

Dubbel

机械工程手册

(第一卷)

W. Beitz und K.-H. Küttner

张维 张淑英等 译

清华大学出版社 施普林格出版社

D 热力学 Thermodynamics

H. J. Brockmann, 柏林

过增元 译 杨家庆 校

一般参考资料: *Baehr, H. D.*: Mollier- i, x -Diagramm für feuchte Luft in den Einheiten des Internationalen Einheitensystems. Berlin: Springer 1961. — *Baehr, H. D.*: Thermodynamik. Eine Einführung in die Grundlagen und ihre technischen Anwendungen, 3. Aufl. Berlin: Springer 1973. — *Barthmä, F.*: Gasdynamik der Verbrennung. Wien: Springer 1975. — *Blasius, H.*: Wärmelehre. Physikalische Grundlagen vom technischen Standpunkt, 6. Aufl. Hamburg: Boysen u. Maasch 1966. — *Bosnjakovic, F.*: Technische Thermodynamik, Teil 1, 6. Aufl. Dresden: Steinkopff 1972. — *Cammerer, J. S.*: Der Wärme- und Kälteschutz in der Industrie, 4. Aufl. Berlin: Springer 1962. — *Cerbe, G.*: *Hoffmann, H.-J.*: Einführung in die Wärmelehre, 4. Aufl. München: Hanser 1977. — *Eckert, E.*: Einführung in den Wärme- und Stoffaustausch, 3. Aufl. Berlin: Springer 1966. — *Grigull, U.*: Technische Thermodynamik, 3. Aufl. Berlin: de Gruyter 1977. — *Gröber, H.*; *Erk, S.*; *Grigull, U.*: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, 3. Aufl. Berlin: Springer 1963. — *Hausen, H.*: Wärmeübertragung im Gegenstrom, Gleichstrom und Kreuzstrom, 2. Aufl. Berlin: Springer 1976. — *Hell, F.*: Grundlagen der Wärmeübertragung. Düsseldorf: VDI-Verlag 1973. — *Raznjevic, K.*: Thermodynamische Tabellen. Düsseldorf: VDI-Verlag 1977. — *Schack, A.*: Der industrielle Wärmeübergang, 7. Aufl. Düsseldorf: Verlag Stahleisen 1969. — *Schmidt, E.*: VDI-Wasserdampf Tafeln bis 800 °C und 1000 at, 7. Aufl. Berlin: Springer u. München: Oldenbourg 1968. — *Schmidt, E.*: Properties of water and steam in SI-units. Berlin: Springer u. München: Oldenbourg 1969. — *Schmidt, E.*: Technische Thermodynamik, Bd. 1: Einstoffsysteme, u. Bd. 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen. 11. Aufl. Berlin: Springer 1975 u. 1977.

标准: DIN 1341: 热传递; 基本概念, 单位, 参量. — DIN 1343: 标准状态, 标准体积. — DIN 5496: 热辐射.

1 热力学系统 Thermodynamic Systems

为了解决热力学的问题, 应该以适当的方式把所研究的系统与环境相区分开来. 孤立系统与环境既没有能量交换也没有质量交换. 闭口系统与环境有能量交换, 但没有质量交换. 对于开口系统, 既可以从环境接受能量和质量, 也能给能量和质量于环境. 在均匀系统中, 系统中各处物质的物理性质是相同的. 相反, 在非均匀系统中, 系统中不同处物质的物理性质是不一样的. 非均匀

系统中的每一个均匀区域可以相来表示. 对于单种物质来说, 相是代表集合状态. 湿蒸汽就是一种多相系统.

在研究开口和闭口系统时, 出发点是质量平衡和能量平衡. 所谓质量和能量平衡是指: 某时刻进入系统的能量和质量的数量等于该时刻从系统流出的能量和质量数. 物质的热力学状态是由它的状态量确定的. 当系统的状态量, 在无环境的作用条件下, 不再发生变化时, 就称该系统处于热力学平衡状态.

2 定律 Principle laws

热力学的支柱是四个定律。热力学第零定律：处于热平衡的两个系统或者同一系统中的两个部分，具有相同的温度。根据热力学第一定律，热是能量。能量守恒定律对所有能量都适用，对热量也

适用。不消耗任何东西而产生能量的机械（第一类永动机）是不可能的。热力学第二定律可叙述为：自然界中所有自发的过程都是不可逆的。热力学第三定律为：运用技术手段达到绝对零度是不可能的。

3 热力状态参量 Thermic properties

3.1 温度 Temperature

温度是热强度的度量。在自然界中，一定条件下的某些过程总是在同样温度下进行的（例如，物质的熔化和汽化）。因此，这些温度被约定作为建立温度标尺的基准点，例如气压为 1.01325 bar 时冰与饱和水之间的平衡温度（冰点）和气压为 1.01325 bar 时水和汽之间的平衡温度（汽化点）等。

3.1.1 温度标尺 Temperature scales

摄氏温标 摄氏温度标尺把水的冰点和汽化点之间等分为 100 分，并以相同的刻度扩展到冰点以下和汽化点以上的温度范围。水的冰点是摄氏温标的零点。

开尔文温标 开尔文温标把理论上最低的温度（绝对零度）与水的三相点（+0.01℃）之间的温度区域等分为 273.16 分，并把相同刻度扩展至三相点以上的温度范围。它与摄氏温标的对应关系为绝对零度：0K = -273.15℃

冰点 273.15K = 0℃

汽化点 373.15K = +100℃

即有关系式 $T = t + 273.15$ ，其中 T 是以 K（绝对温度）为单位的温度， t 是以℃为单位的温度。温度差的数值以开尔文温标和以摄氏温标表示都是相同的。

单位 对于那些只和温差有关的量，如比热、导热系数和膨胀系数等，可以用℃，也可以用 K 作单位。如果一些物理量取决于温度值，例如熵，那么应该用 K 作单位。

3.1.2 热膨胀 Thermal expansion

几乎所有物体温度增加时要膨胀，温度降低时要收缩。而水并不是这样。在 +4℃ 时水的密度最大，当高于或低于 +4℃ 都将发生膨胀。均匀物体的膨胀在各个方向是对称的（体膨胀）。在有些情况下，只对特定方向上的膨胀感兴趣（面膨胀、线膨胀）。通常，把膨胀与一定温度（大多数情况是 0℃）下的尺度相联系。如果一个物体在温度变化时体积变化受到阻碍，在物体中将产生应力。收缩结合就是基于这种应力而形成的。

体膨胀系数 它给出了物体温度升高 1 度时，膨胀了它在 0℃ 时体积的 γ 份额。它适用于：

体积膨胀 $V = V_0 [1 + \gamma(t - t_0)]$

面膨胀 $A = A_0 [1 + (2/3)\gamma(t - t_0)]$

线膨胀 $L = L_0 [1 + (1/3)\gamma(t - t_0)]$

（ V, A, L 分别是温度 t 时的体积、面积和长度； V_0, A_0, L_0 则分别是温度 t_0 时的体积、面积和长度）。

例子：一个圆钢管，长 30m，温度为 +18℃。当钢的体膨胀系数为 $33 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 时，把钢加热至 +80℃，它膨胀了多少毫米？

$$\begin{aligned} L_0 &= L_{11} / [1 + (1/3)\gamma(t_1 - t_0)] \\ &= 30 / [1 + (1/3)33 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} \\ &\quad \cdot (291.15 - 273.15) \text{K}] \\ &= 29.994 \text{ m} \end{aligned}$$

在 80℃ 时

$$\begin{aligned} L_{12} &= L_0 [1 + (1/3)\gamma(t_2 - t_0)] \\ &= 29.994 [1 + (1/3)33 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1} \\ &\quad \cdot (353.15 - 273.15) \text{K}] \\ &= 30.020 \text{ m} \end{aligned}$$

$$\Delta L = L_{12} - L_{11} = (30.020 - 30.000) = 20 \text{ mm}$$

3.2 压力 Pressure

如果一个力 F 通过表面 A 作用于一个物体上, 那么作用在元面积 dA 上的力 (总力的一部分) 就称之为压力. 这样, 有关系式

$$F = \int_A P dA$$

绝对压力标尺的零点是完全的真空. 绝对压力超过参考压力 P_b 的部分称过剩压力 P_u . 如果绝对压力比参考压力小, 则称其压差为过低压 P_a . 其表达式为:

$$P = P_b + P_u \text{ 和 } P = P_b - P_a$$

由气压计来确定(绝对)大气压力的值.

3.3 体积 Volume

一定数量的固态或液态物质的体积与该物质的种类和温度有关. 外界的压力对其影响很小, 所以, 一般来说可略去不计. 与此相反, 一定数量气体的体积与气体的种类和温度无关, 而只取决于气体所处空间的大小. 标准状态时的体积称之为标准

体积. 物理上的标准状态是指压力为 1.01325 bar, 温度为 0°C 时的状态. 任何数量的气体能完全充满技术设备中的任何空间. 因此, 所给定的体积与温度、气体种类就决定了气体的压力. 由于气体是可压缩的, 所以, 压力和体积是相互依赖的. 如果一个物体的质量为 m , 体积为 V , 那么一公斤这种物质所占的空间就是比容 v . 密度 ρ 是比容的倒数

$$v = V/m = 1/\rho$$

摩尔体积 V_m 是 1 摩尔气体在一定状态下所占据的体积. 一般是以压力和温度来确定这个状态. 1 摩尔是指该物质的摩尔质量. 在机械工程中喜欢用单位 $\text{kg mol} = 1000 \text{ mol}$. 与气体种类无关, 所有气体在相同的温度、压力条件下具有相同的摩尔体积, 在 0°C 和 1.01325 bar 时它为 $22.41 \text{ m}^3/\text{kg mol}$. 在 0°C 和 1.01325 bar 时 1 立方米的气体称之为标准立方米. 气体的比容为 $v = V_m/M$. 质量 m 与摩尔质量 M 的关系是由摩尔数 $n = m/M$ 给定的. 对于由 N 个相同部分组成的均匀物质, 则 $N = n N_A$, 其中 $N_A = 6.023 \cdot 10^{26}$ 是阿佛加德罗常数. 单个粒子的质量为 $m_1 = M/N_A$.

4 热和功 Heat and work

4.1 热容 Heat capacity

热量只是在与一个固态、液态或气态物体相联系时才能表现出来.

比热容 把集合状态保持不变的物质加热使其温升为 1K 或 1°C 时所需的热量称比热容. 质量为 m 的物体加热所需的热量为

$$dQ = mc dT \quad (1)$$

对于气体, 有两种极限情况: 定压条件下的热量转移和定容条件下的热量转移. 第一种情况用等压比容 c_p , 另一种情况用等容比容 c_v . 其比值 $c_p/c_v = \kappa$ 称等熵指数 κ . 对于单原子气体 (如 Ar, He, Ne) 它为 1.66, 对于双原子气体 (如 O_2 , N_2 , CO, 空气) 它为 1.4. 对于理想气体:

$$c_p - c_v = R \quad (2)$$

和

$$c_v = R/(\kappa - 1) \quad (3)$$

(R 为气体常数). 多原子气体的热容是与温度有关的, 它随温度升高而增加.

实际的比热容值是与一定的温度值相对应的. 引起温度变化的热量转移, 必须用平均比容来计算. 这个办法适用于以两个温度为界的温度区间, 以表格或图表形式给出的, 用于计算平均热容的温度区间, 大多从相同的初始温度 T_0 出发. 一般来说, 取 0°C 作为初始温度. 这样, 温度区间的不同都在于终端温度的不同 (参看附录 D4 表 1-3).

摩尔热容 它以 1mol 或 kg mol 来表示. 对于等压和等容的摩尔热容

$$c_{Mp} = M c_p \text{ 和 } c_{Mv} = M c_v$$

非均匀物体和气体混合物 由各质量部分和各种组分比热容形成的混合物比热容为

$$c = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots + m_n c_n}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} \quad (4)$$

4 D 热力学

热量转移 质量为 m 的物体, 温度从 T_1 变化到 T_2 , 其热量转移量为

$$Q_{12} = m \left[c \int_{T_0}^{T_2} (T_2 - T_0) - c \int_{T_0}^{T_1} (T_1 - T_0) \right] \quad (5)$$

当温度变化 $T_2 - T_1$ 较小时, 或在较大温度区域内其平均热容变化比较小时, 在有些情况下用以下关系式就具有足够的精确度

$$c \int_{T_0}^{T_1} = c \int_{T_0}^{T_2} = c \int_{T_1}^{T_2} \\ Q_{12} = m c \int_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1) \quad (5a)$$

对于水, 在 $0 - 200^\circ\text{C}$ 的任何温度区间的平均热容可近似取作 $4.19\text{kJ}/(\text{kgK})$ 。

例子: 把 2kg 二氧化碳和 3kg 氮气组成的混合物在常压下温度从 $+25^\circ\text{C}$ 提高到 500°C 所需热量为多少? 数据取自附录 D4 表 3。对于 CO_2

$$c_p \int_{0^\circ\text{C}}^{+25^\circ\text{C}} = 0.838\text{kJ}/(\text{kgK}),$$

$$c_p \int_{0^\circ\text{C}}^{500^\circ\text{C}} = 1.019\text{kJ}/(\text{kgK})$$

对于 N_2

$$c_p \int_{0^\circ\text{C}}^{+25^\circ\text{C}} = 1.042\text{kJ}/(\text{kgK}),$$

$$c_p \int_{0^\circ\text{C}}^{500^\circ\text{C}} = 1.069\text{kJ}/(\text{kgK})$$

对于混合气

$$c_p \int_{0^\circ\text{C}}^{+25^\circ\text{C}} = \frac{2\text{kg} \cdot 0.838\text{kJ}/(\text{kgK}) + 3\text{kg} \cdot 1.042\text{kJ}/(\text{kgK})}{(2+3)\text{kg}} \\ = 0.960\text{kJ}/(\text{kgK})$$

$$c_p \int_{0^\circ\text{C}}^{500^\circ\text{C}}$$

$$= \frac{2\text{kg} \cdot 1.019\text{kJ}/(\text{kgK}) + 3\text{kg} \cdot 1.069\text{kJ}/(\text{kgK})}{(2+3)\text{kg}}$$

$$= 1.049\text{kJ}/(\text{kgK})$$

$$Q = (2+3)\text{kg} [1.049\text{kJ}/(\text{kgK})$$

$$\cdot (773.15 - 273.15)\text{K}$$

$$- 0.960\text{kJ}/(\text{kgK}) \cdot (298.15 - 273.15)\text{K}]$$

$$= 2503\text{kJ}$$

4.2 潜热 Latent heat

如果固体、液体或气态的物体的集合态在加热或冷却过程中保持不变, 那么热量的转移必将导致物体温度的变化。如果在热量转移过程中物体从一个集合态向另一个集合态过渡——熔化、凝固、汽化、凝结或升华, 那么热量的转移并不引起物体温度的变化。这种在恒温条件下转移的熔化热、汽化热或升华热量称为“潜热”。

4.3 混合物的温度 Temperature of mixtures

如果孤立系统中的许多物体互相交换热量, 那么所有参与热交换的物体都将趋于共同的混合物温度。如果其中不发生功转换和化学变化或凝聚态变化, 混合温度为

$$T_m = \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_i \int_{T_0}^{T_i} (T_i - T_0)}{\sum_{i=1}^n m_i c_i \int_{T_0}^{T_m} T_m} + T_0 \quad (6)$$

其中, 由于温度变化 $T_i - T_m$ 一般很小, 以下的近似假定是容许的:

$$c \int_{T_0}^{T_i} = c \int_{T_0}^{T_m}$$

例子: 把温度为 70°C 的水 250g 充入温度为 20°C , 重为 200g 的玻璃容器中时, 其平衡温度为多少? 从附录 D4 表 2 得到玻璃的比热 $c = 0.84\text{kJ}/(\text{kgK})$ 。忽略对环境的热损失, 平衡温度为

$$T_m = 273.15\text{K} + [0.20\text{kg} \cdot 0.84\text{kJ}/(\text{kgK})$$

$$\cdot (293.15 - 273.15)\text{K} + 0.25\text{kg}$$

$$\cdot 4.19\text{kJ}/(\text{kgK}) \cdot (343.15 - 273.15)\text{K}] /$$

$$\begin{aligned}
 & [0.20 \text{ kg} \cdot 0.84 \text{ kJ}/(\text{kg K}) + 0.25 \text{ kg} \\
 & \cdot 4.19 \text{ kJ}/(\text{kg K})] \\
 & = 336.24 \text{ K} = 63.1^\circ \text{C}
 \end{aligned}$$

4.4 膨胀功 Expansion work

当一个物体膨胀时, 它表面上的每个面积微元都将克服环境压力 p 而向外移动. 在热膨胀时, 物体也作功(图1a), 这种功称为膨胀功. 对于质量为 m 的物体, 膨胀功为

$$W = \int p dV = m \int p dv \quad (7)$$

质量保持不变的物体体积缩小时, 相应地要消耗外部的功.

4.5 技术功 Total work

从不断引进的气体通过从高压向低压膨胀而获得的(可作为驱动工作机械的)有用功, 或者用于从低压向高压压缩的压缩机的驱动功, 称之为技术功. 它主要决定于压力变化过程. 在忽略气体的摩擦功、动能和位能的情况下, 技术功(图1a)为

$$W_t = \int V dp = m \int v dp$$

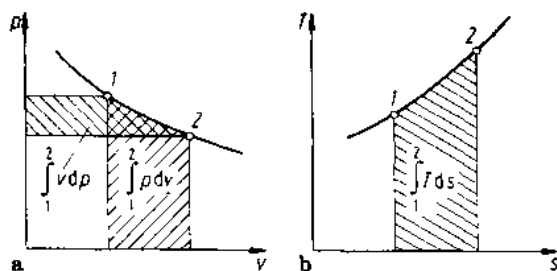


图1. 状态图 a. $p-v$ 图; b. $T-s$ 图

4.6 焓 Maximum useful work

当物体的状态变化达到使物体与它的环境相平衡时, 就得到了状态变化时可能取得的最大功. 对平衡的偏离可起因于物体的压力和温度不同于环境的压力和温度. 下述情况也能形成非平衡: 具有与环境相同温度, 相同压力的物体具有化学能形式的作功能力(例如, 燃料的热值). 理论上说来, 透过半渗透墙时, 化学成分不同的气体间的扩散可以作功. 然而, 物体能量转换的可能性是有限的. 物体总能量中, 在其各自环境条件下, 能够转变为任意能量形式的那部分能量称为焓, 剩下的不能转换的那部分能量称熵. 在不考虑开口系统进口处流体的动能、势能时, 开口系统中稳定流动的焓值 e 和焓值 h 为

$$e = h - h_u - T_u(S - S_u) \text{ 和 } h = h_u + T_u(S - S_u)$$

(h 和 S 是开口系统进口流体的焓和熵, h_u 和 S_u 是开口系统出口流体的焓和熵, 出口处流体具有环境的状态. T_u 是环境温度). 在温熵图中用阴影线面积表示焓(图2)

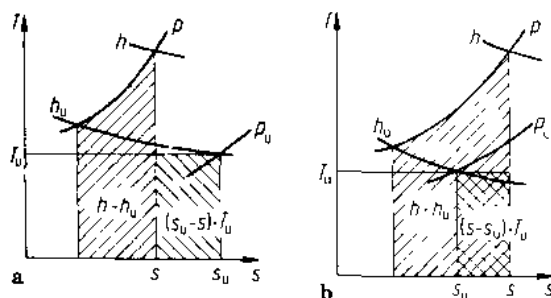


图2 稳定流动介质的焓 a. $S < S_u$; b. $S > S_u$

5 可逆和不可逆过程

Reversible and irreversible processes

在孤立系统中, 根据经验, 所有的自发过程总是在一个确定方向进行的. 只有从系统外环境中引入能量才能迫使过程向相反方向进行. 通过使用原动机过程所得到的或所储存的功, 使过程在相反

方向进行, 从而使系统回到接近于它初始的状态. 过程进行的愈慢, 系统就愈接近于它的初始状态. 如果不消耗外部能量完全的反过程只有在过程进行无限慢时才能达到, 这是理论上的极限情况. 一个完全可返回的过程称可逆过程. 尽管实际上所有过程都是不可逆的, 而在热学问题的理论研究中, 常常从研究可逆过程出发. 实际过程是不能完全返

回的,但可以或多或少地接近这种完全可逆性.在热力设备的循环过程中,状态变化愈接近这种

完全可逆性,所得的可用功就愈大.

6 第二定律 The second law

在自然界中发生的都是不可逆过程,这个经验已有很多描述,它的总和就是热力学第二定律.热量决不会自动地从低温物体传向高温物体.不可能制造一个机器,仅通过冷却单一物体产生功

而对系统中各部分不产生其它影响(第二类永动机).

其它的不可逆过程有:摩擦热的产生,气体的节流和混合以及热传递等.不可返回的平衡过程也称为耗散过程.

7 量热状态参量 Caloric properties

7.1 内能 Internal energy

在物体中所含有的热量称之为内能.如果接受热量或功时,物体的集合态保持不变,那么此物体内能 u 的增加表现为温度的升高.对于质量为 m 的物体

$$du = c_v dT + (1 - \beta)p dv \quad (1)$$

其中的等容膨胀系数

$$\beta = (\partial p / \partial T)_v T / p$$

如果在吸收能量过程中集合态发生变化,那么除了与温升相联系的物体中热量增加,还有恒温条件下潜热(熔化热、气化热、升华热以及在吸热化学转换过程中的热量等)的转移都将引起物体内能的变化.在大多数情况下,对物体内能的数量变化感兴趣,所以内能标尺的零点是可任意确定的,一般愿意把冰点取作内能标尺的零点.

7.2 焓 Enthalpy

体积为 V 的一定数量的气体或蒸汽在压力为 p 的空间(管道或机器)中流动,它将推挤在它前面的物质.这样,它就作功,并提高了被推挤物质的内能.这种推进功(流动功*) $p \cdot V$, 和膨胀、技术功不同,是一个状态量.它与内能一起能组成另一个状态量——焓,对于质量为 m 的气体或蒸汽,其焓为

$$H = U + pV = m(u + pv) = mh \quad (2)$$

热机中质量为 m 的气体或蒸汽中的技术功可由下式求得:

$$W_1 = H_1 - H_2 = m(h_1 - h_2) \quad (3)$$

(h_1 和 h_2 是 1 公斤气体或蒸汽在机器进口和出口处的焓).物体焓的一般表达式为

$$dh = c_p dT + (1 - \alpha)v dp \quad (4)$$

其中 $\alpha = (\partial v / \partial T)_p T / v$ 是等压膨胀系数.对于理想气体 $\alpha = 1$.

恒压、聚合态不变条件下的热量转移所引起的焓变化为:

$$dH = m dh = m c_p dT \quad (5)$$

物体在恒压条件下,不论吸收还是放出热量,不论集合态有否变化,其通用表达式为

$$Q_{12} = H_2 - H_1 = m(h_2 - h_1) \quad (6)$$

h_1, H_1 和 h_2, H_2 相应为热量转移前后的焓值.

7.3 熵 Entropy

熵是一种量热状态参量.物体熵的定义方程为

$$dS = m ds = m (du + p dv) / T \\ = m (dh - v dp) / T \quad (7)$$

(T 是物体的绝对温度)物体热量转移 dQ 使得熵变化为 dQ/T .吸收热量时熵增加,放出热量时

* Verdrängungsarbeit 一词也可意译为流动功——译者注.

熵降低，如果系统中的摩擦功 dW_R 转换为热量，那么系统的熵就增加了 dW_R/T ，即

$$dS = (dQ + dW_R)/T \quad (7a)$$

在可逆过程中， $dW_R=0$ ，所以 $dS=dQ/T$ 。对

于绝热系统中的可逆过程， $dQ=0$ ， $dW_R=0$ 。在这种情况下，熵保持不变，因此是等熵状态变化。在绝热系统的不可逆过程中，熵是增加的，由各子系统组成的系统的熵等于各子系统熵的和。

8 状态和状态变化

Thermodynamic state and changes of state

物体某状态量的每一变化必将引起一个或几个其它状态量的变化。它们之间的关系可由状态方程来确定；这些方程是两个变量的函数。对于均匀的物体，任意选择两个状态量就可确定物体的状态，因此其他所有的状态量也就确定了。物体状态量间的关系还能由空间坐标系中的状态量面来形象地表示。空间坐标系的轴是可任意选择的状态量，例如 p, v 和 T (图 1a)。状态面上的点对应着可能的状态。图 1b 是状态面 $T(p, v)$ 上的一部分，因为从一个状态点过渡到另一个状态点的在状态面上的任何途径都是可能的，所以状态方程的微分是全微分： $dT = (\partial T/\partial v)_p dv + (\partial T/\partial p)_v dp$ ，其中 $(\partial T/\partial v)_p$ 和 $(\partial T/\partial p)_v$ 是偏微商。注脚 p 和 v 表示在微分过程中它们被保持常量。同样，下列关系式也成立：

$$dp = (\partial p/\partial v)_T dv + (\partial p/\partial T)_v dT$$

$$\text{和 } dv = (\partial v/\partial p)_T dp + (\partial v/\partial T)_p dT$$

8.1 理想气体的状态方程

Equations of state of ideal gas

8.1.1 热力状态方程 Thermal equation of state

由 Boyle, Mariotte 和 Gay-Lussac 方程得到的描述理想气体热力状态参量间关系的热力状态方程为：

$$pv = RT \quad (1)$$

(p 是绝对压力， v 是比容， T 是气体的绝对温度， R 是气体常数)。关于 p, v 偏差(压缩性)和 $K = pv/(RT)$ ，参看附录 D8 图 1-4。对于理想气体 $K=1$ 。当气体压力等于或低于一个大气压时，所有气体和气体混合物都可以足够精确地看作为理想气体。当压力更高时，就需要考虑分子所占据的空间和分子间的作用力了，因此， $K \neq 1$ 。当气压

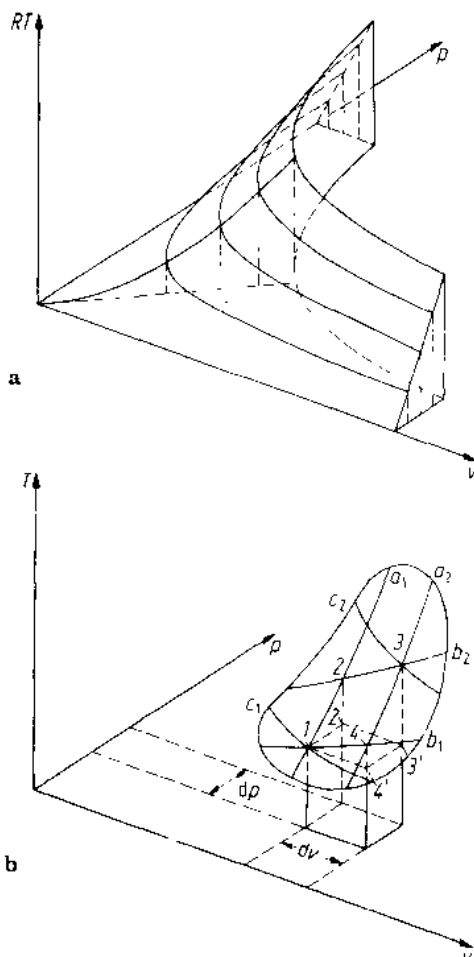


图 1. p, v, T 图上的状态量面 a. 理想气体；

b. $p, v = RT$ 的微分 (E. Schmidt)

为 20 bar 时，偏离理想气体热力状态方程的误差约为 1%。气体常数 R 只取决于气体种类而与状态无关。相反，摩尔(通用)气体常数 R_m 既与气体种类无关，也与状态无关。对所有气体都是一样的：

$$R_m = MR = 8314.3 \text{ J/(K mol)}$$

例子：0℃，1.0132 bar 时的氢的密度是多少？由附录 D9 表 1，对于氢： $M=2.016 \text{ kg/(kmol)}$ 。

8 D 热力学

$$R = 3814.3 \text{ J}/(\text{kg mol K}) / 2.016 \text{ kg}/\text{kmol} \\ = 1892.01 \text{ J}/(\text{kg K})$$

$$\rho = \frac{p}{RT} \\ = \frac{1.0132 \cdot 10^5 \text{ N}/\text{m}^2}{273.15 \text{ K} \cdot 1892.01 \text{ N m}/(\text{kg K})} \\ = 0.196 \text{ kg}/\text{m}^3$$

8.1.2 量热状态方程 Caloric equation of state

量热状态方程确定了每个量热状态参量与两个热力状态参量之间的关系。

内能: $u = u(T, v)$;
 $du = (\partial u / \partial T)_v dT = c_v dT$
 $u = u_0 + c_v (T - T_0)$ (2)

焓:
 $h = h(T, p)$; $dh = (\partial h / \partial T)_p dT = c_p dT$
 $h = h_0 + c_p (T - T_0)$ (3)

比热容:
 $c_p - c_v = R$ (4)

$$c_v = R(\kappa - 1)$$
 (5)

$$c_p = \kappa c_v$$
 (6)

熵:
 $dS = (du + p dv) / T = c_v dT / T + R dv / v$
 $S = S_0 + c_v \ln T + R \ln v$; (7)
 $dS = (dh - v dp) / T = c_p dT / T - R dp / p$
 $S = S_0 + c_p \ln T - R \ln p$ (8)

8.2 状态图 State diagrams

状态量之间的联系可以由状态图上的曲线来表示。因为状态方程是两个变量的函数, 以一个变量作为参数就可得许多曲线族。对于理想气体, 常采用 $p-v$ 图和 $T-S$ 图。状态图上的数值都是基于 1 kg 的气体而言的。这些量都以小写表示(如 v, u, h, s)。

$p-v$ 图(参看 D4 图 1a) 当状态变化时, 膨胀功(对外功)就是图上状态变化曲线下方的面积, 即 $W = m \int p dv$ 。在状态变化曲线旁边的面积表示积分 $\int v dp$, 它是技术功的度量。

$T-S$ 图(参看 D4 图 1b 和附录图 5) 这里状态变化时所转移的热量可由状态变化曲线下的面积求得, 即 $Q = m \int T ds$ 。

8.3 理想气体的状态变化

Changes of state of ideal gas

如果把状态方程中的某一个变量保持不变或逐步变化从而状态方程化为一个变量的函数, 那么计算状态量的变化就可以得到简化。因此, 本来必须以空间坐标系来表示状态的变化, 而现在就可能用平面坐标系来表示。

对应于一定的参数, 得到了称之为等压线、等容线、等温线或等熵线等曲线族(图 2)。

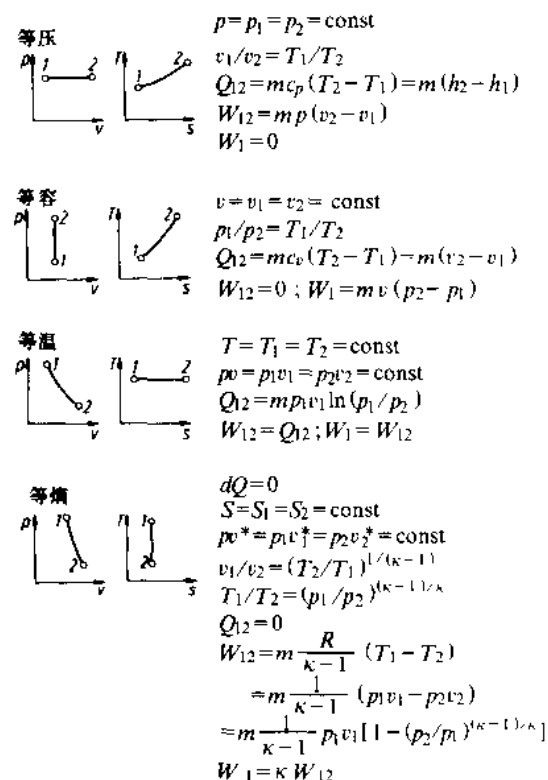


图 2. 理想气体理论上的状态变化

8.3.1 理论上的状态变化

Theoretical changes of state

等压状态变化 过程是在等压条件下进行的。只有当气体在加热或冷却情况下它的体积能自由地充分变化时, 等压状态变化才是可能的。气体等压膨胀时必须输入热量, 等压压缩时必须输出热量。热量的转移导致焓的变化。

等容状态变化 过程是在气体容积不变条件下进行的(例如, 当气体处于一个固壁容器中, 压力、

温度对容积都没有影响)。在等容状态变化时,没有对外功量的交换,热量的输入或输出只引起气体内能的增加或减少。

等温状态变化 过程是在温度保持不变条件下进行的,而且膨胀过程要求输入热量,压缩过程要求热量输出,转移的热量等于膨胀或压缩时的对外功交换。

绝热状态变化 气体与环境无热量交换就是绝热过程。当热绝缘很好或者过程进行得很快而来不及与环境进行热交换(例如,快速膨胀、快速压缩的机器)时就是这种情况。在理论研究中人们常常涉及可逆绝热状态变化,因为在此情况下熵保持不变,所以把它称为等熵过程。实际上,在绝热状态变化过程中总会出现不可逆的平衡过程——主要是由摩擦引起的。在实践中不可能完全实现等熵过程,把实际的过程近似于等熵过程以便在理论研究中便于比较。

8.3.2 多变过程 Polytropic changes of state

实际的状态变化总是或多或少地偏离理论上的状态变化,并称之为多变过程,它是以多变指数 n 为特征的:

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n \quad (9)$$

等压、等容、等温和等熵过程是多变过程的特例(图3): 等压: $n=0$, 等容: $n=\infty$, 等温 $n=1$, 等熵: $n=\kappa$ 。

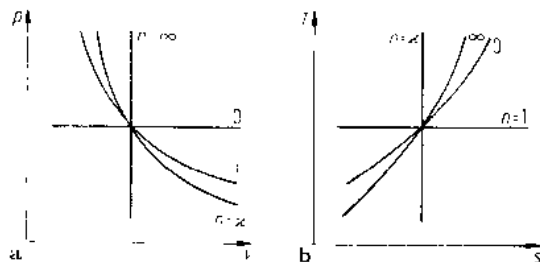


图3. 多变过程 a. $p-v$ 图 b. $T-S$ 图.

如果把等熵过程公式中的 κ 代以 n , 则这些公式就能用于多变过程:

$$v_1/v_2 = (p_2/p_1)^{1/n} = (T_2/T_1)^{1/(n-1)} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} W_{12} &= m(T_1 - T_2)R/(n-1) \\ &= m(p_1 v_1 - p_2 v_2)/(n-1) \\ &= m p_1 v_1 [1 - (p_2/p_1)^{1/(n-1)n}]/(n-1) \end{aligned} \quad (11)$$

$$W_1 = n W_{12} \quad (12)$$

多变过程中的热量转移为

$$Q_{12} = m c_n (T_2 - T_1) \quad (13)$$

$$\text{其中 } c_n = c_v (n - \kappa) / (n - 1) \quad (14)$$

是多变过程中的比热容(参看附录 D8 表 1)。

$p-v$ 图上多变过程的绘制 如果给定多变过程在 $p-v$ 图上的一点和多变过程的指数 n , 就可根据理论分析图形, 并按熟悉的绘制指数曲线的方法(参看 A7.1.6)把多变过程逐点绘制出来。

多变指数的求得 对于一条由经验求得的状态变化曲线, 在 $p-v$ 图上任意二个点 (p_1, v_1) 和 (p_2, v_2) 应满足下列关系式:

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$$

因此得

$$\begin{aligned} n &= -(\lg p_1 - \lg p_2) / (\lg v_1 - \lg v_2) \\ &= \lg(p_1/p_2) / \lg(v_2/v_1) \end{aligned}$$

应注意的是, 实际曲线上的多变指数是不相同的。在这种情况下可把曲线分成许多多变指数近似为常数的线段。

温度变化的求得 如果多变过程在 $p-v$ 图上一点 (p_a, v_a) 的温度是已知的, 则可用图解方法来确定多变过程任何其它状态点的温度 T_b (图4)。

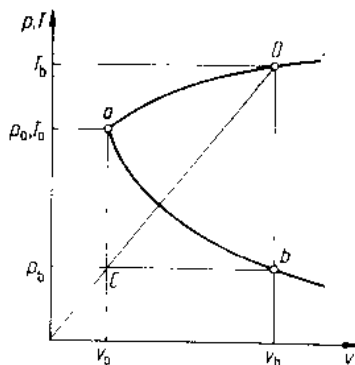


图4. 多变过程温度变化的求得

作从 b 点出发向左的水平线和从 a 点出发向下的垂线。这两条线彼此相交于 C 点。然后, 从原点出发通过 C 点作放射线并与过 b 点的垂线相交于 D 点。如果坐标的标尺是这样选择的, 即把 a 点与横坐标的垂直距离不仅代表压力 p_a , 而且也代表温度 T_a , 那么根据 $p_b v_b / (p_a v_a)$, D 点与横坐标的垂直距离就是 b 点温度 T_b , 因为 $T_b = T_a (p_b v_b) / (p_a v_a)$ 。用这样的方法可以求得多变过程中许多温度点, 从而可画出温度变化曲线。

8.3.3 节流 Throttling

气体从一个恒压容器经过一个孔(节流处)流向恒定的低压空间称节流。在此过程中气体不作功。在绝热膨胀时,气体的动能、推进功和内能保持不变。当气流速度很小或者节流前后的流速相等时,气体的焓值保持不变。对于理想气体,在节流时,焓和温度都是不变的。对于实际气体,节流前后温度是要变化的。在大多数情况下,节流过程中温度要降低。Linde 方法就是利用这种效应进行气体液化。在高温、高压的条件下,也可能出现加热的情况。节流降低了气体的作功能力。

8.4 循环过程 Cyclic processes

在循环过程中,气体经历了一个封闭的状态变化重新回到自己的初始状态。因此,每个循环过程既包括对外作功的膨胀功,还包括吸收外功的压缩功。为了理论研究的方便,把实际过程中的多变过程状态变化近似地归结为等压、等容、等温或等熵过程。这样就可以对这些理论过程进行比较。这些过程按状态变化的种类和顺序对应着一定的实际过程(图5)。

在循环过程中,由热可产生机械能(热力设备)或热量可从低温物体传向高温物体(制冷设备或热泵供热)。在第一种情况下,膨胀功大于压缩功,其差额用于驱动作功机械。第二种情况是压缩功大于膨胀功。在这种情况下,这两种功的差额作为驱动设备的能量必须由外界提供。在循环过程的一部分中,气体吸收热量,而在另一部分中,气体放出热量。循环过程的有用功或驱动功等于输入和输出热量的差额。热力设备循环过程的性能是由它的热效率来描述的,热效率是指有用功与所吸收热量的比值。由于在能量转换的计算中可能有各种各样的符号,所以从能量的绝对值计算热效率是比较合适的:

$$\eta_{th} = |W| / |Q_{zu1}| \\ = (|Q_{zu1}| - |Q_{ab}|) / |Q_{zu1}| \quad (15)$$

8.4.1 Carnot 循环 Carnot cycle

Carnot 循环是在给定温度区间(T_1 和 T_3)内能够达到热效率最高的一种循环过程。因此,尽管它实际上是不能实现的,仍常用来判断其它循环过程的完善程度。

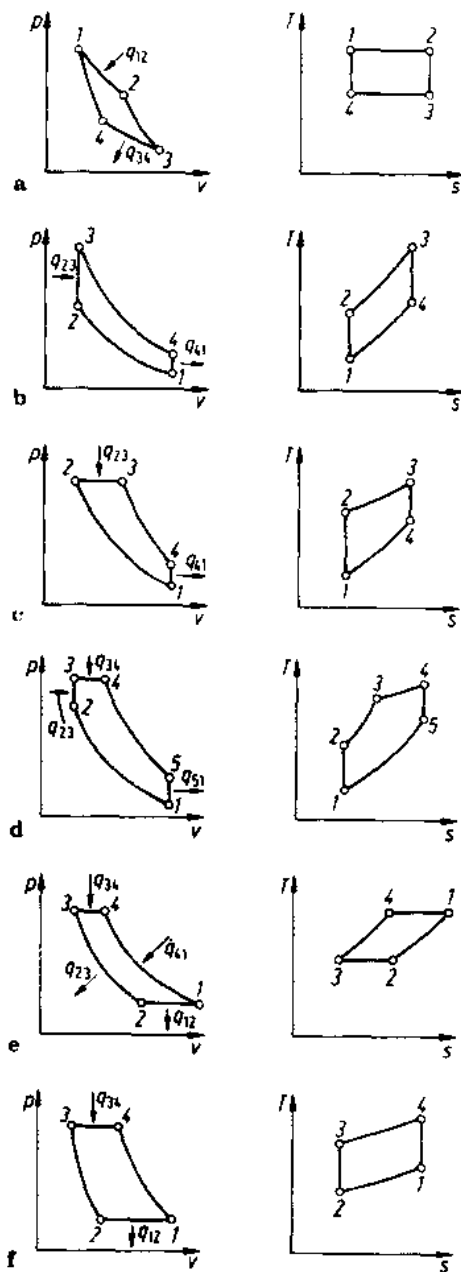


图5. 理想气体的理论循环过程

a. Carnot; b. Otto; c. Diesel; d. Seiliger; e. Ericsson; f. Joule

1-2: 温度为 $T_1 (= T_2)$ 的等温膨胀.

2-3: 等熵膨胀. 温度从 T_1 降到 T_3 .

3-4: 温度为 $T_3 (= T_4)$ 的等温压缩.

4-1: 等熵压缩. 温度从 T_3 升到 T_1 .

输入热量: $Q_{12} = m R T_1 \ln(v_2/v_1)$ (16)

输出热量: $Q_{34} = m R T_3 \ln(v_4/v_3)$ (17)

热效率为:

$$\eta_{th} = |W|/|Q_{12}| = 1 - T_3/T_1 \quad (18)$$

在次序相反(4-3-2-1)的状态变化过程中, 在输入机械功 W 的条件下, 就能从低温 T_3 的物体中提取热量 Q_{43} 以及把更多的热量 Q_{21} 给于高温 T_2 的物体, 其中 $Q_{43} = m R T_3 \ln(v_3/v_4)$ 和 $Q_{21} = m R T_1 \ln(v_1/v_2)$. 这种反向(逆时针) Carnot 循环应用的实例为制冷机和热泵. 这种设备的性能不能用热效率来标志, 而应以功比 ε 来描述. 对于制冷机 $\varepsilon_k = |Q_{43}|/|W| = T_3/(T_1 - T_3)$, 对于热泵, $\varepsilon_w = |Q_{21}|/|W| = T_1/(T_1 - T_3)$.

8.4.2 Otto 循环 Otto cycle

如果在给定气缸容积时要求取得高功率, 在活塞式燃烧动力机械中实现的是 Otto 循环.

1-2: 等熵压缩, 2-3: 等容热量输入.

3-4: 等熵膨胀, 4-1: 等容热量输出.

气缸容积: $V_h = V_1 - V_2$

压缩比: $\varepsilon = V_1/V_2$.

输入和输出热量: $Q_{23} = m c_v (T_3 - T_2)$ (19)

$$Q_{41} = m c_v (T_1 - T_4) \quad (20)$$

热效率:

$$\eta_{th} = |W|/|Q_{23}| = 1 - 1/\varepsilon^{(\kappa-1)} \quad (21)$$

8.4.3 Diesel 循环 Diesel cycle

当要求得到高的热效率时, 活塞式燃烧动力机械中实现的是 Diesel 循环.

1-2: 等熵压缩, 2-3: 等压热量输入,

3-4: 等熵膨胀, 4-1: 等容热量输出,

压缩比: $\varepsilon = V_1/V_2$

喷射比: $\varphi = V_3/V_2$

输入和输出热量:

$$Q_{23} = m c_p (T_3 - T_2) \quad (22)$$

$$Q_{41} = m c_v (T_1 - T_4) \quad (23)$$

热效率:

$$\eta_{th} = |W|/|Q_{23}| = 1 - \frac{\varphi^\kappa - 1}{\kappa \varepsilon^{\kappa-1} (\varphi - 1)} \quad (24)$$

8.4.4 Seiliger 循环

Standard double combustion cycle

它是一个混合过程, Otto 循环和 Diesel 循环是它的特殊情况.

1-2: 等熵压缩, 2-3: 等容热量输入,

3-4: 等压热量输入, 4-5: 等熵膨胀,

5-1: 等容热量输出.

压缩比: $\varepsilon = V_1/V_2$

喷射比: $\varphi = V_4/V_3$

压力比: $\psi = p_3/p_2$

输入热量:

$$Q_{23} + Q_{34} = m [c_v (T_3 - T_2) + c_p (T_4 - T_3)] \quad (25)$$

$$\text{输出热量: } Q_{51} = m c_v (T_1 - T_5) \quad (26)$$

热效率:

$$\eta_{th} = \frac{|W|}{|Q_{23}| + |Q_{34}|} = 1 - \frac{\psi \varphi^{\kappa-1}}{\varepsilon^{\kappa-1} [\psi - 1 + \kappa \psi (\varphi - 1)]} \quad (27)$$

8.4.5 Ericsson 循环 Ericsson cycle

它就是燃气透平中的工作循环.

1-2: 等压压缩; 2-3: 等温压缩,

3-4: 等压膨胀; 4-1: 等温膨胀.

输入热量:

$$Q_{34} + Q_{41} = m [c_p (T_4 - T_3) + R T_4 \ln(p_4/p_1)] \quad (28)$$

输出热量:

$$Q_{12} + Q_{23} = m [c_p (T_2 - T_1) + R T_2 \ln(p_2/p_3)] \quad (29)$$

热效率:

$$\eta_{th} = |W|/(|Q_{34}| + |Q_{41}|) = 1 - \frac{c_p (T_2 - T_1) + R T_2 \ln(p_2/p_3)}{c_p (T_4 - T_3) + R T_4 \ln(p_4/p_1)} \quad (30)$$

8.4.6 Akeret-Keller 循环

Akeret-Keller cycle

它和 Carnot 循环一样, 在给定的温度范围

12 D 热力学

(T_1 和 T_4) 下, 能够达到最高效率的一种循环, 它也能用作燃气透平中的工作循环。它们的状态变化和 Ericsson 循环过程一样, 因为 $T_2=T_3$, $T_4=T_1$, 所以等压条件下的热量转移 Q_{12} 与 Q_{34} 是相等的。它们可以通过设备内部的热交换器进行热量交换而不需要从环境输入热量 Q_{34} 。这样, 输入和输出的热量相应为

$$Q_{41} = m R T_4 \ln(p_4/p_1) \quad (31)$$

和

$$Q_{23} = m R T_2 \ln(p_2/p_3) \quad (32)$$

因为 $p_1=p_2$ 和 $p_3=p_4$, 所以热效率为

$$\eta_{th} = 1 - T_2/T_4 \quad (33)$$

8.4.7 Joule 循环 Joule cycle

在实践中, 此循环比 Ericsson 循环和 Ackeret-Keller 循环更容易实现, 因为它以等熵过程替代了只能近似实现的等温过程。

1-2: 等压压缩, 2-3: 等熵压缩,

3-4: 等压膨胀, 4-1: 等熵膨胀。

$$\text{输入和输出热量: } Q_{34} = m c_p (T_4 - T_3) \quad (34)$$

$$Q_{12} = m c_p (T_2 - T_1) \quad (35)$$

$$\text{热效率: } \eta_{th} = |W| / |Q_{34}|$$

$$= 1 - (T_1 - T_2) / (T_4 - T_3)$$

$$= 1 - T_2/T_3$$

$$= (p_2/p_3)^{(k-1)/k} \quad (36)$$

9 蒸汽 Vapour

蒸汽是处于液化点(凝结点)附近的气体, 必须从蒸汽中取走热量(凝结热)才能使蒸汽液化。为了汽化液体必须供给热量(汽化热)。汽化和液化都是在沸腾温度条件下发生的。沸腾温度与物质的种类和压力有关。它随压力增加而升高。沸腾温度与压力的关系由液体的蒸汽压力曲线确定。

9.1 蒸发 Evaporation

如果液体在常压条件下吸收热量, 它的温度

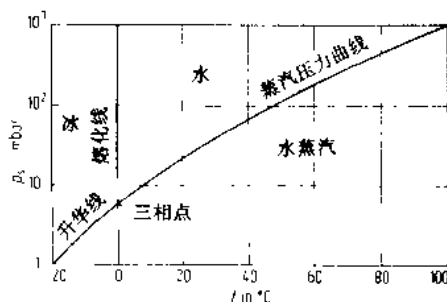


图1. 水蒸汽压力曲线 p_0 汽化压力(H.D.Baehr)

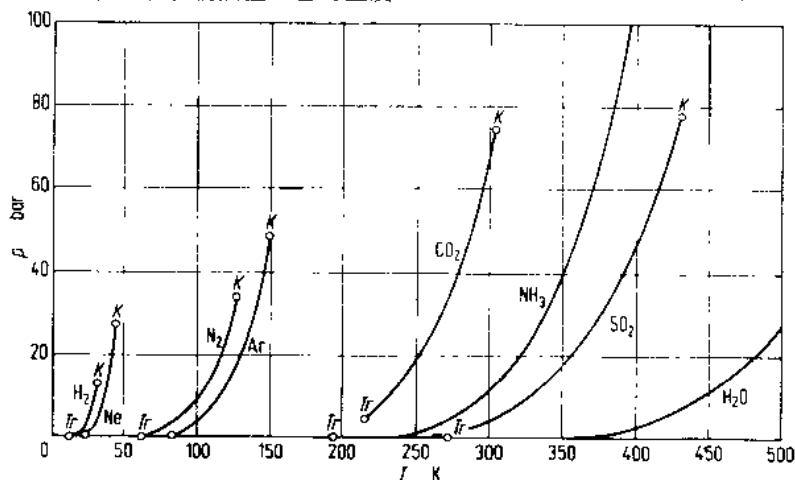


图2. 不同物质蒸汽压力曲线
K 临界点, T_r 三相点

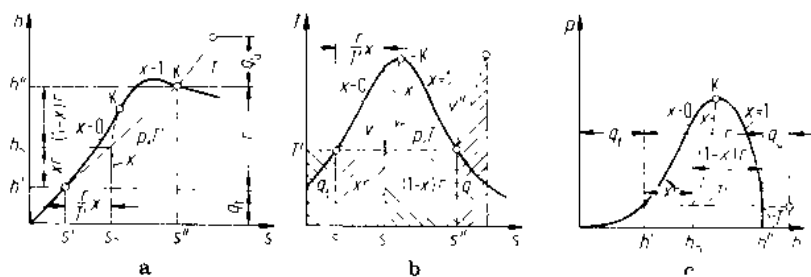


图3. 汽化

a. $h-s$ 图, b. $T-s$ 图; c. $p-h$ 图

升高的最高点是沸腾温度。当继续输入热量时, 相应于输入的热量, 就有一定数量的液体蒸发而其温度保持不变。处于沸腾温度的液体称沸腾液体(图1)。只要蒸汽与初始液体的接触面积足够大, 蒸汽也具有沸腾温度。具有沸腾温度的蒸汽称饱和蒸汽(干饱和蒸汽)。流动的饱和蒸汽能够夹带初始液体的液滴, 从而后者也具有沸腾温度。在这种情况下, 把饱和蒸汽和沸腾液体的混合体称为湿蒸汽。湿蒸汽的干度是指1 kg 湿蒸汽(饱和蒸汽和沸腾液体)中包含的饱和蒸汽量。与液体不接触的蒸汽在常压下继续吸收热量, 则它的温度就超过沸腾温度。这种蒸汽被称之为热(过热)蒸汽。在临界压力(与物质种类有关)以上时就不存在湿蒸汽。从液体变为过热蒸汽是在温度和容积增加很快的条件下发生的。临界压力条件下的饱和温度称临界温度。临界点是临界压力、临界温度条件下的蒸汽状态(图2-4)。在稳态的工况下, 蒸发一般在恒压条件下进行的。如果蒸发液体的初始温度低于沸腾温度, 则必须输入热量 q_f 以使把每千克液体加热到沸腾温度。输入汽化热 r 以使1 kg 的沸腾液体在恒压条件下变为1 kg 的饱和蒸汽。为了在恒压条件下把沸腾温度提高到所希望的过热蒸汽温度, 每公斤饱和蒸汽须要过热热量 q_{ov} 。按上述相反顺序取走同样的热量就可使1 kg 的蒸汽凝结。所需要的总热量称蒸汽的产生热。在常压条件下对于质量为 m kg 的液体或蒸汽的总生成热或部分生成热, 由于 $dp=0$, $dq=dh-vdp$, 故有

$$Q_{12} = m(h_2 - h_1) \quad (1)$$

所需的热量则可由液体或蒸汽的焓变化而求得。

9.2 蒸汽的状态参量

Properties of vapour

比容 如果 x 是干度, v' 是沸腾液体的比

容, v'' 是饱和蒸汽的比容, 则湿蒸汽的比容为

$$v_n = (1-x)v' + xv'' \quad (2)$$

焓 如果 h' 是沸腾液体的焓, r 是蒸发热, 则湿蒸汽的焓为

$$h_n = h' + x(h'' - h') = h' + xr \quad (3)$$

内能 如果 $u' = h' - pv'$ 是沸腾液体的内能, $u'' = h'' - pv''$ 是饱和蒸汽的内能, 则对于湿蒸汽

$$u_n = u' + x(u'' - u') \quad (4)$$

熵 对于沸腾温度为 T' 的湿蒸汽, 其熵为

$$s_n = s' + x(s'' - s') = s' + xr/T' \quad (5)$$

汽化热 其表达式为

$$r = h'' - h' = u'' - u' + p(v'' - v') \quad (6)$$

当 dp/dT 是蒸汽压力曲线上温度 T' 处的曲线斜率时, 按 Clausius-clapeyron 得

$$r = T'(v'' - v') dp/dT \quad (7)$$

当 q_f 是液体加热量, h_n 和 h_f 相应为湿蒸汽和蒸发液体的焓时, 则产生1公斤湿蒸汽所需热量

$$q_{erz} = q_f + xr = h_n - h_f \quad (8)$$

节流 除了在临界点附近很小的状态区内, 节流使湿蒸汽干度增加, 从而可达到饱和蒸汽或过热蒸汽状态。

9.3 蒸汽的状态方程

Equations of state of vapour

在低压情况下, 过热蒸汽的热力状态参量之间的关系用理想气体的热力状态方程描述, 在大部分情况下已足够准确了。当比容很小时, 用此方程计算的结果与实际不符合。根据 Mollier 的结果, 30 bar 左右的饱和蒸汽的比容:

$$v'' = 1.778 / p^{0.957} \quad (9)$$

14 D 热力学

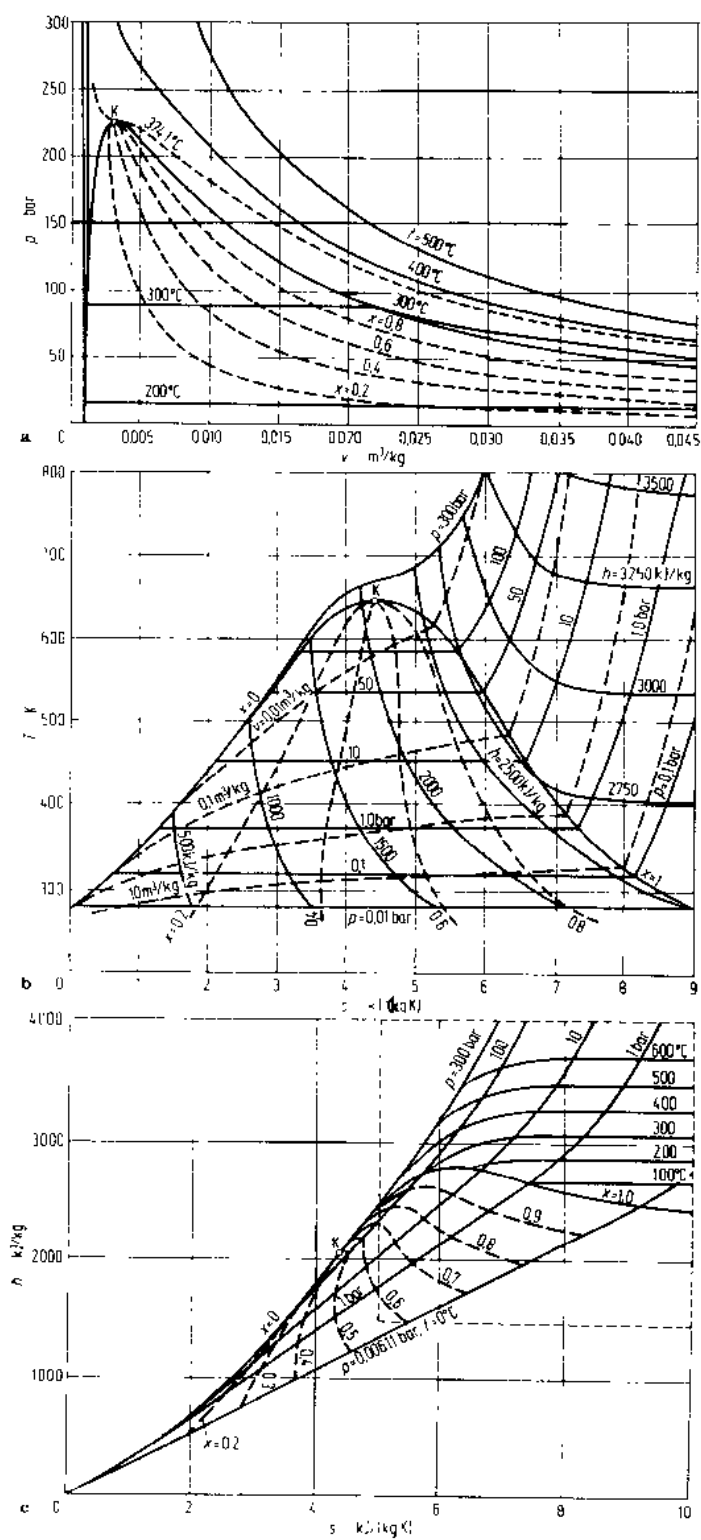


图4. 水蒸汽
 a. $p-v$ 图; b. $T-s$ 图;
 c. $h-s$ 图
 (E. Schmidt, H. D. Baehr)

其中 p 的单位是 bar, v 的单位是 m^3/kg 。此外, Van der waals, Clausius, Koch 和 E. Schmit 给出了其它形式的蒸汽状态方程。如果状态方程不是很复杂的话, 它的精确度在很多情况下就不够了。假如没有功能很强的计算机, 宁可使用蒸汽表更为实用。蒸汽表中的数据是蒸汽热力学性质的理论和实验研究的结果。除水蒸汽表以外, 还建立了工程上常用物质(例如制冷介质)的蒸汽表(参看附录D9 表1-4)。在蒸汽图, 例如 $h-s$ (Mollier) 图中以曲线图解表示了蒸汽表中数据之间的联系(参看附录D9 图1和图2)。

9.4 蒸汽的状态图

State diagrams of vapour

蒸汽的状态图是以区域界线和湿蒸汽等干度线为特征的。所有的沸腾点($x=0$)位于下界线(沸腾

线)上, 所有的饱和蒸汽点($x=1$)均位于上界线上(露点线)。这两条界线在临界点处相互会合。沸腾线把液态区与湿蒸汽区分开, 露点线把湿蒸汽区与热蒸汽区分开。 $p-v$ 图(图4a)以面积表明了状态变化时的功转移。在 $T-s$ 图上状态变化曲线下的面积是状态变化时(例如, 蒸发或凝结)转移的热量。从 $h-s$ 图上(图4c)取所需的垂直线段就可计算热量转移和所作的功, 此外, 对于由压力和温度确定的状态可计算比容、熵和干度。在 $h-s$ 图上, 向下垂直的线段表示等熵膨胀, 向右下降的曲线表示多变过程, 向右的水平线表示节流过程。借助于 $h-s$ 图可以求得湿蒸汽的干度。此外, 蒸汽经强烈节流后其终态处于过热蒸汽区。通过 $h-s$ 图上由压力、温度确定的终态点的水平线与节流前湿蒸汽区初态的等压线的交点求得初态以及从图上读出干度。

10 熔解, 升华 Melting, sublimating

固态物质的液化称之为熔解。液体转化为固态的过程称之为固化。熔解和固化过程只能在确定的熔解温度条件下进行。熔解温度与物质种类有关。在很宽的状态范围内, 压力对熔解温度的影响很小, 甚至可忽略不计。在熔解和固化过程中某一物质的固相和液相共存的温度是相同的。固

相和液相处于热平衡的状态区称熔解区。在恒压条件下物体熔解或固化时的转化热称熔解热。低于某确定压力时, 不可能出现熔解过程, 此压力与物质种类有关。在此压力和熔解温度条件下, 物质的三种集态能同时存在, 此状态称之为三相点。当压力低于三相点时, 加热能使固体不经过液相而汽化, 此过程称升华。在恒压条件下升华时的转化热称升华热。

11 气体混合物 Gas mixtures

11.1 道尔顿定律 Dalton's theory

如果在一空间内存在着化学上互不反应的许多种气体, 每一种气体散布在整个空间的方式就如其它气体并不存在那样。气体混合物的压力等于空间中所有气体分压力之和。

11.2 理想气体混合物的状态方程

Equations of state of ideal gas mixtures

体积为 V , 压力为 p , 温度为 T 的气体混合物,

如果 $p_1, p_2, \dots, p_n$ 和 $m_1, m_2, \dots, m_n$ 相应地代表每种气体的分压和质量, 那么就有

$$pV = m R_G T$$

其中 $p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$,

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_n,$$

$$T = T_1 = T_2 = \dots = T_n$$

气体混合物的气体常数可由混合气中成分气体的气体常数和质量来求得:

$$R_G = \frac{m_1 R_1 + m_2 R_2 + \dots + m_n R_n}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} \quad (1)$$

例子: 压力为 1 bar 的气体混合物由 77% 质

量分额的氮和 23% 质量分额的氧所组成。问此两种气体的分压为多少？——对于氮， $p_N V = m_N R_N T$ ，对于氧， $p_O V = m_O R_O T$ ，其中 $R_N = R_m / M_N$ 和 $R_O = R_m / M_O$ 。从附录 D9 表 1 得到对于氮 $M_N = 28.02 \text{ kg/kmol}$ ，对于氧 $M_O = 32.00 \text{ kg/kmol}$ 。

$$\begin{aligned} p_O / p_N &= (m_O M_N) / (m_N M_O) \\ &= (23 \text{ kg} \cdot 28.02 \text{ kg/kmol}) \\ &\quad / (77 \text{ kg} \cdot 32 \text{ kg/kmol}) \\ &= 0.262 \end{aligned}$$

$$p_N + p_O = p = 1 \text{ bar}$$

$$(p - p_N) / p_N = (p / p_N) - 1 = 0.262$$

$$p_N = p / 1.262 = 1 \text{ bar} / 1.262 = 0.792 \text{ bar}$$

$$p_O = p - p_N = 1 \text{ bar} - 0.792 \text{ bar} = 0.208 \text{ bar}$$

11.3 气体—蒸汽混合物

Mixtures of ideal gas and vapour

固体或液体在升华或凝结时的状态变化过程中将形成气体—蒸汽混合物。在状态变化过程中混合物中的气体和蒸汽的质量比要发生变化。相应地，在汽化或升华过程中气体—蒸汽混合物与液体或固体的质量比也将发生变化。在这种情况下，可以通过把气体—蒸汽混合物和沉淀或悬浮固态（或液态）物质分别处理而使问题得到简化。通常遇到的气体—蒸汽混合物是干空气与水蒸汽或是干空气与燃料蒸汽（或溶剂蒸汽）的混合物。

11.4 湿空气

Mixtures of dry air and water vapour

由干空气与水蒸汽组成的混合物称之为湿空气。干空气的组分和性质主要取决于空气中的氮和氧的含量。空气中所含的其它干气体（例如稀有气体和 CO_2 ）在大部分情况下是可以忽略的。如果湿空气的总压在 1 bar 附近，以理想气体的热力状态方程来描述湿空气中的成分气具有足够的精确度。这样，对于湿空气中的干空气和水蒸汽它们是：

$$p_L V = m_L R_L T \quad \text{或} \quad p_D V = m_D R_D T$$

对于湿空气

$$p_L / p_D = (m_L R_L) / (m_D R_D)$$

由于 $p_L = p - p_D$ ，就可得到与 $m_L \text{ kg}$ 干空气混合的水蒸汽量为：

$$m_D = m_L \frac{R_L}{R_D} \cdot \frac{1}{p/p_D - 1} \quad (2)$$

在一个确定的状态下 (p, T)，湿空气中所含水蒸汽量有个最大值 $m_{D, \max}$ ，这个量由饱和压力 p' 所确定的，它也就是最大可能的水蒸汽分压。

$$m_{D, \max} = m_L \frac{R_L}{R_D} \cdot \frac{1}{p/p' - 1} \quad (3)$$

水蒸汽饱和压力与蒸汽温度（即空气温度）的关系可从蒸汽压力曲线（参看 D9 图 1）或水蒸汽表（饱和状态；参见附录 D9 表 3）中得到。

蒸汽含量 它是指在未饱和和饱和湿空气中水蒸汽与干空气的质量比

$$x = m_D / m_L$$

于是湿空气的总质量为

$$m = m_L + m_D = m_L (1 + x)$$

在极限情况下，湿空气中不含水蒸汽，那么 $m_D = 0$ ， $x = 0$ ；在另一个极限情况下，湿空气仅含水蒸汽，则 $m_L = 0$ ， $x = \infty$ 。

相对湿度 对于未饱和及饱和湿空气情况下，相对湿度给出了湿空气中水蒸汽含量与相应压力 p 、温度 T 下最大可能的水蒸汽含量的比值。

$$\varphi = m_D / m_{D, \max} = p_D / p'$$

φ 的值可以在 0 到 1 之间，也包括 0 和 1 的极限值（参看附录 D11 表 1 和 2）。

通过提高压力或降低温度（或两者同时进行）就能提高相对湿度。当相对湿度为 1 时，提高压力或降低温度就使超出最大水蒸汽含量的水蒸汽凝结。这样，湿空气的相对湿度仍保持为 1 而不变。凝结后的蒸汽形成看得见的雾或沉积水。雾的出现表明在雾周围空气的相对湿度为 1。相对湿度可以由直接指示式的仪器（例如毛发湿度计）或借助于 Assmann 的抽吸式湿度计来确定。具有最大水蒸汽含量的湿空气称饱和空气。

绝对湿度 湿空气中水蒸汽含量与空气体积的比值定义为绝对湿度，即湿空气中水蒸汽的密度

$$\rho_w = m_w / V = p_D (R_D T)$$