

工程热力学

第三章



第三章 理想气体的热力性质

3-1 理想气体的概念

工质通常采用气态物质：**气体或蒸气**。

气体：远离液态，不易液化。 **蒸气**：离液态较近，容易液化。

工程热力学**按描述方法来分**，分为两大类

1、理想气体 (ideal gas)

可用简单的式子描述。如汽车发动机和航空发动机以空气为主的**燃气**、空调中的**湿空气**等。

2、实际气体 (real gas)

不能用简单的式子描述，真实工质。火力发电的**水和水蒸气**、制冷空调中**制冷工质**等



理想气体(perfect gas or ideal gas)的基本假设

理想气体的基本假设：

- (1) 理想气体分子的体积忽略不计;
 - (2) 理想气体分子之间无作用力;
 - (3) 理想气体分子之间以及分子与容器壁的碰撞都是弹性碰撞。
- } $\Rightarrow u = u(T)$

理想气体在自然界并不存在，但常温下，压力不超过5 MPa，的 O_2 、 N_2 、 H_2 、 CO 等实际气体及其混合物都可以近似为理想气体。另外，大气或燃气中少量的分压力很低的水蒸气也可作为理想气体处理。



3-2 理想气体状态方程式

1. 理想气体状态方程(ideal-gas equation)

$$pv = R_g T$$

Pa M³/kg J/(kg·K) K

又称**克拉贝龙方程式**(Clapeyron equation)。 R_g 为**气体常数**，单位为 J/(kg·K)，其数值取决于气体的种类，与气体状态无关。

对质量为 m 的理想气体:

$$pV = mR_g T$$

m³ kg



2. 摩尔质量和摩尔体积

物质的量： n ， **单位：** mol（摩尔）。

摩尔质量： M ， **1 mol物质的质量，** kg/mol。

物质的量与摩尔质量的关系：
$$n = \frac{m}{M}$$

摩尔质量与气体的相对分子量之间的关系：

1kmol物质的质量数值与气体的相对分子质量的数值相同。

$$M_{\text{O}_2} = 32.00 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \qquad M_{\text{N}_2} = 28.02 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$M_{\text{空气}} = 28.96 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$



摩尔体积： V_m , 1 mol物质的体积, m^3/mol 。

在标准状态 ($p_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, $T_0 = 273.15 \text{K}$) **下,**
1mol任意气体的体积同为 0.0224141m^3

$$V_{m0} = (Mv)_0 = 0.0224141 \text{m}^3/\text{mol}$$



3. 摩尔气体常数

$$pV_m = MR_g T \quad V_m = M \cdot v$$

$$\text{令 } R_0 = MR_g, \text{ 则得 } pV_m = R_0 T$$

R_0 称为摩尔气体常数

根据阿佛伽德罗定律，同温、同压下任何气体的摩尔体积 V_m 都相等，所以任何气体的摩尔气体常数 R 都等于常数，并且与气体所处的具体状态无关。

$$R_0 = MR_g = \frac{p_0 V_{m0}}{T_0} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 0.0224141 \text{ m}^3/\text{mol}}{273.15 \text{ K}} = 8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$



气体常数 R_g 与摩尔气体常数 R 的关系:

$$R_g = R_0 / M$$

由式

$$pV = mR_gT,$$

$$m = nM, \quad R_0 = MR_g$$

可得物质的量为 n 的理想气体的状态方程式

$$pV = nR_0T$$



不同物理量时理想气体状态方程：

1kg气体： $pv = R_g T$

1mol气体： $pV_m = R_0 T$

质量为m的气体： $pV = mR_g T$

物质的量为n的气体 $pV = nR_0 T$



理想气体状态方程的应用

- 1、求平衡态下的参数;
- 2、两平衡状态间参数的计算;
- 3、标准状态与任意状态密度间的换算;
- 4、求气体体积膨胀系数。

运用理想气体状态方程时，应注意：

- ① p 必须采用绝对压力，不能用表压力;
- ② T 必须采用热力学温度 K ，不能用摄氏温度 $^{\circ}C$;
- ③ 理想气体状态方程描述平衡状态下的参数之间的关系;
- ④ 注意各单位的协调统一。



3-3 理想气体的比热容

一、比热容(specific heat)定义和分类

定义: $c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{\Delta T} = \frac{\delta q}{dT} \Rightarrow$

c 与过程有关

c 是温度的函数

分类:

按物量	{	质量热容 (比热容) c J/(kg·K)	{	$C_m = Mc$	
		(specific heat capacity per unit of mass)			
		体积热容 C' J/ (Nm ³ ·K)			$= 0.0224C'$
		(volumetric specific heat capacity)			
摩尔热容 C_m J/ (mol·K)					
		(mole specific heat capacity)			

注: Nm³为非法定表示法, 标准表示法为 “**标准m³**”。



按过程

质量定压热容 (比定压热容)
(constant pressure specific heat
capacity per unit of mass)
质量定容热容 (比定容热容)
(constant volume specific heat
capacity per unit of mass)

c_p $C_{p,m}, C'_p$

及

c_v $C_{v,m}, C'_v$

二、理想气体比定压热容, 比定容热容和迈耶公式

1. 比热容一般表达式

$$c = \frac{\delta q}{dT} = \frac{du + \delta w}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{p dv}{dT} \quad (A)$$

$$u = u(T, v) \quad du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$



代入式 (A) 得

$$c = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \frac{dv}{dT}$$

比热容的一般表达式

2. c_V

定容过程 $dv=0$

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

若为理想气体

$$u = u(T) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du}{dT} \Rightarrow c_V = \frac{du}{dT} (\Rightarrow du = c_V dT)$$

$\longrightarrow c_V = c_V(T)$ **温度的函数**



3. c_p

据一般表达式

$$c_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \frac{dv}{dT} = c_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] \frac{dv}{dT}$$

若为理想气体

$$u = f(T) \quad \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0 \quad \Rightarrow \quad dp = 0$$

$$c_p = c_v + p \frac{dv}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{pdv}{dT} = \frac{d(h - pv) + pdv}{dT} = \frac{dh - vdp}{dT}$$

$$c_p = \left(\frac{dh}{dT} \right) \quad (\Rightarrow dh = c_p dT) \quad \Rightarrow \quad c_p = c_p(T)$$

c_p 是温度函数



4. $c_p - c_V$

$$\begin{aligned} c_p - c_V &= \frac{dh - du}{dT} = \frac{d(u + pv) - du}{dT} \\ &= \frac{d(u + R_g T) - du}{dT} = R_g \end{aligned}$$

$$c_p - c_V = R_g \quad \text{—— 迈耶公式 (Mayer's formula)}$$

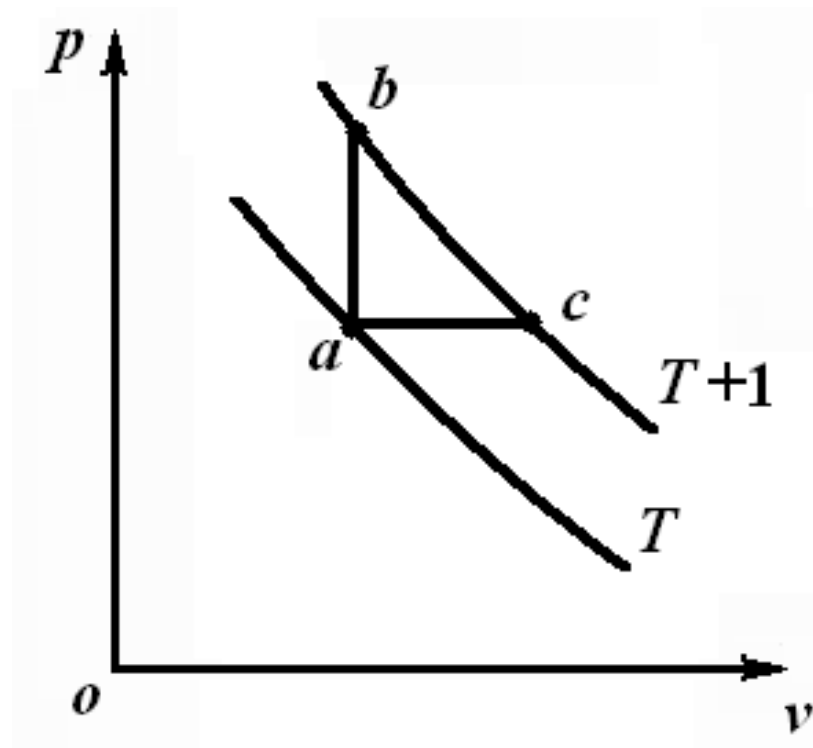
5. 讨论

1) c_p 与 c_V 均为温度函数, 但 $c_p - c_V$ 恒为常数: R_g



2) (理想气体) c_p 恒大于 c_v

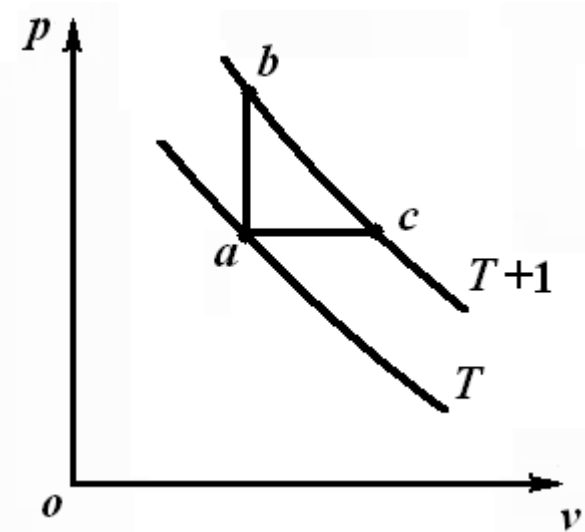
物理解释: $a \xrightarrow{v} b; a \xrightarrow{p} c$





定容 $q_v = \Delta u_{ab} + \overset{0}{w_{ab}}$

定压 $q_p = \Delta u_{ac} + w_{ac}$
 $= \Delta u_{ac} + p(v_c - v_a)$



b 与 c 温度相同，均为 $(T+1)\text{K}$

$$\Delta u_{ab} = \Delta u_{ac}$$

$$v_c > v_a \quad p(v_c - v_a) > 0 \quad \text{即 } q_p > q_v$$

而 $q_p = c_p (T_c - T_a) = c_p (T + 1 - T) = c_p$

$$q_v = c_v (T_b - T_a) = c_v (T + 1 - T) = c_v$$

$$c_p > c_v$$



c) 气体常数 R_g 的物理意义

$$c_p - c_v = q_p - q_v = w_p = R_g$$

R_g 是 1 kg 某种理想气体定压升高 1 K 对外作的功。

三、理想气体的比热容比 γ

(specific heat ratio; ratio of specific heat capacity)

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \Rightarrow \begin{cases} \gamma = f(T) \\ c_p - c_v = R_g \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} R_g \\ c_v = \frac{1}{\gamma - 1} R_g \end{cases}$$

注：理想气体可逆绝热过程的绝热指数 (adiabatic exponent; isentropic exponent) $\kappa = \gamma$



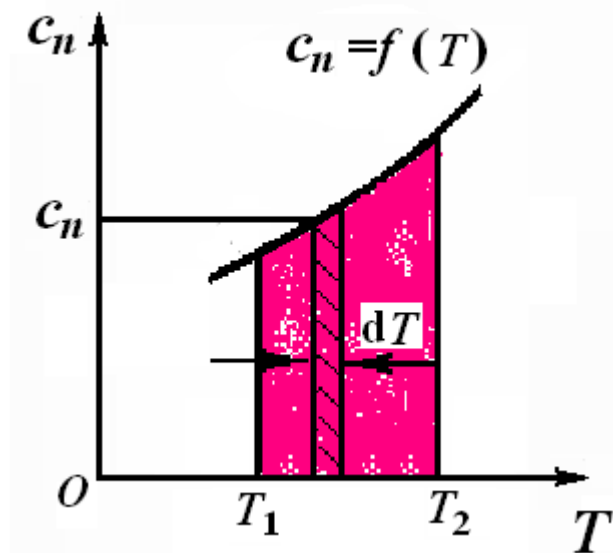
四、利用比热容计算热量

原理:

$$c = \frac{\delta q}{dT}$$

$$\delta q = c dT$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_n dT$$



对 c_n 作不同的技术处理可得精度不同的热量计算方法:

真实比热容积分

利用平均比热表

利用平均比热直线

定值比热容



1.利用真实比热容(true specific heat capacity)积分

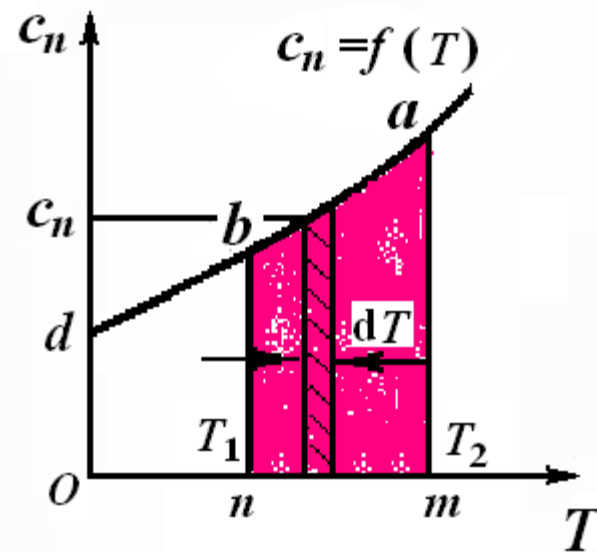
$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_n dT = \text{面积} amnba$$

附表4 几种理想气体真实摩尔定压热容公式^①

$$\frac{C_{p,m}}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \epsilon T^4$$

T:K; 适用300K-1000K

气体	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$	$\delta \times 10^9$	$\epsilon \times 10^{12}$
CO	3.710	-1.619	3.692	-2.032	0.240
CO ₂	2.401	8.735	-6.607	2.002	0
H ₂	3.057	2.677	-5.810	5.521	-1.812
H ₂ O	4.070	-1.108	4.152	-2.964	.807
O ₂	3.626	-1.878	7.055	-6.764	2.156
N ₂	3.675	-1.208	2.324	-0.632	-0.226
空气	3.653	-1.337	3.294	-1.913	0.2763
SO ₂	3.267	5.324	0.684	-5.281	2.559
CH ₄	3.826	-3.979	24.558	-22.733	6.963
C ₂ H ₂	1.410	19.057	-24.501	16.391	-4.135
C ₂ H ₄	1.426	11.383	7.989	-16.254	6.749
单原子 气体 ^②	2.5	0	0	0	0





2.利用平均比热容表(mean specific heat capacity)

$$q = \int_{T_1}^{T_2} c_n dT = c_n \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$$

$$c_n \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{q}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_n dT}{T_2 - T_1}$$

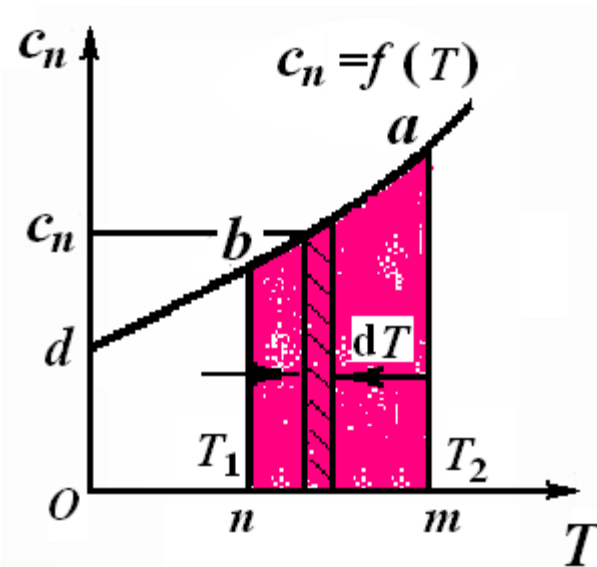
T_1, T_2 均为变量, 制表太繁复

$$q = \int_0^{T_2} c_n dT - \int_0^{T_1} c_n dT = \text{面积} amoda - \text{面积} bnodb$$

而

$$c_n \Big|_0^T = \frac{\int_0^T c_n dT}{T - 0}$$

由此可制作出平均比热容表





$$c_n \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{q}{\Delta T} = \frac{\int_0^{T_2} c_n dT - \int_0^{T_1} c_n dT}{T_2 - T_1} = \frac{c_n \Big|_0^{T_2} T_2 - c_n \Big|_0^{T_1} T_1}{T_2 - T_1}$$

附表5-1 理想气体的平均质量定压热容

单位: kJ/(kg.K)

气体 温度℃	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	SO ₂	空气
0	0.915	1.039	1.040	0.815	1.859	0.607	1.004
100	0.923	1.040	1.042	0.866	1.873	0.636	1.006
200	0.935	1.043	1.046	0.910	1.894	0.662	1.012
300	0.950	1.049	1.054	0.949	1.919	0.687	1.019
400	0.965	1.057	1.063	0.983	1.948	0.708	1.028
500	0.979	1.066	1.075	1.013	1.978	0.724	1.039
600	0.993	1.076	1.086	1.040	2.009	0.737	1.050
700	1.005	1.087	1.093	1.064	2.042	0.754	1.061
800	1.016	1.097	1.109	1.085	2.075	0.762	1.071
900	1.026	1.108	1.120	1.104	2.110	0.775	1.081
1000	1.035	1.118	1.130	1.122	2.144	0.783	1.091
1100	1.043	1.127	1.140	1.138	2.177	0.791	1.10~
1200	1.051	1.136	1.149	1.153	2.211	0.795	1.108
1300	1.058	1.145	1.158	1.166	2.243	--	1.117
1400	1.065	1.153	1.166	1.178	2.274	--	1.124
1500	1.071	1.160	1.173	1.189	2.305	--	1.131
1600	1.077	1.167	1.180	1.200	2.335	--	1.138
1700	1.083	1.174	1.187	1.209	2.363	--	1.144
1800	1.089	1.180	1.192	1.218	2.391	--	1.150
1900	1.094	1.186	1.198	1.226	2.417	--	1.156
2000	1.099	1.191	1.203	1.233	2.442	--	1.161
2100	1.104	1.197	1.208	1.241	2.466	--	1.166
2200	1.109	1.201	1.213	1.247	2.489	--	1.171
2300	1.114	1.206	1.218	1.253	2.512	--	1.176
2400	1.118	1.210	1.222	1.259	2.533	--	1.180
2500	1.123	1.214	1.226	1.264	2.554	--	1.184
2600	1.127	--	--	--	2.574	--	--
2700	1.131	--	--	--	2.594	--	--
2800	--	--	--	--	2.612	--	--
2900	--	--	--	--	2.630	--	--
3000	--	--	--	--	--	--	--



3. 平均比热直线式

令 $c_n = a + bt$, 则

$$\begin{aligned} q &= \int_{t_1}^{t_2} c_n dt = \int_{t_1}^{t_2} (a + bt) dt \\ &= \left[a + \frac{b}{2}(t_2 + t_1) \right] (t_2 - t_1) \\ c_n \Big|_{t_1}^{t_2} &= a + \frac{b}{2}(t_2 + t_1) \end{aligned}$$

即为 $t_1 \rightarrow t_2$ 区间的平均比热直线式



附表6 气体的平均质量定压热容直线关系式

	平均质量热容kJ/(kg.K)
空气	$c_V = 0.7088 + 0.000093t$ $c_p = 0.9936 + 0.000093t$
H ₂	$c_V = 10.12 + 0.0005945t$ $c_p = 14.33 + 0.0005945t$
N ₂	$c_V = 0.7304 + 0.00008955t$ $c_p = 1.032 + 0.00008955t$
O ₂	$c_V = 0.6594 + 0.0001065t$ $c_p = 0.919 + 0.0001065t$
CO	$c_V = 0.7331 + 0.00009681t$ $c_p = 1.035 + 0.00009681t$
H ₂ O	$c_V = 1.372 + 0.0003111t$ $c_p = 1.833 + 0.0003111t$
CO ₂	$c_V = 0.6837 + 0.0002406t$ $c_p = 0.8725 + 0.0002406t$

注意:

$$c_n \Big|_{t_1}^{t_2} = a + bt$$

1) t 的系数已除过22) t 需用 $t_1 + t_2$ 代入



4. 定值比热容(invariable specific heat capacity)

据气体分子运动理论，可导出

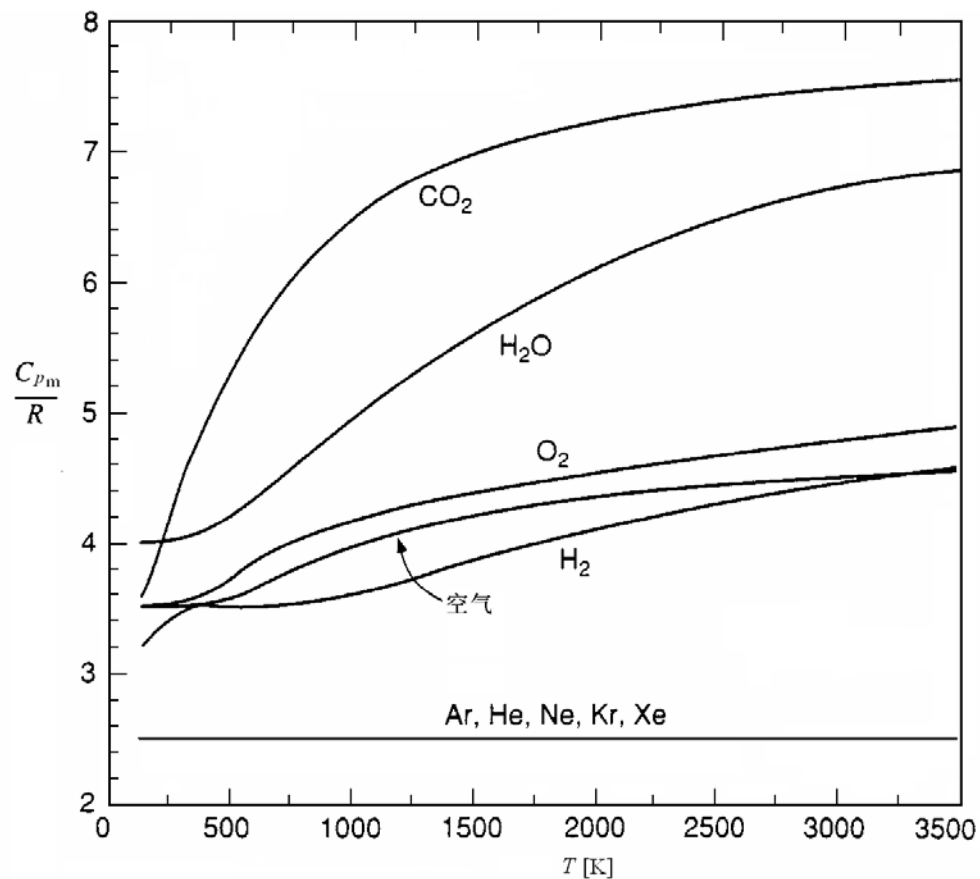
$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R \quad (i - \text{自由度})$$

$$C_{p,m} = \frac{i+2}{2} R$$

$$\gamma = \frac{i+2}{i}$$

多原子误差更大

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





	单原子气体 $i=3$	双原子气体 $i=5$	多原子气体 $i=6$
$C_{V,m} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$7 \times \frac{R}{2}$
$C_{p,m} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$9 \times \frac{R}{2}$
$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$	1.67	1.40	1.29



例 3-2 对如图 3-8 所示的一刚性容器抽真空。容器的容积为 0.3 m^3 ，原先容器中的空气为 0.1 MPa ，真空泵的容积抽气速率恒定为 $0.014 \text{ m}^3/\text{min}$ ，在抽气过程中容器内温度保持不变。试求：

(1) 欲使容器内压力下降到 0.035 MPa 时，所需要的抽气时间。

(2) 抽气过程中容器与环境的传热量。

解 (1) 由质量守恒得



图 3-8 例 3-2 附图



例 3-4 某理想气体体积按 $\frac{\alpha}{\sqrt{p}}$ 的规律膨胀, 其中 α 为常数, p 代表压力。问:

- (1) 气体膨胀时温度升高还是降低?
- (2) 此过程气体的比热容是多少?



3-4 理想气体热力学能、焓和熵

一、理想气体的热力学能和焓

1. 理想气体热力学能和焓仅是温度的函数

1) 因理想气体分子间无作用力

$$u = u_k = u(T) \quad du = c_v dT$$

$$2) \quad h = u + pv = u + R_g T$$

$$h = h(T) \quad dh = c_p dT$$



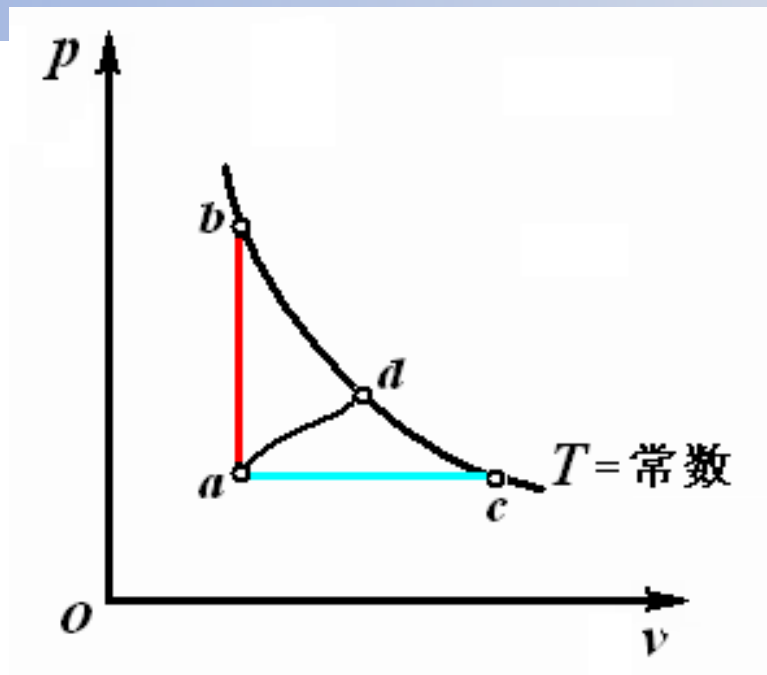
讨论:

如图:

$$T_b = T_c = T_d$$

$$\Delta u_{ab} = \Delta u_{ac} = \Delta u_{ad}$$

$$\Delta h_{ab} = \Delta h_{ac} = \Delta h_{ad}$$



$$\Delta u_{ab} + \cancel{w_{ab}}^0 = q_{a-b}$$

$$\Delta u_{ab} = c_V (T_b - T_a) = \Delta u_{ac} = \Delta u_{ad}$$

$$\Delta h_{ac} + \cancel{w_{ac}}^0 = q_{a-c}$$

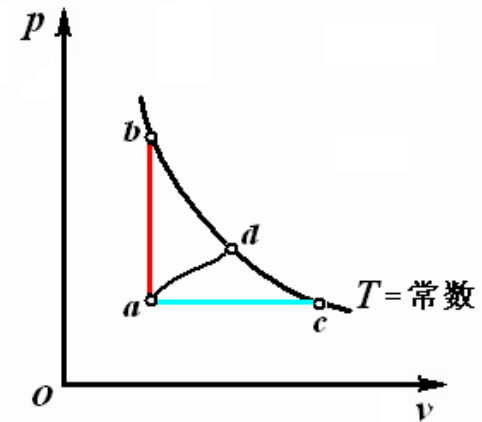
$$\Delta h_{ac} = c_p (T_c - T_a) = \Delta h_{ab} = \Delta h_{ad}$$



若为任意工质

$$\Delta u_{ab} \stackrel{?}{=} c_V (T_b - T_a) \Delta u_{ac}, \Delta u_{ad} \quad ?$$

$$\Delta h_{ac} \stackrel{?}{=} c_p (T_c - T_a) \Delta h_{ab}, \Delta h_{ad} \quad ?$$



对于理想气体一切同温限之间的过程 Δu 及 Δh 相同,且均可用 $c_V \Delta T$ 及 $c_p \Delta T$ 计算;

对于实际气体 Δu 及 Δh 不仅与 ΔT 有关,还与过程有关且只有定容过程 $\Delta u = c_V \Delta T$,定压过程 $\Delta h = c_p \Delta T$ 。

2. 热力学能和焓零点的规定

可任取参考点,令其热力学能为零,但通常取 0 K。

$$\Delta u = u(T) - u(T_0) = u(T) = c_V \Big|_0^T T$$

$$\Delta h = h(T) - h(T_0) = h(T) = c_p \Big|_0^T T$$



二、利用气体热力性质表计算热量

$$q = \Delta u + w$$

$$q_v = \Delta u = u_2 - u_1 = u(T_2) - u(T_1)$$

$$q = \Delta h + w_t$$

$$q_p = \Delta h = h_2 - h_1 = h(T_2) - h(T_1)$$



三、理想气体的熵 (entropy)

1. 定义

$$ds = \frac{\delta q}{T} \Big|_{\text{可逆}} \quad \left[\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) \quad \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \right]$$

2. 理想气体的熵是状态参数

$$ds = \frac{\delta q}{T} \Big|_{\text{可逆}} = \frac{du + p dv}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv = c_v \frac{dT}{T} + R_g \frac{dv}{v}$$

$$du = c_v dT$$

$$pv = R_g T \rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R_g}{v}$$



$$ds = \frac{\delta q}{T} \Big|_{\text{可逆}} = \frac{dh - vdp}{T} = c_p \frac{dT}{T} - \frac{v}{T} dp = c_p \frac{dT}{T} - R_g \frac{dp}{p}$$

$$dh = c_p dT$$

$$pv = R_g T \rightarrow \frac{v}{T} = \frac{R_g}{p}$$

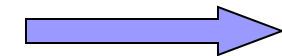
因为: $pv = R_g T \rightarrow \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$

$$c_p - c_v = R_g$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R_g \frac{dv}{v} = c_v \left(\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} \right) + R_g \frac{dv}{v} = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v}$$



$$\Delta s = \int_1^2 ds = \left\{ \begin{array}{l} \int_1^2 c_v \frac{dT}{T} + R_g \ln \frac{v_2}{v_1} \\ \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} \\ \int_1^2 c_p \frac{dv}{v} + \int_1^2 c_v \frac{dp}{p} \end{array} \right.$$



定比热

$$\left\{ \begin{array}{l} c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R_g \ln \frac{v_2}{v_1} \\ c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} \\ c_p \ln \frac{v_2}{v_1} + c_v \ln \frac{p_2}{p_1} \end{array} \right.$$



强调:

(1) 理想气体比熵的变化完全取决于初态和终态，与过程所经历的路径无关。理想气体的比熵是一个状态参数。

(2) 虽然以上各式是根据理想气体可逆过程的热力学第一定律表达式导出，但适用于计算理想气体在任何过程中的熵的变化。



3.零点规定: 通常取**基准状态**下气体的熵为零

$$p_0 = 101325\text{Pa} \quad T_0 = 0\text{K} \quad s_{0\text{K}}^0 = 0$$

4.理想气体变比热熵差计算

$$\Delta s = \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} - R_g \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{令} \quad \int_0^T c_p \frac{dT}{T} = s^0(T)$$

$$\text{则} \quad \int_1^2 c_p \frac{dT}{T} = s^0(T_2) - s^0(T_1) = s_2^0 - s_1^0$$

制成表则

$$\Delta s = s_2^0 - s_1^0 - R_g \ln \frac{p_2}{p_1}$$



例题：已知某理想气体的比定容热容 $c_v = a + bT$ ，其中 a, b 为常数，试导出其热力学能、焓和熵的计算式。



谢谢！