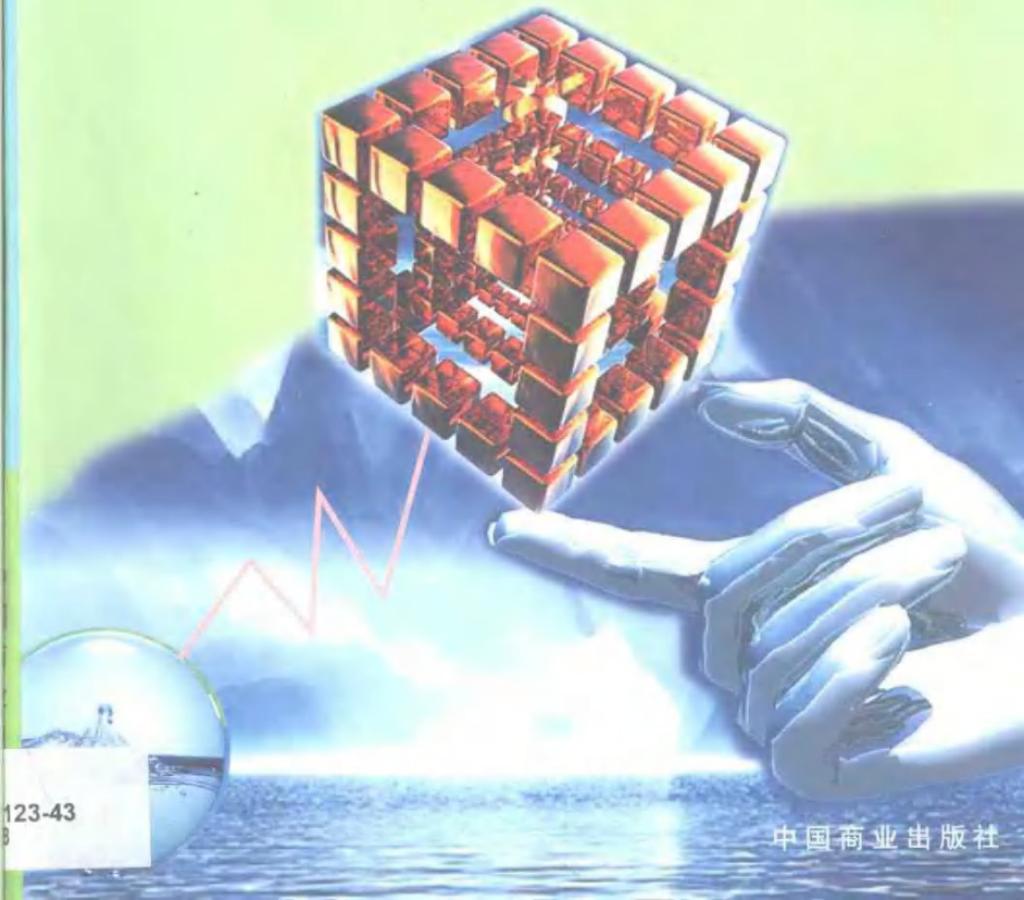


# 工程热力学

主编 陆靓燕



高等职业技术教育教材

712123-43  
188

# 工程热力学

陆舰燕 主编



A1058423

中国商业出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

工程热力学/陆觀燕主编. —北京:中国商业出版社, 2001.7

ISBN 7 - 5044 - 4222 - 4

I . 工… II . 陆… III . 工程热力学 - 高等学校 : 技术学校 - 教材 IV . TK123

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 043155 号

**责任编辑:刘树林**

中国商业出版社出版发行  
(100053 北京广安门内报国寺1号)  
新华书店总店北京发行所经销

中国石油报社印刷厂印刷

\*

787×1092 毫米 16 开 10.5 印张 插图 4 幅 255 千字

2001 年 7 月第 1 版 2001 年 7 月第 1 次印刷

定价: 24.00 元

\* \* \* \*

(如有印装质量问题可更换)

# 目 录

绪 论 .....	(1)
<b>第一章 工质和状态方程 .....</b>	<b>(3)</b>
第一节 工质 热源 热力系统 .....	(3)
第二节 热力学状态及基本状态参数 .....	(4)
第三节 平衡状态 状态方程式 坐标图 .....	(8)
第四节 理想气体状态方程 .....	(10)
第五节 实际气体状态方程 .....	(13)
<b>第二章 热力学第一定律 .....</b>	<b>(18)</b>
第一节 热力过程 .....	(18)
第二节 功量、热量与气体的内能、焓 .....	(21)
第三节 热力学第一定律 .....	(24)
第四节 稳定流动能量方程 .....	(26)
<b>第三章 理想气体的性质和热力过程 .....</b>	<b>(31)</b>
第一节 理想气体的比热和热量计算 .....	(31)
第二节 理想气体内能、焓和熵 .....	(37)
第三节 理想气体基本热力过程 .....	(40)
第四节 多变过程 .....	(49)
<b>第四章 热力学第二定律 .....</b>	<b>(56)</b>
第一节 热力学第二定律 .....	(56)
第二节 熵与熵增原理 .....	(57)
第三节 热力循环 .....	(61)
第四节 卡诺循环与卡诺定律 .....	(63)
第五节 热力学温标 .....	(67)
第六节 能的品质与能的贬值 .....	(69)
<b>第五章 蒸汽的性质及基本热力过程 .....</b>	<b>(73)</b>
第一节 汽化与凝结 .....	(73)
第二节 蒸汽的定压产生过程 .....	(74)
第三节 蒸汽图表 .....	(76)
第四节 蒸汽基本热力过程 .....	(79)
<b>第六章 混合气体和湿空气 .....</b>	<b>(86)</b>
第一节 混合气体的基本概念 .....	(86)
第二节 混合气体的比热、内能、焓和熵 .....	(90)
第三节 湿空气及湿空气热力性质 .....	(92)
第四节 湿空气的焓湿图 .....	(98)

---

第五节 湿空气的基本热力过程.....	(102)
<b>第七章 气体和蒸汽的流动.....</b>	<b>(110)</b>
第一节 稳定流动基本方程.....	(110)
第二节 定熵流动的基本特征.....	(112)
第三节 喷管中流速及流量的计量.....	(114)
第四节 绝热节流.....	(119)
<b>第八章 基本热力循环.....</b>	<b>(123)</b>
第一节 压气机的热力过程.....	(123)
第二节 蒸汽动力循环.....	(127)
第三节 气体动力循环.....	(130)
第四节 制冷循环.....	(132)
<b>附录.....</b>	<b>(136)</b>
基本符号表.....	(136)
附表一 低压时一些气体的热力特性.....	(138)
附表二 未饱和水与过热水蒸气表.....	(139)
附表三 饱和水与干饱和水蒸气表(按温度排列).....	(145)
附表四 饱和水与干饱和水蒸气表(按压力排列).....	(147)
附表五 R717 饱和热力性质表(按温度排列).....	(149)
附表六 大气压力下干空气的物性参数表.....	(151)
附表七 饱和水蒸气的热物理性质(一).....	(152)
附录八 饱和水蒸气的热物理性质(二).....	(154)
<b>主要参考文献.....</b>	<b>(155)</b>

# 绪 论

## 一、工程热力学的研究对象及主要内容

文明社会发展至今，人类充分发掘和利用自然界中各种形式的能源，为自己的生产和生活服务。纵观自然界中，可被人类利用的能源主要有煤、石油等燃料的化学能，以及风能、水力、太阳能、地热和原子能等等。上述各形式的能源中，只有水力和风能是以机械能的形式直接被利用。

热力学是研究与热现象有关的能量转换规律的科学。工程热力学是热力学的一个重要分支，主要研究热能与机械能之间相互转化的规律以及提高转化效率的途径，以提高热能利用的经济性。

工程热力学的主要内容包括：

1. 基本概念和基本定律。如工质、热力系统、平衡状态、循环、热力学第一定律、热力学第二定律、卡诺定理等。这是本学科的基础。

2. 热力过程和热力循环的分析研究。因为热能与机械能的转化通常是由工质在热力学设备中经过一定途径的热力过程，以及多个过程组合的循环而实现的，所以对热力过程及热力循环的分析和计算是工程热力学的主要内容之一。

3. 常用工质的性质。因为工质的状态变化过程和循环不可避免地受到工质本身性质的影响。

工程热力学是制冷空调专业的理论基础学科。它为制冷空调技术的应用和发展提供了理论依据。

## 二、热力学的研究方法

热力学有两种不同的研究方法，一种是宏观的研究方法，另一种是微观的研究方法，即所谓经典热力学和统计热力学。

经典热力学是以宏观现象的方式来观察、研究和描述客观规律。具体说来，就是以热力学第一定律、第二定律等少数基本定律作为总的依据，对于具体的热力问题，推导出许多适用的公式，得出若干重要的结论。由于热力学基本定律的可靠性和普适性，应用热力学宏观研究方法可以得到很可靠的结果。

热力学宏观研究方法的局限性在于它无法解释微观结构和无限时空的热现象。由于它不考虑物质分子和原子的微观结构，也不考虑微粒的运动规律，因此也就不能说明热现象的本质及其内在原因。这一缺陷由统计热力学得以弥补。

统计热力学和气体分子运动学说认为，大量气体分子的杂乱运动服从统计法则和数学或然率法则，因此统计热力学就从物质的微观结构出发，应用微观粒子运动的力学定律和统计方法来研究物质热现象的本质，使经典热力学获得更深刻的意义。但统计热力学也要以经典热力学的一些基本定律作为基础。热力学问题的现代研究，往往同时应用宏观的和微观的研究方法。

工程热力学主要研究工质的吸热、作功等宏观效果，当属经典热力学的范畴，但有时也引

用气体分子运动学说和统计热力学的基本观点,以助研究。例如,应用统计热力学和量子统计学理论获得气体比热的高精度数值。现代工程热力学已越来越多地应用了统计热力学的理论来解释宏观现象,研究能量转换的实质。

根据上述基本研究方法,可知学习本课程,应从如下方面予以重视:

1. 明确本课程的研究目的,所谓举目提纲。本课程的研究目标是热能与机械能相互转化的规律、方法以及怎样提高转化效率,提高热能利用的经济性。

2. 以宏观研究方法为根本,应用基本定律和基本方法来分析研究各种具体问题,善于采用抽象、概括、理想化和简化的方法,也就是说对具体的问题抽出其共性,略去细节,突出本质,突出主要矛盾的过程,从而更深刻、更正确、更完全地反映客观事物。例如,将实际上都是不可逆的过程理想化为可逆过程,以便于分析计算;对于计算结果,有必要时再按实际上的不可逆程度予以校正,即把可逆过程作为实际过程的理想化目标。

3. 重视计算和习题训练。演做习题的同时就是理论联系实际,分析和解决实际问题的过程,应注意审视计算结果的合理性、准确度。

总之,随着本课程学习的渐次深入,学生应重视寻求正确有效的学习方法,抓住本课程的特点。通过本课程的学习,掌握热工的基本理论、基本分析方法和基本计算,为学习后续专业课程奠定理论基础。

# 第一章 工质和状态方程

## 第一节 工质 热源 热力系统

工程热力学研究的是热与机械功之间转化的规律，而非实现热功转化的设备结构，因此我们通常总是撇开各种热机的个别性能，抽取其共同的本质来讨论。例如蒸汽动力装置是用水从燃气吸收热量变成高温高压的水蒸气，推动蒸汽机的活塞或汽轮机的叶轮作功，余汽排入大气或通过凝汽器凝结；而内燃动力装置则是用燃料与空气混合燃烧获得高温高压的燃气，推动活塞作功，最后排入大气冷却。它们热变功的具体方式不同，但是概括起来看，无论哪一种动力装置，都是用一种或几种工作物质（水、燃料、空气）从某个能源获得热量，使之具有高能量并输送给机器作功，最后又把余下的热量排向外界，这就是所有热动力装置的共性。我们把用于实现热能和机械能之间相互转化的工作物质叫做工质；把工质从中吸取（或放出）热量的物体叫做热源。

在热力过程中，工质不直接参与能量的转化，而是通过工质热力状态（温度、压力等）不断变化，使得热力设备与外界发生能量转化与传递，也就是说工质在能量转化中起着媒介作用，所以工质是实现能量转化的内在要素。合理地选用工质可提高能量转化的效率，达到事半功倍的效果。在制冷循环和热泵循环中，为了提高从低温热源吸热并向高温热源放热的效率，常选用易汽化、易液化的水、氯、氟里昂等物质作为工质，也就是通常所称的制冷剂。

在进行热力分析时，为方便起见，常把分析的对象从周围物体中分离出来，研究它通过分界面和周围物体之间的热功传递，这种被人为分离出来的研究对象叫做热力系统，简称系统。系统周围物体统称为外界。热力系统与外界的分界面叫做边界。所以说热力系统是由包围着的、我们所研究的物体的总和。而环境可视为是一类特殊的外界，它所经历的过程是可逆的，并且本身的性质不变。

边界视研究需要而确定，它可以是真实的，也可以是假想的。例如取汽轮机中的工质（蒸汽）作为热力系统时，汽缸壁是一个实际的边界，而在进口和出口前后则假想一个虚拟的边界。

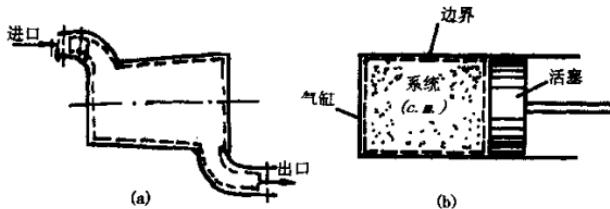


图 1-1 热力系统、外界与边界

把系统中的工质和外界分隔开来(图 1-1a)。另外,边界既可以是固定的,也可以有位移甚或变形。例如研究工质在活塞式制冷压缩机中的变化特性时,以工质为热力系统,气缸壁作为边界是固定的形式,但工质与活塞端面之间的边界则随活塞的运动而发生周期的位移(图 1-1b)。

热力系统是人为设置,不同的设置方法会影响研究过程的繁简程度,但决不会导致不同的研究结果。因此,我们在进行热力分析之前,必须分析研究对象,做出正确的系统划分,才可以使我们的研究过程简捷明了。根据热力系统与外界之间能量和质量的交换情况,热力系统可分为各种不同的类型。

热力系统与外界无质量交换时,称此系统为闭口系统。如果热力系统与外界存在质量的交换,则该系统为开口系统。当一个热力系统和外界既无能量交换又无质量交换时,该系统就称为孤立系统。如果热力系统和外界的作用仅限于无热量的交换时,该系统称为绝热系统。闭口系统内质量保持恒定不变,所以闭口系统又叫做控制质量。开口系统中存在质量的变化,但这种变化通常是在某一划定的空间范围内进行的,所以开口系统又叫做控制容积或控制体。根据唯物主义的观点,自然界中的物体之间都是相互联系、相互作用的,因此绝对的孤立系统和绝热系统是不存在的。只有系统与外界的热量、功量或质量交换无限微弱或影响可忽略不计时,才把它视为某一特定条件下的简化系统,以便于热力分析。

以上是热力系统的基本类型。此外,根据热力系统内部状况,还可把系统划分为单元系与多元系,均匀系与非均匀系等等。本教材讨论范围内的热力系统除特殊说明外均为简单可压缩系统,即由可压缩流体构成的且与外界只有膨胀功或压缩功交换的热力系统。热源也是一种特殊的系统,它具有无限大的热容量,使得它在放出(或吸收)有限热量时能维持温度不变。

## 第二节 热力学状态及基本状态参数

### 一、热力学状态及状态参数

工质进行热能与机械能的转化,是通过吸热、膨胀、排热等过程来实现的。在这些过程进行的同时,工质的物理特性(或者说宏观物理状况)也在不断地变化。我们把工质在热力过程中某一瞬间所呈现的宏观物理状况称为工质的热力学状态或状态,把描述宏观特性的物理量称为工质的状态参数。

状态参数反映了大量分子运动的宏观平均效果。状态参数的全部或部分发生变化,即表明物质所处的状态发生了变化,物质的状态变化也必然由参数的变化体现出来。热力状态的这种单值性决定了状态参数具有点函数的数学特性:

1. 在任意热力过程中,系统从初态 1 变化至终态 2 时,状态参数  $x$  的增量取决于初、终态时的差值,而与所经的变化过程无关,即:

$$\Delta x_{1-2} = x_2 - x_1 = \int_1^2 dx \quad (1-1)$$

2. 热力系统经一个封闭的过程回复到初始状态时,其状态参数增量为零,即:

$$\Delta x_{1-\dots-1} = \oint dx = 0 \quad (1-2)$$

### 二、基本状态参数

热力学分析中,常用的状态参数有:温度( $T$ )、压力( $P$ )、比容( $v$ )或密度( $\rho$ )、内能( $u$ )、焓

( $h$ )、熵( $s$ )、自由能( $f$ )等。其中,温度( $T$ )、压力( $P$ )、比容( $v$ )或密度( $\rho$ )可以直接由测量得到,称为基本状态参数;其余的状态参数则由基本状态参数导出,称为导出状态参数,后续章节中将陆续予以介绍。

### (一) 温度

习惯上我们认为温度就是指物体的冷热程度,但这种定义在热力学上是不十分严密的。在热力学中,温度的定义以热力学第零定律为基础:用系统  $A$  分别与系统  $B$ 、 $C$  接触,若  $A$  与  $B$ 、 $C$  都能达到热平衡,则系统  $B$ 、 $C$  彼此间必然处于热平衡;或者说系统  $B$ 、 $C$  必定存在一个相同的宏观特性。描述这一宏观特性的状态参数就是温度。由此得出温度的热力学定义为:物系的温度是用以判断其是否与其它物系处于热平衡的状态参数。或者说温度是热力系之间进行热量传递的标志。

从微观上看,温度标志物质分子热运动的激烈程度。理想气体热力学温度是大量分子平移能平均值的量度:

$$\frac{m \bar{\omega}^2}{2} = BT \quad (1-3)$$

式中:  $m$ ——一个分子的质量;

$\bar{\omega}^2$ ——分子平移的均方根速度;

$B$ ——比例常数;

$T$ ——理想气体的热力学温度。

两个物体接触在一起,通过接触面上分子的碰撞,进行动能交换。能量从平均动能较大的一方,即温度较高的物体,传到了平均动能较小的一方,即温度较低的物体。这种微观的动能交换在宏观上反映为两个温度不同的物体间进行的热量传递。这种热量传递只有在两物体温度相等时才会停止。

为了进行温度测量,需要有温度的数值表示法。温标是人为规定的测量温度的尺度。国际单位制中采用热力学温标( $T$ )。热力学温标单位是开尔文,符号为 K。热力学温标的基准点采用纯水的三相点(固、液、汽三相平衡共存状态),定义该点温度为 273.16K,单位开尔文就是纯水三相点热力学温度的 1/273.16。工程上与热力学温标并用的还有热力学摄氏温标( $t$ )。摄氏温标的定义是:

$$t = T - 273.15 \quad (1-4)$$

摄氏温标所确定的温度称为摄氏温度。单位是度,符号为“ $^{\circ}\text{C}$ ”。工程计算中,一般取  $t = T - 273$  已能满足精度要求。

热力学第零定律为温度测量提供了依据。温度的测量利用温度计,将温度计分别和被测物体接触,则在达到热平衡时,由温度计的示数即可知被测物体的温度。

### (二) 压力

热力学中压力的涵义等同于物理学中的压强,即指垂直作用于单位作用面上的力,以符号  $P$  表示。

$$P = \frac{F}{A} \quad (1-5)$$

式中:  $F$ ——垂直作用力;

$A$ ——面积;

$P$ ——压力。

分子运动学说把压力的实质解释为热力系统中大量气体分子不断地作不规则热运动撞击界面的结果。认为作用于单位面积上的理想气体的压力值  $p$  与分子浓度、分子平移均方根速度成正比，即：

$$P = \frac{2}{3} n \frac{m \omega^2}{2} \quad (1-6)$$

式中：  $P$ ——压力；

$n$ ——理想气体分子浓度。

结合式(1-3)，可得：

$$P = \frac{2}{3} n k T \quad (1-7)$$

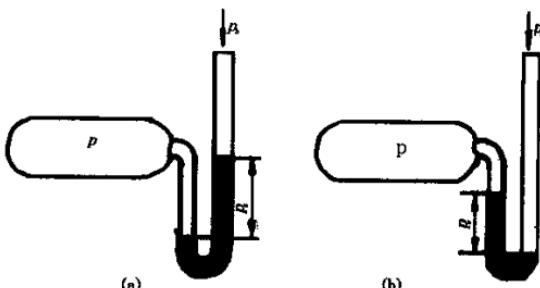


图 1-2 绝对压力、相对压力和大气压力

由于气体分子数目极多，撞击频繁，所以压力是标志大量分子在一段时间内撞击界面的结果。压力的方向总是垂直于界面。液体除传递压力外，由于重力的作用产生静压力。静压力的大小与液柱的垂直高度有关。在液体中任何一个微元体周围，沿各方向的压力均相等。

压力的测量采用压力计，利用力的平衡原理测取压差值。由于压力计本身处在大气压力作用下，所以压力计不能直接测得系统的状态参数——绝对压力  $P$ ，只能测得系统绝对压力与大气压力  $P_b$ （或另一系统压力）间的相对压力。

当绝对压力高于大气压力时，压力计上测得的压力值称为表压力或工作压力，用符号  $P_g$  表示；当绝对压力低于大气压力时，压力计上测得的压力值称为真空度，用符号  $P_v$  表示。即：

$$\text{当 } P > P_b \quad P = P_g + P_b \quad (1-8)$$

$$\text{当 } P < P_b \quad P = P_b - P_v \quad (1-9)$$

绝对压力、表压力、真空度和大气压力之间的关系，可用图 1-3 说明。

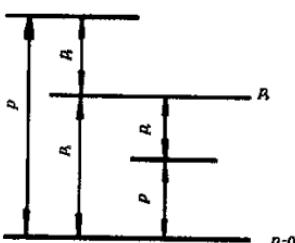


图 1-3  $P$ 、 $P_g$ 、 $P_v$  与  $P_b$  间的关系图

大气压力  $P_b$  是地面上空气柱的重力所造成的。它随着各地的纬度、海拔高度及气候条件而变化，可用气压计测定。因此，即使工质的绝对压力不变，表压力和真空度仍有可能变化。在用压力计进行热工测量时，必须同时用气压计测定当时当地的大气压力，才能得到工质实际压力的精确值。若绝对压力甚大，且计算精度不高时，可近似地认为大气压力等于 0.1 MPa（或 1at）。

压力的单位取决于式(1—5)。在 SI 单位制中规定压力的单位为帕斯卡，符号为帕 (Pa)，即 1 平方米的面积上作用 1 牛顿的力 ( $1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2$ )。工程上因帕的单位太小，常采用千帕 (kPa) 和兆帕 (MPa)。 $1\text{kPa} = 10^3\text{Pa}$ ,  $1\text{MPa} = 10^6\text{Pa}$ 。工程上还有一些并用的压力单位，如巴 (bar)、标准大气压 (atm)、工程大气压 (at)、毫米汞柱 (mmHg) 及米水柱 (mH<sub>2</sub>O) 等。其换算关系见表 1—1。

表 1—1

压力单位换算表

单位名称	帕斯卡 (Pa)	工程大气压 (at)	标准大气压 (atm)	毫米汞柱 (mmHg)	米水柱 (mH <sub>2</sub> O)
帕斯卡 (pa)	1	$1.01972 \times 10^{-3}$	$9.8692 \times 10^{-5}$	$750.06 \times 10^{-5}$	$10.1974 \times 10^{-5}$
工程大气压 (at)	$0.980665 \times 10^3$	1	0.96784	735.56	10.000
标准大气压 (atm)	$1.01325 \times 10^5$	1.0323	1	760.00	10.3326
毫米汞柱 (mmHg)	133.3224	$13.595 \times 10^{-4}$	$13.158 \times 10^{-4}$	1	$13.595 \times 10^{-5}$
米水柱 (mH <sub>2</sub> O)	9806.375	$999.97 \times 10^{-4}$	$967.81 \times 10^{-4}$	73.5538	1

[例 1—1] 分别测得两系统的表压力为 0.015 MPa 和 1.5 MPa，当时气压计读数为 760 mmHg，试计算两系统的绝对压力。

[解] 两系统表压力分别为

$$P_{gI} = 0.015 \text{ MPa}$$

$$P_{gII} = 1.5 \text{ MPa}$$

当时气压计读数为 760 mmHg，即

$$P_b = \frac{760}{750.06} \times 0.1 = 0.1013 \text{ MPa}$$

所以两系统绝对压力分别为

$$P_I = P_{gI} + P_b = 0.015 + 0.1013 = 0.1163 \text{ MPa}$$

$$P_{II} = P_{gII} + P_b = 1.5 + 0.1013 = 1.6013 \text{ MPa}$$

若取  $P_b = 0.1 \text{ MPa}$ ，近似计算

$$P_I = P_{gI} + P_b = 0.015 + 0.1 = 0.115 \text{ MPa}$$

$$P_{II} = P_{gII} + P_b = 0.5 + 0.1 = 1.6 \text{ MPa}$$

计算误差分别为

$$\frac{0.1163 - 0.115}{0.1163} = 1.12\%$$

$$\frac{1.6013 - 1.6}{1.6013} = 0.08\%$$

[例 1—2] 用 U 形管压差计测量容器内气体的压力，采用水银作测量液。由于水银蒸气

对人体有害，故在水银液面上注有一层水，以防止水银蒸气产生。测得水银柱高为 500mm，水柱高为 120mm，如图 1-4 所示。若当时当地大气压力  $P_b = 755\text{mmHg}$ ，求容器内气体的绝对压力（用 bar 及 at 表示）。

【解】根据题意，气体压力大于大气压力  $P_b$ ，故气体的绝对压力为

$$P = P_b + P_g = P_b + \gamma_{Hg} H_{Hg} + \gamma_{H_2O} H_{H_2O}$$

此处  $\gamma$  表示液体的重度。

按  $1\text{mmHg} = 133.3224\text{Pa}$ ,  $1\text{mmH}_2\text{O} = 9.806375\text{ Pa}$

可得  $P = 755 \times 133.3224 + 500 \times 13.595 \times 9.806375 + 120$

$$\times 1 \times 9.806375 = 1.685 \times 10^5 \text{Pa} = 1.685 \text{ bar}$$

按  $1\text{bar} = 1.01972 \text{ at}$

则有  $P = 1.685 \times 1.01972 = 1.718 \text{ at}$

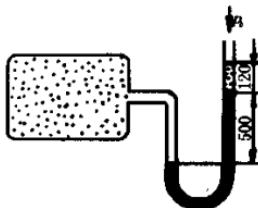


图 1-4 例 1-2

### (三) 比容与密度

单位质量物质所占的容积，称为比容，以符号  $v$  表示。SI 单位制中用米<sup>3</sup>/千克作单位。

$$v = \frac{V}{m} \quad \text{m}^3/\text{kg} \quad (1-10)$$

式中  $V$ ——容积， $\text{m}^3$ ；

$m$ ——质量， $\text{kg}$ 。

反之，单位容积所含物质的质量，称为密度，以符号  $\rho$  表示。其 SI 制单位为千克/米<sup>3</sup>。

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{kg/m}^3 \quad (1-11)$$

显然，比容与密度互为倒数。它们不是相互独立的状态参数。可以任意选定其中之一作为独立参数。

$$\rho v = 1 \quad (1-12)$$

工程上常采用重度为参数。它表示单位容积中物质的重量，以符号  $\gamma$  表示。在国际单位制中其单位为牛/米<sup>3</sup>。在工程单位制中为公斤/米<sup>3</sup> ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )，则密度和重度有如下关系：

$$\gamma = \rho \cdot g \quad (1-13)$$

## 第三节 平衡状态 状态方程式 坐标图

### 一、平衡状态

一个热力系统，如果在不受外界影响的条件下，系统的状态能够始终保持不变，我们说该系统处于热力平衡状态，简称平衡状态。显然，在描述平衡状态的热力学参数中，不需要时间以及状态参数对时间的导数。一个达到平衡状态的系统，必定不存在任何自发变化的趋势。

当热力系统内部以及热力系统与外界之间没有不平衡力时，就称这个热力系统处于力平衡状态。对于气体或液体组成的热力系统，当不考虑外势场作用时，系统力平衡的条件是，系统的各部分之间以及系统与外界之间的压力必须相等。否则，热力系统本身或系统与外界就会发生状态变化，直到力平衡重新建立为止。

处于力平衡的热力系统，如果既不存在内部结构的自发变化（如化学反应），也不存在系统

内各部分之间以及系统与外界之间的物质输运(如扩散与溶解)的趋势,那么这个热力系统就处于化学平衡状态。在系统达到化学平衡以前,它必定经历着状态变化,即使这种变化有时看来非常缓慢。只有在达到了化学平衡后,变化方告终止。

对于一个处于力平衡和化学平衡的热力系统,当用透热壁(例如金属壁)使之与外界隔开,而不会有状态参数的自发变化时,这个系统就是处于热平衡状态。否则,系统就会发生状态变化,直到达到热平衡为止。

当热力系统同时满足上述三类平衡时,系统就处于热力平衡状态。这时系统各部分具有均匀一致的状态参数。在外界条件不变的情况下,将永远保持这种宏观特性,使我们能够用确定的宏观物理量来简单地描述整个热力系统的特性。但从微观而言,组成系统的工质分子总是处于不断运动和变化中并互相转换能量,所以说热力学中的平衡状态是一种动态的平衡,是微观统计平均效果的宏观体现。宏观上的平衡是相对的,而微观上的运动则是绝对的。

工程热力学研究的状态通常是平衡状态。

## 二、状态方程式

对于由气态工质所组成的热力系统,当处于平衡状态时,各部分具有相同的压力、温度和比容等状态参数。经验证明,这些参数并不都是互不相关的。当一定量气体在固定容器内被加热时,压力随温度的升高而升高。反之,如保持压力不变,则容积随温度升高而增大。如果容积和压力都采取一定的数值,则温度就只能具有一个确定不变的数值。即  $p$  和  $v$  规定后,  $T$  也就一定,而状态即被确定。对于气体,两个状态参数规定以后,状态就确定了,其它参数也就都被决定了。用数学式表示为

$$T = f(p, v); \quad p = f(T, v); \quad v = f(p, T) \quad (1-14)$$

只要状态确定了,而且状态是平衡状态,三个基本参数之间总存在着一定关系。这种关系也可写作隐函数形式:

$$F(p, v, T) = 0 \quad (1-15)$$

这样的关系式叫做气体的状态方程式或气体的特性方程式。

## 三、坐标图

任意两个独立状态参数足以确定简单可压缩系统的平衡状态。那么由两个独立状态参数构成的平面坐标图当然也能用来描述一定的状态。在热工分析中,常采用的状态坐标图有压

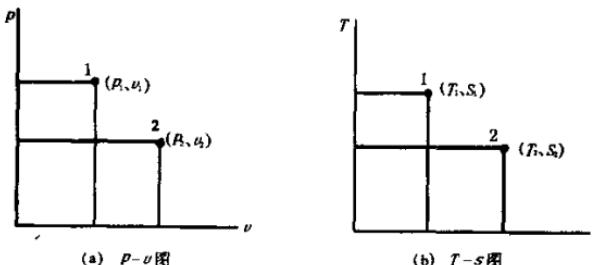


图 1-5 状态坐标图

力 – 比容( $p - v$ )图(图1–5a)、温度 – 熵( $T - s$ )图(图1–5b)、焓 – 熵( $h - s$ )图和压力 – 焓( $p - h$ )图等。

只有平衡状态才能在状态坐标图上用确定的点表示。不确定状态没有确定的参数,也就不可能在坐标图上表示。

## 第四节 理想气体状态方程

### 一、理想气体和实际气体

理想气体是一种经过抽象简化的假想气体模型。它被假设为:气体分子是一些弹性的、不占体积的质点,分子相互之间没有作用力。在这两个假设条件下,气体的分子运动规律将大大简化。因为分子间距离远大于分子本身的尺寸,分子除碰撞外相互间又无其它作用,所以两次碰撞间为直线运动。只有在分子相互碰撞或与器壁碰撞时才改变方向,且碰撞为弹性的,没有动能损失。作了这些假设,不但可以定性地分析气体的热力学现象,而且可以定量地得出状态参数之间的简单函数关系式。

实验证明,随着组成系统的气体压力和密度的降低,系统内分子间的平均距离就会增大。当气体的压力和密度降低到一定程度时,气体分子本身所占的体积就会大大小于分子所活动的空间,分子间的相互作用力较系统分子与边界的作用力相比,也极为弱小。尤其当压力  $p \rightarrow 0$ ,密度  $\rho \rightarrow 0$ (或比容  $v \rightarrow \infty$ )时,分子本身所占的体积和分子间相互作用力对系统的影响,成为微乎其微而忽略不计。所以说,理想气体是实际存在的气体当  $p \rightarrow 0, \rho \rightarrow 0$ (或  $v \rightarrow \infty$ )时的极限气体模型。理想气体的两个假设条件大大简化了气体分子运动规律的描述,使得气体某些宏观物理量与微观运动得到了有机的联系。理想气体的模型也在本质上解释了实际气体特性偏离理想气体状态方程的原因和理想气体状态方程的适用条件。

自然界中完全符合理想气体假设条件的气体是不存在的。在实际气体热力分析时,若采用理想气体研究时产生的误差不超过精度范围时,就可以作为理想气体看待。例如工程中常用的气体如  $O_2$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  等及其混合物空气、燃气、烟气等在通常使用的温度、压力下都可看作理想气体。但是对那些离液态不远的气态物质,例如制冷装置中作为工质的氨( $NH_3$ )、氟里昂等制冷剂蒸汽,情况就不同了。他们与理想气体差别较大。蒸汽的密度较气体大得多,其分子本身的容积占全部容积的比例是不可忽略的,而且随着分子间平均距离的减小,分子间的内聚力急剧增大,也不能忽略不计。这些不能当作理想气体的工质,称为实际气体。描述实际气体特性时,必须以正确的方式修正这两个因素的影响。

理想气体和实际气体无明显的界限,只是根据工程计算所允许的精度范围而定。在本书后续章节中,除特殊说明外,“气体”的含义一般指理想气体,实际气体则根据其接近液态的程度,以“气体”或“蒸汽”来表述。

### 二、理想气体状态方程式

通过大量实验研究,我们已经建立了一些经验定律,来揭示平衡状态下气体的压力、温度、比容之间存在的相互关系。有:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \cdots = \frac{P_n V_n}{T} = \text{常数} \quad (1-18)$$

或写成:

$$pv = RT \quad (1-19)$$

式中:  $p$ —气体的绝对压力, Pa;

$v$ —气体的比容,  $\text{m}^3/\text{kg}$ ;

$T$ —气体的热力学温度, K;

$R$ —气体常数,  $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ 。

上式表明, 理想气体在任一平衡状态时  $P$ 、 $v$ 、 $T$  之间的关系, 叫做理想气体状态方程式, 或克拉贝龙(Claapeyron)方程式。从中我们可知理想气体只有两个状态参数是独立的。可以根据任意两个已知状态参数确定另一个参数。

在分子运动论中, 依据对理想气体分子所作的假设, 可以用理论方法推导出理想气体状态方程式, 它与实验结果是一致的。根据理想气体分子的物理模型, 用简单的统计方法得出气体的压强

$$P = \frac{2}{3} N \frac{m\omega^2}{2} \quad (1-20)$$

式中,  $N$  代表 1 立方米容积中气体的分子数目,  $m$  为每个分子的质量,  $\omega$  为平移运动的均方根速度, 因此  $\frac{1}{2} m\omega^2$  是 1 个气体分子的平均移动动能, 而  $N \frac{1}{2} m\omega^2$  则是 1 立方米中全部分子的移动动能。

分子运动论认为, 理想气体分子的平均移动动能完全由气体的温度确定。温度是分子平均移动动能的度量, 以数学形式表达即

$$\frac{1}{2} m\omega^2 \propto T \quad \text{或} \quad \frac{1}{2} m\omega^2 = BT \quad (1-3)$$

式中,  $B = \frac{3}{2} k$ ,  $k$  为波尔茨曼常数, 故  $B$  也为常数。

将式(1-20)两侧同乘以  $v$ , 得

$$pv = \frac{2}{3} Nv \frac{m\omega^2}{2} = NvkT$$

即

$$pv = RT \quad (1-19)$$

式中,  $R = Nvk$ , 是一个反映气体特性的物理量, 它和气体所处的状态无关。

### 三、摩尔 摩尔质量 摩尔容积

摩尔(mol)是国际单位制中用来表示物质的量的基本单位。物质中所包含的基本单元数与 0.012 千克碳-12 的原子数目相等时, 物质的量即为 1 摩尔。热力学中基本单元指分子。1 摩尔气体含有的分子数目为  $6.0225 \times 10^{23}$  个。1 摩尔物质的质量称为摩尔质量。实验表明, 任何物质  $6.0225 \times 10^{23}$  个分子的质量, 以克为单位时, 数值上恰等于其分子量。换言之, 分子量为  $M$  的物质, 其摩尔质量为  $M(\text{g/mol})$ 。工程上常用千摩尔(kmol)作为物质的量单位, 故千摩尔质量为  $M(\text{kg/kmol})$ 。若以  $m$  表示物质的质量(kg), 以  $n$  表示千摩尔数的话, 则

$$n = \frac{m}{M} \quad (1-21)$$

若以  $V_m$  表示 1 千摩尔气体的容积, 也叫千摩尔容积。

$$V_m = Mv \quad \text{m}^3/\text{kmol} \quad (1-22)$$

#### 四、气体常数和通用气体常数

我们已知气体常数是一个反映气体特性的物理量,与气体所处的状态无关。由阿佛加德罗(Avogadro)定律可直接导出普适于各种气体的通用气体常数  $R_m$ ,从而得出气体常数  $R$  的简单计算式。

阿佛加德罗定律:“同温度、同压力下,同体积的各种气体具有相同的分子数。”若以  $N$  代表表 1 立方米容积中所含气体分子数,以  $m$  代表每个分子的质量,以  $\rho$  代表气体的密度。对于任意两种不同的气体,就有:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1 N_1}{m_2 N_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (1-23)$$

结合:  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}$  还有  $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{v_1}{v_2}$ , 因而有:

$$M_1 v_1 = M_2 v_2 \quad (1-24)$$

在理想气体状态方程式(1-19)两侧同乘以  $M$ , 得到

$$p M v = M R T \quad (1-25)$$

若任意取两种理想气体,可分别写出:

$$p_1 M_1 v_1 = M_1 R_1 T_1$$

$$p_2 M_2 v_2 = M_2 R_2 T_2$$

当  $p_1 = p_2$ ,  $T_1 = T_2$  时, 式(1-24)成立, 故可得:

$$M_1 R_1 = M_2 R_2 = MR \quad (1-26)$$

既然两种气体是任取的, 所以各种气体的  $M$  与  $R$  乘积都相同; 再则,  $M$  和  $R$  又都与气体所处的状态无关, 是反映气体特性的量,  $M$  与  $R$  的乘积当然也与状态无关。因此可以断定,  $MR$  是既与状态无关, 也与气体性质无关的普适恒量, 它叫做通用气体常数。通常以  $R_m$  表示, 即:

$$R_m = MR \quad (1-27)$$

$R_m$  的数值可由任意气体在任一状态下的参数确定。物理学和热力学中定义标准状态时: 压力  $p_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 温度  $T_0 = 273.15 \text{ K}$ , 各种气体的千摩尔容积都是  $22.4 \text{ m}^3$ , 由此标准状态的参数值, 就可得到:

$$\begin{aligned} R_m &= \frac{p_0 (Mv)_0}{T_0} = \frac{1.01325 \times 10^5 \times 22.4}{273.15} \\ &= 8314.3 \text{ J/kmol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

因而, 任意一种气体的气体常数  $R$  则有:

$$R = \frac{R_m}{M} = \frac{8314.3}{M} \text{ J/kg} \cdot \text{K}$$

某些常用气体的气体常数如附表 1 所示。

理想气体状态方程式在不同物量下有如下几种表示形式:

1 千克气体:  $pv = RT \quad (1-19a)$

m 千克气体:  $pV = mRT \quad (1-19b)$

1 千摩尔气体:  $pVm = 8314.3 T \quad (1-19c)$

n 千摩尔气体:  $pV = 8314.3 nT \quad (1-19d)$

[例 1-3] 有一充气刚性容器, 容积为  $5 \text{ m}^3$ , 容器内气体的表压力为  $p_g = 0.85 \text{ MPa}$ , 温度计