

高等学校教学用书

雅 氏
工 程 热 力 学

下 册

A · C · 雅斯特烈姆斯基著

沈 維 道 譯



中国工业出版社

本书是高等工业学校“工程热力学”課程的教科书。

原书共分三編，第一編根据热力学的两个定律闡述了一般原理，另以特別章节敍述了气体的热力学和内燃机的循环。

第二編是实际气体的热力学，在这一編中研究了水蒸汽热力学的一般問題，对于一些最重要的状态方程式进行了分析，并以很多篇幅研究了蒸汽动力循环。

第三編简要敍述了化学热力学的基本原理。

譯本分上下两册出版。本书是下册，它包括原书的第二編和第三編。

А · С · ЯСТРЖЕМСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
ГОСЭНЕРГОИЗДАТ
МОСКВА—1953

* * *

雅氏工程热力学

下 册

沈 維 道 譯

(根据水利电力出版社紙型重印)

*

水利电力部办公厅图书编辑部编辑(北京阜外月坛南街房)

中国工业出版社出版(北京佟麟閣路丙10号)

(北京市书刊出版事业許可證出字第110号)

中国工业出版社第二印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168^{1/2}·印張8^{7/8}·插頁1·字数253,000

1957年8月北京第一版

1961年5月北京新一版·1961年11月北京第二次印刷

印数2,531—4,380·定价(10)1.60元

*

统一书号：15165·19(水电-10)

下冊 目錄

第二編

| | |
|--------------------------|-----|
| 導言 | 285 |
| 第九章 基本的定义和公式、水蒸汽的 Pv 圖 | 292 |
| 9-1 基本定义 | 292 |
| 9-2 水蒸汽的 Pv 圖 | 295 |
| 9-3 三相点 | 297 |
| 9-4 液体的加热过程，汽化过程和蒸汽的过热过程 | 300 |
| 9-5 干饱和蒸汽 | 308 |
| 9-6 湿饱和水蒸汽 | 313 |
| 9-7 克拉貝隆-克勞修斯方程式 | 315 |
| 9-8 过热蒸汽 | 316 |
| 9-9 过热蒸汽状态方程式 | 318 |
| 9-10 过热蒸汽的比热 | 322 |
| 9-11 过热蒸汽的比容，热量，内能，焓和熵 | 327 |
| 9-12 水蒸汽表 | 332 |
| 9-13 水蒸汽的 Ts 圖 | 338 |
| 9-14 水蒸汽的 is 圖 | 340 |
| 第十章 水蒸汽状态变化的一些基本过程 | 344 |
| 10-1 圖解計算法 | 344 |
| 10-2 解析計算法 | 349 |
| 10-3 絶热过程的近似計算法 | 353 |
| 10-4 水蒸汽的流动 | 360 |
| 10-5 水蒸汽的节流过程 | 367 |
| 第十一章 蒸汽动力裝置的循环 | 371 |
| 11-1 导言 | 371 |
| 11-2 卡諾循环 | 379 |

72.57
620
22

| | |
|----------------------------------|-----|
| 11-3 蒸汽动力裝置的基本循环 | 381 |
| 11-4 蒸汽的参数对循环热效率的影响 | 383 |
| 11-5 蒸汽动力裝置循环的热力学上的完善程度。循环的相对热效率 | 394 |
| 11-6 当蒸汽进行不可逆的绝热膨胀时蒸汽动力裝置的循环 | 400 |
| 11-7 蒸汽的再热循环 | 405 |
| 11-8 热化的热力学基础 | 412 |
| 11-9 蒸汽动力裝置的回热循环 | 417 |
| 11-10 高参数水蒸汽的一般意义 | 425 |
| 11-11 两汽循环 | 429 |

第三編

| | |
|-------------------------------------|-----|
| 导言 | 441 |
| 第十二章 热力学第一定律应用于化学反应 | 444 |
| 12-1 系统的分类 | 444 |
| 12-2 化学反应的分类 | 445 |
| 12-3 热力学第一定律的基本方程式应用于化学反应 | 447 |
| 12-4 化学反应的最大热量 | 449 |
| 12-5 盖斯定律 | 452 |
| 12-6 反应热与温度的关系 | 458 |
| 第十三章 热力学第二定律应用于化学过程 | 463 |
| 13-1 一般原理 | 463 |
| 13-2 自由能 | 484 |
| 13-3 热力学的定压位 | 486 |
| 13-4 最大功 | 487 |
| 最大功的方程式 | 490 |
| 第十四章 热力学第二定律应用于化学反应、化学系統的平衡 | 471 |
| 1 导言、基本的定义 | 471 |
| 14-2 化学平衡 | 473 |
| 14-3 分解。分解度 | 484 |
| 14-4 化学亲和力。平衡常数与反应最大功之间的关系。化学亲和力的度量 | 488 |
| 14-5 温度对化学亲和力的影响 | 495 |



| | |
|---------------------------------|------------|
| 14-6 定压汽化过程 | 504 |
| 第十五章 热定理。平衡常数的确定 | 509 |
| 15-1 热定理 | 509 |
| 15-2 热定理对气体反应的应用 | 511 |
| 15-3 在气体反应的平衡常数方程式中，积分常数的計算 | 519 |
| 15-4 平衡常数方程式的另一个形式 | 523 |
| 15-5 某些反应的特征 | 530 |
| 第十六章 温度对反应速度的影响 | 542 |
| 16-1 反应速度与温度的关系 | 542 |
| 16-2 确定化学反应的速度常数与温度之間的关系的方程式 | 543 |
| 参考文献 | 549 |
| 附 录： | |
| III 过热水蒸汽的平均比热(从饱和溫度起計算) 大卡/公斤度 | 551 |
| IV 水和过热水蒸汽 | 553 |
| V 饱和水蒸汽(依溫度排列) | 562 |
| 饱和水蒸汽(依压力排列) | 563 |
| VI 水銀饱和蒸汽 | 565 |
| VII 水銀蒸汽 <i>is</i> 圖 | 566 |

水蒸汽 *is* 圖(另附)

00151

2K501/25

第二編

導 言

在本教科書的第一編中曾經研究過熱力學的一些基本定律和理想氣體的一些定律，以及在研究過程和循環時這些定律的應用。

理想氣體的這些定律不能在所有的條件下推廣到實際氣體上去，尤其不能推廣到液體的飽和蒸氣和過熱蒸氣上去。當壓力增大以及當溫度降低，這相應於當氣體的密度增大時，實際氣體與理想氣體諸定律之間的偏差就增大。在這些情況下，就不能忽略分子的容積以及分子之間相互的作用力。

這時實際氣體與理想氣體定律之間的偏差表現於：在定溫下，這些氣體的 PV 乘積不是定數，這些氣體的膨脹系數 α 是變數；在某些情況下，這系數與理想氣體的膨脹系數頗有差別，理想氣體的膨脹系數等於 0.00366（例如，在 100 絶對大氣壓時，氫的膨脹系數等於 0.00355，而在 1000 大氣壓時，等於 0.00218），以及在標準狀態時，實際氣體的摩爾容積不等於 22.4 公尺³。

實際氣體與理想氣體定律的差別也表現在，這些氣體的內能乃是任意兩個獨立參數的函數，而理想氣體的內能則只是溫度的函數。

從理想氣體諸定律得出，比熱 c_p 、 c_v 以及這些比熱之間的差值乃是常數，而實際氣體的這些比熱以及這些比熱之間的差值乃是一些變數，這些變數隨氣體的初態和氣體的一些參數而定。

對於實際氣體，系數 $k = \frac{c_p}{c_v}$ 也是變量。

在第六章中（熱力學的微分方程式），曾經導出實際氣體各個熱力學的量，各個參數之間的普遍關係，這些關係乃是用解析方法確定這些氣體一般性質的出發點，特別是在確定水蒸氣性質的時候。

在 § 1.4 中曾經研究過實際氣體的某些狀態方程式，這些方程式

中包含对分子的容积以及分子間相互作用力的修正項，并且介紹過 M. П. 烏卡諾維奇教授的方程式，这个方程式是根据实际气体合理的理論推导而得出的。这些方程式的分析可以确定实际气体基本的和一般的性質，并且可以确定物質集态变化的条件。

与物質运动学說的建立和发展有密切关系的实际气体理論的發展，在許多方面应归功于俄国学者們的著作和研究。物質运动学說的基本原理是由 M. В. 罗蒙諾索夫在十八世紀的 40 年代所提出，罗蒙諾索夫乃是这个学說的首創人之一。有了这个学說就可以建立热力性質的正确观点。

在实际气体一般理論的發展上，俄国学者們的研究和工作作出了巨大的貢獻。

H.H. 皮罗哥夫教授在物質运动学說这一方面作了深入的研究。皮罗哥夫多年研究的結果，叙述在一系列的論文中，这些論文發表在十九世紀的 80 年代和 90 年代①。皮罗哥夫主要的研究工作，發展了并且确定了物質运动学說，这在确定所研究的問題的历史方面具有非常重要的意义。

在1860年，Д.И. 門德列也夫首先确定，所有各种物質都具有一定的临界溫度。这个發現具有巨大的意義，它乃是实际气体一般理論的基础。

門德列也夫对气体压缩性的問題以及对比熱一般理論的問題也作了研究②。

在对物質临界状态的研究中，应当指出莫斯科大學 A.Г. 斯托列多夫教授(1839—1896)的著作，他給出了研究临界状态的光学方法；基輔大学教授 M.П. 阿溫納利烏斯(1835—1895 年)的著作，他拟定了确定临界溫度的方法，在各种物質临界溫度的測定上他也进行了很多實驗研究，同时也应当指出，扎伊昂甫斯基，帕甫列夫斯基，納傑日勤，斯特拉烏斯以及其他学者，他們与阿溫納利烏斯教授共同工作，并且是他的学派的一些承繼者。

① 俄国物理化学学会会刊。

② Д.И.門德列也夫：論气体的压缩性，俄国化学学会会刊，1872。

納傑日勤(1882年)拟定了确定临界温度獨創的實驗方法。他所發明的仪器的作用原理是基于在临界温度时液体的密度和蒸汽的密度相同的这一事实。

斯特拉烏斯在1880年發現了确定混合液体临界温度的定律，并且导出了公式，这个公式規定了混合液体的临界温度与組成混合液体的那些液体的临界温度之間，以及与混合液体的成分之間的关系①。

水蒸氣理論的建立和发展还归功于很多学者的實驗和理論的研究。

应当指出賴伍奧在水蒸氣性質方面的實驗和理論的研究工作，这些工作的最初一些結果發表在1840年。

在十九世紀末，建立了水蒸氣物理量之間的一般关系，并且确定了这些物理量的数值，一直到20絕對大气压为止。在这一段时期內，建立了飽和蒸汽的压力和温度之間的关系，以及压力和比容之間的关系。此外，在20絕對大气压以下的范围内，由實驗測得了液体热，汽化潜热，和蒸汽总热的数值。

从上一世紀的90年代开始，在蒸汽动力裝置中，过热蒸汽的应用开始迅速地被推广起来，而大約从这一世紀的20年代起，开始了高压蒸汽的应用(如果不注意在这以前对这一种蒸汽所进行的个别試驗性的应用)。高参数蒸汽的应用以及在这一段时期內蒸汽动力裝置的非常迅速的發展，促使蒸汽工作的新的热力循环的建立，并在研究蒸汽的物理性質和确定蒸汽参数的这一方面，促進了很多理論和實驗的研究工作。关于編制水蒸汽表，在这一段时期內进行了特別緊張的工作，因为一些老的蒸汽表都是根据賴伍奧的實驗研究的数据編制的，所包括压力的范围在20絕對大气压以下，已經不能保証蒸汽技术計算上的应用。在1904年，莫理耳編制了水蒸汽的is-綫圖，在計算過程和循环时，这个綫圖具有巨大的意义。在这一段时期內也进行了最初的一些尝试，在这些尝试中，不仅根据了一些實驗的数据和一些經驗公式，而且也应用了規定各个量和热力学函数之間一般的解析

① O. 斯特拉烏斯：論某些混合物的临界温度，俄国化学会会刊，1880。

关系的热力学定律和方程式以編制水蒸汽表。

从这一世紀的 20 年代起，开始广泛地实施这样的蒸汽工作循環，这些循環不但提高了裝置一般的經濟性，而且改善了裝置某些运行的特性。

在应用高参数蒸汽的許多大功率的蒸汽动力裝置中，已經开始应用蒸汽的再热循環，回热循環，利用作过功的蒸汽的热量的循環（供热循環），以及后来的兩汽循環，在兩汽循環中，最初在生产上实现的，是水銀和水的兩汽循環。

在确定水蒸汽性質这一範圍內的研究在这一段时期內，仍然停留于實驗性的研究，但是这些研究的發展，在各个實驗室中具有各种不同的方向。

在現时，科学研究的基本任务乃是，第一：建立水蒸汽合理的理論，这个理論包括在广泛的参数变化範圍內水蒸汽的物理性質，这广泛的参数变化範圍是从隣近饱和状态的状态到具有比临界参数更高的参数的状态，第二：在这一理論的基础上拟定准确的水蒸汽状态方程式。

这些任务的正确解决，只有在广泛进行實驗研究的基础上才有可能。具有很大意义的水蒸汽合理理論的建立，可以解决編制准确的計算出来的水蒸汽表和綫圖这一个任务。俄国的学者們是提出这个偉大任务的先驅者。在这一範圍內，最初的一些工作中之一，乃是烏卡諾維奇教授和諾維科夫的研究工作①。

这些問題历史上更为詳細的說明，在本教科書的許多章节中被給出，这些章节包括 §9-8, §9-9, §9-10, §9-12, §11-1 等。在二十世紀初期，俄国学者对于建立水蒸汽理論和理論的体系，以及建立蒸汽机和汽輪机的热力学理論的一些工作中特別应当指出的是格利聶魏茨基，拉德棲格，勃拉恩德特，密爾察洛夫等人的著作。

在 A. A. 拉德棲格教授許多著作中，直接关于水蒸汽的热力学性質，并且具有極为重要的意义的，可以指出下列这些：

① М. П. 烏卡諾維奇教授和 И. И. 諾維科夫：实际气体的热力学性質的研究，苏联科学院出版，1940。

1. 水蒸汽的公式，表和綫圖。这一著作出版了好几次（第三版在1931年），在其中給出了水蒸汽的狀態分析的理論，簡述了在这一时期最新的實驗研究和水蒸汽表。在这一部可靠的著作的附录中，对于所研究的問題，給出了詳細的文献目录。

2. 热力發动机最新的發展趨勢（1923年出版）。在这一著作中，对20年代以前的热力發动机發展的途徑和提高它們經濟性的方法給出了叙述和分析。在第一章中，叙述了蒸汽机的热力学的基本理論；在第二章中，研究了現代的热力發动机的型式以及导出在热力發动机中热的利用的分析；在第三章中，研究了在热力發动机中提高热能利用的方法。从确定蒸汽动力裝置的热力学理論的發展这一觀点看來，最后这一章表現出最有兴趣，在这一章中叙述了应用高参数蒸汽，水的回热加热，兩汽循环，以及热能和电能的联合生产等的結果。

在 A.A. 勃拉恩德特教授和 H.I. 密尔察洛夫教授的著作中，我們指出下列这些：

在教科書“热力学基础”中，这教科書出版过三次（第一版在1893年，最后一版在1918年），勃拉恩德特教授以对所研究現象的物理本質深入的分析，給出了水蒸汽系統化的理論。

属于勃拉恩德特教授的著作的还有“俄国的蒸汽机和蒸汽原动机的历史論述”，这書在1892年出版。

应当指出，关于蒸汽机历史上最早的一些叙述之一是霍京斯基的著作“蒸汽机，蒸汽輪船和蒸汽机車的历史”，聖彼得堡，1853年。

H.I. 密尔察洛夫教授在关于热力学的教科書中（1927年出版），对水蒸汽的一般理論有过詳細的叙述，同时論述了有关这方面實驗和理論的研究。

最近几十年內，在建立实际气体的理論，拟定实际气体的狀態方程式和确定計算实际气体的一些物理量的方法的这些方面的工作中，特別值得注意的是（以前已經指出过）烏卡諾維奇教授和諾維科夫的一些研究工作。这个理論的建立使烏卡諾維奇教授得以編制水蒸汽表。

与水蒸氣理論發展的同时，建立了蒸汽机的热力学理論，这个理論最初的一些原理是在1824年由卡諾所提出。在上一个世紀的50年

代建立了郎肯和克劳修斯的蒸汽动力裝置的理想循環。

蒸汽机和汽輪机理論上的發展，以及它們的热計算的確定，應歸功于俄国学者們許多著作和研究，首先是格利聶魏茨基，拉德棲格等人的著作。格利聶魏茨基教授在內燃机理論部分的研究具有非常巨大的意義，根據這些研究，他給出了內燃机的热計算，此外，格利聶魏茨基教授的功績乃是建立了蒸汽机工作過程和它的物理本質的理論的基本原理。格利聶魏茨基教授的教程“蒸汽机——工作過程的理論”，直到現在還不曾失去它的意義，它仍然是蒸汽机理論方面的基本著作。格利聶魏茨基教授在热动力裝置的理論部分有過很多的研究，其中也包括對热动力裝置的工作深入的技術經濟上的分析。

在二十世紀的最初几十年中，關於蒸汽鍋爐的理論、計算、構造和鍋爐運行的實驗研究的基本工作，有葛符利連科，格利聶魏茨基，基爾施，舒霍夫，拉姆金，以及很多其他俄国学者的著作。

A. П. 葛符利連科教授的“蒸汽鍋爐”教程，一直到20年代為止，是論述鍋爐的理論、計算、構造、運行和試驗的一部嚴整而詳細的教程。格利聶魏茨基教授給出了蒸汽鍋爐的圖解計算法；基爾施教授對蒸汽鍋爐的工作過程和確定鍋爐的理論和計算的研究，作了許多實驗的和理論的研究工作。舒霍夫和拉姆金建立了新穎的鍋爐的構造。舒霍夫式的鍋爐在工業上具有廣泛的應用。拉姆金式的鍋爐乃是蘇聯第一種大功率的單流式鍋爐。Г. Ф. 克諾爾教授明確地建立並發展了爐內過程的理論。

苏联的一些科學研究机关（苏联科学院动力研究所，全苏热工研究所，中央鍋爐汽机研究所，莫洛托夫动力学院等），在水蒸汽理論的發展，水蒸汽物理性質的研究，特別是在高參數時，準確的蒸汽表的編制方面，以及在蒸汽动力裝置理論的發展方面的研究，具有非常巨大的意義。

這些研究机关各自建立了它們自己的學派和專家們的一些巨大的團體，這些專家在所研究的科學部門中進行着深入的研究，這些研究對於我們社會主義有計劃的动力事業具有非常巨大的意義，而這一動力事業正以史無前例的速度在發展着。

我們的动力工程的發展循着建立大型電力站的途徑前進。特別是，聯合生產電能和熱能的中心熱電站得到了廣泛的發展。

為了實現這個宏大的動力事業的建設計劃，建立了一些巨大的汽輪機製造工廠，在這些工廠中，製造著最現代化的、大功率和高速的汽輪機，這些由祖國設計並製造的汽輪機是以高參數蒸汽來工作的，有了這些汽輪機便可能去建設在蘇聯的裝置中前所未有的巨大的電力站。

衛國戰爭以後動力事業的發展由蘇聯關於1946—1950年的恢復和發展國民經濟的五年計劃的指示所規定。在這個指示中寫道：“在電站中運用最新的技術——應用高壓和高溫的蒸汽，最新式的聯合生產電和熱的汽輪機以及最新式的鍋爐。……”（第1章，§10）

在現今，已廣泛地應用著壓力為100絕對大氣壓和溫度為500°C的蒸汽。把壓力提高到170絕對大氣壓和把溫度提高到550°C的這一任務已經獲得解決。

蘇聯動力工程今後的發展，由十九次黨代表大會關於1951—1955年蘇聯發展的五年計劃的指示所規定。

在這些指示中寫道（關於動力工程）：

第1章§2——“在1955年，與1950年相比，最主要種類的工業產品的生產量的增加，大致規定如下：

| | | |
|------|-------|------|
| 電力 | | 80% |
| 汽輪機 | | 2.3倍 |
| 蒸汽鍋爐 | | 2.7倍 |

第1章§6——“在五年內，電力站的總容量將大約增加一倍，而水電站的總容量將大約增加二倍，在火電站方面，首先保證擴大現有的一些企業”。

“保證建設熱電中心站和供熱管路網，以實現對城市和對工業企業的廣泛的供熱”。

由第十九次黨代表大會所規定的，蘇聯的動力工程今後非常高度的發展，在學者，生產者和蘇維埃的社會人士的面前提出了偉大的任務，這些任務的解決將會促進在我們的國家內的共產主義建設，提高

我們国家的力量和防衛的能力。这些任务的解决乃是社会主义，苏维埃的技术和科学的偉大的新胜利。

第九章

基本的定义和公式、水蒸汽的加圖

9-1 基本定义

在这一节中，介紹一些关于蒸汽和汽化过程一般的定义和名詞。

蒸汽 临界温度比較高的，并且接近飽和状态的实际气体叫做蒸汽。

对于临界温度低的一些实际气体，一直到飽和状态为止，通常都保持着气体这一名称。

汽化 液体轉變成蒸汽的过程叫做汽化。

蒸發 蒸發是指一种汽化，这种汽化只在液体的表面上以及在任何温度下發生。蒸發的强度随液体的性質和温度而定。蒸發現象是由于位置在液体表面附近的一些个别的具有高速度的，也就是它們的动能較其他分子的动能为大的液体分子，克服了隣近分子强大的構成了表面張力的作用力，从液体飞入週圍的空間。蒸發的强度随温度的升高而增大，因为这时分子的速度和动能都增大，而分子間的相互作用力則減小。在蒸發时，液体的温度降低。这个現象是由于，当液体蒸發时，从液体中飞出的一些分子具有較大的速度，因此，留在液体中的分子运动的平均速度就減小。如果液体上面的空間沒有限制的話，那末液体可以完全蒸發完。

沸騰 当向液体傳入热量时，液体的温度昇高，同时蒸發的强度增大。在某一个完全一定的温度，汽化开始在液体的全部質量中發生，这温度随液体的性質和作用在其上的压力而定，这时，蒸汽的汽泡开始在容器的壁面上和液体的內部形成。这种現象叫做液体的沸

腾。这时所得到的蒸汽具有在其中进行沸腾过程的介质的压力。

凝结 当从蒸汽中放出热量时所实现的蒸汽转变为液体的过程叫做凝结过程，凝结过程乃是汽化的逆过程。这个过程，与汽化一样，如果压力一定时它是在一定温度下发生的，在蒸汽动力装置中，蒸汽凝结时所形成的液体叫做凝结液。

对物质集态变化的研究指明，这些变化是在原有相的温度和所转变成的相的温度之间存在着某些温度差的情况下发生的。例如，在液体的表面上，在分开这两种相的边界的附近，所形成的蒸汽的温度比沸腾中的液体的温度平均要低 $0.3-0.5^{\circ}\text{C}$ 。在凝结时则存在着相反的现象，与凝结中的蒸汽相比，凝结液具有较低的温度。

此外，为了发生汽化，必须存在有某些蒸汽形成的核心，这些核心可以是空气泡，尘粒，带电的粒子，表面上粗糙不平的地方等。

如果没有这一类汽化核心，那末从液体转变为蒸汽将在刹那间剧烈地发生。这时，在转变成为蒸汽以前，液体常常处于过热的状态。在一些个别的实验中，在某些一定的条件下，曾经做到将纯粹的水加热到比汽化温度高出许多的温度。

升华 物体从固体状态直接转变成为蒸汽的过程叫做升华（参看 §9-3）。

凝固 与升华过程相反的，即，从蒸汽直接转变为固体状态的过程叫做凝固。

饱和蒸汽 液体在有限的空间中蒸腾时，同时发生着与蒸腾相反的过程，即，液化过程。蒸汽的凝结是这样引起的，在蒸汽空间中沿着各个方向运动着的分子，其中某些分子撞击在液体的表面上，这样，又落入液体的分子的作用范围之内，这些分子就又返回到了液体中。随着蒸腾的进行以及随着液体上面的空间被蒸汽所充满，蒸腾的强度减小而与蒸腾相反的凝结过程的强度增大，凝结过程就是分子从蒸汽空间又回到液体之中。到了某一时候，在体系中达到新的平衡。在这一状态中，从液体中飞出的分子的数目将等于从蒸汽空间回到液体中分子的数目。

因此，在蒸汽空间中的这一种平衡状态下，将存在着可能的最

數目的分子。在這一狀態時，蒸汽具有最大的密度，並且被叫做飽和蒸汽。因此，飽和蒸汽是指與液體處於平衡狀態中的蒸汽，這種蒸汽是從該液體形成的。飽和蒸汽所具有的溫度是其壓力的函數，這壓力等於介質的壓力，而沸騰過程是在這介質中發生的，這乃是蒸汽的基本性質。在一定的溫度下，當飽和蒸汽的容積增大時，就發生某些量的液體轉變成為蒸汽，而在一定的溫度下，當容積減小時——蒸汽轉變成為液體，但無論在第一種情況，或是在第二種情況，蒸汽的壓力保持不變。

干飽和蒸汽 當全部的液體蒸發完時，得到干飽和蒸汽。干飽和蒸汽的容積和溫度乃是壓力的函數。因此，干飽和蒸汽的狀態由一個參數決定，例如，壓力，或是溫度。

濕飽和蒸汽 當液體尚未完全蒸發時，得到濕飽和蒸汽。濕飽和蒸汽乃是蒸汽和沸騰水的一些最微小水滴的混合物，這些水滴均勻地分佈在全部蒸汽中，並且處於懸浮狀態。蒸汽在濕蒸汽中的重量成分叫做干度，並以 x 表示，而液體的重量成分則以 y 表示，叫做濕度。很明顯

$$y = 1 - x.$$

對於干飽和蒸汽， $x=1$ ，而對於水， $x=0$ 。在汽化過程中蒸汽的干度從零逐漸增大至1。

這樣，濕蒸汽的狀態由兩個參數決定，例如，壓力（或者溫度）和干度。

過熱蒸汽 在定壓下向干蒸汽傳入熱量時，蒸汽的溫度將升高。在這一種過程中所得到的蒸汽叫做過熱蒸汽。這樣，過熱蒸汽是指這樣的蒸汽，它的溫度高於同樣壓力下飽和蒸汽的溫度。與飽和蒸汽不同，飽和蒸汽的溫度只是壓力的函數，而過熱蒸汽所具有的溫度，則隨壓力和容積而定。過熱蒸汽的溫度和同一壓力下的干飽和蒸汽的溫度的差叫做過熱度。

因為過熱蒸汽的比容大於相同壓力下飽和蒸汽的比容，所以在單位容積內，過熱蒸汽所包含的分子數目就少於飽和蒸汽所包含分子的數目。因此，過熱蒸汽是不飽和的，並且比相應的飽和蒸汽具有較小

的密度。

根据过热蒸汽本身的物理特性，过热蒸汽的过热度愈高，它就愈接近气体。如同气体一样，过热蒸汽的状态，由任何两个独立参数（例如压力和温度）确定。

9-2 水蒸汽的 p_v 圖

从在一定压力下过热蒸汽的形成过程的研究（参看§9-1）得出，这个过程包括三个不同的連續实现的物理过程，即：将液体加热至沸腾温度，在一定的温度下汽化以及将蒸汽过热，这是当蒸汽的温度升高时发生的。这个过程在 p_v 座标上的圖解为綫 ad （圖 9-1），綫 ad 中的綫段 ab 相应于液体的加热， bc —汽化，以及 cd —蒸汽的过热。以 v_0 和 v' 相应表示 1 公斤水在 0°C 时以及在沸腾温度时的容积，而以 v_s , v'' 和 v' 表示湿蒸汽，干蒸汽和过热蒸汽的容积。如果汽化过程是在較高压力下实施的話，那末水在 0°C 时的容积 v_0 并不显著地减小（实际上可以当做不变），水在沸腾温度时的容积 v' 增大，而于饱和蒸汽的容积 v'' 則減小。因此，当压力增大时，容积的差 $v' - v_0$ （綫段 ab ）將增大，而容积差 $v'' - v'$ （綫段 bc ）則將減小。这样，当压力增大时， a 点和 b 点將逐渐分开，而 b 点和 c 点則將逐渐接近（圖 9-2）。將不同压力的定压綫上一些同一类的点連結起来，得到綫 $aa'a''$, $bb'b''$, 和 $cc'c''$ ，这些綫中的每一条都具有一定的意义。

綫 $aa'a'' \dots$ 表示 0°C 水的比容和压力的关系。这一条綫差不多

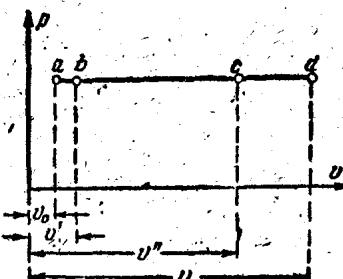


圖 9-1

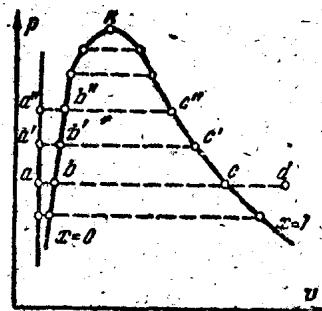


圖 9-2

是与縱座标軸平行，它对縱座标軸的傾斜是不显著的。

綫 $bb'b''\dots$ 表示出在沸騰溫度时比容和压力的关系。这一条綫叫做低界限曲綫，在 Pv 座标系統上这一曲綫分开了水的区域和饱和蒸汽的区域。如所見到，低界限曲綫乃是連結这些各别的点而成，这些点相应于在各种压力下沸騰溫度时的水。

綫 $cc'c''\dots$ 表示干蒸汽比容和压力的关系，这一条綫叫做高界限曲綫，它分开了饱和蒸汽的区域和过热蒸汽的区域。如所見到，高界限曲綫乃是連結这些各别的点而成，这些点相应于各种压力下的干饱和蒸汽。

当压力增大时，相应的容积差 $v'' - v'$ 減小，兩条界限曲綫就逐渐接近。对于每一种物質，在某一个完全一定的压力时，这兩条界限曲綫就在 k 点会合，这 k 点叫做临界点。

k 点同时属于低界限曲綫和高界限曲綫，这些曲綫就是沸騰溫度时的液体綫和干饱和蒸汽綫，这 k 点相应于物質的某一个極限的临界状态，在这一状态时，液体和蒸汽之間沒有差別。物質在这一状态时的参数叫做临界参数，并以 p_k, v_k 和 T_k 表示。对于每一种物質，这些参数具有一定的数值。对于水， $p_k = 225.65$ 公斤/公分²， $t_k = 374.15^\circ\text{C}$ ； $v_k = 0.0031$ 公尺³/公斤。在临界溫度时，液体和蒸汽具有相同的密度；因此，消失了分开物質的这两种相的弯液面。确定物質的临界参数的实验方法之一是以这一現象为根据。

根据上述得出，临界溫度乃是饱和蒸汽的最高溫度。在临界溫度以上时只可能存在过热蒸汽和气体。

关于物質的临界状态学說的發展，在許多方面应归功于斯托列多夫，阿溫納利烏斯，納傑日勤等人的工作。特别是，阿溫納利烏斯提出根据在汽化过程中使分子相互分离开的内部功的方程式以确定物質的临界溫度，在临界状态时，这内部功变为零。斯托列多夫给出了光学方法以确定临界参数，这方法获得了广泛的应用。納傑日勤研究出一种确定临界参数的独創的方法，这方法是根据这样的原則，即，在临界状态时，液体的比重与蒸汽的比重之間消失了差別。这个方法由他在实验时应用，以确定某些物質的临界参数。