

第 3 章

工质的热力性质

在热力循环过程中,热和功的转换是通过工质的状态在热力设备中发生变化来实现的。为了计算工质在状态变化过程中的吸热量和做功量,除了热力学第一定律外,还必需掌握工质的热力性质。在简单可压缩系统中,热能与机械能的转换只能通过工质的体积变化来实现。因此,热力设备中采用的工质应具有显著的可压缩性,即其体积随温度、压力能有较大的变化。物质的三态中只有气态具有这一特性,因而工质一般采用气态物质,且视其距液态的远近又分为气体和蒸汽。本章主要介绍理想气体、水蒸汽和理想气体混合物等工质的热力性质及计算。

3.1 理想气体及状态方程

3.1.1 理想气体模型

理想气体是一种假想气体。理想气体模型有两个假设条件:①分子是不具体积的、有弹性的质点;②分子间没有相互作用力。在这两点假设条件下,分子两次碰撞之间为直线运动,且弹性碰撞无动能损失;状态参数 p 、 v 和 T 之间存在着简单函数关系。同时,由于分子间无相互作用力,不存在内位能,热力学能只有取决于温度的内动能,因而理想气体的热力学能是温度的单值函数,即 $u=f_u(T)$ 。

对于实际气体,当气体压力趋近于零($p \rightarrow 0$)、比体积趋近于无穷大($v \rightarrow \infty$)时气体分子体积远小于其活动空间,分子间平均距离远到相互之间的作用力极其微弱,这时气体近似满足理想气体的两个假设条件,其状态非常接近理想气体。因此,理想气体是实际气体的极限状态。临界温度较低(参见附表 1)的单原子或双原子气体,在温度不太低、压力不太高时都比较接近理想气体的假设条件。工程中常用的 O_2 、 N_2 、 H_2 、 CO 等及其混合物,如空气、燃气、烟气等工质,在常用的温度、压力下都可作为理想气体处理,其误差一般都在工程计算允许范围内。

不符合上述两点假设的气态物质称为实际气体。如蒸汽动力装置中采用的水蒸气,制冷装置中的制冷剂蒸汽等,这类物质的临界温度较高,蒸汽在通常的工作温度和压力下离液态不远,不能看作理想气体。

3.1.2 理想气体状态方程

在任何平衡状态下,理想气体基本热力参数 p 、 v 、 T 之间满足如下关系式:

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{pv}{T} = R_g$$

$$\text{或} \quad p v = R_g T \quad (3-1)$$

式(3-1)即为理想气体状态方程式。 p 为气体绝对压力,Pa; T 为热力学温度,K; v 为比体积, m^3/kg ; 与此相应的 R_g 为气体常数, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。 R_g 是一个只与气体种类有关、而与气体所处状态无关的物理量。

将式(3-1)等号两边同时乘以气体的质量 m ,则得

$$p V = m R_g T \quad (3-2)$$

式中, $V = m v$,为 $m(\text{kg})$ 气体所占的总体积, m^3 。

阿伏伽德罗定律指出:在相同温度、相同压力下,各种 1mol 气体的体积都相同。 1mol 物质的质量称为摩尔质量,用符号 M 表示,单位是 g/mol 。实验得出,在标准状态 ($p_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, $T_0 = 273.15\text{K}$)下, 1mol 任意气体的体积均为 0.022414m^3 ,即

$$V_{m0} = 0.022414 \text{m}^3/\text{mol} \quad (3-3)$$

这里,下标“0”是指标准状态。

将式(3-1)等号两边同时乘以气体的摩尔质量 M ,则得 1mol 气体的状态方程

$$p V_m = M R_g T \quad (3-4)$$

若以 1 和 2 分别代表两种不同种类的气体,根据阿伏伽德罗定律,当两种气体温度、压力分别相等时,则 $V_{m1} = V_{m2}$,由此得 $(M R_g)_1 = (M R_g)_2 = \dots = M R_g = R$ 。上式可写为

$$p V_m = R T \quad (3-5)$$

显然, R 是一个与气体种类、气体状态都无关的常数,称为通用气体常数。如用标准状态的参数代入式(3-5),可得

$$R = M R_g = \frac{p_0 V_{m0}}{T_0} = \frac{101325 \times 0.022414}{273.15} = 8.31451 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

不同物量单位时理想气体状态方程可归纳如下:

$$1\text{kg} \text{ 气体} \quad p v = R_g T \quad (3-1)$$

$$\text{质量为 } m \text{ 的气体} \quad p V = m R_g T \quad (3-2)$$

$$1\text{mol} \text{ 气体} \quad p V_m = R T \quad (3-5)$$

$$\text{物质的量为 } n \text{ 的气体} \quad p V = n R T \quad (3-6)$$

$$\text{物质流量为 } q_m \text{ 的气体} \quad p q_v = q_m R_g T \quad (3-7)$$

式中, q_m 为气体的质量流量, kg/s ; q_v 为气体的体积流量, m^3/s 。式(3-7)在流动过程中会经常遇到。

3.2 理想气体的比热容

3.2.1 比热容的定义

单相物质温度升高 1K (或 1°C)所需的热量称为热容,以 C 表示, $C = \frac{\delta Q}{dT}$,单位为 J/K 。

单位单相物量的物质温度升高 1K 所需的热量称为比热容。根据物量的单位不同,有质量比热容 $c(\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}))$,摩尔比热容 $C_m(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$ 和体积比热容(标准状态下 1m^3 的物

质) C' ($\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$)。根据定义,质量比热容为

$$c = \frac{\delta q}{dT} \quad \text{或} \quad c = \frac{\delta q}{dt} \quad (3-8)$$

质量比热容 c 、摩尔比热容 C_m 和体积比热容 C' 三者之间的关系为

$$C_m = Mc = 0.022\,414\,1C' \quad (3-9)$$

3.2.2 比定容热容和比定压热容

第1章中已经提到,热量是过程量,因而由比热容的定义可知比热容也是一个过程量,随过程而变。热力设备中,定压过程和定容过程是最常碰到的吸热、放热过程,对应这两个过程的比热容分别称为比定压热容和比定容热容,以 c_p 和 c_v 表示。

引用热力学第一定律解析式(2-21),对于可逆过程有

$$\delta q = du + p dv$$

定容过程($dv=0$)

$$c_v = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v = \left(\frac{du + p dv}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (3-10)$$

引用热力学第一定律解析式(2-35),对于微元可逆过程有

$$\delta q = dh - v dp$$

定压过程($dp=0$)

$$c_p = \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dh - v dp}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (3-11)$$

式(3-10)、式(3-11)适用于一切工质。

对于理想气体, $h = u + pv = u + R_g T$,由于理想气体的热力学能只是温度的单值函数,因此理想气体的焓也只是温度的单值函数,即 $h = f_h(T)$,因而

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} \quad (3-12)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh}{dT} \quad (3-13)$$

将式(3-12)、式(3-13)分别代入式(3-10)、式(3-11),得理想气体的比热容

$$c_v = \frac{du}{dT} \quad (3-14)$$

$$c_p = \frac{dh}{dT} \quad (3-15)$$

式(3-14)、式(3-15)仅适用于理想气体,也意味着理想气体的 c_v 和 c_p 仅仅是温度的函数。式(3-10)、式(3-11)表示:工质的 c_v 和 c_p 分别是状态参数 u 对 T 、 h 对 T 的偏导数, c_v 和 c_p 具有状态参数的性质。

3.2.3 c_v 和 c_p 的关系

将 $h = u + R_g T$ 对 T 求导,得

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + R_g$$

$$c_p - c_v = R_g \quad (3-16)$$

即 R_g 是恒大于零的常数。因此,相同温度下任意理想气体的 c_p 总是大于 c_v ,其差值恒等于气体常数 R_g 。从能量守恒的观点分析,气体定容加热时,吸收的热量全部转变为分子动能使温度升高;而定压加热时气体容积增大,对外做出膨胀功,吸热量中有一部分转变为机械能,所以温度升高 1K 所需热量更大。式(3-16)两侧乘以摩尔质量 M ,则有

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad (3-17)$$

式(3-16)、式(3-17)称为迈耶公式。 c_v 不易测准,通常实验测定 c_p ,再由式(3-16)确定 c_v 。

比值 c_p/c_v 称为比热容比,或质量比热容比,它在热力学理论研究和热工计算方面是一个重要参数,以 γ 表示:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \quad (3-18)$$

上式代入式(3-16),可得

$$c_v = \frac{1}{\gamma - 1} R_g \quad (3-19)$$

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R_g \quad (3-20)$$

3.2.4 比热容计算

气体的比热容是温度和压力的函数,而理想气体比定压热容和比定容热容只是温度的函数 $c = f(t)$ (如图 3-1 所示),可近似用多项式表示:

$$c = f(t) = a + bt + dt^2 + \dots \quad (3-21)$$

式中, a, b, d 等系数与气体种类有关,均由实验确定(参见附表 2)。

根据比热容的定义和式(3-8),工质温度由 t_1 升至 t_2 的吸热量为

$$q = \int_{t_1}^{t_2} \delta q = \int_{t_1}^{t_2} c dt = \int_{t_1}^{t_2} f(t) dt \quad (3-22)$$

只要知道了真实比热容和温度之间的关系式或式(3-21)中的系数,根据上式就能计算出吸热量。但根据真实比热容积分来求吸热量相对比较麻烦,故工程计算中常采用平均比热容和定值比热容。

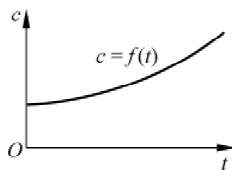


图 3-1 比热容随温度的变化关系

1. 平均比热容

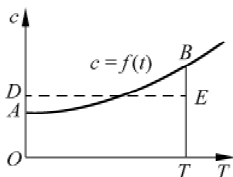


图 3-2 平均比热容示意图

平均比热容是指从某一参考温度 T_0 到温度 T 区间的平均比热容,即

$$c \Big|_{T_0}^T = \frac{\int_{T_0}^T \delta q}{T - T_0} = \frac{\int_{T_0}^T c(T) dt}{T - T_0} \quad (3-23)$$

根据平均比热容计算得到气体从参考温度 T_0 升至温度 T 所吸收的热量可用图 3-2 中 $ODETO$ 所围矩形面积表示,它等价于

用式(3-22)积分计算得到的热量面积 $OABTO$ 。由式(3-23)可以计算出从 T_0 到任一温度 T 区间的平均比热容,然后做成表,供工程计算查用。本书附表 3 中的参考温度取 $T_0=0\text{K}$ 。

2. 定值比热容

工程上,当计算精度要求不是很高,或工质温度变化范围不大引起比热容变化很小时,可采用定值比热容。

由分子运动理论可导出,常温下 1mol 理想气体的热力学能为

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

式中 i 表示分子运动的自由度。单原子气体分子 $i=3$,双原子气体分子 $i=5$,多原子气体分子 $i=6$ 。由此得

$$C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{i}{2}R \quad (3-24)$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R = \frac{i+2}{2}R \quad (3-25)$$

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{i+2}{i} \quad (3-26)$$

附表 4 提供了一些常用气体在各种温度下的比热容值。

3.3 理想气体的热力参数计算

3.3.1 热力学能和焓

理想气体的热力学能及焓都只是温度的单值函数。由式(3-14)、式(3-15)可得

$$du = c_v dT \quad (3-27)$$

$$\Delta u = q_v = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT = c_v \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1) \quad (3-28)$$

$$dh = c_p dT \quad (3-29)$$

$$\Delta h = q_p = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = c_p \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1) \quad (3-30)$$

式(3-27)~式(3-30)适用于理想气体的任何一种过程。

通常,热力学计算中只要求确定过程中热力学能或焓的变化量。一般人为地规定某一个基准态的热力学能值为零,或焓值为零。若以 0°C 时的焓值为起点, $h_{0^\circ\text{C}} = 0\text{kJ/kg}$, 这时 $u_{0^\circ\text{C}} = -275.13R_g$, 则

$$h = c_p \Big|_{0^\circ\text{C}}^t t, \quad u = c_v \Big|_{0^\circ\text{C}}^t t - 273.15R_g$$

本书附表 5 中直接列有各种温度时空气的比焓 h , 它是取 $\{h_{0\text{K}}\} = 0$ 得出的。

对理想气体,热力学第一定律解析式(2-21)、式(2-35)可进一步具体写为

$$\delta q = c_v dT + \delta w \quad (3-31)$$

$$\delta q = c_p dT + \delta w_i \quad (3-32)$$

3.3.2 熵

对于理想气体可逆过程,将理想气体状态方程 $p = \frac{R_g T}{v}$ 、 $\delta q = T ds$ 和 $\delta w = p dv$ 代入式(3-31),可得

$$ds = \frac{c_v dT + p dv}{T} = c_v \frac{dT}{T} + R_g \frac{dv}{v} \quad (3-33)$$

对上式从状态 1 积分到状态 2 得到熵的变化量

$$\Delta s_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} c_v \frac{dT}{T} + R_g \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3-34)$$

同样,将理想气体状态方程 $p = \frac{R_g T}{v}$ 、 $\delta q = T ds$ 和 $\delta w_i = -v dp$ 代入式(3-32),可得

$$ds = \frac{c_p dT - v dp}{T} = c_p \frac{dT}{T} - R_g \frac{dp}{p} \quad (3-35)$$

$$\Delta s_{1-2} = \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-36)$$

若以状态方程式 $p v = R_g T$ 的微分形式 $\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$ 和迈耶公式 $c_v = c_p - R_g$ 代入式(3-33),整理后可得

$$ds = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v} \quad (3-37)$$

$$\Delta s_{1-2} = \int_{p_1}^{p_2} c_v \frac{dp}{p} + \int_{v_1}^{v_2} c_p \frac{dv}{v} \quad (3-38)$$

利用熵变计算式(3-36),选择精确的真实比热容关系式 $c_p = f(T)$,可计算熵变的精确值。若以 $p_0 = 101\,325\text{Pa}$, $T_0 = 0\text{K}$ 为参考状态点,并规定这一状态点的熵为零,即 $s_{0\text{K}}^0 = 0$ 。上标“0”表示压力为标准大气压。任意状态 (T, p) 时的 s 值为

$$s = s_{0\text{K}}^0 + \int_0^T c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p}{p_0} = s^0(T) - R_g \ln \frac{p}{p_0} \quad (3-39)$$

式中 $s^0 = \int_0^T c_p \frac{dT}{T}$,其值仅取决于温度 T ,可依温度排列制表,附表 5 中列有 1kg 空气的 s^0 数据,附表 6 中也给出了另一些常见气体 1mol 时的 $S_{0\text{K}}^0$ 值,以备查用。这时式(3-36)改写为

$$\Delta s_{1-2} = \int_{T_0}^{T_2} c_p \frac{dT}{T} - \int_{T_0}^{T_1} c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} = s_2^0 - s_1^0 - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-40)$$

这样,借助查表来确定 $\int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}$ 可以既方便、又精确地计算 Δs_{1-2} 。

温度变化范围不大或近似计算时,按定值比热容可使计算简化,这时熵变的近似计算式为

$$\Delta s_{1-2} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-41)$$

$$\Delta s_{1-2} = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R_g \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3-42)$$

$$\Delta s_{1-2} = c_v \ln \frac{p_2}{p_1} + c_p \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3-43)$$

3.4 理想气体混合物

热力工程中经常会遇到由几种气体组成的混合物工质,如空气是由 N_2 、 O_2 、少量 CO_2 和惰性气体组成的混合气体。本节只讨论无化学反应、成分稳定的理想气体混合物。

理想气体混合物是指各组元气体均为理想气体的混合气体。各组元气体的含量占混合气体总量的份额即为混合气体的成分。根据计量单位不同有三种表示方法,即质量成分 $\omega_i = \frac{m_i}{m}$ 、摩尔质量成分 $x_i = \frac{n_i}{n}$ 和体积成分 $\varphi_i = \frac{V_i}{V}$ 。 m 、 n 和 V 分别表示混合气体的总质量、总摩尔数和总体积,而 m_i 、 n_i 和 V_i 分别表示混合气体中第 i 种组元气体的质量、摩尔数和分体积。根据质量守恒定律,混合气体的总质量 m 等于各组元气体的质量 m_i 之和,即 $m = \sum m_i$ 。任何 1mol 气体的分子数均为 6.0225×10^{23} 个,由此可得,混合气体的总摩尔数 n 等于各组元气体的摩尔数 n_i 之和,即 $n = \sum n_i$ 。

理想气体混合物的热力学性质取决于各组元气体的热力学性质和成分。若热力过程中各组元气体的成分不变,则混合物可以看成是一种新的纯理想气体(譬如空气),它也具有理想气体的一切热力学性质。满足以下方程和计算式:

$$pV_m = nR_{g,eq}T \quad (3-44)$$

$$R = M_{eq}R_{g,eq} \quad (3-45)$$

$$c_{v,eq} = c_{p,eq} - R_{g,eq} \quad (3-46)$$

$$du = c_{v,eq}dt, \quad \Delta u_{1-2} = c_{v,eq} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) \quad (3-47)$$

$$dh = c_{p,eq}dt, \quad \Delta h_{1-2} = c_{p,eq} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) \quad (3-48)$$

$$ds = c_{v,eq} \frac{dT}{T} + R_{g,eq} \frac{dv}{v}, \quad \Delta s_{1-2} = c_{v,eq} \ln \frac{T_2}{T_1} + R_{g,eq} \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3-49)$$

$$ds = c_{p,eq} \frac{dT}{T} - R_{g,eq} \frac{dp}{p}, \quad \Delta s_{1-2} = c_{p,eq} \ln \frac{T_2}{T_1} - R_{g,eq} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3-50)$$

$$ds = c_{v,eq} \frac{dp}{p} + c_{p,eq} \frac{dv}{v}, \quad \Delta s_{1-2} = c_{v,eq} \ln \frac{p_2}{p_1} + c_{p,eq} \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3-51)$$

上述计算式中具有下标“eq”的参数为与该混合物对应的折合参数或平均参数,如 $R_{g,eq}$ 为混合物的折合气体常数也称混合物的平均气体常数。

3.4.1 混合气体的分压力定律和分体积定律

设有 n 摩尔数的理想气体混合物,其温度为 T ,压力为 p ,所占体积 V 。对应的状态方程为

$$pV = nRT \quad (a)$$

组元气体如果按图 3-3 所示方式分离,即在与混合物温度 T 相同的情况下,每一种组元

气体都独自占据体积 V 时,组元气体的压力称为分压力,用 p_i 表示。每一组元气体都可写出状态方程为

$$p_i V = n_i R T \quad (b)$$

将各组元气体的状态方程相加,即

$$V \sum p_i = R T \sum n_i \quad (c)$$

由于 $n = \sum n_i$,比较式(a)与式(c)后得出

$$p = \sum p_i \quad (3-52)$$

上式表明:混合气体的总压力 p 等于各组元气体分压力之和。1801年,道尔顿用实验证实了该结论,故称道尔顿分压定律。

用式(b)等号的两端分别除以式(a)等号的两端,得出

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i, \quad p_i = x_i p \quad (3-53)$$

上式表明:理想气体混合物各组元气体的分压力等于其摩尔成分与总压力的乘积。

组元气体如果按图 3-4 所示方式分离,各组元气体都处于与混合物相同温度 T 、相同压力 p 条件下,独自所占据的体积 V_i 称为分体积。第 i 种组元气体的状态方程式为

$$p V_i = n_i R T \quad (d)$$

对各组元气体的状态方程相加,得出

$$p \sum V_i = R T \sum n_i \quad (e)$$

将式(e)和式(a)比较可得

$$\sum V_i = V \quad (3-54)$$

上式表明:理想气体的分体积之和等于混合气体的总体积。这一结论称为阿美格分体积定律。

用式(d)等号的两端分别除以式(a)等号的两端,得出

$$\frac{V_i}{V} = \varphi_i = \frac{n_i}{n} = x_i, \quad V_i = x_i V \quad (3-55)$$

上式表明:理想气体混合物各组元气体的容积成分等于其摩尔成分;理想气体混合物各组元气体的分体积等于其摩尔成分与总体积的乘积。

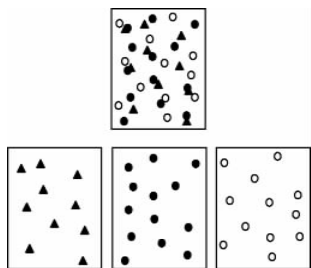


图 3-3 理想气体分压力示意图

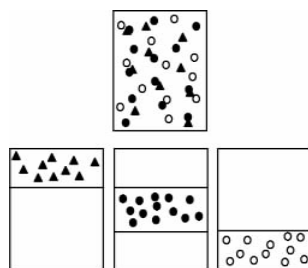


图 3-4 理想气体分体积示意图

3.4.2 混合气体折合参数计算

1. 折合摩尔质量 M_{eq}

混合气体的总质量可写成 $m = \sum n_i M_i = n M_{\text{eq}}$ 。将等式两端同时除以混合气体的摩尔数 n ，可以得出混合气体的折合摩尔质量为

$$M_{\text{eq}} = \frac{\sum n_i M_i}{n} = \sum x_i M_i \quad (3-56)$$

相应的折合气体常数 $R_{\text{g,eq}}$ 可由下式确定

$$R_{\text{g,eq}} = \frac{R}{M_{\text{eq}}}$$

2. 折合气体常数 $R_{\text{g,eq}}$

混合气体中第 i 组元气体的摩尔成分可以写成：

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{m_i/M_i}{m/M_{\text{eq}}} = \frac{M_{\text{eq}}}{M_i} \omega_i \quad (3-57)$$

将 $M_i = R/R_{\text{g},i}$, $M_{\text{eq}} = R/R_{\text{g,eq}}$ 代入上式得

$$x_i = \frac{R_{\text{g},i}}{R_{\text{g,eq}}} \omega_i \quad (3-58)$$

通过式(3-58)可由已知组元气体的质量成分换算成摩尔成分。对每一个组元气体写出式(3-58)并全部相加得

$$\sum x_i = \frac{\sum R_{\text{g},i} \omega_i}{R_{\text{g,eq}}}$$

因为 $\sum x_i = 1$ ，所以

$$R_{\text{g,eq}} = \sum R_{\text{g},i} \omega_i \quad (3-59)$$

相应的折合摩尔质量 M_{eq} 再由下式确定

$$M_{\text{eq}} = \frac{R}{R_{\text{g,eq}}}$$

3. 折合比热容

根据比热容的定义，混合气体的比热容是 1kg 混合气体的温度升高 1K 所需的热量。1kg 混合气体中第 i 种组元气体的质量为 ω_i ，比热为 c_i ，升高 1K 所需的热量为 $\omega_i c_i$ 。因而，混合气体的折合质量比热容为

$$c_{\text{eq}} = \sum \omega_i c_i \quad (3-60)$$

同理可得混合气体的折合摩尔热容和折合体积热容分别为

$$C_{\text{m,eq}} = \sum x_i C_{\text{m},i} \quad (3-61)$$

$$C'_{\text{eq}} = \sum \varphi_i C'_i \quad (3-62)$$

对应于式(3-60)比定压热容和比定容热容,其折合比热容为

$$c_{p,\text{eq}} = \sum \omega_i c_{p,i} \quad (3-63)$$

$$c_{v,\text{eq}} = \sum \omega_i c_{v,i} \quad (3-64)$$

3.4.3 混合物的热力参数计算

理想气体混合物的比热力学能 u 、比焓 h 和比熵 s 等于 1kg 混合气体中各组元气体的热力学能、焓和熵之和。

比热力学能 u 和比焓 h 计算如下:

$$u = \sum \omega_i u_i(T) = \sum \omega_i c_{v,i} \Big|_0^T T = c_{v,\text{eq}} \Big|_0^T T \quad (3-65)$$

$$h = \sum \omega_i h_i(T) = \sum \omega_i c_{p,i} \Big|_0^T T = c_{p,\text{eq}} \Big|_0^T T \quad (3-66)$$

显然,混合气体的比热力学能和比焓也是温度的单值函数,即

$$u = f_u(T), \quad h = f_h(T)$$

由于混合气体在体积 V 、温度 T 相同时,各组元气体的压力为分压力 p_i 。因此,计算各组元气体熵时需按分压力 p_i 计算,即

$$s = \sum \omega_i s_i(T, p_i) = \sum \omega_i \int_{T_0}^T \left(c_{p,i} \frac{dT}{T} - R_{g,i} \ln \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (3-67)$$

混合气体从状态 1 变化到状态 2 时,如果各组成气体的成分不变, u 、 h 变化量按式(3-65)、式(3-66)计算可得

$$\Delta u = u_2 - u_1 = c_{v,\text{eq}} \Big|_0^{T_2} T_2 - c_{v,\text{eq}} \Big|_0^{T_1} T_1 = c_{v,\text{eq}} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = c_{p,\text{eq}} \Big|_0^{T_2} T_2 - c_{p,\text{eq}} \Big|_0^{T_1} T_1 = c_{p,\text{eq}} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$$

当比热为定值时, s 变化量按式(3-67)计算可得

$$\begin{aligned} \Delta s &= s_2 - s_1 = \sum \omega_i \left(c_{p,i} \ln \frac{T_2}{T_1} - R_{g,i} \ln \frac{p_{i,2}}{p_{i,1}} \right) \\ &= \sum \omega_i c_{p,i} \ln \frac{T_2}{T_1} - \sum \omega_i R_{g,i} \ln \frac{x_i p_2}{x_i p_1} \\ &= c_{p,\text{eq}} \ln \frac{T_2}{T_1} - R_{g,\text{eq}} \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned}$$

上面三个计算式即为式(3-47)、式(3-48)和式(3-50)。上述推导结果表明,对于各组元气体成分不变的混合气体,经历一个热力过程后,各热力参数的变化量则可按式(3-44)~式(3-51)进行计算,而混合气体的各折合参数可根据各组元气体的成分按式(3-56)~式(3-59)计算获得。

3.5 水蒸气的热力性质

水蒸气具有无污染及热力性质适宜等特点,至今作为主要工质之一应用于热力系统中。工程上所用水蒸气离液态很近,不能作为理想气体处理。工程计算中水和水蒸气的热力参