

理想气体的性质及其热力过程(Properties of Ideal Gas and its Thermodynamic Processes)

研究各种工质的热力性质是工程热力学的重要组成部分。工程上常用的工质是气态物质,在压力不是很高的条件下大部分气体可以看作是理想气体,对于非理想气体也可根据它们偏离理想气体的程度来进行计算。本章介绍的这些内容不仅有重要的工程实用价值,也为非理想气体的计算奠定必要的基础。

3.1 理想气体的性质(Properties of Ideal Gas)

理想气体的定义是建立在波义耳-马略特定律(Boyle-Marriote's law)及查理-盖吕萨克定律(Charles-Gay Lussac's law)等实验定律的基础上的。满足理想气体状态方程的气体被称为理想气体。

实验证明,当压力足够低、温度足够高时气体的比体积就足够大。这时气体分子本身所占的体积相对于气体总体积来说足够小,可忽略不计;分子之间的作用力随分子间平均距离的增大而变得足够小,也可忽略不计。因此,当压力越低、温度越高时气体的性质就越接近于理想气体。已经证实,当压力趋近于零时一切实际气体都可以看作是理想气体。

在工程计算中,一种气体能否当作理想气体处理完全取决于气体的状态及所要求的计算精确度,而与过程的性质无关。在气体所处的状态下,如果用理想气体状态方程来计算能完全满足工程计算的精确度要求,则该状态下的气体就可认为是理想气体。在第 1 章中已介绍了理想气体状态方程的有关内容,下面继续讨论理想气体的其他热力性质。

3.1.1 理想气体的比热力学能及比焓(Specific thermodynamic energy and specific enthalpy of ideal gas)

对于没有化学反应的简单系统,其热力学能一般是指内部动能及内部位能的总和,即内能。内部比动能 u_k 与分子热运动强度有关,是系统温度的函数;内部比位能 u_p 与分子间的平均距离有关,是系统比体积的函数。因此,系统的比热力学能可表示为系统温度与比体积的函数,有

$$u = u_k + u_p = u(T, v) \quad (3-1)$$

理想气体由于忽略分子间的相互作用,不存在内部位能($u_p=0$),因此,理想气体的比热力学能仅是温度的函数,有

$$u = u_k + u_p = u_k = u(T) \quad (3-2)$$

根据比焓的定义式 $h = u + pv$ 以及理想气体的性质 $u = u(T)$ 及 $pv = RT$, 可以得出理想

气体的比焓也仅是温度的函数,即

$$h = u + pv = u(T) + RT = h(T) \quad (3-3)$$

理想气体比热力学能及比焓的上述性质可以通过著名的焦耳实验来证实,也可以根据热力学微分方程及状态方程用数学分析的方法直接推得,其结论的正确性是毋庸置疑的。

3.1.2 理想气体的比热容(Specific heat capacity of ideal gas)

3.1.2.1 理想气体比热容定义

比热容的热力学定义对于任何工质都是普遍适用的。理想气体的比热力学能及比焓仅是温度的函数,而与压力及比体积无关。因此,根据比热容的定义,理想气体的比热容可以表示为

$$c_v = \frac{du}{dT} = c_v(T) \quad (3-4a)$$

$$c_p = \frac{dh}{dT} = c_p(T) \quad (3-4b)$$

从式(3-4a)及(3-4b)可以看出理想气体比热容有如下基本性质:

(1) 理想气体的比热容与物质的种类有关;当理想气体种类一定时比热容仅是温度的单值函数;当温度一定时确定理想气体比热容的数值就完全确定,与该温度下气体所处的状态无关。

(2) 在任何温度下,理想气体定容比热容表示要使该温度发生 1 K 变化时气体比热力学能变化的数值;理想气体定压比热容则表示要使该温度发生 1 K 变化时气体比焓变化的数值。它们仅代表该温度时的状态性质,而与过程的性质及途径无关。

(3) 只有在可逆的定容及定压过程中 c_v 及 c_p 才表示温度变化 1 K 时气体所交换的热量。值得指出,这仅是确定比热容数值的一种方法及途径(即量热学的方法),并不影响比热容是状态参数的性质。对于非理想气体的可逆过程,这个结论同样适用。

3.1.2.2 理想气体比热容之间的关系

根据比焓的定义及理想气体状态方程,不难得出

$$dh = du + d(pv) = du + RdT$$

再根据理想气体比热容的性质(3-4a)及性质(3-4b),理想气体的定压比热容与定容比热容之间关系为

$$c_p - c_v = R \quad \text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \quad (3-5)$$

式(3-5)就是著名的梅耶公式(Mayer formula),说明理想气体的定压比热容与定容比热容之差是一个常数。理想气体的定压摩尔热容与定容摩尔热容之间关系为

$$\bar{c}_p - \bar{c}_v = MR = \bar{R} = 8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

定压比热容和定容比热容之比称为比热容比(specific heat capacity ratio)。理想气体的比热容比等于定熵指数(isentropic index) k ,因此有

$$k = \frac{c_p}{c_v} \quad (3-6)$$

利用梅耶公式,不难得出理想气体定压比热容、定容比热容与比热容比及气体常数间的关系

如下:

$$c_v = \frac{1}{k-1}R, \quad c_p = \frac{k}{k-1}R \quad (3-7)$$

三个概念性公式式(3-5)、式(3-6)及式(3-7)建立了 c_p 、 c_v 、 k 及 R 这四个参数之间的关系,只要知道其中任意两个参数就可求出其他两个参数,进而可确定相应的摩尔热容及容积热容。

3.1.2.3 定值比热容、真实比热容及平均比热容

1. 定值比热容

在气体温度不高、温度变化范围较窄,且对一般的定性分析或计算精确度要求不高的情况下常把比热容看成不随温度而变的定值,这样的比热容称定值比热容。采用定值比热容给计算与分析带来了极大的方便。定值比热容可有两种方法获得。其中一种方法是把指定工况下的比热容值作为定值。实际计算中常把 25℃ 时各种气体比热容的实验数据作为定值比热容的值,如附表 1 所列的常用气体定值比热容就 25℃ 时的数值。

另一种方法是按理想气体的热力学能按气体分子运动的自由度均分原则确定的定值比热容。这时忽略了气体分子内部的振动及微粒能态的改变,又规定 0 K 时理想气体的热力学能为零,则理想气体的比热力学能可表示为

$$u = \frac{i}{2}RT$$

则理想气体的定压比热容、定容比热容可表示为

$$c_v = \frac{i}{2}R, \quad c_p = \frac{i+2}{2}R \quad (3-8)$$

其中, i 为气体分子运动的自由度,单原子分子仅有 3 个移动自由度,取 $i=3$; 双原子分子有 3 个移动自由度及 2 个转动自由度,取 $i=5$; 多原子分子有 3 个移动自由度及 3 个转动自由度, $i=6$,实际计算比热容时取 $i=7$ 。

可见,理想气体的定压比热容与定容比热容取决于气体常数与气体分子运动的自由度。对物质确定的理想气体,其气体常数 R 与气体分子运动的自由度 i 均为确定值,为此其定压比热容与定容比热容也为确定值。

例 3-1 已知 N_2 的 $k=1.4$ 、 $M=28.016 \text{ kg/kmol}$, O_2 的 $M=32 \text{ kg/kmol}$ 。试计算: (1) N_2 的定值比热容 c_p 及 c_v ; (2) 物理标准状态下 N_2 的比体积 v_0 及密度 ρ_0 ; (3) O_2 的气体常数、 $1 \text{ Nm}^3 O_2$ 的质量及 3 kg O_2 折合多少标准立方米。

解: (1) 根据气体常数与通用气体常数之间的关系,对于 N_2 ,有

$$R = \frac{\bar{R}}{M} = \frac{8.314}{28.016} = 0.2968 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$$

由比热容比及梅耶公式,可得出

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{R}{k-1} = \frac{0.2968}{1.4-1} = 0.7419 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \\ c_p &= kc_v = 1.4 \times 0.7419 = 1.039 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

(2) 对于 N_2 ,有

$$v_0 = \frac{22.4}{M} = \frac{22.4}{28.016} = 0.80 \text{ Nm}^3/\text{kg}$$

$$\rho_0 = \frac{1}{v_0} = \frac{1}{0.80} = 1.25 \text{ kg/N} \cdot \text{m}^3$$

(3) 对于 O_2 , 有

$$R = \frac{\bar{R}}{M} = \frac{8.314}{32} = 0.2598 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

$$\rho_0 = \frac{M}{22.4} = \frac{32}{22.4} = 1.429 \text{ kg/N} \cdot \text{m}^3$$

$$V_0 = \frac{m}{\rho_0} = \frac{3}{1.429} = 2.10 \text{ N} \cdot \text{m}^3$$

2. 真实比热容

实践证明,理想气体的热力学能变化与温度变化并不成正比,因此理想气体的比热容不是常数,而是随温度的升高而增大的。

通常根据实验获得的大量数据把理想气体比热容与温度的关系整理成经验公式,按照经验公式计算出来的任意温度下理想气体比热容的数值称为真实比热容。常用的经验公式如下

$$c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (3-9a)$$

$$c_v = a'_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 \quad (3-9b)$$

式中的各系数与气体的种类有关,对于一定的气体都有确定的值。按照梅耶公式,显然有 $a_0 - a'_0 = R$ 。附表 2 列出了常用气体定压摩尔热容的经验公式以及相应的系数值。如果已知定压摩尔热容,便可借助梅耶公式来求得定容摩尔热容;有了摩尔热容的数值,也可算出比热容及容积热容。

3. 平均比热容

为简化计算过程、又不降低计算精度,在热工计算中常常采用平均比热容进行计算。理想气体在一定温度范围内的平均定容(定压)比热容表示在该温度范围内平均每发生 1 K 的温度变化所引起的比热力学能(比焓)变化的数值,或者表示单位温度所具有的平均比热力学能(比焓)的数值。可表示为

$$c_{v,m} \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{u_2 - u_1}{T_2 - T_1} \quad (3-10a)$$

$$c_{p,m} \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{h_2 - h_1}{T_2 - T_1} \quad (3-10b)$$

平均比热容仅与初终两态的温度有关,而与过程的性质及途径无关。

根据定积分中值定理,可得到平均定压比热容与平均定容比热容的定义表达式分别为

$$c_{p,m} \Big|_0^t = \frac{1}{t} \int_0^t c_p dt \quad (3-11a)$$

$$c_{v,m} \Big|_0^t = \frac{1}{t} \int_0^t c_v dt \quad (3-11b)$$

式中, $c_{p,m} \Big|_0^t$ 表示 $0 \sim t^\circ\text{C}$ 的平均定压比热容; $c_{v,m} \Big|_0^t$ 表示 $0 \sim t^\circ\text{C}$ 的平均定容比热容。常用理想气体的平均比热容可以利用平均比热容表查得,见附表 3 及附表 4,其值与摄氏温度 t 相

对应。

工程实际中所研究过程的温度常常不是处于 $0 \sim t^\circ\text{C}$ 范围,而是介于 $t_1 \sim t_2^\circ\text{C}$ 之间,则在 $t_1 \sim t_2^\circ\text{C}$ 温度区间的理想气体平均定压比热容的计算公式可表示为

$$c_{p,m} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_p dt}{t_2 - t_1} = \frac{c_{p,m} \Big|_0^{t_2} \times t_2 - c_{p,m} \Big|_0^{t_1} \times t_1}{t_2 - t_1} \quad (3-12a)$$

同理,可以得出 $t_1 \sim t_2^\circ\text{C}$ 温度区间的理想气体平均定容比热容的计算公式为

$$c_{v,m} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_v dt}{t_2 - t_1} = \frac{c_{v,m} \Big|_0^{t_2} \times t_2 - c_{v,m} \Big|_0^{t_1} \times t_1}{t_2 - t_1} \quad (3-12b)$$

从式(3-12a)可见,只需知道初终两态的温度 t_1 与 t_2 ,借助常用理想气体的平均定压比热容表查得的平均定压比热容 $c_{p,m} \Big|_0^{t_1}$ 及 $c_{p,m} \Big|_0^{t_2}$,利用平均比热容的计算公式(3-12a)就可算出该温度范围内的平均定压比热容 $c_{p,m} \Big|_{t_1}^{t_2}$ 。

同理,从式(3-12b)可见,只需知道初终两态的温度 t_1 与 t_2 ,借助常用理想气体的平均定容比热容表查得的平均定容比热容 $c_{v,m} \Big|_0^{t_1}$ 及 $c_{v,m} \Big|_0^{t_2}$,利用平均比热容的计算公式(3-12b)就可算出该温度范围内的平均定容比热容 $c_{v,m} \Big|_{t_1}^{t_2}$ 。

例 3-2 由附表 4 查得氧气在 1000°C 时的平均定容比热容为 $c_{v,m} \Big|_0^{1000} = 0.775 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$,试确定 1000°C 时下列比热容的数值:(1)平均定容摩尔热容及平均定容容积热容;(2)平均定压比热容、平均定压摩尔热容及平均定压容积热容。

解: 已知 $t = 1000^\circ\text{C}$ 时, $c_{v,m} \Big|_0^{1000} = 0.775 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

根据三种热容的换算关系

$$\bar{c} = 22.4c' = Mc$$

可以求得 $\bar{c}_{v,m} \Big|_0^t = Mc_{v,m} \Big|_0^t = 32 \times 0.775 = 24.8 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$

$$c'_{v,m} \Big|_0^t = \frac{\bar{c}_{v,m} \Big|_0^t}{22.4} = \frac{24.8}{22.4} = 1.107 \text{ kJ}/(\text{Nm}^3 \cdot \text{K})$$

根据梅耶公式,有

$$\bar{c}_{p,m} \Big|_0^t = \bar{c}_{v,m} \Big|_0^t + \bar{R} = 24.8 + 8.314 = 33.114 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

再根据三种热容的换算关系,可以求得

$$c_{p,m} \Big|_0^t = \frac{\bar{c}_{p,m} \Big|_0^t}{M} = \frac{33.114}{32} = 1.035 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

该计算结果与附表 3 中氧气在 1000°C 时的数值是一致的。

$$c'_{p,m} \Big|_0^t = \frac{\bar{c}_{p,m} \Big|_0^t}{22.4} = \frac{33.114}{22.4} = 1.478 \text{ kJ}/(\text{Nm}^3 \cdot \text{K})$$

$$R = c_{p,m} \Big|_0^t - c_{v,m} \Big|_0^t = 1.035 - 0.775 = 0.26 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

这个结果与附表 1 中氧气的气体常数值 $0.2598 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 也是很接近的。

3.1.3 理想气体的热力学能、焓及熵的计算 (Calculation on thermodynamic energy, enthalpy and entropy of ideal gas)

3.1.3.1 理想气体的热力学能变化及焓值变化

热力学能及焓作为状态参数,它们的变化仅与初终两态有关,而与经历的变化过程无关。理想气体的比热力学能及比焓仅是温度的函数,所以它们的变化仅与初终两态的温度有关,而与经历的过程及所处的状态都无关。

在图 3-1 所示的 p - v 坐标图上有两条温度分别为 T_1 及 T_2 的等温线。根据理想气体热力学能的性质,定温线也是定比热力学能线,即

$$u_1 = u'_1 = u(T_1)$$

$$u_2 = u_{2_p} = u_{2_v} = u_{2'_v} = u_{2'_p} = u(T_2)$$

在同一条等温线上,理想气体的比热力学能与所处的状态无关。因此,在这两条等温线之间任何过程的比热力学能变化都相等,可表示为

$$\Delta u_{12} = \Delta u_{12_v} = \Delta u_{12_p} = \Delta u_{1'2} = \Delta u_{1'2'_v} = \Delta u_{1'2'_p} = \Delta u_{1'2'_p} = u(T_2) - u(T_1)$$

同样根据理想气体比焓的性质,定温线也是定比焓线,即

$$h_1 = h_{1'} = h(T_1)$$

$$h_2 = h_{2_p} = h_{2_v} = h_{2'_v} = h_{2'_p} = h(T_2)$$

在同一条等温线上,理想气体的比焓与所处的状态无关。因此,在这两条等温线之间任何过程的比焓变化都相等,可表示为

$$\Delta h_{12} = \Delta h_{12_v} = \Delta h_{12_p} = \Delta h_{1'2} = \Delta h_{1'2'_v} = \Delta h_{1'2'_p} = \Delta h_{1'2'_p} = h(T_2) - h(T_1)$$

再根据理想气体比热容的定义表达式

$$c_v = \frac{du}{dT} = c_v(T), \quad c_p = \frac{dh}{dT} = c_p(T)$$

因此,对于一个微元过程,有

$$du = c_v(T)dT \quad (3-13a)$$

$$dh = c_p(T)dT \quad (3-13b)$$

如果知道过程中比热容与温度之间的函数关系,就可以通过积分运算求出初终两态的比热力学能变化及比焓变化。

$$\Delta u_{12} = u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T)dT \quad (3-14a)$$

$$\Delta h_{12} = h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T)dT \quad (3-14b)$$

式(3-14a)及式(3-14b)是计算理想气体比热力学能变化及比焓变化的普适公式。理想气体的热力学能变化及焓变化与过程的性质无关,可以选择最简便的途径来建立它们的计算公式,由此得出的结论可适用于具有相同初态温度及终态温度的任何过程。式中的 $c_v(T)$ 及 $c_p(T)$ 与气体的种类及温度有关。当气体种类一定时只要初终两态的温度确定,不论是怎样的初终状态,也不论经历的是怎样的变化过程,理想气体的比热力学能变化及比焓变化都可用它们来计算。

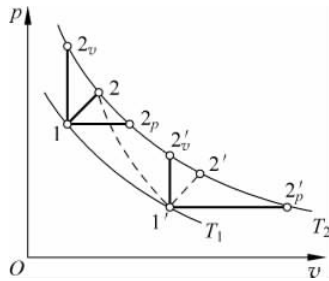


图 3-1 理想气体的 Δu 及 Δh

3.1.3.2 理想气体的熵值变化

应用热力学第二定律可以证明,在闭口、可逆的条件下存在如下的关系式:

$$ds = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{rev}} \quad (3-15)$$

在第2章中曾应用过这个结论,得出可逆过程的热量计算公式。现在利用式(3-15)的关系来推导理想气体熵变的计算公式。

值得指出,熵的性质与热力学能及焓不同,理想气体的熵不仅仅是温度的函数,它还与压力或比体积有关。但熵也是一个状态参数,具有点函数的特征。当初终两态确定时系统的熵变就完全确定了,与过程性质及途径无关。因此,熵变的计算也可以脱离实际过程独立地进行。在建立熵变计算公式时,可以选择最简单的热力学模型(闭口可逆)来推导,由此得出的结论仍可适用于具有相同初终态的任何过程。关系式(3-15)的重要作用是为建立熵变的计算公式指出了—个最简便的方法。根据热力学第一定律及理想气体的性质,可以把式(3-15)写成如下的形式:

$$ds = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{rev}} = \left(\frac{du + p dv}{T} \right)_{\text{rev}} = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad (3-16a)$$

$$ds = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{rev}} = \left(\frac{dh - v dp}{T} \right)_{\text{rev}} = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \quad (3-16b)$$

$$ds = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v} \quad (3-16c)$$

以上三式都是比熵变的微分形式。不难发现,在这些式子中已经应用了“闭口可逆”的条件、能量方程、理想气体状态方程及其微分形式,以及理想气体热力学能、焓及比热容的性质。

当闭口系统从初态1可逆变化到终态2时,可以用积分的方法求得熵变的计算公式。采用常值比热容,则有

$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3-17a)$$

$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-17b)$$

$$\Delta s_{12} = s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3-17c)$$

上述三个熵变公式是等效的,可以根据已知条件来选用。式中的 c_p 、 c_v 及 R 可根据气体的种类从附表1中查取。上述三个熵变公式虽然是由可逆过程推导出来的,但作为状态参数的变化,对不可逆过程也同样适用。在一般性的分析计算中这是一组最常用的基本公式。

在对计算精确度要求较高的情况下,可利用气体热力性质表来计算熵变。对式(3-16b)积分,有

$$\begin{aligned} \Delta s_{12} &= \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \int_{T_0}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - \int_{T_0}^{T_1} c_p \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= s_{T_2}^0 - s_{T_1}^0 - R \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned} \quad (3-17d)$$

其中
$$\int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} = s_T^0 - s_{T_0}^0 = s_T^0 \quad (3-18)$$

式(3-17d)及式(3-18)中 $s_{T_0}^0$ 表示假想理想气体标准基准态(0.1 MPa, T_0)时的比熵, T_0 是基准温度; s_T^0 表示温度 T 时假想理想气体标准状态(0.1 MPa, T)的比熵, 上标“0”表示标准压力 $p_0=0.1$ MPa。一般选用 $T_0=0$ K, 并有 $s_{T_0}^0=s_0^0=0$ kJ/(kg·K), 这样, 假想理想气体标准状态的熵与绝对熵就一致了(这两个概念将分别在以后章节说明)。 s_T^0 及 $\bar{s}_T^0$ 仅是温度的函数, 它们的数值可以根据气体的种类及温度从附表 5、附表 6 中查取。

例 3-3 氧气被加热后温度从 1000 K 升高到 1400 K, 试计算氧气的比焓变化及比热力学能变化。(1)用定值比热容; (2)用平均比热容; (3)用热力性质表。

解: (1) 用定值比热容计算

由附表 1 查得氧气参数 $c_p=0.917$ kJ/(kg·K), $R=0.2598$ kJ/(kg·K), $M=32$ kg/kmol。根据焓变及热力学能变化的计算公式, 有

$$\Delta h_{12} = c_p(T_2 - T_1) = 0.917 \times (1400 - 1000) = 366.8 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta u_{12} = \Delta h_{12} - R\Delta T = 366.8 - 0.2598 \times 400 = 262.9 \text{ kJ/kg}$$

(2) 用平均比热容计算

$$t_1 = 1000 - 273 = 727^\circ\text{C}, \quad t_2 = 1400 - 273 = 1127^\circ\text{C}$$

由附表 3 查得 O_2 平均定压比热容的数值为

$$c_{p,m} \Big|_0^{800} = 1.106 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}, \quad c_{p,m} \Big|_0^{700} = 1.005 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$$

$$c_{p,m} \Big|_0^{1200} = 1.051 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}, \quad c_{p,m} \Big|_0^{1100} = 1.043 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$$

利用插入法可求得

$$c_{p,m} \Big|_0^{727} = \frac{1.016 - 1.005}{100} \times 27 + 1.005 = 1.00797 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$$

$$c_{p,m} \Big|_0^{1127} = \frac{1.051 - 1.043}{100} \times 27 + 1.043 = 1.04516 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$$

根据平均比热容的公式, 有

$$c_{p,m} \Big|_{727}^{1127} = \frac{1.04516 \times 1127 - 1.00797 \times 727}{1127 - 727} = 1.11275 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta h_{12} = c_{p,m} \Big|_{727}^{1127} (t_2 - t_1) = 1.11275 \times 400 = 445.1 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta u_{12} = \Delta h_{12} - R\Delta T = 445.1 - 0.2598 \times 400 = 341.2 \text{ kJ/kg}$$

(3) 用气体热力性质表来计算

由附表 6 查得 O_2 的参数

$$\bar{u}(1400 \text{ K}) = 34\,008 \text{ kJ/kmol}, \quad \bar{u}(1000 \text{ K}) = 23\,075 \text{ kJ/kmol}$$

$$\bar{h}(1400 \text{ K}) = 45\,648 \text{ kJ/kmol}, \quad \bar{h}(1000 \text{ K}) = 31\,389 \text{ kJ/kmol}$$

可以直接算得焓变化及热力学能变化

$$\Delta \bar{h}_{12} = 45\,648 - 31\,389 = 14\,259 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta h_{12} = \frac{\Delta \bar{h}_{12}}{M} = \frac{14\,259}{32} = 445.59 \text{ kJ/kg}$$

$$\Delta \bar{u}_{12} = 34\,008 - 23\,075 = 10\,933 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta u_{12} = \frac{\Delta \bar{u}_{12}}{M} = \frac{10\,933}{32} = 341.66 \text{ kJ/kg}$$

或

$$\Delta u_{12} = \Delta h_{12} - R\Delta T = 445.59 - 0.2598 \times 400 = 341.67 \text{ kJ/kg}$$

例 3-4 环境空气状态为 $T_1=290 \text{ K}$, $p_1=0.1 \text{ MPa}$, 现将 0.2 m^3 环境空气压缩到 $p_2=0.5 \text{ MPa}$, $T_2=600 \text{ K}$, 试计算该压缩过程中空气熵的变化。(1) 按定值比热容计算; (2) 按空气热力性质表计算。

解: (1) 按定值比热容计算时, 由附表 1 查得 $R=0.2871 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $c_p=1.004 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 借理想气体状态方程可算得空气的质量, 为

$$m = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{100 \times 0.2}{0.2871 \times 290} = 0.24 \text{ kg}$$

代入熵变计算公式, 可求得

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= m \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \\ &= 0.24 \times \left(1.004 \times \ln \frac{600}{290} - 0.2871 \times \ln \frac{0.5}{0.1} \right) \\ &= 0.0643 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

(2) 按空气的热力性质表计算时, 熵变公式可写成

$$S_2 - S_1 = m \left(s_{T_2}^0 - s_{T_1}^0 - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right)$$

其中 s_T^0 可由附表 5 查得 $s_{600}^0=2.409\,02 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $s_{290}^0=1.668\,02 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, 代入熵变计算公式, 可求得

$$S_2 - S_1 = 0.24 \times \left(2.409\,02 - 1.668\,02 - 0.2871 \times \ln \frac{0.5}{0.1} \right) = 0.0669 \text{ kJ/K}$$

3.2 理想气体混合物(Mixture of Ideal Gas)

本节所讨论的混合气体都是定组元定成分的理想气体混合物。研究定组元定成分混合气体的基本方法是先根据组成气体的热力性质以及组成成分, 计算出混合气体的热力性质, 然后再把混合气体当作单一气体来进行各种热力计算。

3.2.1 理想气体混合物的基本定律(Fundamental laws of ideal gas mixture)

3.2.1.1 吉布斯等温等容混合定律

吉布斯等温等容混合定律(Gibbs Law)可表述为: 理想气体混合物中各组元的状态可以用该组元在混合气体的温度及容积下单独存在时所处的状态来表示。应用这条定律可以识别在平衡状态下混合气体中各种组成气体各自所处的实际状态。

如图 3-2(a)所示, 有 r 种气体组成的理想气体混合物处在平衡状态, T 、 p 、 V 分别表示在该状态下混合气体的温度、压力及容积。根据热平衡的条件, 各组成气体的温度必定相等, 都等于混合气体的温度。根据理想气体的性质, 忽略分子的大小及分子间作用力, 各组成气体的分子之间互不影响, 如同各自单独存在时一样。因而, 混合气体中各组成气体所占的容积都相等, 且都等于混合气体的容积, 如同不存在其他组成气体一样。又因混合气体处在平

衡状态,其中各组成气体的质量 m_i 或物质的量 n_i 是完全确定的,则比体积 v_i 或摩尔容积 $\bar{v}_i$ 是确定的。根据状态公理,两个独立状态参数 (T, v_i) 或 $(T, \bar{v}_i)$ 确定之后,该组成气体的实际状态就完全确定了。

若混合物中的某种组成气体在混合气体的温度下单独占有混合气体容积,则它的压力称为混合物中该组成气体的分压力(partial pressure)。用 p_i 表示第 i 种组成气体的分压力,如图 3-2(b)所示。根据理想气体状态方程,分压力可表示为

$$p_i = \frac{n_i \bar{R} T}{V} \quad (3-19)$$

显然,分压力 p_i 代表了理想气体混合物在平衡状态下组成气体 i 所具有的实际压力。

3.2.1.2 道尔顿定律

根据质量守恒定律,混合气体的总物质的量 n 必定等于各组成气体物质的量的总和,有

$$n = \sum_{i=1}^r n_i$$

根据分压力的定义、理想气体状态方程及上述物质的量的守恒关系,可得出

$$\frac{pV}{RT} = \sum_{i=1}^r \frac{p_i V}{RT} = \frac{V}{RT} \sum_{i=1}^r p_i$$

即有

$$p = \sum_{i=1}^r p_i \quad (3-20)$$

式(3-20)说明理想气体混合物的压力等于各组成气体分压力的总和,该关系被称为道尔顿定律(Dalton's Law)。

3.2.1.3 亚美格定律

若某种组成气体具有与混合物相同的温度及压力而单独存在,如图 3-3(c),则它占有的容积称为分容积(partial volume)。用 V_i 表示第 i 种组成气体的分容积,其单独存在时仍满足理想气体状态方程,则

$$V_i = \frac{n_i \bar{R} T}{p}$$

根据混合气体的理想气体状态方程及质量守恒定律,有

$$V = \frac{n \bar{R} T}{p} = \frac{\bar{R} T}{p} \sum_{i=1}^r n_i = \sum_{i=1}^r \frac{n_i \bar{R} T}{p} = \sum_{i=1}^r V_i \quad (3-21)$$

式(3-21)是亚美格定律(Amagat's Law)表达式,说明理想气体混合物的容积等于各组成气体分容积的总和。

值得注意,组成气体的分容积 V_i 并不代表在混合状态下组成气体的实际容积,定义分容积的状态 (T, p) 并不是在混合状态下组成气体的实际状态 (T, p_i) ,两者的区别从图 3-2 也可看出来。

根据分压力及分容积的定义,对于第 i 种组元写出状态方程,有

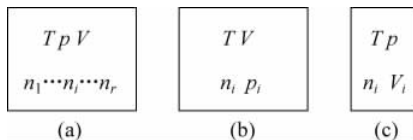


图 3-2 吉布斯定律、分压力及分容积
(a) 混合气体; (b) 分压力; (c) 分容积