

工程热力学

(下册)

赠
南航文庫
趙承龍
07.9.21

1304 5.15.18

南京航空學院編印

1959.9

第四章 一般的热力学方程式：水蒸汽与湿空气

§ 4-1 一般的热力学方程式

4-1-1 引言

在以前所推导的热焓、内能、熵的计算公式，因为都是以理想气体出发，所以这些公式只能适用于理想气体物性参数的计算，而对于实际气体则不能应用。

在第一章中我们早已知道，实际气体的状态方程不仅与理想气体的状态方程有着本质上的区别，而实际气体状态方程的本身也是各种各样的，有的是根据实际气体的某些特性对理想气体的状态方程作了或多或少的修正（如范德瓦耳方程），有的是以实验的数据为基础而建立起来的。由此可见，依据某一实际气体的状态方程而建立起其他物性参数的计算公式，就不可能普遍的应用。本节仅仅依据热力学第一定律与第二定律为基础，不依赖于任何气体的状态方程式，不作任何假定而推导出一般的热力学方程式，适用于任何气体，当然，这些方程仍可用于理想气体，故叫一般的热力学方程。

一般说来，我们常用的那些物性参数，只有 p 、 v 及 T 可以通过实验方法直接测量出来，而象 i 、 u 及 s 这些参数，通常不能直接用实验方法求出来的。因此在热力学上解决这些参数的计算时，都是找出 i 、 u 、 s 与 p 、 v 、 T 的关系，从而通过 p 、 v 、 T 的测量而间接的计算出来。因此，在我们推导这些一般的热力学方程式时，也就把 p 、 v 、 T 作为已知的参量看待。

另一方面，对于实际气体的某些物性描写，我们可以通过实际气体的一般方程式加以阐述。例如我们在第二章中已经知道， C_p 与 C_v 对于理想气体仅是温度的函数，而与压力、容积无关，但对于实际气体 C_p 与 C_v 就不仅是温度的函数，而且也是压力与容积的函数，而这个结论我们很容易用一般热力学方程式加以描述。

总的来说，一般的热力学方程式对于研究热力学是非常重要的，它不仅是个解决了参数的计算问题，还更好的说明某些气体的物理性质。

在我们建立这些方程式中，除基于上述两个基本定律之外，还广泛地应用了高等数学中的全微分概念。例如，

若 z 为 x 与 y 的函数，即 $z = f(x, y)$ ，则其全微分为

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

以及若有方程

$$dz = X dx + Y dy$$

为全微分，则其系数必有如下的关系：

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y$$

利用这些概念，我们将很方便地建立参数间的关系。

最后应指出：在学习这一节中，不要只陷于数学的推导和运算，更重要的是深入理解每一结论的物理意义。

4-1-2. 热力学基本关系式

当系统本身的过程是可逆时，根据热力学第一定律，系统的能量方程为：

$$dq = du + p dv$$

此外根据热力学第二定律，则有

$$dq = T ds$$

联结以上二式，可以写为：

$$T ds = du + p dv$$

或移项写成

$$du = T ds - p dv \quad (4-1)$$

这个重要的热力学公式是热力学第一定律和第二定律的共同结果。

若我们选取 S 及 V 为独立变数，则根据 du 为全微分的条件，(4-1) 式的系数必有如下的关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (4-2)$$

因选用了 $u = f(S, V)$ ，则

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_S dV$$

此式的系数与 (4-1) 式的系数比较，必有

$$\left(\frac{\partial u}{\partial S}\right)_V = T \quad (4-3)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_S = -p \quad (4-4)$$

假如我们选取 (S, P) 或 (T, V) 或 (T, P) 为独立变数时，则可把 (4-1) 式化为下列形式：

$$d(u + Apv) = di = TdS + Avdp \quad (4-5)$$

$$d(u - TS) = dF = -SdT - Apdv \quad (4-6)$$

$$d(u + Apv - TS) = d\Phi = -SdT + Avdp \quad (4-7)$$

其中 i 为焓， F 为自由能， Φ 为自由焓。这些参数分别在以前第二、第三两章中早已介绍过。它们都是状态参数，则根据全微分的条件并类似于 (4-1)、(4-2)、(4-3) 及 (4-4) 可同样得出如下诸关系：

$$A \left(\frac{\partial v}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{T}{\partial P} \right)_S \quad (4-8)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_S = Av \quad (4-9)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial S} \right)_P = T \quad (4-10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = A \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (4-11)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = -S \quad (4-12)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = -Ap \quad (4-13)$$

$$A \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \quad (4-14)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P = -S \quad (4-15)$$

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T = Av \quad (4-16)$$

上述公式中 (4-2)、(4-8)、(4-11) 及 (4-14) 称为马克士威关系式，因为该式首先由马克士威所求得。这四个方程式是基本的热力学关系式，它们都是 (4-1) 式的结果，因而也是热力学第一、第二定律的结果，所以它们都是应用于各种各样的自然现象的一些普遍方程式。当应用热力学来解决物理问题时，用这些方程非常方便（以后即可看到）。

4-1-3. 比热 C_p 与 C_v 的某些结论

1. $C_p - C_v$

我们现在推导用状态参数所表达的 $C_p - C_v$ 与 $(\frac{\partial C_v}{\partial v})_T$ 及 $(\frac{\partial C_p}{\partial p})_T$ 的关系式，从而可以得出很多有重要意义的结论。

根据第一章定容比热的定义 $C_v = (\frac{\partial u}{\partial T})_v$ ，并根据

$$dS_v = C_v \frac{dT_v}{T}$$

$$\therefore C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad (4-17)$$

同理，根据 $C_p = (\frac{\partial i}{\partial T})_p$ 及 $dS_p = C_p \frac{dT_p}{T}$

$$C_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (4-18)$$

又根据，当 $S = f(T, v)$ 时，有

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

$$\text{或} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

将 (4-18) 减去 (4-17) 并利用上式加以代换，则

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

再利用 (4-11) 将 $\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T$ 代换为 $A \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ ，则

$$C_p - C_v = AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (4-19)$$

如果应用 $f(p, v, T) = 0$ 而根据高等数学则有

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

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

用此式替换 (4-19) 式，则得

$$C_p - C_v = -AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \quad (4-19a)$$

(4-19) 及 (4-19a) 是一个很重要的方程式，它表明两个比热之差，可以用状态方程求出（因为比热差只是 p, v, T 的微分关系）。此外，从这个方程可以得到如下的结论。

1) 由于对所有物质 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ 都是负的，而 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2$ 永远是正的，所以 $C_p - C_v$ 永远为正值，即 $C_p > C_v$ 。

2) 当 $T \rightarrow 0$ 时， $C_p \rightarrow C_v$ ；即在绝对零度时，定压

比热等于定容比热。

3) 当 $(\frac{\partial v}{\partial T})_p = 0$ 时, $C_p = C_v$; 即当密度最大时, 定压比热等于定容比热。例如对 4°C 的水, $C_p = C_v$ 。

另一方面, 定压比热在实验室中容易测定出来, 但定容比热的测定就比较困难。有了这一公式, 我们就可以通过定压比热的测定, 而求出定容比热。

例 4-1 根据 (4-19) 式证明理想气体的比热, 其 $C_p - C_v = AR$ 。

解: 已知理想气体的状态方程为

$$pv = RT$$

$$\text{则 } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

将上式代入 (4-19) 则

$$C_p - C_v = AT \cdot \frac{R}{v} \cdot \frac{R}{p} = AR$$

及 $(\frac{\partial C_v}{\partial v})_T$ 及 $(\frac{\partial C_p}{\partial p})_T$ 的关系式

在 (4-17) 与 (4-18) 式中所表达的比热方程中含有熵的参量, 为了将熵的参量去掉, 我们用热力学基本关系式加以代换。由 (4-17) 及 (4-11)

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad \text{与} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = A \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T &= T \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = AT \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \\ &= AT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \end{aligned} \quad (4-20)$$

同理, 由 (4-19) 及 (4-14) 可得

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -AT \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (4-21)$$

通过 (4-20) 及 (4-21) 两式可以证明, 理想气体的比热与压力和比容无关。因为对理想气体其二次偏微分 $(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2})_p$ 和 $(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_v$ 都等于零。

由于 (4-20) 与 (4-21) 中包括状态参数的偏微分, 所以在各种不同的情况下, 气体比热与压力和温度或者与容积和温度的特性, 由研究和讨论时所选择的状态方程式所决定。若将 (4-21) 式积分则

$$C_p = \int_0^p \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dp = -AT \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p dp + f(T) \quad (4-22)$$

式中 $f_c(T)$ 代表压力为 0 时的比热 (是一个温度的函数) 我们可以写为:

$$C_p = C_{p0} - AT \int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (4-22a)$$

我们知道, 任何实际气体当压力趋近于 0 时, 实际气体就接近于理想气体, 所以式中的 C_{p0} 实际上就代表为理想气体的比热, 并且只是温度的函数。由 (4-22a) 可以看出实际气体的比热较理想气体的比热多后面的一项。

根据这个方程式, 我们编制蒸汽图表时, 若已选定了蒸汽的状态方程式, 则可按照上述积分而确定 C_p 与压力和温度的关系方程式。

例 4-2 用理想气体的状态方程式 $pv = RT$ 证明 (4-22a)

式中 C_{p0} 为理想气体的比热

证 根据 $pv = RT$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad \therefore \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p = 0$$

则代入 (4-22a), 得

$$C_p = C_{p0} - 0 = C_{p0}$$

反之, 若我们通过实验已确定了

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

的关系, 则我们根据这个方程确定的偏微分 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T$ 的值, 代入 (4-21) 式并进行积分即能求得 $F(p, v, T) = 0$ 的状态方程式, 因为

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = - \int \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \frac{dT}{T} + f_1(p)$$

二次积分, 则

$$v = - \iint \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \frac{dT^2}{T^2} + T f_1(p) + f_2(p) \quad (4-23)$$

其中 $f_1(p)$, $f_2(p)$ 皆为积分常数, 且为压力的函数 (因为在定压下积分的原因)。该积分常数可由实验确定。

通过上述说明可以看出, 我们所导出的 (4-20) 及 (4-21) 式在实际上的应用是非常重要的。

4-1-4 焓、内能与熵的一般方程式

基于上面所建立的热力学关系, 使我们很容易的建立起计算

任何实际气体的焓、内能与熵的一般方程式。

焓：假使我们选择 p, T 为独立变量，则

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

根据 (4-5) 式与上式以及 (4-18) 式，则

$$\begin{aligned} di &= Tds + Avdp = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp + Avdp \\ &= Cp dT - \left[-T\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T - Av\right] dp \end{aligned}$$

根据 (4-14) 将 $-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$ 用 $A\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 代换，则

$$di = Cp dT + A\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp \quad (4-24)$$

若将上式积分，则

$$i = \int_{T_0}^T Cp dT - A \int_{p_0}^p \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp + i_0 \quad (4-25)$$

式中 i_0 为一积分常数，由始点压力 p_0 及温度 T_0 所决定。

研究此方程可以看出，焓的变化是由于二部分变化的结果。

方程中的第一项表示当压力保持定值时，由于温度变化的焓变；而第二项表示当温度保持不变时，压力变化所引起的焓变。这个方程当在给定 $v = f(p, T)$ 的状态方程时应用起来非常方便。

例 4-3. 依据 $Pv = R$ 导出计算理想气体的焓变公式。

解：对于理想气体的 $v = f(p, T)$ 为 $v = \frac{RT}{p}$ ，则

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = T\left(\frac{R}{p}\right) - v = 0$$

即压力的积分项为 0，这说明此种气体的焓变与压力无关。将 (4-25) 式积分限改为 T_1, T_2 及 p_1, p_2 ，则焓变

$$i_2 - i_1 = \int_{T_1}^{T_2} Cp dT - A \int_{p_1}^{p_2} \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp = \int_{T_1}^{T_2} Cp dT$$

若把 C_p 视为定值，则

$$i_2 - i_1 = Cp(T_2 - T_1)$$

这正好是在第二章中计算理想气体的焓变公式。

内能：假使我们选择 T, v 为独立变量，则

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

根据 (4-1) 式，上式及 (4-1) 式，则得

$$\begin{aligned} du &= Tds - Avdv = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv - Avdv \\ &= Cv dT + \left[T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - Av\right] dv, \end{aligned}$$

根据 (4-11) 将 $(\frac{\partial S}{\partial V})_T$ 用 $A(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ 代换, 则

$$du = C_V dT + A \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (4-26)$$

若将上式积分, 则得

$$u = \int_{T_0}^T C_V dT + A \int_{V_0}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + u_0 \quad (4-27)$$

式中 u_0 为一积分常数, 由始点的 T_0 和 V_0 所决定。

其物理意义仍和焓一样, 第一项为容积不变时, 温度变化所引起的内能变化; 第二项为当温度不变时, 容积变化所引起的内能变化。

例 4-4 依据范德瓦耳方程式 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, 导出内能 p , V 及 T 表示的关系式:

解: $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$, 则 $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$
代入 (4-27) 式为

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT - Aa \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

若把 C_V 视为常数

$$u_2 - u_1 = C_V (T_2 - T_1) - Aa \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

焓: 根据 (4-1) 式

$$du = T ds - p dV \quad \text{或} \quad ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dV$$

将 (4-26) 式中的 du 代入, 则

$$\begin{aligned} ds &= \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dV = \frac{C_V dT}{T} + A \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T} \right] dV + \frac{p}{T} dV \\ &= C_V \frac{dT}{T} + A \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \end{aligned} \quad (4-28)$$

式 (4-28) 对任何气体都能适用, 积分上式, 则得

$$S = \int_{T_1}^T C_V \frac{dT}{T} + A \int_{V_1}^V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + S_1 \quad (4-29)$$

S_1 仍为积分常数, 由始点决定。

方程 (4-26) 至 (4-29) 的公式, 对于给定 $p = f(V, T)$ 的状态方程时, 应用起来非常方便。

如果在推导焓的计标公式时, 我们开始用 (4-5) 式, 则焓变可以用等压与等温的二部分积分计标:

$$\text{因为} \quad ds = \frac{di}{T} - \frac{A V dp}{T}$$

将 (4-24) 式代入并化简, 即得

$$ds = C_P \frac{dT}{T} - A \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (4-30)$$

积分, 得

$$S = \int_{T_1}^T C_P \frac{dT}{T} - A \int_{p_1}^p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + S \quad (4-31)$$

这个方程当应用 $V = f(p, T)$ 的状态方程时就较方便。

例 4-5: 导出范德瓦耳方程气体的熵变公式

解: 因为 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, 故 $p = f(V, T)$ 应用 (4-29) 式求个最为方便。根据例 4-4 微分的结果, 代入方程 (4-29) 即得

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + A \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \\ &= \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} + A \int_{V_1}^{V_2} \frac{R dV}{V-b} \end{aligned}$$

若仍视 C_V 为定比热, 则

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + AR \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

§ 4-2 水蒸汽

4-2-1. 引言

在热力工程上广泛地利用着水蒸汽作为热机 (蒸汽涡轮或蒸汽机) 及热交换器的工质, 这主要是由于到处都有水, 而水的价钱便宜, 对人体健康无害。

我们知道, 若蒸汽的温度很高, 压力很低, 分子本身所占容积与蒸汽的容积相比很小时, 也就是当蒸汽远离凝结温度时, 则分子间的内聚力就显得微不足道, 而这样的蒸汽就可视为理想气体, 并可应用理想气体的状态方程或作参数的计算。例如在内燃机的燃烧产物中所含有的水蒸汽就可视为理想气体; 反之, 若温度较低, 压力较高时, 即蒸汽离凝结温度不远时, 分子间的内聚力就不能忽略, 这时就必须按照实际气体来考虑, 例如在蒸汽机或换热器上所用的蒸汽就属于这种情形。

在第一章中已介绍了很多实际气体的状态方程式, 这些方程虽然也考虑了实际气体的某些影响, 不过还有一些影响尚未考虑到, 以致有的方程不能认为是足够准确的, 因此实用上有很多实际气体的状态方程是根据实验方法而确定的。不过实验方法所确定的方程式对所实验的气体是精确的, 因而使用范围就受到了一定的限制。

应该指出, 所有的水蒸汽经验公式, 对于日常的热工计算都嫌复杂和麻烦, 因此有关水蒸汽的计算就不得不广泛的采用数据表或图线。

4-2-2. 水蒸汽的等压蒸发过程

工程上利用蒸汽锅炉产生蒸汽, 蒸汽锅炉的构造型式虽有不

同，但产生蒸汽的方式原则上是一样的，即等压蒸发过程。压力的高低从1-2个绝对气压到100绝对气压或更高。

我们研究水蒸汽先从水开始，把水蒸汽的状态变化过程表示在 $p-v$ 图上；为了方便起见，则假为水不是在锅炉里，而是装在滑动活塞的气缸里蒸发，这对所得结论并无影响。

设气缸中装有1公斤的水，温度在 0°C ，压力是 p 个绝对气压，水的容积以 v_0 表示，图4-1上的1点就表示水的这个状态。

因为温度若不太高，可以认为水是不可压缩的，于是根据这个理由，可以说在任何压力 p 时，只要温度相同，水的容积也相同。

若开始等压加热，则水的容积及温度均增加（为简单起见，不考虑水的密度最大时不是 0°C ，而是 4°C 这个问题），到达沸点时，水开始变为蒸汽，图上2点表示此状态，此时的水称为饱和水，在此沸点温度液体有一完全确定的比容，以 v' 表示；若再继续加热则温度不变，水量减少，汽量增加，蒸发到3点终止。此时最后一滴水已变为蒸汽，于是2及3点间，汽缸中是饱和水及饱和汽的混合物，这种状态的蒸汽叫做潮湿饱和蒸汽或简称湿蒸汽；在3点，所有水都已蒸发成饱和蒸汽，叫做乾饱和蒸汽或简称乾蒸汽，乾蒸汽的比容用 v'' 表示。

在整个蒸发期间，混合体的温度保持不变，叫作沸点或饱和温度，用 t_s 表示，而相应的压力叫饱和压力用 p_s 表示，这个饱和温度单值地决定于饱和压力，而有 $t_s = f(p_s)$ 。

在2及3两点间的状态，若温度不变，增加或缩小容积，蒸汽的压力仍不变。但可以观察到，增加容积，则有一部分液体蒸发成汽；减少容积，则有一部分蒸汽凝结成水。

在2、3中间任何一点，如4点的状态，1公斤湿蒸汽中含有 x 公斤的乾饱和蒸汽及 $(1-x)$ 公斤的水，则 x 叫作蒸汽的乾度或叫做含汽量，而 $(1-x)$ 叫作蒸汽的湿度或含水量，故 x 是湿蒸汽中乾蒸汽重量与总重量之比。如果我们取5公斤的湿蒸

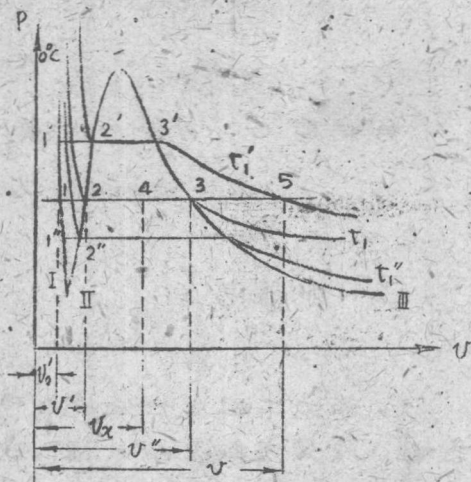


图 4-1

汽 其中有 0.2 公斤是水，则乾度 x (或含湿量) 应为：

$$x = \frac{5 - 0.2}{5} = 0.96 = 96\%$$

当然对于 2 点的 $x = 0$ ，而对于 3 点的 $x = 1$

若将 3 点的乾饱和蒸汽继续加热，并保持压力不变，则蒸汽的温度必将增加，这种蒸汽我们称为过热蒸汽。过热蒸汽与乾饱和蒸汽的区别在于乾饱和蒸汽的温度仅是压力的函数，而过热蒸汽的温度与压力和比容有关。在同一压力下，过热蒸汽与饱和蒸汽温度之差，称为过热度。

因为在相同的压力下，过热蒸汽的比容大于饱和蒸汽的比容，这说明单位容积内过热蒸汽所包含的分子数小于饱和蒸汽所含有的分子数，因此过热蒸汽又称为非饱和蒸汽。

以上所述就是在一定压力下的蒸发过程。

如果在另一压力 P_2 下进行如上的蒸发过程，假设压力 P_2 比原来的 P_1 高很多，因已认为水是不可压缩的，则其比容与 P_1 时的比容相同 ($v' = 0.001 \text{ 米}^3/\text{公斤}$) 以 $1'$ 表示，因 $P_2 > P_1$ ，所以水加热后将在较高的 t_s 开始蒸发，于是到达沸点时水的比容比以前的大一些，2 点表示这一状态，此点较 2 点靠右些，继续加热可得湿蒸汽，到 3' 点得乾蒸汽，但 3' 点比 3 点偏左些，再等压加热可得过热蒸汽。

如此考虑几个等压蒸发过程，每次压力不同则把代表水在 0°C 不同压力的各点联接起来，~~成为~~平行于坐标的直线 I，依次把 2 点联接起来成为右倾的曲线 II，所有乾饱和蒸汽各点联接起来成为左倾的曲线 III。

以上所联接的曲线 I、II 及 III，其中 I 相当于 0°C 的水，II 相当于开始沸腾的水，III 是乾饱和蒸汽线。而曲线 II 叫作下界假曲线或下界线，曲线 III 叫作上界假曲线或上界线，0.2436 是临界点。

从上述曲线可以看出，水的压力越高，为脱离液体分子所需的“活动力”也越大，即压力越高，水的沸点及比容也越高；但从另一方面看，压力越高，乾蒸汽的比容越小，当达到某一压力时水的沸点的比容等于乾蒸汽的比容，在这一点，蒸汽及液体的区别消失，曲线 II、III 就彼此汇合，这一点就叫作临界点用 K 表示。

水蒸汽的临界点数据如下：

$$t_{K0} = 374^\circ\text{C} ;$$

$$P_{K0} = 22.6 \text{ 绝对气压} ;$$

$$v' = v'' = v_{K0} = 0.0031 \text{ 米}^3/\text{公斤} ;$$

$$\gamma' = \gamma'' = \gamma_{kp} = 222$$

$$\text{公斤/公升}$$

$$v' = v'' = v_{kp} = 498$$

$$\text{公升/公斤}$$

$$\text{汽化热 } \gamma = 0$$

$$s' = s'' = s_{kp} = 1.052$$

$$\text{大卡/公斤一度}$$

4-2-3 水蒸汽状态参数的计算。

我们在上一节中早已指出，由于蒸汽的计算在于设计，所以在热工计算中广泛地采用着数据表或图表，这一节将引蒸汽参数的简单计算方法以及数据表的用法。

书末附的表 I、II 是饱和水蒸汽表。其中表 I 是以按温度为自变数作成的，表 II 是以按压力为自变数作成的。在这些表中表上列示上界线及下界线的数据只需知道饱和水或饱和蒸汽的任何一参数，其他参数就可以完全由表上确定。大家知道一般的一个状态只知道一个参数是不能决定此一状态的，但饱和水的干度 $x=0$ 干饱和蒸汽的干度 $x=1$ ，故在确定饱和水或干饱和蒸汽时，除了干度已给之外，再如已知温度或压力（此时饱和温度为压力的函数，已不是独立变的）任一参数，就可以确定蒸汽的其他性质了。表上“'”表示饱和水的参数，“''”代表干饱和蒸汽的参数。

附表 II 是过热蒸汽与考虑到压缩影响的水的参数，在这个表中要确定一个状态的参数，必须知道其中的任何二个参数，这是因为在这时所有参数都是独立变数。

下面我们分别研究在不同的状态下参数计算方法：

1. 水及饱和水

在工程计算上可视为水的比容与压力无关（特别在温度不很高时），在 0°C 时， $v_0' = 0.001 \text{ 公升/公升}$ ， $\gamma_0' = 1000 \text{ 公斤/公升}$ ，在温度很高时，等温过程中容积变化很显著，即不能再视水为不可压缩的流体。

在 $t = 0^\circ\text{C}$ $P = 0.006228$ 绝对气压时饱和水的参数皆假定

$$i_0' = 0$$

$$\text{大卡/公斤}$$

$$u_0' = 0$$

$$\text{大卡/公斤}$$

$$s_0' = 0$$

$$\text{大卡/公斤一度}$$

在其他温度时皆假定水的 $C = 1$ 大卡/公斤一度，故

$$i' = ct = t \quad \text{大卡/公斤}$$

$$u' = i' - Apv' \approx i' \quad \text{大卡/公斤}$$

(这是考虑 Apv' 很小而加以忽略)

$$S' - S_0 = \int_{273}^{T_H} \frac{cdT}{T} = \ln \frac{T_H}{273}$$

$$S' = \ln \frac{T_H}{273} \quad \text{大卡/公斤一度} \quad (4-32)$$

通常这些参数在其他温度时，饱和水可查附表 I 或 II，水可查附表 III (需线左边的数据) 而得到

例 4-6: 已知饱和蒸汽的比容 $S' = 0.0013023$ 公尺³/公斤

确定饱和水和饱和汽的其他参数。

解: 查表 I 则得

$$t = 270^\circ\text{C}; \quad p_H = 56.14 \text{ 公斤/公分}^2;$$

$$v'' = 0.0356 \text{ 公尺}^3/\text{公斤}; \quad \gamma'' = 28.09 \text{ 公斤/公尺}^3;$$

$$i' = 283.1 \text{ 大卡/公斤}; \quad i'' = 666.3 \text{ 大卡/公斤};$$

$$S' = 0.7105 \text{ 大卡/公斤一度}; \quad S'' = 1.4163 \text{ 大卡/公斤一度}$$

例 4-7: 水的温度 $t = 200^\circ\text{C}$ ，压力 $p = 30$ 公斤/公分²

确定水的 v' 以及 S'

解: 查 III 表则得水的

$$v' = 1.1552 \text{ 公尺}^3/\text{公斤};$$

$$i' = 203.7 \text{ 大卡/公斤};$$

$$S' = 0.5560 \text{ 大卡/公斤一度}$$

2. 干饱和蒸汽

干饱和蒸汽的特性其它的温度完全由压力来决定，反之亦然，在压力为 0.9 到 40 绝对气压之间，可用以下经验公式，

$$t_H = 100 \sqrt[4]{p_H} \quad (4-33)$$

式中 p_H 的单位为公斤/公分² (绝对气压)。

在图 4-2 表示蒸汽的饱和温度随压力变化的曲线，其关系式为：

$$t_H = f(p)$$

饱和和蒸汽的比容与压力的关系式可用莫里尔方程式已足够准确；

$$p^{1/3} v'' = 1.7235 \quad (4-34)$$

式中 p 的单位是 kg/cm^2 (绝对气压)。

在 $p-v$ 图上(图4-3) 饱和和蒸汽的比容是双曲线，比重线是一条稍弯曲的线。

饱和和蒸汽的焓，因为由饱和和水，到饱和和蒸汽是等压过程，故

$$i'' = i + q_p$$

式中 i' 为同压力下饱和水的焓， q_p 为每公斤饱和液体转变成饱和蒸汽所需的热量，这部分热量叫作蒸发潜热，用 r 表示。有许多实验家测定 r 与压力(也就是温度)的关系，并把此数据制定在表 I、II 里。把此 r 代入上式，即

$$i'' = i + r \quad (4-35)$$

饱和和蒸汽的内能仍依

$$u'' = i - p v''$$

这种蒸汽的熵为

$$S'' = S' + \frac{r}{T_H}$$

或

$$S'' = \ln \frac{T_H}{273} + \frac{r}{T_H} \quad (4-36)$$

所有饱和和蒸汽的参数在附表 I、II 上都能查到。

3. 湿饱和蒸汽

：湿饱和蒸汽的温度也是由压力所决定的，当一定压力下或在一定温度下，湿饱和蒸汽的参数要看含汽量或其干度 x 多少而定。

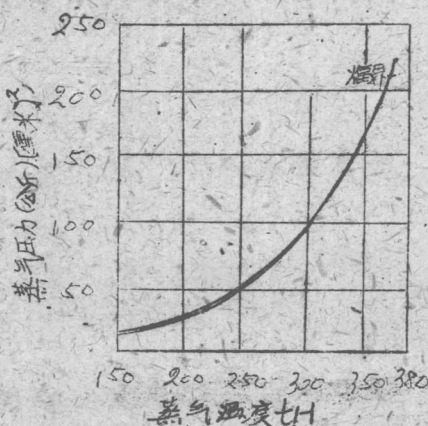


图4-2 水蒸汽的饱和关系

$$t_H = f(p)$$

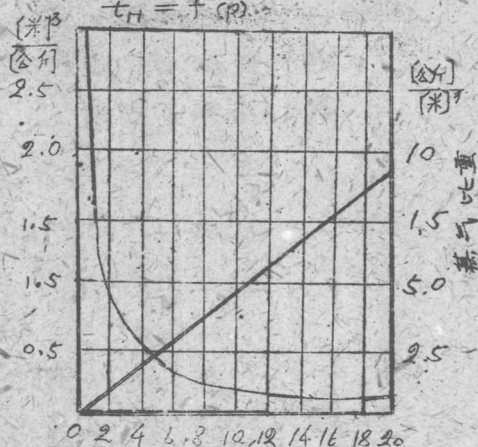


图4-3 水蒸汽的干度关系

$$v'' = f(p) \text{ 与 } r'' = F(p)$$

若每公斤湿饱和蒸汽中含有 x 公斤乾饱和蒸汽及 $(1-x)$ 公斤水，则比容为

$$v_x = v' + x(v'' - v') = v''x + (1-x)v' \quad (4-37)$$

若 x 相当大及压力很低时，水的 $(1-x)v'$ 这一项可忽略不计，

则

$$v_x = v''x \quad (4-38)$$

湿饱和蒸汽焓为

$$i_x = i' + r'x \quad (4-39)$$

或

$$i_x = i''x + (1-x)i' \quad (4-39a)$$

$$\begin{aligned} S_x &= S' + \frac{r}{T_H} x \\ &= \ln \frac{T_H}{273} + \frac{r}{T_H} x \end{aligned} \quad (4-40)$$

$$S = S''x + (1-x)S' \quad (4-40a)$$

应该指出：湿饱和蒸汽区域里如只知道温度和压力是不能确定它的状态，因此时温度是压力的单值函数，必须还要知道 v 或 i 或 S 或 x 才行。这是两相共有的特征。

例 4-8：在 40 公升容积的密闭容器中有水、汽混合物，其中含水 0.1 公斤，其余是汽。蒸汽温度 $t = 200^\circ\text{C}$ ，求湿蒸汽的乾度（或含汽量）。

解：查表 1 根据 $t = 200^\circ\text{C}$ 得到

$$P_H = 1.59 \text{ 公斤/公分}^2; \quad v'' = 0.127 \text{ 公尺}^3/\text{公斤}; \text{ 及}$$

$$v' = 0.00116 \text{ 公尺}^3/\text{公斤}.$$

40 公升的湿蒸汽中所含乾蒸汽的重量；

$$G_H = \frac{0.04 - 0.1 \times 0.00116}{0.127} = 0.315 \text{ 公斤}$$

湿蒸汽的比容：

$$v_x = \frac{0.04}{0.1 + 0.315} = \frac{0.04}{0.415} = 0.0963 \text{ 公尺}^3/\text{公斤}$$

按 (4-38) 式求乾度（或含汽量）

$$x = \frac{v_x}{v''} = \frac{0.0963}{0.127} = 0.758.$$

例 4-9：计算压力 $p = 15$ 绝对气压 $x = 0.9$ 的湿蒸汽的焓 i_x 及内能 u_x 。

按(4-39)式湿蒸汽的焓

$$i = i' + r x$$

由表 II 查得:

$$i' = 200.7 \quad \text{大卡/公斤};$$

$$r = 466.7 \quad \text{大卡/公斤};$$

$$v'' = 0.1342 \quad \text{公尺}^3/\text{公斤}.$$

於是

$$i_x = 200.7 + 466.7 \times 0.9 = 620.6 \quad \text{大卡/公斤};$$

$$v_x = v'' x = 0.1342 \times 0.9 = 0.121 \quad \text{公尺}^3/\text{公斤};$$

$$u_x = i_x - A p v_x = 620.6 - \frac{15 \times 0.121 \times 10^4}{427} \\ = 578.1 \quad \text{大卡/公斤}.$$

4. 过热蒸汽

当蒸汽的温度在相同的压力下高於饱和温度时, 或者当蒸汽的压力在相同的温度下不低於饱和压力时的蒸汽都是过热蒸汽。过热蒸汽的形成如图 5-4 所示, 在一般的蒸汽锅炉中饱和蒸汽经过管道进入过热器进行等压加热后所出来的蒸汽, 就是过热蒸汽, 而过热器是用烟道加热的。

过热蒸汽的焓为:

$$i = i'' + q_p$$

式中的 q_p 为由饱和蒸汽状态等压加热到过热蒸汽所需要的热量, 叫作过热热量。

$$q_p = \int_{T_h}^T c_p dt$$

式中的

$$c_p = f(p, t)$$

这个关系可用分析法求出, 在图 4-5 上表示了根据苏联热工研究所的数据而制成的水蒸汽真实比热与温度和压力的关系。

若把 $c_p = f(p, t)$ 按照图 5-5 的曲线图解法求出饱和温度与任何其他温度间过热蒸汽的平均值 c_{pm} 则将上式积分就可求出

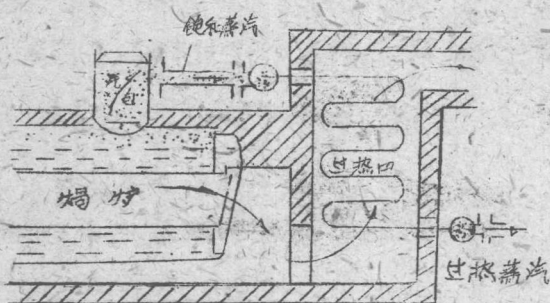


图 4-4