。本章引进了状态参数熵的定义并导出理想气体熵的计算式。这一部分的学习应牢记熵定义中的热量必须是可逆过程的热量,不然将与第五章的熵流概念搞混,同时建议熟记计算理想气体熵变的一套公式。变比热容

熵变的计算不应成为不敢触碰的禁区,因为仅需把 $c_p = f(T)$ 代入 $\Delta s = \int_1^2 \frac{c_p dT}{T} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1}$, 进行积分即可,更何况教材或相关资料已把 $\int_0^T \frac{c_p dT}{T}$ 整理成温度的函数 s^0

列表,所以仅需按 T_2 、 T_1 查取 s_2^0 、 s_1^0 即得 $\Delta s = s_2^0 - s_1^0 - R_g \ln \frac{p_2}{p_1}$ 。

动力工程中的水蒸气通常并不符合理想气体的假设,要树立起不能利用理想气体的有关式子计算动力工程中的水蒸气参数和过程的功及热量的概念。水蒸气中最重要的概念是饱和状态及其相关的概念。突出饱和状态的特性——温度和压力中仅有一个是独立的参数,所以未饱和液可以通过保持压力不变提高温度或保持温度不变降低压力两种途径而达到饱和状态。饱和状态的这一特性,在确定水蒸气状态时增加了一条信息,使问题的不确定性下降。临界点是温度最高、压力最高的饱和状态,三相点是三相平衡的饱和状态点。水蒸气定压加热汽化过程的 3 个阶段 5 个典型状态对水和水蒸气状态的参数确定和过程计算有重要意义,通过将其归纳为一点(临界点)、两线(上、下界限线)、三区(液态、汽液两相、气态)、五态(未饱和液、饱和液、湿饱和蒸汽、干饱和蒸汽、过热蒸汽)可以帮助更好认识定压汽化过程,也为参数和能量分析创造条件。这些概念同样适用于如氨、氟利昂等工质,水蒸气动力循环、压缩蒸气制冷循环和湿空气等许多问题求解是建立在这些概念基础上,应通过适量的习题,牢牢掌握饱和状态下温度和压力一一对应及与此相关的水和水蒸气状态确定等的方法。

现代世界处在信息化时代,我们提倡充分利用现代化的计算机技术确定物质的参数等,但传统的利用图、表确定工质参数的方法在我们这样一个发展不平衡的国家、不同的领域内还是需要的,所以学习中不应忽视理想气体热力性质数据表及水蒸气图表的作用,应该掌握各种理想气体热力性质数据表和饱和水和饱和水蒸气表、未饱和水和过热水蒸气表及 $h-s$ 图的构成与查取方法。湿饱和蒸汽的参数需饱和水和干饱和蒸汽的对应数据,利用 $v_x = v' + x(v'' - v')$ 等一组公式,按干度计算。

气体性质知识结构可概括如图 3-1 所示。

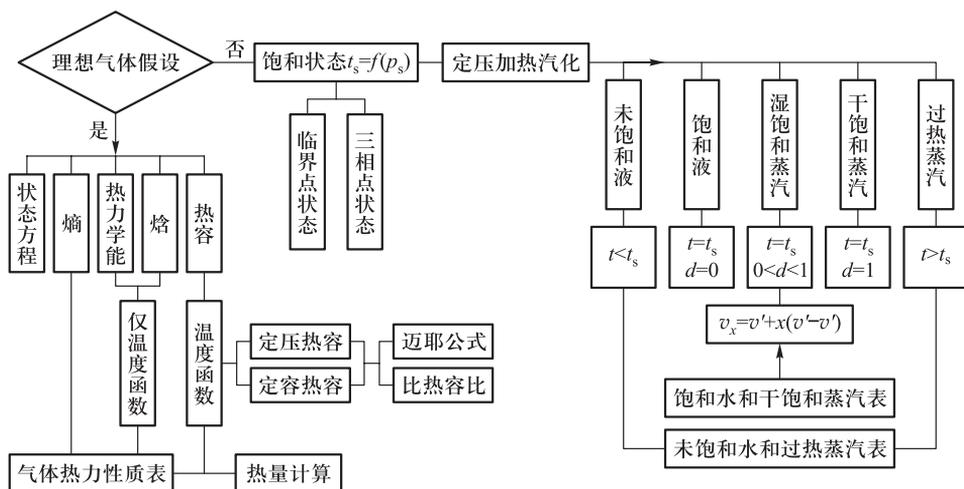


图 3-1 气体性质知识结构

主要内容概述

一、理想气体和实际气体

理想气体,是人们经过长期观察研究自然界的气体以后,所提出的一种假想的气体模型。假定气体的分子是一些弹性的、本身不占有体积的质点,且分子相互之间不存在作用力。

对于距离液态较近以及不能忽略分子本身的体积和分子间作用力的气体,则称为实际气体。任何实际气体在压力趋于零,比体积趋于无穷大,而且温度不是很低的时候,均具有理想气体性质。

提出理想气体的目的,是为了便于研究自然界中客观存在的、比较复杂的真实气体,从复杂的现象中抓住事物的本质使问题得以合理的简化。自然界中并不存在真正的理想气体,常见的氢气、氮气、氧气、空气、烟气等,在压力不是很高和温度不是很低的条件下,它们的性质都非常接近于假想的理想气体,在工程应用所要求的精确度内,完全可以把这些气体当作理想气体看待,而不致引起很大的误差。空气及烟气中所含有的水蒸气分子,因其分压力小、比体积大,亦可当作理想气体看待。但锅炉产生的水蒸气,以及制冷剂(如氨、氟利昂等)蒸气、石油气等,由于它们距离液态较近,不能忽略蒸气分子本身所占有的体积和分子间的相互作用力,因而不能当作理想气体看待,否则在计算中将会产生很大的误差。

二、理想气体状态方程式

理想气体状态方程式又称克拉贝龙方程,描述理想气体平衡状态的 T 、 p 、 v 三个基本状态参数之间的关系为

$$pv = R_g T, \quad pV = mR_g T, \quad pV = nRT$$

流动的理想气体,在平衡状态时同样可利用状态方程

$$pq_v = q_m R_g T, \quad pq_v = q_n RT \quad (3-1)$$

式中: q_v 为体积流量; q_m 为质量流量; q_n 为摩尔流量; $R = MR_g$ 。

从状态方程可知,定量气体的体积是其压力和温度的函数,因此利用体积作为表示气体量的单位时必须指明压力和温度。在标准状态 ($p_0 = 101\,325\text{ Pa}$ 、 $T_0 = 273.15\text{ K}$) 下,各种理想气体的摩尔体积相等,为 $22.4 \times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{mol}$ 。

三、热容、定压热容、定容热容

热容就是在加热(或冷却过程中)系统温度升高(或降低)1 K 时所吸收(或放出)的热量,单位是 J/K,即

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3-2)$$

热容是反映工质热力性质的重要参数,其数值除与单位选取有关外,还与工质的性质、加热过程的特性和温度的变化范围有关。

1 kg 物质温度升高 1 K (即 1 °C) 所需的热量称为质量热容,又称比热容,用 c 表示,单位为 J/(kg · K); 同样,1 m³ (标准状态下)、1 mol 物质温度升高 1 K 所需的热量分别称为体积热容 C' 、摩尔热容 C_m , 单位分别为 J/(m³ · K) 和 J/(mol · K)。这三种热容的关系是

$$C_m = Mc = 0.022\,414\,1C' \quad (3-3)$$

式中, M 为摩尔质量。

定压热容(用下角标 p 表示)和定容热容(用下角标 V 表示)分别是在压力和体积恒定的条件下闭口系统温度升高(或降低)1 K 时所吸收(或放出)的热量。

$$\begin{aligned} c_p &= \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p, \quad c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \\ C_{p,m} &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p, \quad C_{v,m} = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_v \\ C'_p &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad C'_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \end{aligned}$$

四、理想气体的比热容和迈耶公式

理想气体的比定压热容和比定容热容仅是温度的函数

$$c_p = \frac{dh}{dT}, \quad c_v = \frac{du}{dT} \quad (3-4)$$

虽然理想气体的比定压热容和比定容热容都是温度的函数,但迈耶公式指出:它们的差是只取决于气体种类而与温度无关的常数,即

$$c_p - c_v = R_g, \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad (3-5)$$

迈耶公式使我们可以从较容易获得正确数据的 c_p 值计算得到较难通过实验正确测定的 c_v 值。这样的关系对于相同温度区间内的平均比定压热容和平均比定容热容也成立

$$c_p \Big|_{t_1}^{t_2} - c_v \Big|_{t_1}^{t_2} = R_g \quad (3-6)$$

从迈耶公式可以知道,理想气体的比定压热容 c_p 恒大于比定容热容 c_v ,并且可导出气体常数 R_g 在数值上等于 1 kg 某种理想气体定压升高 1 K 的体积功。

理想气体比定压热容和比定容热容的比称为比热容比,用 γ 表示,以后可以知道,理想气体的比热容比等于理想气体可逆绝热过程的绝热指数 κ 。

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (3-7)$$

理想气体比定压热容和比定容热容可用 γ 和 R_g 表示为

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma-1} R_g, \quad c_v = \frac{1}{\gamma-1} R_g \quad (3-8)$$

五、平均比热容和定值比热容

比热容随状态而变化,理想气体的比热容只随温度而变化,即 $c=f(t)$ 。一般来说,气体的比热容随温度的升高而增大。其函数关系式可表示如下:

$$c = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \dots$$

比热容随温度的依变关系如图 3-2 所示。根据比热容与温度的关系,可积分求得气体由 t_1 升高到 t_2 所需的热量。

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c dt \quad (3-9)$$

在 t_1 和 t_2 温度范围内比热容的平均值,称为平均比热容,用符号 $\bar{c} \Big|_{t_1}^{t_2}$ 表示,即

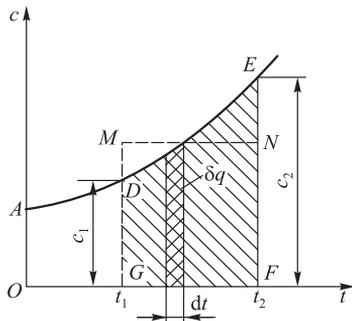


图 3-2 比热容与温度的关系

$$q = \int_{t_1}^{t_2} c dt = c \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) \quad (3-10)$$

上式又可改写成

$$q = c \Big|_0^{t_2} t_2 - c \Big|_0^{t_1} t_1 \quad (3-11)$$

当气体质量为 m 时,

$$Q = m \left(c \Big|_0^{t_2} t_2 - c \Big|_0^{t_1} t_1 \right) \quad (3-12)$$

式中, $c \Big|_0^{t_2}$ 及 $c \Big|_0^{t_1}$ 分别表示由 0°C 到 $t_2^\circ\text{C}$ 及由 0°C 到 $t_1^\circ\text{C}$ 的平均比热容, 单位为 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

在进行估算时, 比热容对温度的依变关系, 可以近似取直线式, 此时

$$c \Big|_{t_1}^{t_2} = a + \frac{b}{2} (t_2 + t_1) \quad (3-13)$$

实际计算时, 当温度的变化范围不大, 或对计算要求不十分精确时, 可把气体的热容近似为与温度无关的常数, 这种热容称为定值热容(表 3-1)。

实验证明, 表 3-1 的数据仅是低温范围内的近似值, 温度愈高, 误差愈大。多原子气体的误差比单原子气体的误差大, 如图 3-3 所示。

表 3-1 理想气体的定值摩尔热容

	单原子气体	双原子气体	多原子气体
$C_{V,m}/[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
$C_{p,m}/[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$
$\gamma = c_{p,m}/c_{v,m}$	1.667	1.40	1.29

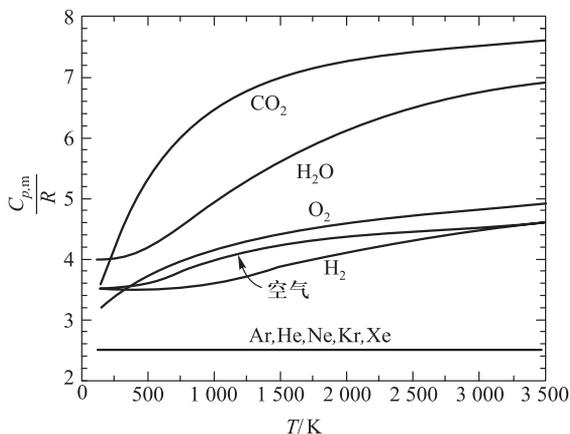


图 3-3 几种气体的比热容

若把气体的比热容看作常数,则 1 kg 气体自 $t_1^\circ\text{C}$ 沿特定过程升高到 $t_2^\circ\text{C}$,所需热量是

$$q = c_x(t_2 - t_1) \quad (3-14)$$

对质量为 m 的气体,则为

$$Q = mc_x(t_2 - t_1) \quad (3-15)$$

式中, c_x 为该过程的定值比热容。

六、理想气体的热力学能和焓

气体的热力学能是温度和比体积(或压力)的函数,根据理想气体的假设,理想气体分子间无作用力,因此理想气体热力学能 u 仅是温度的函数。

状态参数焓的定义是 $h = u + pv$,对于理想气体, $h = u + R_g T$,理想气体热力学能 u 仅是温度的函数,所以理想气体的 h 也只是温度的函数。

热力学能和焓的单位都是 J(或 kJ),比热力学能和比焓则为 J/kg(或 kJ/kg)。工程上不追究工质在某状态的热力学能和焓的绝对值,而关心过程中热力学能和焓的变化量,所以可以自选参考点令其热力学能或焓的值为零。由于热力学能和焓有联系,因此不能在同一个问题中分别选不同的热力学能的参考点和焓的参考点。

据式(3-4)

$$du = c_v dT, \Delta u = u_2 - u_1 = \int_1^2 c_v dT = q_v \quad (3-16)$$

比热容取定值,则

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1) \quad (3-17)$$

类似地

$$dh = c_p dT, \Delta h = h_2 - h_1 = \int_1^2 c_p dT = q_p \quad (3-18)$$

比热容取定值,则

$$\Delta h = h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1) \quad (3-19)$$

这里要强调,理想气体的热力学能和焓只是温度的函数,所以只要初、终态温度相同,中间无论经过什么过程,它们的热力学能变化量 Δu 和焓的变化量 Δh 都相同,都可以用式(3-16)~式(3-19)计算。但是对于实际气体,只有定容过程和定压过程才可用上述两式分别计算 Δu 和 Δh 。

七、理想气体的熵

克劳修斯把可逆微元过程中系统与外界交换的热量与换热时系统温度的比值定义为该过程的熵变,即

$$ds = \frac{\delta q}{T} \Big|_{\text{re}} \quad (3-20)$$

式中,下角标 re 表示可逆过程。

由此定义可导出一组计算过程的熵差的表达式

$$\left. \begin{aligned} \Delta s = s_2 - s_1 &= \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} = s_2^0 - s_1^0 - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} \\ \Delta s = s_2 - s_1 &= \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} + R_g \ln \frac{v_2}{v_1} \\ \Delta s = s_2 - s_1 &= \int_1^2 c_p \frac{dv}{v} + c_v \ln \frac{dp}{p} \end{aligned} \right\} \quad (3-21)$$

式中, $s^0(T) = \int_0^T \frac{c_p dT}{T}$ 。

若过程中比热容可取定值,则

$$\left. \begin{aligned} \Delta s = s_2 - s_1 &= c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} \\ \Delta s = s_2 - s_1 &= c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R_g \ln \frac{v_2}{v_1} \\ \Delta s = s_2 - s_1 &= c_p \ln \frac{v_2}{v_1} + c_v \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned} \right\} \quad (3-22)$$

由于熵是状态参数,所以无论中间过程如何,理想气体任何两个平衡状态间的熵变都可以用式(3-21)或(3-22)计算。

工程上关心的是系统在过程中的熵变,所以和热力学能及焓一样,也可任选一参考点,令其熵值为零,通常取标准状态为参考点。

八、蒸发和沸腾

物质由液相变成气相(蒸气)的过程称为汽化。由蒸气变成液体的过程称为凝结。液体的汽化有两种不同的方式:蒸发和沸腾。在液体表面进行的比较缓慢的汽化称为蒸发。蒸发是液体表面动能较大的分子脱离液面变成蒸气分子的过程。蒸发在任何温度下均可发生。液体温度愈高,液体表面积愈大,液面上空蒸气分子密度愈小,蒸发愈快。

沸腾是剧烈的汽化过程。对液体加热,液体达到一定温度时,液体内部便产生大量气泡,气泡上升到液面破裂而放出大量蒸气,这种在液体表面和内部进行的剧烈汽化现象称为沸腾。环境压力下液体沸腾时的温度称为沸点。实验证

明,定压沸腾时,虽然对液体加热,但其温度保持不变。液体的沸点随液体所承受的压力大小而改变,它们之间有一一对应的关系。

九、饱和状态和饱和温度、饱和压力

当液体在有限的密闭空间中蒸发时,其蒸气分子处于紊乱的热运动之中,它们相互碰撞,并和容器壁以及液面发生碰撞,在和液面碰撞时,有的分子被液体分子所吸引,成为液体分子,因此蒸发和凝结同时进行着。当单位时间内进入空间的分子数目与返回液体中的分子数目相等时,则蒸发与凝结处于动平衡状态。这时蒸发和凝结仍在进行,但空间中蒸气分子的密度不再增大,这样的状态称为饱和状态。在饱和状态下的液体称为饱和液体,其蒸气称为干饱和蒸气。处于未饱和状态的液体称为未饱和液体。

饱和状态下的液体和蒸气的温度称为饱和温度,与饱和温度相对应的饱和蒸气对液面的压力称为饱和压力。实验指出,对于某一液体来说,它的饱和压力和饱和温度之间一一对应,水的饱和压力和饱和温度之间关系如图3-4所示。

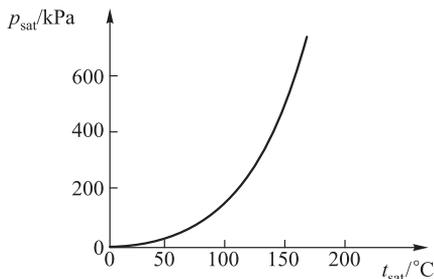


图 3-4 水的饱和压力和饱和温度

十、临界点和三相点

对于某种液体而言,对应于确定的温度就有确定的饱和压力,反之,对应于确定的压力,就有确定的饱和温度。例如,水在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时饱和压力是 $0.002\ 336\ 8\ \text{MPa}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时的饱和压力为 $0.101\ 325\ \text{MPa}$ 。当液体的压力等于其温度对应的饱和压力时,液体就处于饱和状态。饱和温度愈高,饱和压力也愈高,描述相变过程中饱和温度随饱和压力的变化关系的方程称为克拉贝龙方程。由实验测出的相变时饱和温度和饱和压力的关系如图 3-5 所示。这类图称为相图,图中曲线表示了饱和状态时饱和温度和饱和压力的对应关系。其中曲线 DC 表示汽化过程中饱和温度随饱和压力的变化关系、曲线 AD 是升华时饱和温度和饱和压力的对应关系、 DB 是熔化时的对应关系。大多数物质熔化曲线的斜率是正的,如图中曲线 DB ,水的斜率是负的,如图中曲线 DB' 。

加热并不是使液体达到饱和状态的唯一办法,降低压力也可以使液体达到饱和。只要将未饱和液体的压力降低到相应于液体温度下的饱和压力,液体内部即产生大量气泡,液体的状态就是处于相应于外界压力下的饱和状态。

一般地讲,当温度超过 t_{cr} 时,液相不可能存在,只能是气相, t_{cr} 称为临界温度,与之对应的饱和压力 p_{cr} 称为临界压力。临界温度是最高饱和温度,临界压力是最高饱和压力。温度为临界温度的饱和状态是临界状态,临界状态时不能区分液态和气态。水的临界参数值为:临界温度 $t_{cr} = 374.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{cr} = 647.3\text{ K}$); 临界压力 $p_{cr} = 22.120\text{ MPa}$; 临界比体积 $v_{cr} = 0.003\ 17\text{ m}^3/\text{kg}$ 。

自然界中的各种物质都存在临界状态(图 3-6 上临界点 C),此时液态的比体积与气态比体积相同。不同的物质其临界参数也不同,由实验测定。图 3-6 中的等 T_{cr} 线为临界等温线。液体在定压下被加热到 T_{cr} 时就立即全部汽化。当 $T > T_{cr}$ 时不论压力多大,一般不能使气体液化。

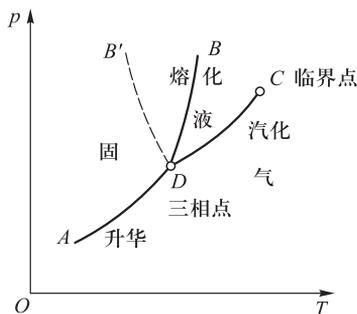


图 3-5 相图

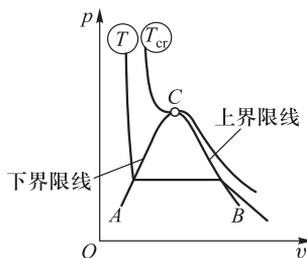


图 3-6 临界等温线

当压力低于一定数值 p_{tri} 时,液相也不可能存在,只能是气相或固相。 p_{tri} 称为三相点压力。与三相点压力相对应的饱和温度 t_{tri} 称为三相点温度。水的三相点温度和三相点压力为: $t_{tri} = 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{tri} = 273.16\text{ K}$); $p_{tri} = 611.2\text{ Pa}$ 。

十一、汽化潜热和凝结热

液体在定压下汽化时,虽然对它进行加热,但液体的温度并不升高,液体和蒸气一直保持相应于液面压力下的饱和温度。饱和状态下 1 kg 饱和液全部转变为同温度的干饱和蒸气所吸收的热量称为汽化潜热,或简称为汽化热,用符号 γ 表示,单位是 kJ/kg 。例如,水在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的汽化潜热为 $2\ 257.2\text{ kJ/kg}$ 。液体的汽化热可用实验测定。同一种液体的汽化热随压力的升高(也就是随饱和温度的升高)而减小,水在各种温度下的汽化热可从水蒸气表查得。

在相同压力下, 1 kg 液体不论是通过蒸发还是通过沸腾变为蒸气,它所吸收的汽化热是完全相等的,它与汽化的方式无关。

对于饱和蒸气继续加热,蒸气的温度将升高,此时的蒸气称为过热蒸气,蒸气温度与饱和压力对应的饱和温度的差称为过热度。

凝结是汽化的逆过程, 1 kg 蒸气完全凝结成同温度的液体所放出的热量

称为凝结热,它在数值上等于汽化热。在一定压力下把蒸气凝结为液体,这时液体的温度仍然等于该压力下的饱和温度。如果把这种冷凝液继续冷却,使它的温度低于该压力下的饱和温度,此时液体称为未饱和液,也称为过冷液。

十二、干度

干饱和蒸气和饱和液的混合物称为湿饱和蒸气,简称湿蒸气。湿蒸气中干饱和蒸气的质量与湿蒸气质量的比值称为干度,用 w 或 x 表示,即

$$x = \frac{m_g}{m_g + m_f} \quad (3-23)$$

式中: m_g 是干饱和蒸气的质量; m_f 是饱和液体的质量。 $x=0$ 表明工质为饱和液体, $x=1$ 是干饱和蒸气。 $0 < x < 1$ 是湿蒸气,随 x 增大,混合物中蒸气成分增大。

十三、水的定压加热汽化过程及其 $p-v$ 图和 $T-s$ 图

未饱和水定压下加热为过热蒸汽要经历预热——未饱和水加热成为饱和水;汽化——饱和水加热成为干饱和蒸汽和过热——干饱和蒸汽加热成为过热蒸汽三个阶段,不同压力下加热过程的 $p-v$ 图和 $T-s$ 图如图 3-7 所示。

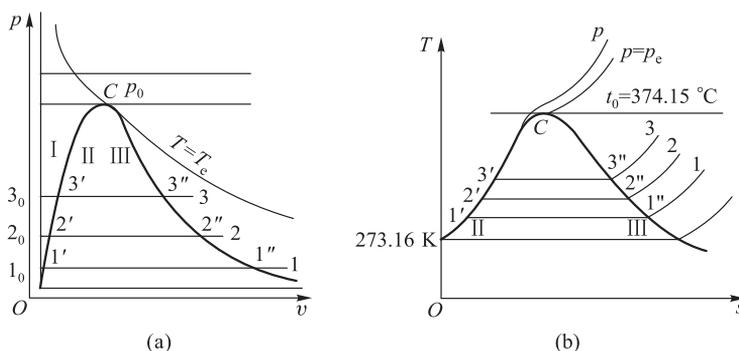


图 3-7 水定压汽化的 $p-v$ 图和 $T-s$ 图

在这两张图上有一点(临界点 C)、两线(饱和液线 II,即下界限线,与干饱和蒸汽线 III,即上界限线)、三区(未饱和液区、湿蒸汽区和过热区)、五态(未饱和液、饱和液、湿饱和蒸汽、干饱和蒸汽和过热蒸汽)。

十四、水和水蒸气状态参数的确定

水和水蒸气的一些基本性质与其他纯物质有相同的规律。水及水蒸气 p 、 T 、 v 之间的关系一般并不服从理想气体的规律,目前也没有精度较高的普遍适

用于各种纯物质的状态方程。过去工程上一般用查图表确定水及水蒸气的各种参数,现在已有水和水蒸气的热力性质计算软件应市。大部分这类软件是根据国际公式化委员会拟定的水和水蒸气热力性质公式(简称 IFC 公式),把压力从 $p=0$ 到 100 MPa,温度从 273.16 K 到 1 073.15 K 内的整个区域分成 6 个子区域进行编程。

国际上通常规定三相点液态水的热力学能及熵为零。根据焓的定义,可以确定三相点液态水的比焓近似为零。

在未饱和水区和过热蒸汽区,有两个独立的状态参数,其他参数由给出的独立状态参数通过实际气体状态方程及其他一般关系式计算(通常由计算机计算)或查图表确定。在压力不高时液态水的比焓近似可用 $h=c_p t$ 计算,其中 t 为摄氏温标的温度。

饱和水和干饱和蒸汽的温度和压力中只有一个独立的状态参数,其他参数由给出的独立状态参数通过实际气体状态方程及其他一般关系式计算或查图表确定。

在湿饱和蒸汽区,压力和温度也只有一个是独立变量,需要增加一个独立变量,如干度或其他独立的状态参数共同确定其状态。若已知干度,则

$$v_x = xv'' + (1-x)v' = v' + x(v'' - v') \quad (\text{干度较大时 } v_x \approx xv'') \quad (3-24)$$

$$h_x = xh'' + (1-x)h' = h' + x(h'' - h') = h' + x\gamma \quad (3-25)$$

$$s_x = xs'' + (1-x)s' = s' + x(s'' - s') = s' + x \frac{\gamma}{T_s} \quad (3-26)$$

$$u_x = h_x - p_s v_x \quad (3-27)$$

上述式中 γ 为汽化潜热。显然, $v' < v_x < v''$, $h' < h_x < h''$, $s' < s_x < s''$, 利用这一特性,可以判别水和水蒸气状态。

十五、水和水蒸气热力性质图表

常用的水和水蒸气热力性质表有两类:饱和水和干饱和水蒸气表及未饱和水和过热水蒸气表。前者又可分成按温度排列和按压力排列两种,分别根据(饱和)温度或(饱和)压力查取其他参数: v' 、 v'' 、 h' 、 h'' 、 s' 、 s'' ,也有的表上列出汽化潜热 γ 或热力学能 u 。后者通常由 p 和 T 查取其他参数,为方便起见,表上也列出饱和参数。表中的阶梯线上是未饱和水参数,线下是过热蒸汽的参数。热力学能的数据常常要由焓和压力及比体积的值计算得到。

实用的水蒸气热力性质图主要是焓熵($h-s$)图。图中标有等干度线、等压线、等温线和等比体积线(等比体积线通常套红印刷)。需要注意的是在湿蒸汽区等压线和等温线都是直线,湿蒸汽区内各点的温度可以通过等温线在 $x=1$ 的干饱和蒸汽线上读出。另外,可以看到在 $h-s$ 图上,压力较低时等温线趋于水平,显示出焓只随温度而变化,说明在压力很低时水蒸气的性质也趋向于理

想气体。

典型例题

【例 3-1】 在下列各题中选择一个最合适的答案,并简述理由。

(1) 下列哪些气体近似可看作理想气体? _____。

- A. 柴油机起动空气瓶中的高压空气 B. 动力机内的水蒸气
C. 空调设备中空气所含水蒸气 D. 冰箱压缩机内的制冷剂气体

答:C。并不是只要是空气就可以作为理想气体,考察气体是否可近似作为理想气体主要依据其压力,空调设备工作压力和温度不高,其中空气所含水蒸气分压力更低,故可当作理想气体,其他三种状况工质均不宜做理想气体处理。

(2) $q = \int_1^2 c_v dT + \int_1^2 p dv$ 为 _____。

- A. 理想气体、闭口系统、可逆过程 B. 实际气体、开口系统、可逆过程
C. 任意气体、闭口系统、任意过程 D. 任意气体、开口系统、任意过程

答:A。 $q = \Delta u + w$ 是普遍适用于闭口系的,从 $q = \Delta u + w$ 导出 $q = \int_1^2 c_v dT + \int_1^2 p dv$ 受到两处制约: $w = \int_1^2 p dv$; $\Delta u = \int_1^2 c_v dT$,非理想气体的热力学能是温度和比体积的函数,只有理想气体的可逆过程才同时满足这两点要求。

(3) 理想气体可逆吸热过程,下列哪个参数一定增加的? _____。

- A. 热力学能 B. 熵 C. 压力 D. 温度

答:B。人们的直觉认为吸热过程温度必定升高,理想气体的热力学能和温度间有单值关系,所以热力学能也将增大,但事实上任何过程的进行都受第一定律的制约,据 $q = \Delta u + w$,理想气体在可逆吸热过程中 Δu 的变化还要受制于 w 的大小及正负,若理想气体对外做功大于吸热量,气体热力学能将减小,导致温度下降、压力下降。但据熵的定义,气体可逆吸热过程的熵必增加。

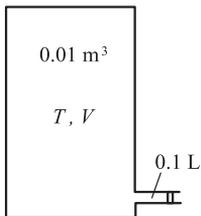
(4) 在空气定压加热过程中,加热量 _____ 转化为热力学能增加量。

- A. 37% B. 65% C. 68.4% D. 71.4%

答:D。理想气体定压加热过程的加热量为 $q_p = c_p \Delta T$,过程中的热力学能变化 $\Delta u = c_v \Delta T$,将空气作为理想气体,双原子理想气体的比热容取定值时,比热容比为 1.4,故 $\Delta u/q_p = c_v/c_p = 1/1.4 = 0.714$ 。

【例 3-2】 为了使刚性气瓶内残余气体压力降低到原来的一半以下,利用抽气设备进行抽气,若抽气过程缓慢,可以认为气体的温度保持不变(图 3-8)。

今有一个气瓶的容积为 0.01 m^3 , 内有压力为 0.1 MPa 的空气, 用每次有效抽气容积为 0.1 L 的抽气设备进行抽气。有人认为因为过程中温度保持不变, 所以只要抽去 $\frac{0.01 \text{ m}^3}{2} = 0.005 \text{ m}^3$ 的气体, 气瓶内的压力就可降低到原来压力的一半, 而抽气设备每次有效抽气体积是 0.1 L , 所以抽气次数是 50 次, 对不对? 若不对, 求抽气的次数。



解 此人的计算是错误的, 如果抽去压力为 0.1 MPa , 体积为 0.005 m^3 的空气, 那么瓶内空气的压力确实降低到原来的一半。因为据

$$p = \frac{mR_g T}{V}$$

当质量变为原质量的 $1/2$, 温度和体积保持不变时, 压力是原来的一半。但是随着抽气设备的运行, 瓶内空气压力不断降低, 所以虽然每次有效抽气的体积不变, 但抽出空气的质量不断下降, 因此抽气 50 次, 抽出的空气质量少于原质量的 $1/2$, 所以压力不能降低到原来压力的一半。

第一次抽气抽去的空气质量

$$m_{\text{out},1} = \frac{V'}{V+V'} m_1 = \frac{0.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{(0.01 + 0.1 \times 10^{-3}) \text{ m}^3} m_1 = \frac{1}{101} m_1$$

第一次抽气后留在气瓶内的空气质量

$$m_2 = m_1 - m_{\text{out},1} = m_1 - \frac{1}{101} m_1 = \frac{100}{101} m_1$$

第二次抽气后留在气瓶内的空气质量

$$m_3 = \frac{100}{101} m_2 = \left(\frac{100}{101} \right)^2 m_1$$

所以, 经 n 次抽气后气瓶内质量是初态的 $1/2$, 则

$$\frac{1}{2} m_1 = \left(\frac{100}{101} \right)^n m_1$$

解得 $n = 69.7$, 所以抽气 70 次即可使气瓶内压力降低到原来的一半以下。

点评 本例的要点是每次抽出气体体积相等, 但由于每次抽出气体压力改变, 所以抽出气体的质量不同, 这里再次指出, 同样体积的气体在不同压力、温度下质量是不同的。

【例 3-3】 CO_2 按定压过程流经冷却器, $p_1 = p_2 = 0.105 \text{ MPa}$, 温度由 600 K 冷却到 366 K , 试分别使用 (1) 真实热容经验式; (2) 比热容算术平均值, 计算 1 kg CO_2 的热力学能变化量、焓变化量及熵变化量, 并与沈维道、童钧耕主编《工程热力学》(第五版) 例 3-4 比较。

解 (1) 使用真实热容经验式

由数据表查得 CO_2 的摩尔定压热容为

$$C_{p,m}/R = 2.401 + 8.735 \times 10^{-3} T - 6.607 \times 10^{-6} T^2 + 2.002 \times 10^{-9} T^3$$

$$\begin{aligned} \Delta h &= \frac{R}{M} \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{R} dT \\ &= \frac{R}{M} \left[2.401 \times (T_2 - T_1) + \frac{8.735 \times 10^{-3}}{2} \times (T_2^2 - T_1^2) - \frac{6.607 \times 10^{-6}}{3} \times \right. \\ &\quad \left. (T_2^3 - T_1^3) + \frac{2.002 \times 10^{-9}}{4} \times (T_2^4 - T_1^4) \right] \\ &= \frac{8.3145 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})}{44.01 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} \times \{ 2.401 \times (366 \text{ K} - 600 \text{ K}) + \\ &\quad \frac{8.735 \times 10^{-3}}{2} \times [(366 \text{ K})^2 - (600 \text{ K})^2] - \frac{6.607 \times 10^{-6}}{3} \times [(366 \text{ K})^3 - \\ &\quad (600 \text{ K})^3] + \frac{2.002 \times 10^{-9}}{4} \times (366 \text{ K})^4 - (600 \text{ K})^4 \} = -233.74 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta u &= \Delta h - R_g \Delta T \\ &= -233.74 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) - 0.1889 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times (366 \text{ K} - 600 \text{ K}) \\ &= -189.54 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta s &= \frac{R}{M} \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{RT} dT - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{R}{M} \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{R} \frac{dT}{T} \\ &= \frac{8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})}{44.01 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} \times \left\{ 2.401 \times \ln \frac{366 \text{ K}}{600 \text{ K}} + 8.735 \times 10^{-3} \times \right. \\ &\quad \left. (366 \text{ K} - 600 \text{ K}) - \frac{6.607 \times 10^{-6}}{2} \times [(366 \text{ K})^2 - (600 \text{ K})^2] + \right. \\ &\quad \left. \frac{2.002 \times 10^{-9}}{3} \times [(366 \text{ K})^3 - (600 \text{ K})^3] \right\} \\ &= -0.4903 \text{ kJ/kg} \end{aligned}$$

(2) 使用比热容算术平均值

由数据表查得 $c_{p1} = 1.075 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $c_{v1} = 0.886 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

$$c_{p2} = 0.90908 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}), c_{v2} = 0.72018 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

T_1 到 T_2 之间的比热容算术平均值为

$$c_{p,av} = \frac{c_{p1} + c_{p2}}{2} = \frac{1.075 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) + 0.90908 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})}{2} = 0.99204 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$c_{v,av} = \frac{c_{v1} + c_{v2}}{2} = \frac{0.886 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) + 0.72018 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})}{2} = 0.80309 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$\text{故 } \Delta u = c_{v,\text{av}}(T_2 - T_1) = 0.803\ 09\ \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times (366\ \text{K} - 600\ \text{K}) = -187.92\ \text{kJ}/\text{kg}$$

$$\Delta h = c_{p,\text{av}}(T_2 - T_1) = 0.992\ 04\ \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times (366\ \text{K} - 600\ \text{K}) = -232.14\ \text{kJ}/\text{kg}$$

$$\Delta s = c_{p,\text{av}} \ln \frac{T_2}{T_1} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} = 0.992\ 04\ \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times \ln \frac{366\ \text{K}}{600\ \text{K}} = -0.490\ 4\ \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

点评 对比沈维道、童钧耕主编《工程热力学》(第五版)例题 3-4 可得: (1) 利用气体热力性质表直接查取 h (或 H_m) 的方法是一种既精确又简便的方法,各种方法的计算结果,以及与此相比得出的相对误差见下表。利用平均比热容表也是一种精确的计算方法。真实摩尔经验式和比热容算术平均值这两种方法的误差也都能满足工程计算的要求。若按定值比热容计算, $C_{p,m} = \frac{9R}{2}$, 可得 $\Delta u = -154.73\ \text{kJ}/\text{kg}$, $\Delta h = -198.94\ \text{kJ}/\text{kg}$, $\Delta s = -0.420\ 2\ \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 误差分别为 18.1%、14.5%、15.2%, 显然误差过大。

方法	$\Delta u/(\text{kJ}/\text{kg})$	误差/%	$\Delta h/(\text{kJ}/\text{kg})$	误差/%	$\Delta s/(\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K})$	误差/%
1	-188.88	0.19	-233.10	0.16	-0.492 4	0.63
2	-188.52		-232.72		-0.495 5	
3	-189.54	0.56	-233.74	0.46	-0.490 3	1.06
4	-187.92	0.32	-232.14	0.24	-0.490 4	1.03

注:表列方法 1、2、3、4 分别为利用气体热力性质表、平均比热容表、真实摩尔经验式和比热容算术平均值的方法

$$(2) \text{ 理想气体的熵不是温度的单值函数, 比熵变为 } \Delta s_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln$$

$$\frac{p_2}{p_1}, \text{ 摩尔熵变 } \Delta S_m = S_{m2}^0 - S_{m1}^0 - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \text{ 本题为定压过程, 与压力相关量 } R \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ 为}$$

零, 熵变量也只与温度项 $\int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}$ 有关。请考虑 $c_p \Big|_{T_1}^{T_2} - c_v \Big|_{T_1}^{T_2}$ 是否为定值?

$c_p \Big|_{T_1}^{T_2} / c_v \Big|_{T_1}^{T_2}$ 是否为定值?

【例 3-4】 刚性绝热容器 A 初始时真空, 连接到参数保持恒定的充气管上进行充气(图 3-9), 若管线中气体温度 $t = 30\ ^\circ\text{C}$, 求: 充气至压力 p 后 A 内气体温度 t_2 。已知: 该气体的 $c_p = 1.005\ \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 、 $c_v = 0.718\ \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

解 取 A 为控制容积, 在微元充气过程中:
输入系统的能量 $h \delta m_i$

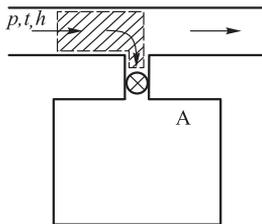


图 3-9 例 3-4 附图

输出系统的能量 0

系统总能增量 dU

所以 $h\delta m_i - 0 = dU$

$$\text{积分} \int_1^2 h\delta m_i - 0 = \Delta U = U_2 - U_1 = m_2 u_2 - m_1 u_1$$

据题意 $h = \text{常数}$, $m_1 = 0$, 所以 $hm_i = m_2 u_2$, 考虑到 $m_i = m_2$, 则 $h = u_2$ 。

假定空气处于理想气体状态, 其焓 h 和热力学能 u 仅是温度函数。取 0 K 为基点, 则 $h = c_p T$, $u_2 = c_v T_2$, 所以

$$T_2 = \frac{c_p}{c_v} T = \frac{1.005 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})}{0.718 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})} \times 303 \text{ K} = 424 \text{ K} = 151 \text{ }^\circ\text{C}$$

点评 有人取 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 为基点, 则 $h = c_p t$, $u = c_v t_2$, 得

$$t_2 = \frac{c_p}{c_v} t = \frac{1.005 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})}{0.718 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})} \times 30 \text{ }^\circ\text{C} = 42 \text{ }^\circ\text{C}$$

两种方法所得结果有极大的偏差, 哪种方法错了? 错误的原因是什么? 虽然计算理想气体的焓和热力学能时可以任选参考点, 但同一问题只能取一个参考点。取 0 K 为基点, 则 0 K 时热力学能和焓都等于零, 与 $h = c_p T$, $u = c_v T$ 并不矛盾。取 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 为基点, $h = c_p t$, $u = c_v t$, 意味着 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 $u = 0$, $h = 0$, 但 $h = u + pv = u + R_g T = 273.15 R_g \neq 0$, 所以这样做实质上是取了两个相互矛盾的参考点, 造成错误。

管线中气体的温度仅 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 但充入绝热容器后温度上升到 $151 \text{ }^\circ\text{C}$, 这是由于推动功传输进入系统转变成气体的热力学能所致。这里, 可以切实“感受到”推动功的存在。

【例 3-5】 试据比热容的一般关系式 $c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \frac{dv}{dT}$ 分别讨论理想气体和水的比定压热容及比定容热容的关系。

解 据 $c = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \frac{dv}{dT}$ 及比定容热容定义 $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$ 可得

$$c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \quad (\text{a})$$

对于理想气体, 因热力学能仅是温度的函数, 故 $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$ 。又据状态方程

$pv = R_g T$, $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R_g}{p}$, 代入式 (a), 得到 $c_p - c_v = R_g$, 即比定压热容恒大于比定容热容。

对于水, 考虑到 $v = 1/\rho$, $dv = -\frac{d\rho}{\rho^2}$, 所以

$$c_p - c_v = -\frac{1}{\rho^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T,p} \right] \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

在 4 °C 时,水的密度最大,所以 4 °C 时水的比定压热容等于比定容热容。

点评 理想气体的比定压热容和比定容热容都是温度的函数,而且比定压热容恒大于比定容热容,但是水的比热容没有这样的关系。这里还要请读者注意,“水是不可压缩的”是指温度变化很小时,水的体积随压力变化很小,即并非在任何条件下都有 $dv=0$,只有在温度变化很小的情况下才有 $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = 0$ 。

【例 3-6】 在下列各题中选择一个最合适的答案,并简述理由。

(1) 当锅炉内的温度等于该压力对应饱和温度时,锅炉内可能为_____。

- A. 饱和水蒸气 B. 饱和水 C. 湿蒸汽 D. A 或 B 或 C。

答:D。饱和温度和饱和压力是一一对应的,饱和状态下可以仅有饱和液、可以仅有饱和汽、也可是两相平衡共存的状态。

(2) 液态水温度为 65 °C (其饱和压力为 0.025 MPa),可以判定其压力_____。

- A. 大于 0.025 MPa B. 等于 0.025 MPa
C. 大于或等于 0.025 MPa D. 无法确定

答:C。饱和温度和饱和压力是对应的,所以可以从温度也可从压力来判断物质的状态。若压力高于其温度对应的饱和压力则为未饱和液,未饱和液当然是液态,但饱和液也是液态!

(3) 如工质为水,其压力越高,其汽化潜热_____。

- A. 降低 B. 增大 C. 不变 D. 不定

答:A。水的汽化潜热随着饱和温度(因而随饱和压力)升高而降低,到临界点时为零。

(4) 为判别由蒸汽构成的闭口系的两个状态相同,下列说法正确的是_____。

- A. 压力和温度分别相同
B. 与外界无热量交换
C. 与外界没有体积变化功交换
D. 两状态温度相同且系统在两状态间变化与外界无热及功交换

答:D。简单可压缩系的两个独立的状态参数即可唯一确定其状态,但构成闭口系的蒸汽处于饱和蒸汽状态时,压力和温度两个变量只有一个可以独立变化,此时压力和温度相同仅只有一个独立变量,不能唯一确定系统的状态。在不同条件下与外界交换相同的功和热量对系统可产生不同的影响,而当系统与外界没有热量及功的交换时,据热力学第一定律 $u_1 = u_2$,再加上 $T_1 = T_2$,由于蒸汽

的热力学能是温度和比体积的函数,所以 u 和 T 构成了那个独立的状态参数。

(5) 对密闭容器中的汽水混合物加热,其干度_____。

- A. 降低 B. 增大 C. 不变 D. 不定

答:D。人们的一般经验是加热水汽化,故干度增大,但是这是在特定的条件——定压或接近定压下概念,若是定体积加热,在汽水混合物初始比体积大于临界比体积时加热后干度仍增大,但在汽水混合物初始比体积小于临界比体积时加热后干度却减小。读者在水的 $p-v$ 图上即可得此结论。

【例 3-7】用温度为 500 K 的恒温热源加热 1 atm 的饱和水,使之定压汽化为 100 °C 的干饱和蒸汽,求该过程中工质的熵变。

解 查水蒸气热力性质表,0.1 MPa、 $t_s = 99.634$ °C 时: $s' = 1.3028$ kJ/(kg·K)、 $s'' = 7.3589$ kJ/(kg·K); $h' = 417.52$ kJ/kg、 $h'' = 2675.14$ kJ/kg。

由表列数据

$$\Delta s = s'' - s' = 7.3589 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) - 1.3028 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) = 6.0561 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

或

$$q = \gamma = h'' - h' = (2675.14 - 417.52) \text{ kJ}/\text{kg} = 2257.6 \text{ kJ}/\text{kg}$$

所以,据熵的定义式

$$\Delta s = \int_1^2 ds = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\gamma}{T_s} = \frac{2257.6 \text{ kJ}/\text{kg}}{(99.634 + 273.15) \text{ K}} = 6.0561 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

点评 水和水蒸气的熵变可以通过有关的热力性质表查取,有时也可以利用熵的定义式或 ds 的一般方程求取。

【例 3-8】汽缸—活塞系统内有 0.5 kg 压力为 0.5 MPa,温度为 260 °C 的水蒸气,试确定缸内蒸汽经可逆等温膨胀到 0.20 MPa 时汽缸的体积及与外界交换的功和热量。

解 查过热蒸汽表,得

$t/^\circ\text{C}$	p/MPa	$v/(\text{m}^3/\text{kg})$	$h/(\text{kJ}/\text{kg})$	$s/[\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$
260	0.5	0.484 04	2 980.8	7.309 1
	0.2	1.222 33	2 990.5	7.745 7

$$V_1 = mv_1 = 0.5 \text{ kg} \times 0.484 04 \text{ m}^3/\text{kg} = 0.242 02 \text{ m}^3$$

$$V_2 = mv_2 = 0.5 \text{ kg} \times 1.222 33 \text{ m}^3/\text{kg} = 0.611 16 \text{ m}^3$$

$$U_1 = m(h_1 - p_1 v_1)$$

$$= 0.5 \text{ kg} \times (2980.8 \text{ kJ}/\text{kg} - 500 \text{ kPa} \times 0.484 04 \text{ m}^3/\text{kg}) = 1369.39 \text{ kJ}/\text{kg}$$

$$U_2 = m(h_2 - p_2 v_2)$$

$$= 0.5 \text{ kg} \times (2990.5 \text{ kJ/kg} - 200 \text{ kPa} \times 1.22233 \text{ m}^3/\text{kg}) = 1373.02 \text{ kJ/kg}$$

$$Q = mT\Delta s$$

$$= 0.5 \text{ kg} \times (260 + 273) \text{ K} \times (7.7457 - 7.3091) \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) = 116.35 \text{ kJ}$$

$$W = Q - \Delta U = 116.35 \text{ kJ} - (1373.02 \text{ kJ} - 1369.39 \text{ kJ}) = 112.7 \text{ kJ}$$

点评 通常水和水蒸气的热力性质图表上并不列出热力学能的值,水蒸气的热力学能可通过 $u = h - pv$ 计算得到。

理想气体可逆等温过程的膨胀功等于技术功等于热量,但水蒸气可逆等温过程的膨胀功不等于热量,因为水蒸气的热力学能是温度和比体积的函数,虽温度不变,热力学能仍可能改变。

【例 3-9】 图 3-10 所示的汽缸活塞系统,最大容积为 0.5 m^3 。初始时汽缸内含有 50 kg 压力为 200 kPa 的水 0.1 m^3 ,若加热水至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,试确定缸内工质的终态。

解 令水吸热膨胀过程中体积达汽缸最大容积时状态为 a,终态温度为 t_2 。

$$\text{状态 1: } v_1 = \frac{V_1}{m} = \frac{0.1 \text{ m}^3}{50 \text{ kg}} = 0.002 \text{ m}^3/\text{kg};$$

$$\text{状态 a: } v_a = \frac{V_a}{m} = \frac{V_{\max}}{m} = \frac{0.5 \text{ m}^3}{50 \text{ kg}} = 0.01 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{状态 2: } v_2 = v_a = 0.01 \text{ m}^3;$$

由 $t_2 = 200 \text{ }^\circ\text{C}$,查水和水蒸气热力性质表, $v' = 0.0012 \text{ m}^3/\text{kg}$, $v'' = 0.1274 \text{ m}^3/\text{kg}$, $v' < v_2 < v''$,所以终态为湿饱和蒸汽, $p_2 = p_{s2} = 1553.6 \text{ kPa}$,干度为

$$x_2 = \frac{v_2 - v'}{v'' - v'} = \frac{0.01 \text{ m}^3/\text{kg} - 0.0012 \text{ m}^3/\text{kg}}{0.1274 \text{ m}^3/\text{kg} - 0.0012 \text{ m}^3/\text{kg}} = 0.07$$

点评 本例求解的关键是利用湿蒸汽的 v 、 h 、 s 与饱和参数的关系确定终态参数。

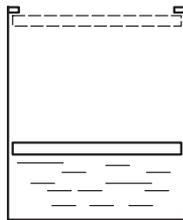


图 3-10 例 3-9 附图

思考题提示

1. 怎样正确看待“理想气体”这个概念?在进行实际计算时如何决定是否可采用理想气体的一些公式?

提示:从理想气体的主要假设着手,分析采用理想气体相关公式的前提——低压、高温,判断实际过程中气体经历的参数变化范围。

2. 摩尔气体常数 R 值是否随气体的种类不同或状态不同而异?气体的摩尔体积 V_m 是否因气体的种类而异?是否因所处状态不同而异?任何气体在任

意状态下摩尔体积是否都是 $0.022\ 414\ \text{m}^3/\text{mol}$?

提示:注意区分气体的摩尔体积和气体的摩尔常数,分析气体的体积与压力和温度的关系。

3. 如果某种工质的状态方程式为 $pv=R_g T$,这种工质的比热容、热力学能、焓都仅仅是温度的函数吗?

提示:所有气体在理想气体状态时其状态方程都应满足 $pv=R_g T$,仅在这一状态下比热容、热力学能、焓仅是温度的函数。

4. 对于确定的一种理想气体, $c_p \Big|_{T_1}^{T_2} - c_v \Big|_{T_1}^{T_2}$ 是否等于定值? $c_p \Big|_{T_1}^{T_2} / c_v \Big|_{T_1}^{T_2}$ 是否为定值?

提示:理想气体的比定压热容和比定容热容是温度的函数,对于确定的理想气体不仅在相同的温度的比热容,而且在相同温度区间的平均比热容都满足迈耶公式,但这些并不改变平均比热容随温度变化的性质。

5. 迈耶公式 $c_p - c_v = R_g$ 是否适用于动力工程中应用的高压水蒸气? 是否适用于地球大气中的水蒸气?

提示:分析两种状况水蒸气的状态,结合理想气体假设判断。

6. 气体有两个独立的参数, u (或 h) 可以表示为 p 和 v 的函数,即 $u = f(p, v)$ 。但又曾得出结论,理想气体的热力学能(或焓)只取决于温度,这两点是否矛盾? 为什么?

提示:考虑理想气体的假设对构成内热能的内动能和内位能的影响。

7. 为什么工质的热力学能、焓和熵为零的基准可以任选? 所有情况下工质的热力学能、焓和熵为零的基准都可任意选定? 理想气体的热力学能或焓的参照状态通常选定哪个或哪些个状态参数值? 对理想气体的熵又如何? 气体热力性质表中的 u 、 h 及 s^0 的基准是什么状态?

提示:考虑工程关心的是热力学能、焓和熵的绝对值还是变化量,注意系统若有化学变化的情况,分析取 $0\ \text{K}$ 为参考状态带来的好处。

8. 在图 3-11a 所示 $T-s$ 图上理想气体任意可逆过程 1-2 的状态 1 和 2 间热力学能变化量、焓变化量能否在图上用面积表示? 若 1-2 经过的是不可逆过程又如何?

提示: $T-s$ 图上可逆过程线与 s 轴包围的面积表示过程热量的值,所以若能把过程的热力学能变化量、焓变化量转换成等值的热量即可把可逆过程 Δu 和 Δh 用图形面积表示。如图 3-11b 所示,由于点 3 位于通过点 1 的等温线和通过点 2 的等比体积线上,所以对于理想气体有 $v_2 = v_3, u_2 = u_1$ 。过程线 3-2 与 v 轴包围的面积 3-2-m-n-3 表示等比体积过程 3-2 的热量,即 $q_v = \Delta u = u_2 - u_3 = u_2 - u_1$ 。而不可逆过程的虚线仅是两个平衡的初终态之间的示意,但两者 Δu 相同。

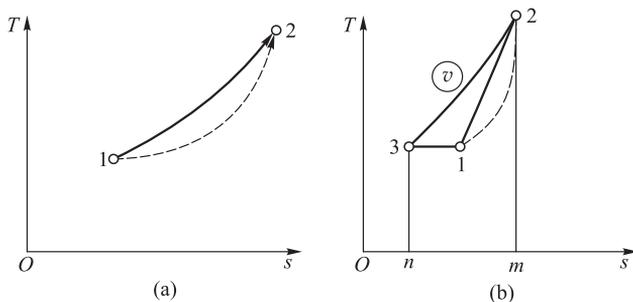


图 3-11 思考题 8 附图

9. 理想气体熵变计算式(3-21)~(3-22)等是由可逆过程导出,这些计算式是否用于不可逆过程初、终态的熵变?为什么?

提示:熵是状态参数,状态参数的变化量仅取决于过程的初终态,与过程的性质无关,利用式(3-21)、(3-22)计算任意理想气体过程的熵变正是借助于设想有一个与该过程初终态相同的可逆过程。

10. 熵的数学定义式为 $ds = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$, 比热容 $\delta q = cdT$, 故 $ds = \frac{cdT}{T}$ 。因理想气体的比热容是温度的单值函数,所以理想气体的熵也是温度的单值函数,问这一结论是否正确?若不正确,错在何处?

提示:在指定过程后理想气体的比热容才是温度的单值函数,而就特定过程,如定压过程,理想气体的熵也就是温度的单值函数。

11. 试判断下列各说法是否正确:(1) 气体吸热后熵一定增大;(2) 气体吸热后温度一定升高;(3) 气体吸热后热力学能一定升高;(4) 气体膨胀时一定对外作功;(5) 气体压缩时一定耗功。

提示:(1) 从熵流和熵产概念考虑;(2)~(5)从过程功与体积变化的关系和热力学第一定律解析式考虑。

12. 氮、氧、氨这样的工质是否和水一样也有饱和状态的概念,也存在临界状态?

提示:据饱和状态和临界状态的性质,考虑是否与种类有关。

13. 水的三相点的状态参数是不是唯一确定的?三相点与临界点有什么差异?

提示:注意比体积,考虑三相点状态三种相态的比例可否发生改变以及临界状态是否存在气液比例问题。

14. 水的汽化潜热是否是常数?有什么变化规律?

提示:利用水蒸汽表观察、分析 h'' 和 h' 的变化趋势。

15. 有人根据水在定压汽化过程中, 温度和压力维持不变, 因此, 过程中热力学能保持不变, 于是由 $q = \Delta u + w$ 认为过程中热量等于膨胀功, 即 $q = w$, 对不对? 为什么?

提示: 在理想气体状态热力学能才仅取决于温度, 水在定压汽化过程能否认为处于理想气体状态? 水定压汽化过程中干饱和蒸汽的比例不断增多, 湿饱和蒸汽的比热力学能仅与温度有关?

16. 有人根据热力学第一定律解析式 $\delta q = dh - v dp$ 和比热容的定义 $c = \frac{\delta q}{dT}$, 所以认为 $\Delta h_p = c_p \left| \int_{T_1}^{T_2} \Delta T \right.$ 是普遍适用于一切工质的。进而推论得出水定压汽化时, 温度不变, 因此其焓变量 $\Delta h_p = c_p \left| \int_{T_1}^{T_2} \Delta T = 0 \right.$ 。这一推论错误在哪里?

提示: 注意到水在定压汽化过程中分子间距增大、体积膨胀对外做功, 所以相变过程需要相变潜热, 即 $\delta q \neq 0$, 而 $dT \rightarrow 0$, 据此, 应如何定义定温相变的比热容?

拓展题

3-1 天然气公司通过管网向用户输送天然气 (CH_4), 在某直径为 $D = 50 \text{ mm}$ 的管道中测得压力和温度分别为 200 kPa 、 275 K , 流速为 $5.5 \text{ m/s} \pm 2\%$, 试确定质量流量。

提示和答案: 由于压力较低, CH_4 可作理想气体处理, $0.0148 \text{ kg/s} < q_m < 0.0155 \text{ kg/s}$ 。

3-2 氮气流入绝热收缩喷管时压力为 200 kPa , 温度 400 K , 速度较小, 动能可忽略不计。流出喷管时压力为 100 kPa , 温度 330 K , 求出口截面上气体流速。氮气比热容可取定值, $c_p = 1042 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

提示和答案: 取喷管为控制体积, 列能量方程, 解得 $c_{f2} = 381.9 \text{ m/s}$ 。

3-3 100 kPa 、 300 K 的空气流以 300 m/s 的速度流进绝热扩压管, 流出扩压管时气流的速度很小, 确定出口截面空气的温度。

提示和答案: 取扩压管为系统列能量方程, 可解得 $T_2 = 344.78 \text{ K}$ 。

3-4 压力为 100 kPa , 温度为 300 K 的空气以 200 m/s 的速度进入进口截面积 $A_1 = 100 \text{ mm}^2$ 的扩压管, 若扩压管出口截面积 $A_2 = 860 \text{ mm}^2$, 出口流速 $c_{f2} = 20 \text{ m/s}$, 试确定出口截面上空气的压力和温度。

解 进口截面上空气比体积 $v_1 = \frac{R_g T}{p_1} = \frac{0.287 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times 300 \text{ K}}{100 \text{ kPa}} = 0.861 \text{ m}^3/\text{kg}$

$$\text{质量流量} \quad q_m = \frac{A_1 c_{f1}}{v_1} = \frac{100 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \times 200 \text{ m/s}}{0.861 \text{ m}^3/\text{kg}} = 2.322 \times 10^{-2} \text{ kg/s}$$

$$\text{出口截面上空气比体积} \quad v_2 = \frac{A_2 c_{f2}}{q_m} = \frac{860 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \times 20 \text{ m/s}}{2.322 \times 10^{-2} \text{ kg/s}} = 0.7405 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{由能量方程} \quad h_2 - h_1 = \frac{1}{2}(c_{f1}^2 - c_{f2}^2)$$

$$\Delta t = (t_2 - t_1) = \frac{\frac{1}{2}(c_{f1}^2 - c_{f2}^2)}{c_p} = \frac{[(200 \text{ m/s})^2 - (20 \text{ m/s})^2]}{2 \times 1005 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})} = 19.7 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = (300 + 19.7) \text{ K} = 319.7 \text{ K}$$

$$p_2 = \frac{R_g T_2}{v_2} = \frac{287 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times 319.7 \text{ K}}{0.7405 \text{ m}^3/\text{kg}} = 124.0 \text{ kPa}$$

3-5 某空调系统换热器把压力为 100 kPa、流量为 0.5 kg/s 的空气等压从 37 °C 冷却到 7 °C，再与 0.25 kg/s、20 °C，压力同为 100 kPa 的空气流混合进入风管(图 3-12)，求冷却器的散热率和风管内气流温度。

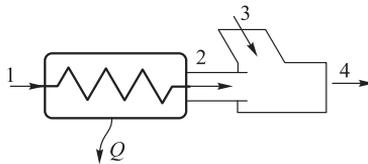


图 3-12 拓展题 3-5 附图

提示和答案:取冷却器为控制体积立能量方程

$$q_{m1} h_1 = q_{m1} h_2 + q_{Q, \text{cool}}$$

$$\text{求得} \quad q_{Q, \text{cool}} = q_{m1} (h_1 - h_2) = q_{m1} c_p (T_1 - T_2) = 15.075 \text{ kW}$$

取混合器为控制体积列能量守恒方程和质量守恒方程

$$q_{m4} h_4 = q_{m2} h_2 + q_{m3} h_3, q_{m4} = q_{m2} + q_{m3}$$

联立解得

$$h_4 = \frac{q_{m2} h_2 + q_{m3} h_3}{q_{m4}} = \frac{q_{m2} h_2 + q_{m3} h_3}{q_{m2} + q_{m3}}$$

$$T_4 = \frac{q_{m2} T_2 + q_{m3} T_3}{q_{m2} + q_{m3}} = 284.48 \text{ K} = 11.3 \text{ }^\circ\text{C}$$

3-6 气缸活塞系统内有 2 kg 压力为 500 kPa、温度为 400 °C 的 CO₂。缸内气体被冷却到 40 °C，此时压力为 300 kPa。由于活塞外弹簧的作用，缸内压力与体积变化成线性关系。求过程中的换热量。CO₂ 的比热容可取定值，R_g = 0.189 kJ/(kg · K)、c_v = 0.866 kJ/(kg · K)。

$$\text{解} \quad V_1 = \frac{m R_g T_1}{p_1} = \frac{2 \text{ kg} \times 0.189 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times (400 + 273.15) \text{ K}}{500 \text{ kPa}} = 0.590 \text{ m}^3$$

$$V_2 = \frac{m R_g T_2}{p_2} = \frac{2 \text{ kg} \times 0.189 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times (40 + 273.15) \text{ K}}{300 \text{ kPa}} = 0.395 \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned}
 W &= \int_1^2 p dV = \int_1^2 kV dV = \frac{k(V_2^2 - V_1^2)}{2} = \frac{k(V_2 + V_1)}{2} (V_2 - V_1) = \frac{p_2 + p_1}{2} (V_2 - V_1) \\
 &= \frac{500 \text{ kPa} + 300 \text{ kPa}}{2} \times (0.395 \text{ m}^3 - 0.509 \text{ m}^3) = -45.6 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q &= \Delta U + W = mc_v(T_2 - T_1) + W \\
 &= 2 \text{ kg} \times 0.866 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times (313.15 \text{ K} - 673.15 \text{ K}) - 45.6 \text{ kJ} \\
 &= -669.1 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

3-7 维持等压的汽缸活塞系统内含有 400 kPa 的饱和水蒸气 0.2 kg, 汽缸冷却直至缸内水蒸气的体积为初始体积的一半, 求过程功。

提示和答案: $v_1 = v''$, 查饱和水和饱和水蒸气表, 解得 $W = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1) = -18.5 \text{ kJ}$ 。

3-8 一台逆流式加热器把 2 MPa 的饱和蒸汽加热成为 2 MPa、450 °C 的过热蒸汽, 加热流体是空气, 热空气的进口温度是 1 200 K, 空气出口温度比蒸汽进口温度高 20 °C, 若蒸汽流量为 2.5 kg/s, 求空气最小流量。

解 由 2 MPa, 查饱和水和饱和水蒸气表得 $t_s = 212.4 \text{ °C}$ 、 $h_1 = h'' = 2 798.7 \text{ kJ/kg}$ 。2 MPa、450 °C 时, 由未饱和水和过热蒸汽表得 $h_2 = 3 357.5 \text{ kJ/kg}$ 。

空气出口温度 $T_4 = (212.4 + 20 + 273.15) \text{ K} = 505.55 \text{ K}$
等压过程热量等于焓差, 故能量方程

$$q_{m,a} c_p (T_3 - T_4) = q_{m,w} (h_2 - h_1)$$

解得

$$\begin{aligned}
 q_{m,a} &= q_{m,w} \frac{(h_2 - h_1)}{c_p (T_3 - T_4)} \\
 &= 2.5 \text{ kg/s} \times \frac{3 357.5 \text{ kJ/kg} - 2 798.1 \text{ kJ/kg}}{1.005 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \times (1 200 \text{ K} - 505.55 \text{ K})} \\
 &= 2.00 \text{ kg/s}
 \end{aligned}$$

3-9 气缸内有 R134a 过热蒸气 2 kg, 参数为 350 kPa、100 °C, 冷却成温度仍为 100 °C, 干度为 0.75 的气液两相混合物, 若活塞与气缸的摩擦可忽略不计, 求过程中 R134a 的放热量。

解 取气缸中 R134a 为闭口系, 据题意, 过程中缸内压力为常数 $p_1 = p_2 = 350 \text{ kPa}$ 。查 R134a 热力性质表, 350 kPa、100 °C 时: $h = 490 \text{ kJ/kg}$ 、 $v = 0.084 1 \text{ m}^3/\text{kg}$; $p = 350 \text{ kPa}$ 时: $h'' = 401.5 \text{ kJ/kg}$ 、 $h' = 206.7 \text{ kJ/kg}$ 。

$h_2 = h' + x_2(h'' - h') = 206.7 \text{ kJ/kg} + 0.75 \times (401.5 \text{ kJ/kg} - 206.7 \text{ kJ/kg}) = 352.8 \text{ kJ/kg}$
能量方程:

$$Q = \Delta U + W = m[(u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1)] = m(h_2 - h_1)$$

$$= 2 \text{ kg} \times (352.8 \text{ kJ/kg} - 490 \text{ kJ/kg}) = -274.4 \text{ kJ/kg}$$

3-10 20 °C 的饱和水分别等温压缩到 (a) 500 kPa、(b) 2 000 kPa、(c) 20 000 kPa, 试确定各过程的热力学能变化量和焓变化量。

提示和答案: 等温压缩过程, 水的热力学能近似保持不变, 焓则随 $\Delta(pv)$ 有一定变化。

终态	$h/(\text{kJ/kg})$	$\Delta h/(\text{kJ/kg})$	$u/(\text{kJ/kg})$	$\Delta u/(\text{kJ/kg})$	$\Delta pv/(\text{kJ/kg})$
a	84.3	0.5	83.8	0	0.5
b	85.7	1.9	83.7	-0.1	2.0
c	102.5	18.7	82.6	-1.2	20.0

3-11 压力维持 200 kPa 恒定的汽缸内有 0.25 kg 饱和水蒸气。加热后水温度升高 200 °C, 求初、终态水蒸气的热力学能和过程的加热量。

解 取缸内水蒸气为闭口系。

状态 1: 由 $p = 200 \text{ kPa}$, 查饱和水和饱和水蒸气表, 得

$$t_s = 120.2 \text{ °C}, h'' = 2706.5 \text{ kJ/kg}, v'' = 0.8865 \text{ m}^3/\text{kg}$$

则 $u'' = h'' - p_s v'' = 2706.5 \text{ kJ/kg} - 200 \text{ kPa} \times 0.8865 \text{ m}^3/\text{kg} = 2529.2 \text{ kJ/kg}$

状态 2: $t_2 = 320.2 \text{ °C}$, $p_2 = 200 \text{ kPa}$, 查水蒸气热力性质表, 得

$$h_2 = 3112.4 \text{ kJ/kg}, v_2 = 1.3634 \text{ m}^3/\text{kg}$$

则 $u_2 = h_2 - p_2 v_2 = 3112.4 \text{ kJ/kg} - 200 \text{ kPa} \times 1.3634 \text{ m}^3/\text{kg} = 2839.7 \text{ kJ/kg}$

$$Q = m(\Delta u + w) = m[(u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1)] = m(h_2 - h_1)$$

$$= 0.25 \text{ kg} \times (3112.4 \text{ kJ/kg} - 2706.5 \text{ kJ/kg}) = 101.5 \text{ kJ}$$