

第 3 章

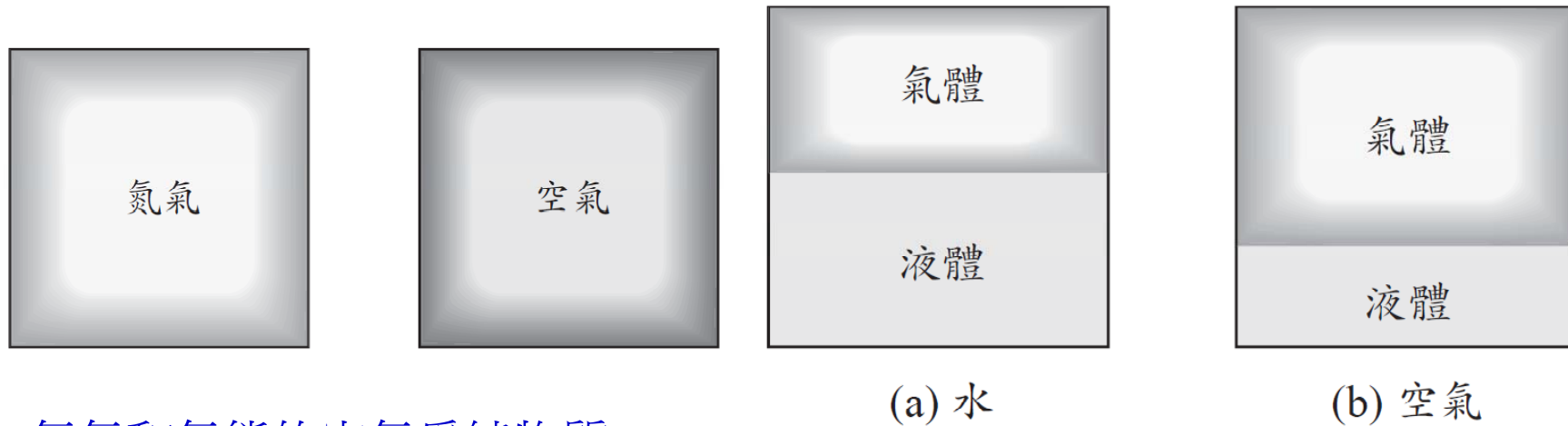
純物質的性質

學習目標

- 介紹純物質的概念。
- 討論相變化的物理過程。
- 討論 $P-v$ 、 $T-v$ 和 $P-T$ 性質圖和 $P-v-T$ 曲面圖。
- 示範如何從物質的狀態表中得到熱力學性質。
- 介紹理想氣體的概念和理想氣體方程式。
- 應用理想氣體方程式解決典型的問題。
- 介紹壓縮性因子，其可代表真實氣體相對於理想氣體的差異。
- 介紹一些著名的狀態方程式。

純物質

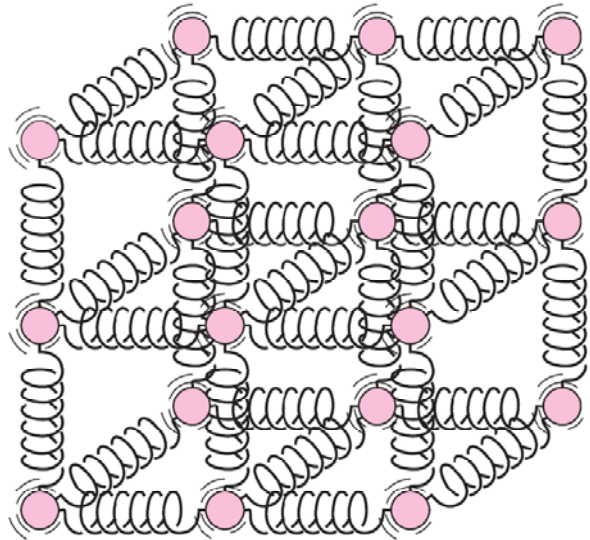
- **純物質**：一種物質全部皆由一種固定的化學比例組成。
- 空氣是由多種氣體組成，它也是純物質。



氮氣和氣態的空氣為純物質。

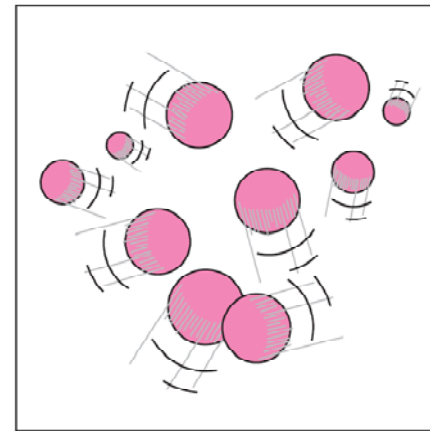
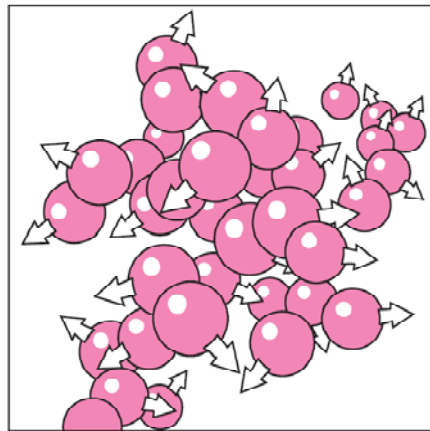
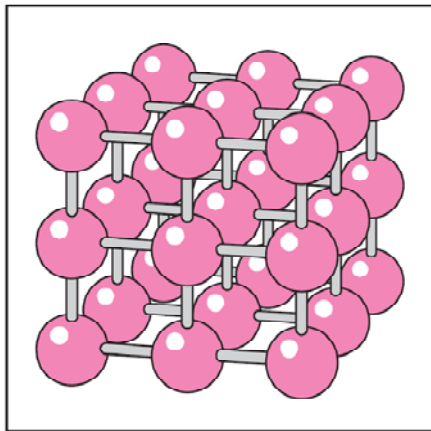
混合的液態和氣態水是純物質，但混合的液態和氣態空氣則不是純物質。

純物質的相變化



彈簧般的分子內聚力使固態分子保持在固定位置上。

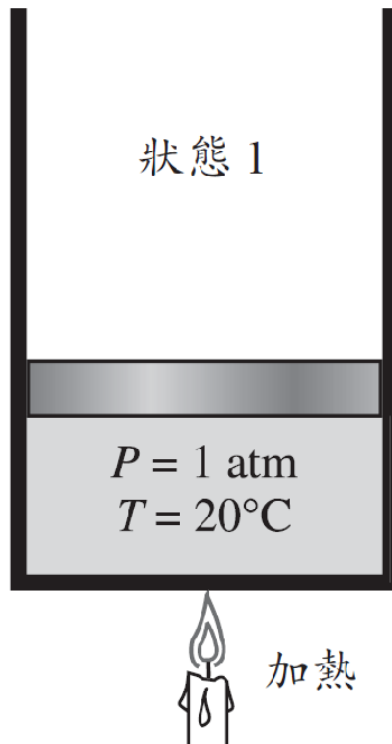
在固體中，因為分子之間的距離很小，所以其間的引力很大，以確保分子位在固定的位置。



不同相的原子排列：**(a)** 固體分子固定在相對的位置；**(b)** 液體分子群四處移動；**(c)** 氣體分子隨機四處移動。

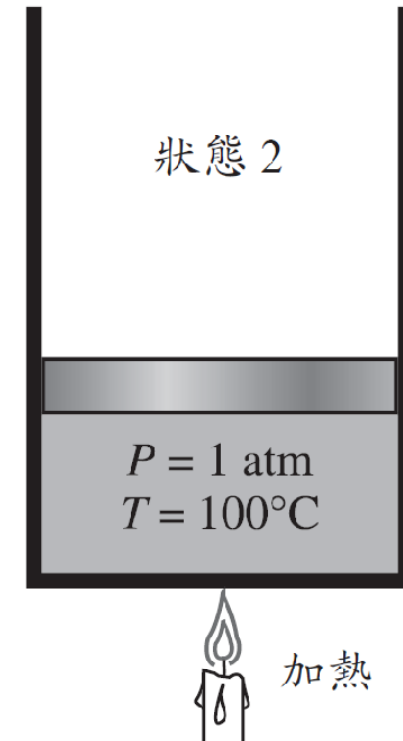
壓縮液體與飽和液體

- 壓縮液體或過冷液體：水以液態存在。
- 飽和液體：即將要汽化的液體。

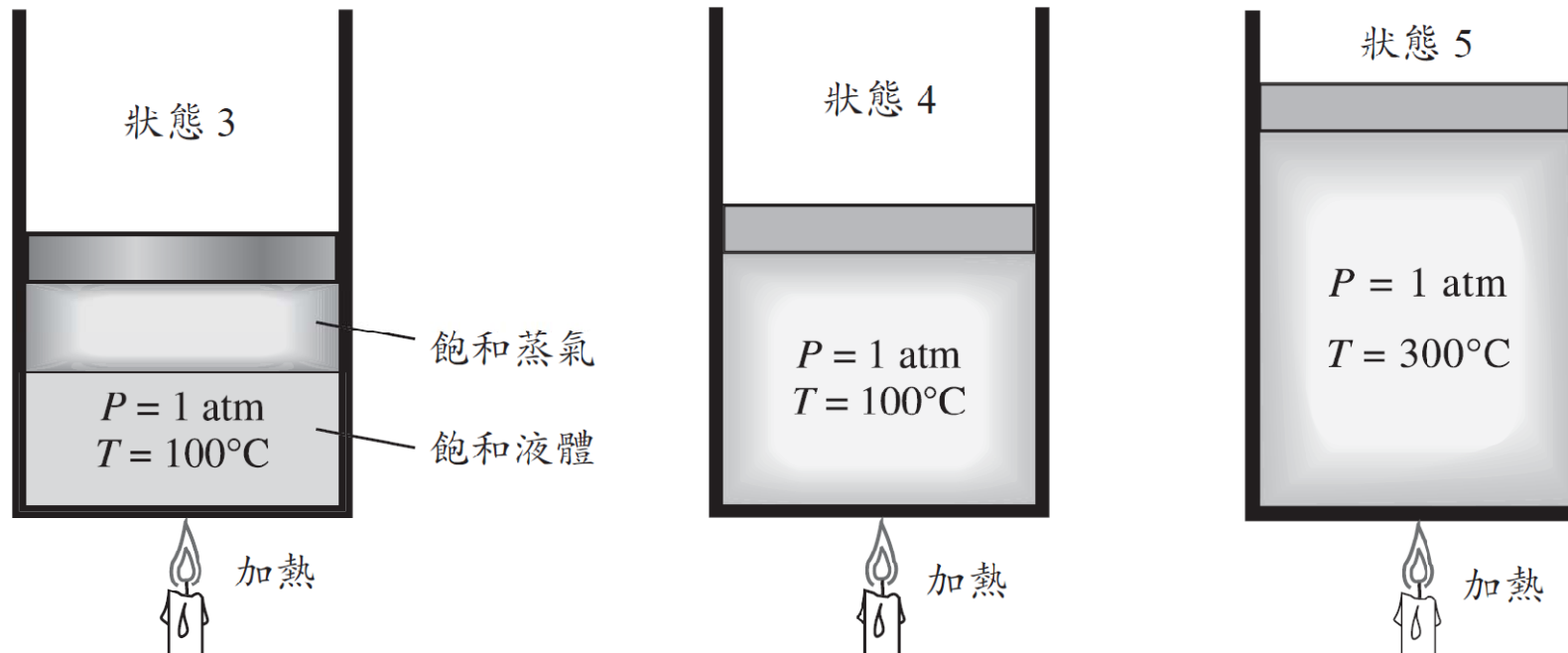


在1 atm 和 20°C 下，水以液體存在（壓縮液體）。

在1 atm 和 100°C 下，水以液體存在，並準備蒸發（飽和液體）。



- 飽和蒸氣：將要凝結的蒸氣。
- 爲飽和液—氣混合物：液體和氣體共同存在。
- 過熱蒸氣：蒸氣不凝結的狀態（非飽和蒸氣）。

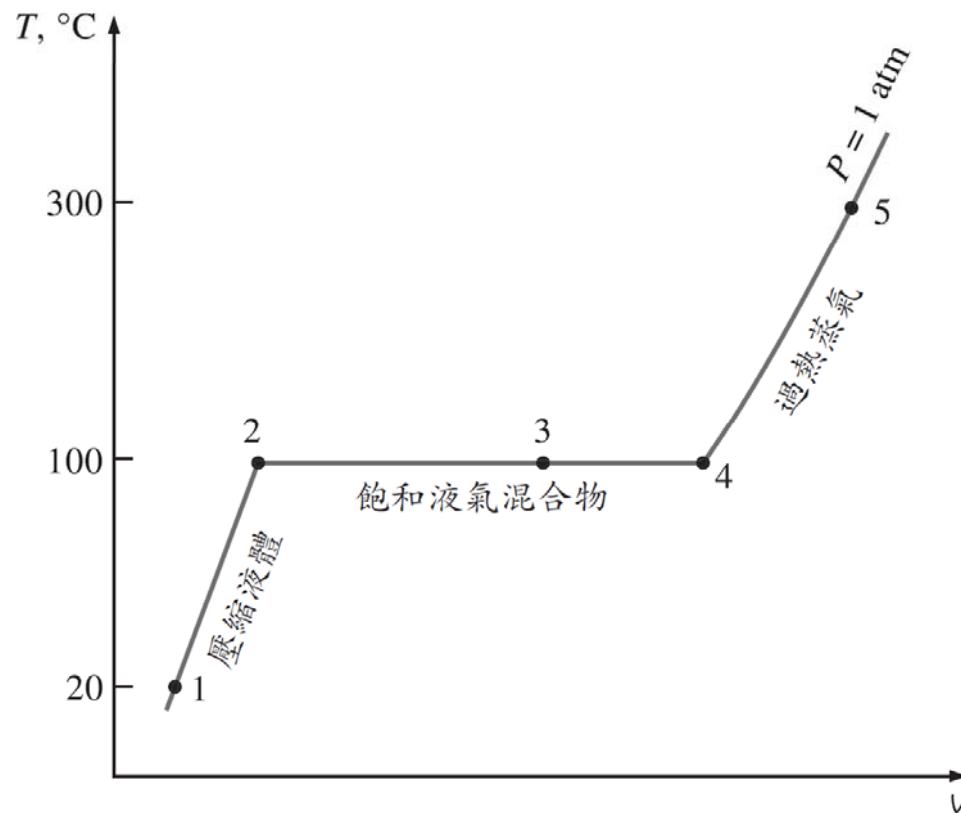


隨著更多的熱量加入，部分飽和液體蒸發(飽和液—氣混合物)。

1 atm 下，溫度維持 100°C，直到最後一滴液體蒸發爲止(飽和蒸氣)。

更多的熱量加入，蒸氣的溫度開始上升(過熱蒸氣)。

圖中狀態1至狀態5過程中，水經由冷卻，此過程可以在壓力保持不變的情況下逆轉，水會經由同樣的路徑回到狀態1，在逆轉過程中所釋放的熱量等於加熱過程中所加入的熱量。



水在定壓下加熱過程之
T-v圖。

飽和溫度與飽和壓力

- 水在什麼溫度開始沸騰，取決於壓力；或者說如果壓力固定，則水的沸點也固定。
- 水在100°C 開始沸騰是因為我們保持壓力恆定為1 atm。
- 飽和溫度 T_{sat} ：在給定的壓力下，純物質開始發生相變化的溫度。
- 飽和壓力 P_{sat} ：在給定溫度下，純物質開始發生相變化的壓力。

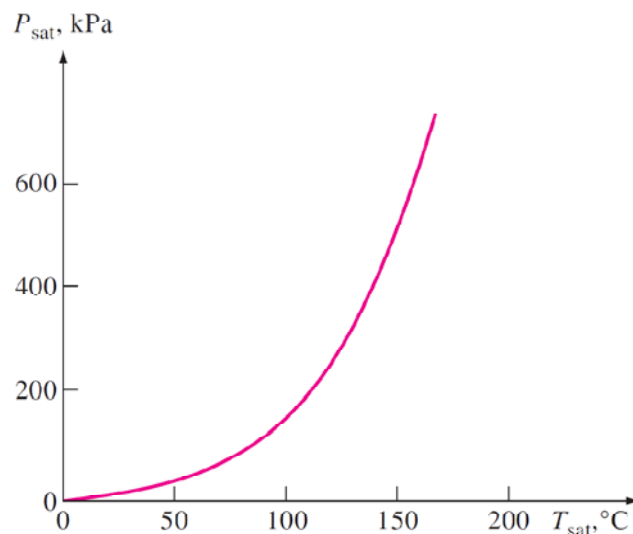


表 3-1 水在不同溫度下的飽和（沸騰）壓力

溫度 $T, ^\circ\text{C}$	飽和壓力 $P_{\text{sat}}, \text{kPa}$
-10	0.26
-5	0.40
0	0.61
5	0.87
10	1.23
15	1.71
20	2.34
25	3.17
30	4.25
40	7.39
50	12.35
100	101.4
150	476.2
200	1555
250	3976
300	8588

純物質的液－氣飽和曲線（圖中數值是水的資料）。

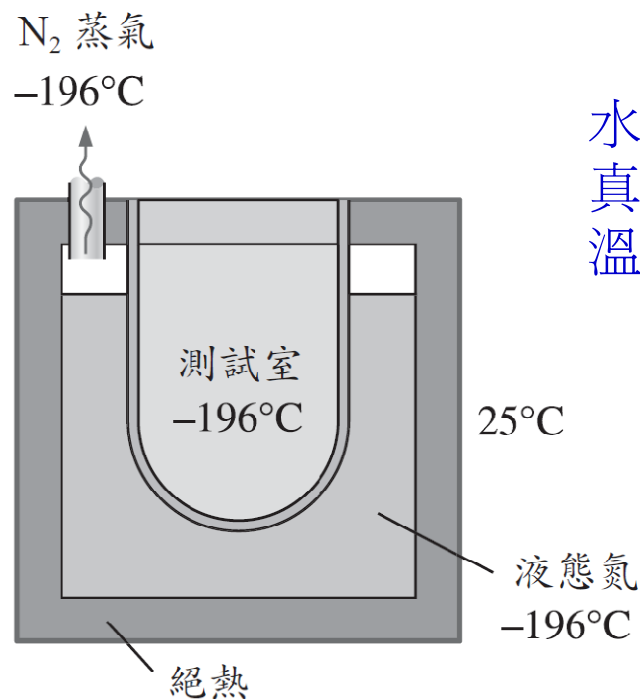
飽和溫度與飽和壓力(續)

- **潛熱**：在物質發生相變化時，吸收或放出的熱。
- **溶化潛熱**：在融化過程中所吸收的熱量。
- **汽化潛熱**：在汽化過程中所吸收的熱量等於這個物質在蒸發時所吸收的數量。
- 潛熱的大小依相變化發生時的溫度壓力而定。
- 在一大氣壓下，水的熔解潛熱為 333.7 kJ/kg，其汽化潛熱為 2256.5 kJ/kg。
- 大氣壓力、水的沸騰溫度隨高度而降低。

表 3-2 隨高度變化之標準大氣壓力與飽和（沸騰）溫度

高度， m	大氣壓力， kPa	沸騰溫度， °C
0	101.33	100.0
1,000	89.55	96.5
2,000	79.50	93.3
5,000	54.05	83.3
10,000	26.50	66.3
20,000	5.53	34.7

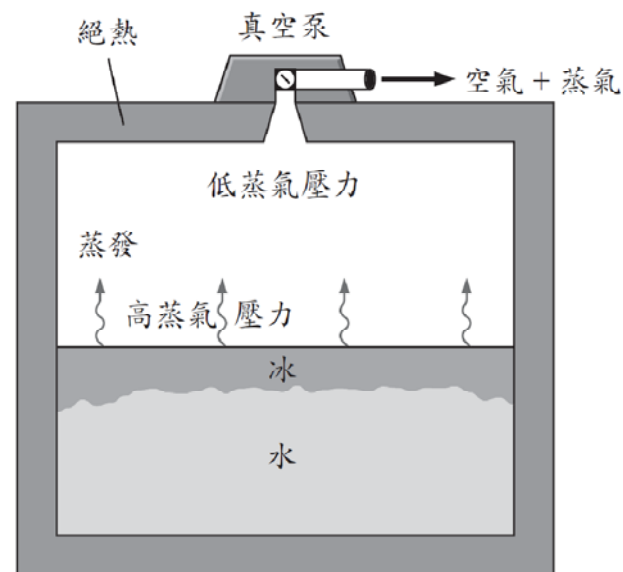
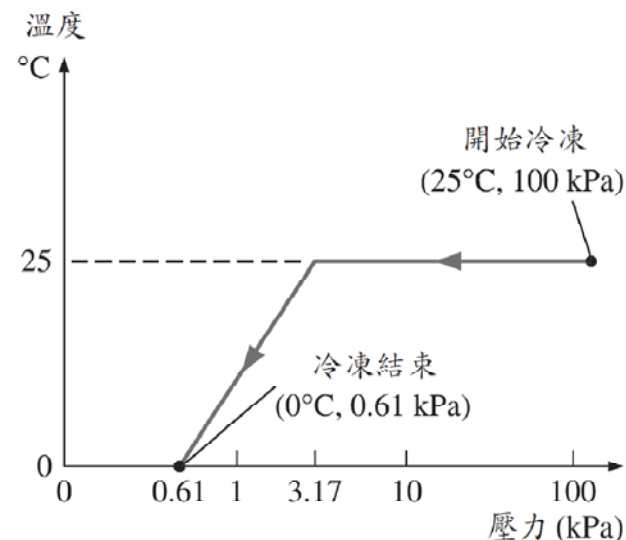
T_{sat} 和 P_{sat} 相關的一些應用



水果和蔬菜 25°C
真空冷凍至 0°C 的
溫度和壓力變化。

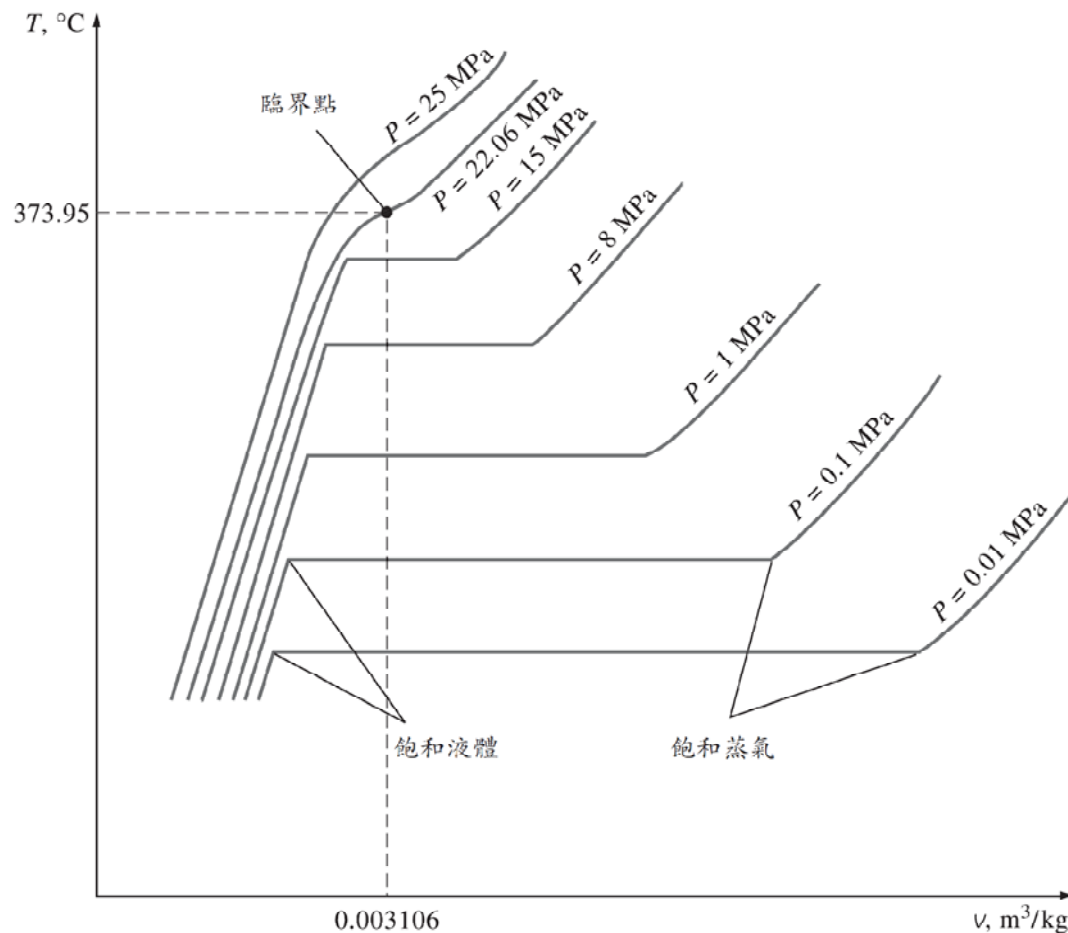
暴露在大氣中之液態氮氣
溫度保持在 -196°C ，測試
室也維持在 -196°C 。

1775 年，利用抽空水
槽內的空氣來製冰。



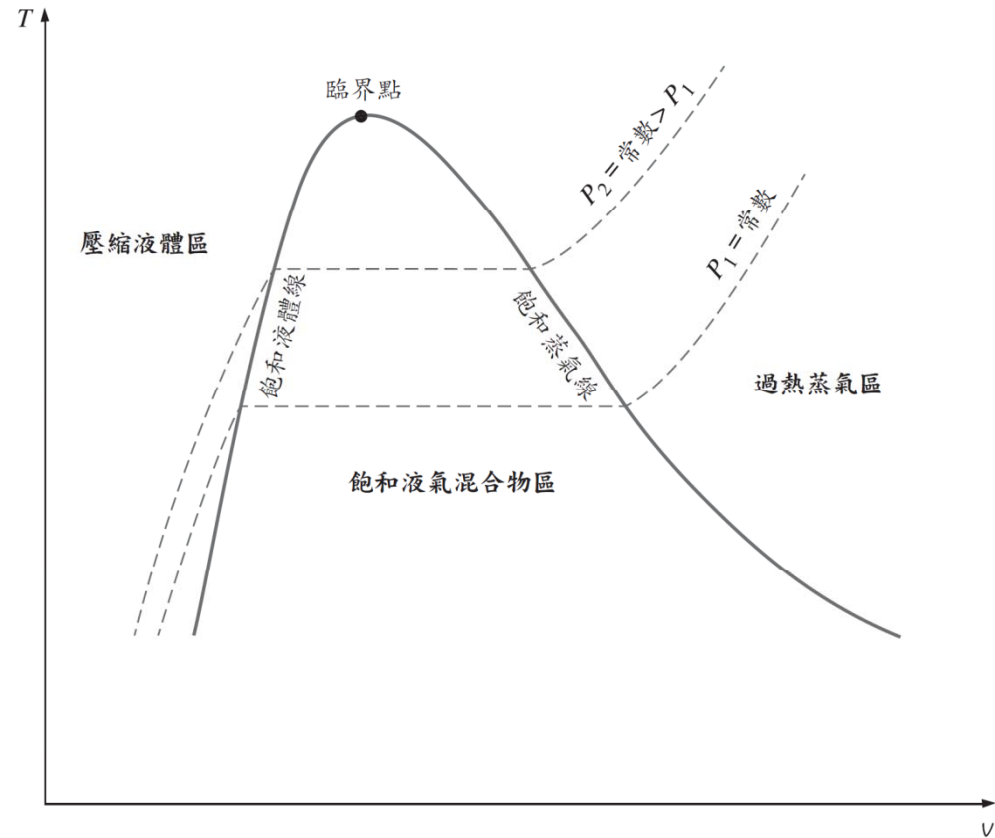
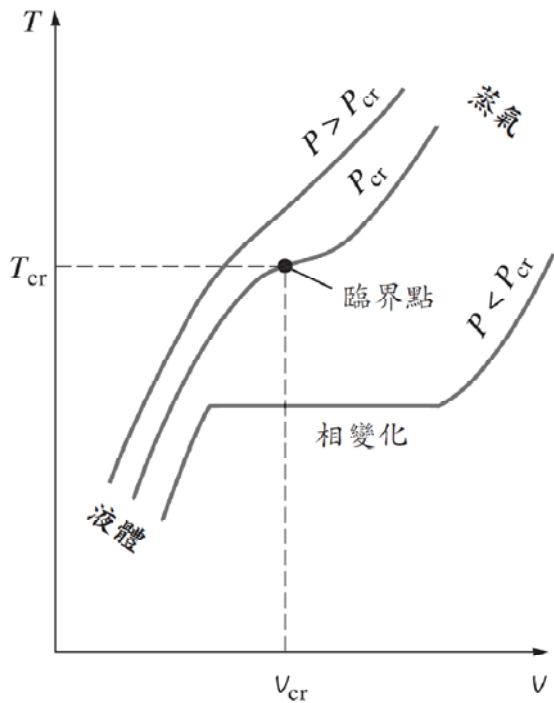
相變化過程的性質圖

- 在性質圖的幫助下，我們可以學習和理解相變化過程中各種性質的變化。下面將討論純物質的 T - v 圖、 P - v 圖和 P - T 圖。



純物質在不同壓力下等壓相變化過程之 T - v 圖（圖中數值是水的資料）。

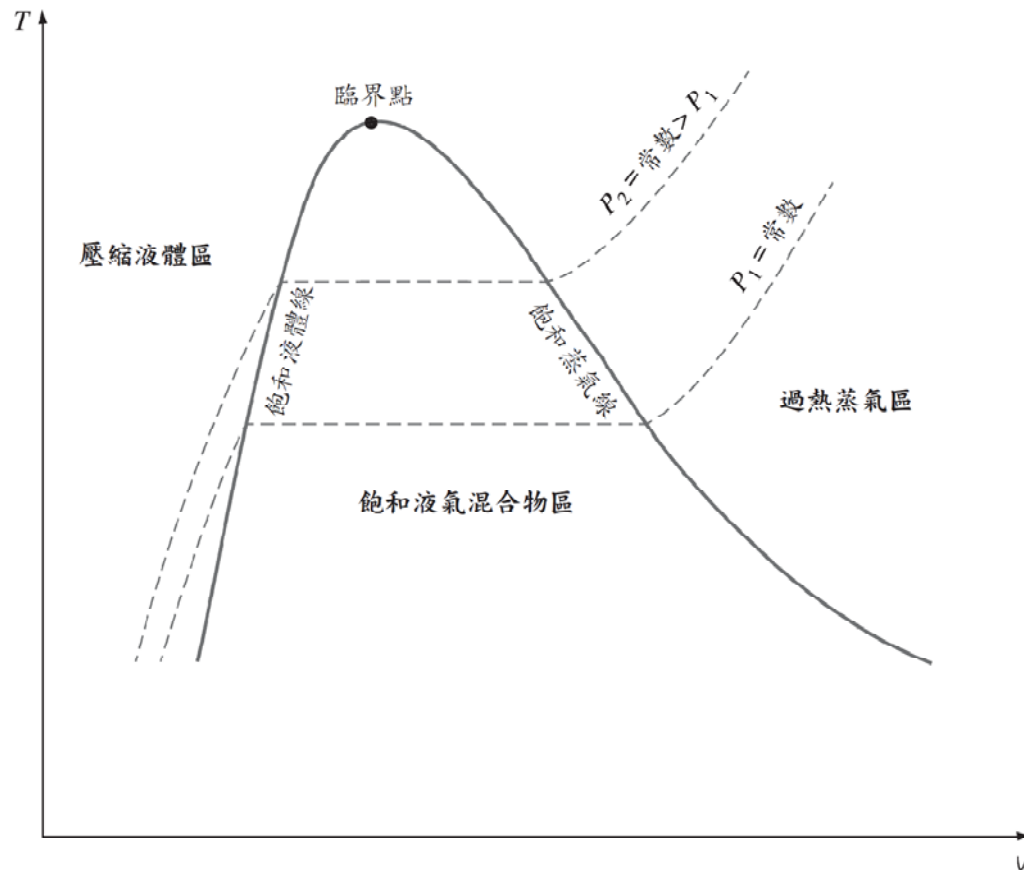
- 飽和
- 液體線
- 飽和蒸氣線
- 壓縮液體區
- 過熱蒸氣區
- 飽和液—氣混合物區(溼區)



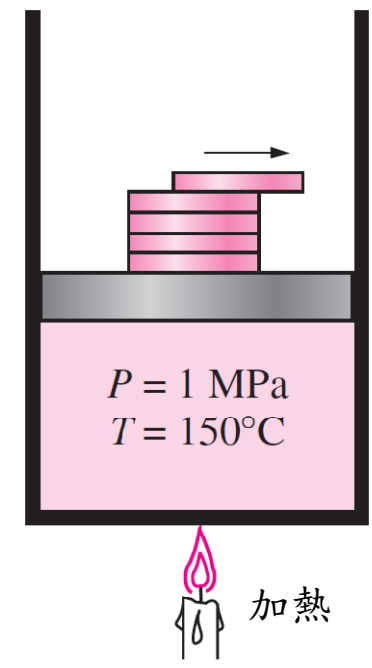
純物質之 $T-v$ 圖

高於臨界壓力 ($P > P_{cr}$) 時，不會有明顯的相變化（沸騰）過程。

臨界點：定義為飽和液體與飽和蒸氣相同的點。



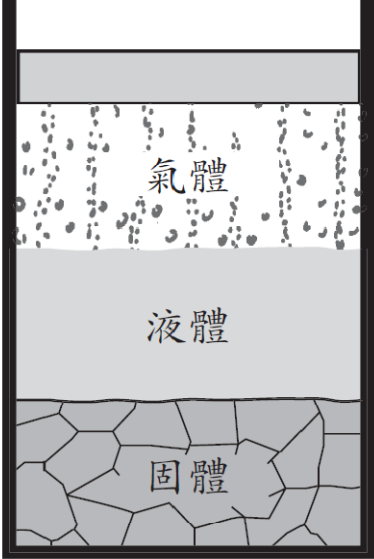
純物質 $P-v$ 圖



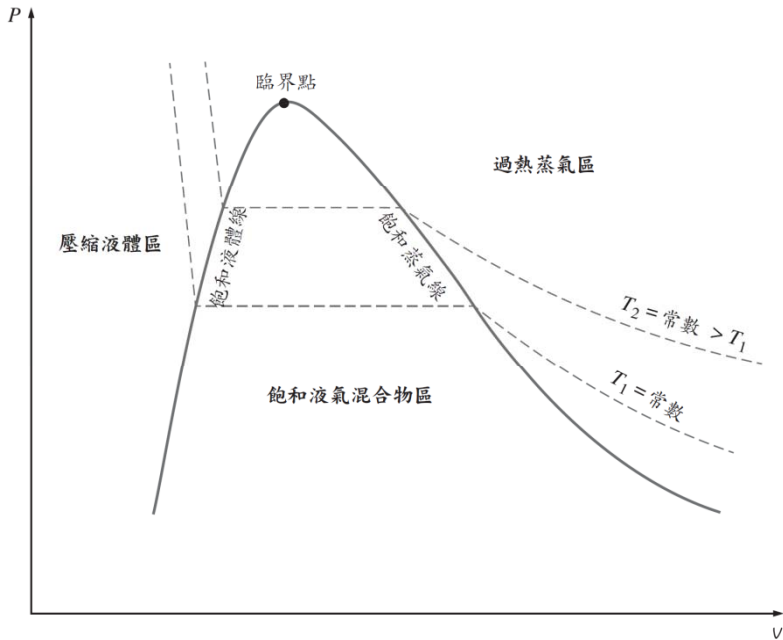
經由移除活塞上的重量，可以降低活塞—汽缸裝置的壓力。

含固態的 $P-v$ 圖

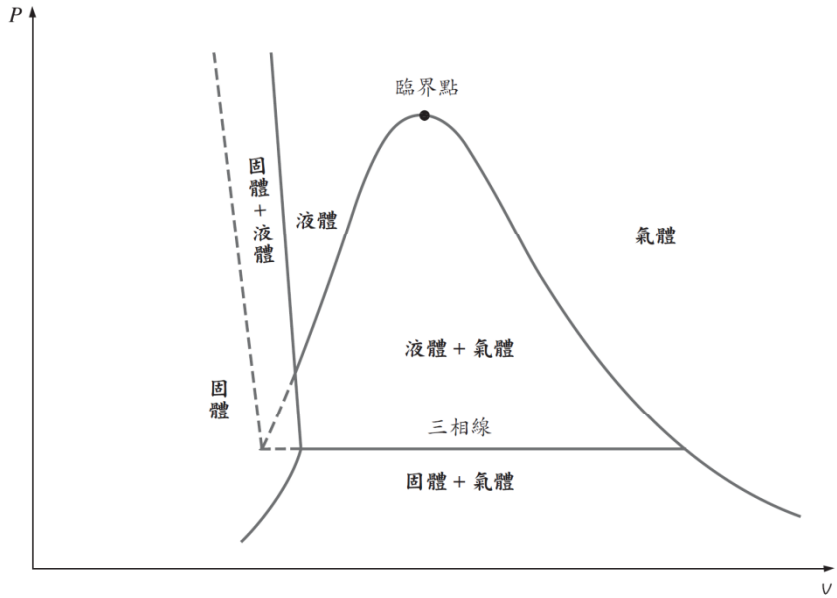
水
 $T_{tp} = 0.01^\circ\text{C}$
 $P_{tp} = 0.6117 \text{ kPa}$



在三相點的溫度及壓力，
 物質三相平衡共存。

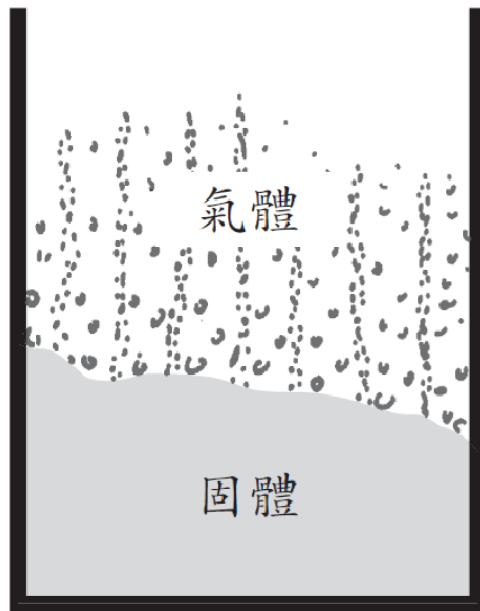


凝固時會收縮之物質的 $P-v$ 圖



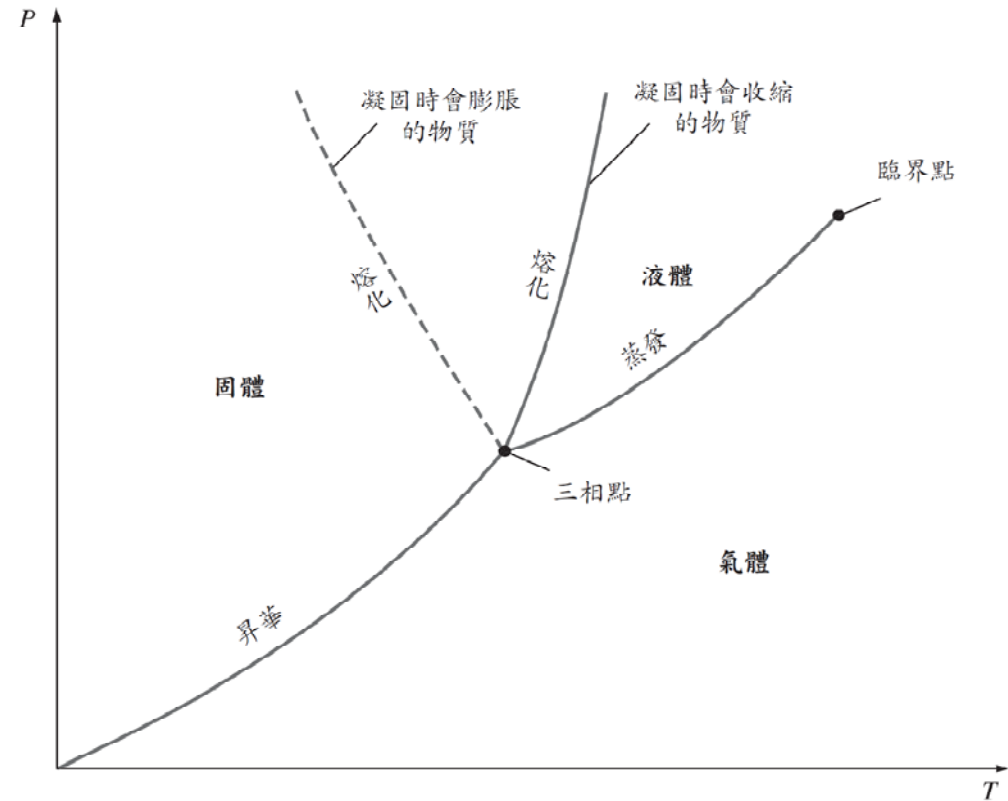
凝固時會膨脹之物質的 $P-v$ 圖(例如水)

昇華：從固體直接變成氣體的過程。



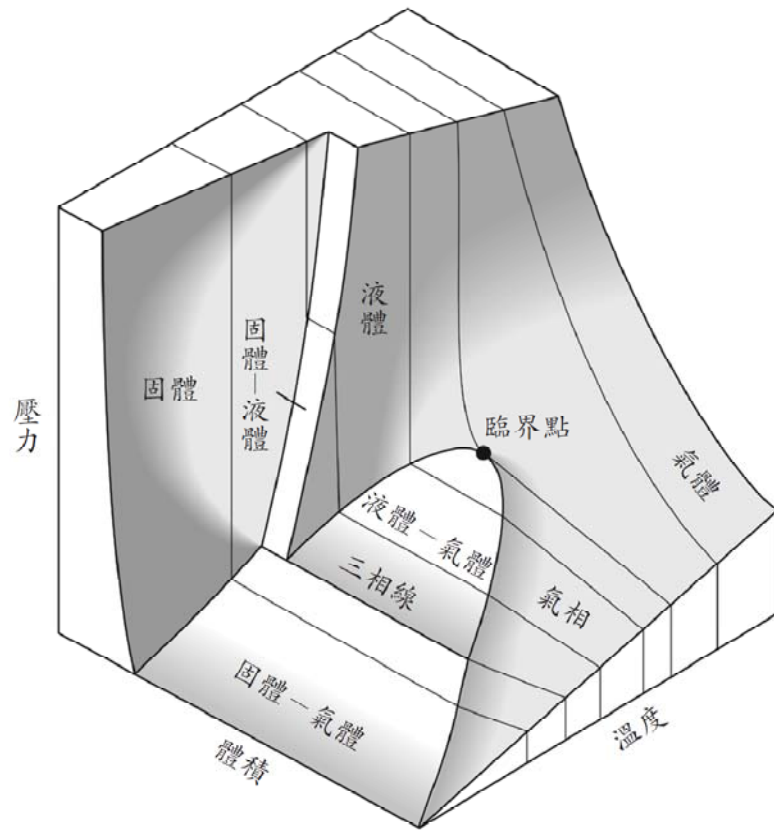
在低壓(低於三相點的力)，固體不經熔化而直接蒸發(昇華)。

曲面圖

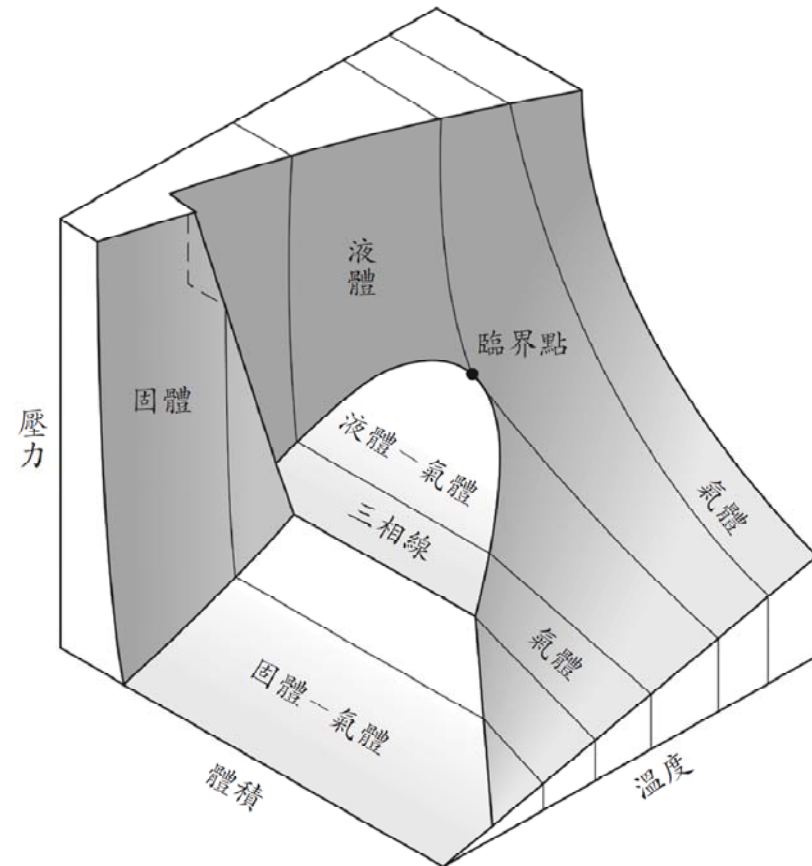


純物質之 $P-T$ 圖

$P-v-T$ 曲面提供了非常豐富的資訊，但是在實際上，二維圖的應用比三維圖更加方便，如 $P-v$ 圖和 $T-v$ 圖。



凝固時會收縮之物質的 $P-v-T$ 曲面圖。



凝固時會膨脹之 $P-v-T$ 曲面圖 (例如水)。

性質表

- 對大多數物質而言，熱力學性質太複雜，很難用簡單的方程式表示，所以這些性質通常顯示在各種表中。
- 一些熱力學性質很容易量測，而那些不能被量測的性質，可以從測量的已知量中的關係式計算得到。
- 這些測量值和計算值被繪製成各種圖表，以方便使用。

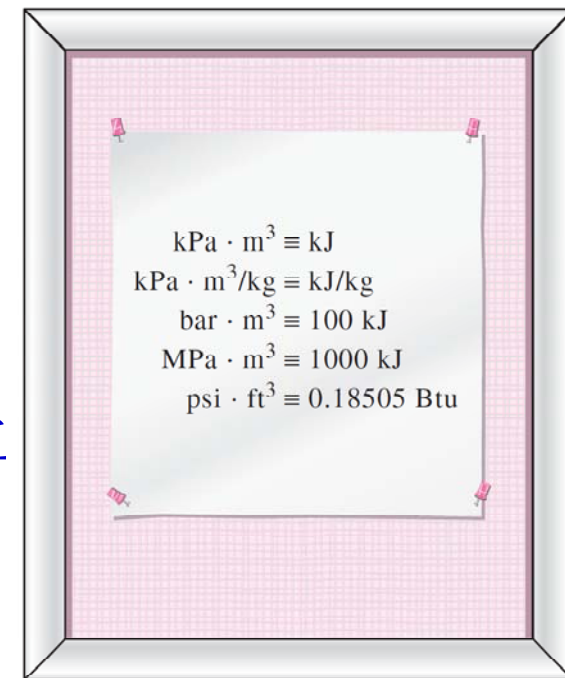
焓：一種組合物質

$$h = u + Pv \quad (\text{kJ/kg})$$

$$H = U + PV \quad (\text{kJ})$$



控制體積分析時，
經常遇到 $u + Pv$ 之
組合。



「壓力 × 體積」為能量單位

飽和液體與飽和蒸氣狀態

- 表 A-4：溫度已知之飽和性質
- 表 A-5：壓力已知之飽和性質

表A-4部分列表

溫度 °C T	飽和壓力 kPa P_{sat}	比容 m ³ /kg	
		飽和液體 v_f	飽和蒸氣 v_g
85	57.868	0.001032	2.8261
90	70.183	0.001036	2.3593
95	84.609	0.001040	1.9808

指定溫度

飽和液體
的比容

對應的
飽和壓力

飽和蒸氣
的比容

- v_f = 飽和液體的比容
- v_g = 飽和蒸氣的比容
- v_{fg} = 飽和蒸氣的比容與飽和液體的比容之差值 ($v_{fg} = v_g - v_f$)

汽化焓 h_{fg} (汽化潛熱)：表示在一定壓力和溫度下，單位質量飽和液體蒸發所需的能量。

例 3-1 槽中飽和液體的壓力

一剛槽中內含 50 kg、90°C 的飽和液態水。試求剛槽的壓力與體積。

解：一剛槽中裝有飽和液態水，求剛槽的壓力與體積。

分析：飽和液態水的 T - v 圖如圖 3-31 所示。由於槽中之液態水為飽和狀態，其壓力為 90°C 時之飽和壓力為：

$$P = P_{\text{sat}} @ 90^\circ\text{C} = 70.183 \text{ kPa} \quad (\text{表 A-4})$$

飽和液體在 90°C 狀態下的比容為

$$v = v_f @ 90^\circ\text{C} = 0.001036 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\text{表 A-4})$$

剛槽的總體積為

$$V = mv = (50 \text{ kg})(0.001036 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0.0518 \text{ m}^3$$

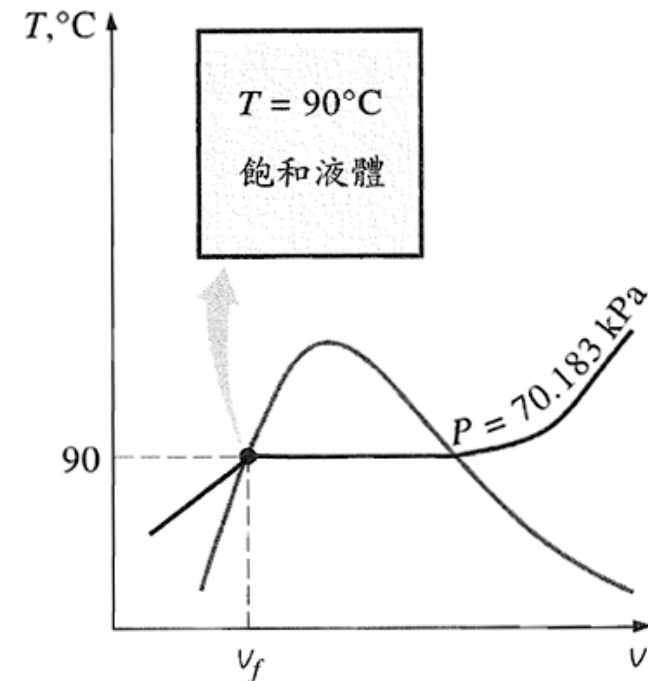


圖 3-31

例 3-1 的示意圖和 T - v 圖。

例 3-2

汽缸中飽和蒸氣的溫度

一活塞—汽缸裝置內含壓力 350 kPa、體積 0.06 m^3 的飽和蒸氣。試求汽缸內蒸氣的溫度和質量。

解：一汽缸內含飽和蒸氣，求蒸氣的溫度和質量。

分析：飽和蒸氣的 P - v 圖如圖 3-32 所示。由於汽缸內飽和蒸氣壓力為 350 kPa，其溫度為此壓力下的飽和溫度為：

$$T = T_{\text{sat}} @ 350 \text{ kPa} = 138.86^\circ\text{C} \quad (\text{表 A-5})$$

飽和蒸氣在 350 kPa 壓力下的比容為

$$v = v_g @ 350 \text{ kPa} = 0.52422 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\text{表 A-5})$$

汽缸內部蒸氣的質量為

$$m = \frac{V}{v} = \frac{0.06 \text{ m}^3}{0.52422 \text{ m}^3/\text{kg}} = 0.114 \text{ kg}$$

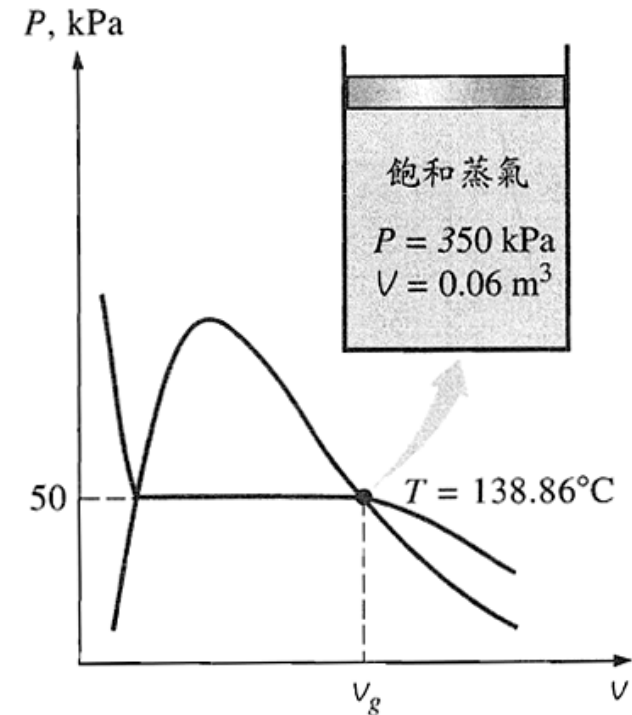


圖 3-32

例 3-2 的示意圖和 P - v 圖。

例 3-3 蒸發過程中體積和能量的變化

一質量 200 g 的飽和液態水在 100 kPa 的定壓力下完全蒸發，試求：(1) 體積的變化量；(2) 水的總熱傳量。

解：飽和液態水在定壓下蒸發，求體積的變化和熱傳量。

分析：(a) 蒸發過程的 $P-v$ 圖如圖 3-33 所示。每單位質量在蒸發過程的體積改變為 v_{fg} ， v_{fg} 為 v_g 減去 v_f 的差值，由表 A-5 得知壓力 100 kPa 下的 v_g 和 v_f 之值，相減得到

$$v_{fg} = v_g - v_f = 1.6941 - 0.001043 = 1.6931 \text{ m}^3/\text{kg}$$

因此，

$$\Delta V = m v_{fg} = (0.2 \text{ kg})(1.6931 \text{ m}^3/\text{kg}) = \mathbf{0.3386 \text{ m}^3}$$

(b) 一單位質量物質在給定壓力下蒸發所需的能量，為在此壓力下的汽化焓。在壓力 100 kPa 時，汽化焓 $h_{fg} = 2257.5 \text{ kJ/kg}$ ，因此總熱傳量為

$$m h_{fg} = (0.2 \text{ kg})(2257.5 \text{ kJ/kg}) = \mathbf{451.5 \text{ kJ}}$$

討論：對於 v_{fg} ，我們考慮到小數點第四位，其餘忽略不計，這是因為 v_{fg} 的有效位數為小數點第四位，在小數點第四位以下，我們不曉得正確數字是多少。假設 $v_g = 1.694100$ 是不需要的，而 $v_g = 1.694138$ 應截去尾數成 1.6941。在我們的結果中，1.6931 的所有位數都是有意義的，但若沒有對結果截去尾數，我們將得到 $v_{fg} = 1.693057$ ，會錯誤地暗示我們的結果精確到小數第六位。

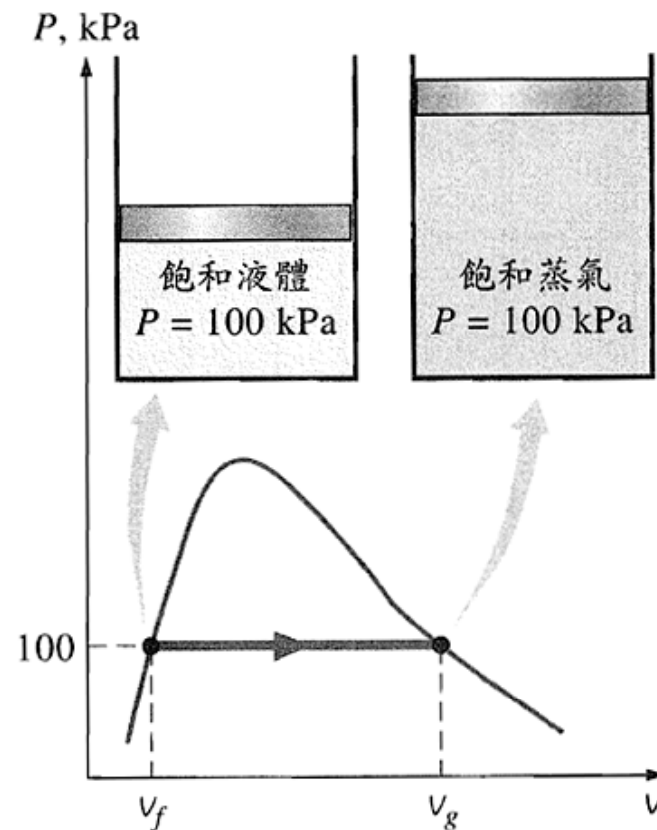


圖 3-33

例 3-3 的示意圖和 $P-v$ 圖。

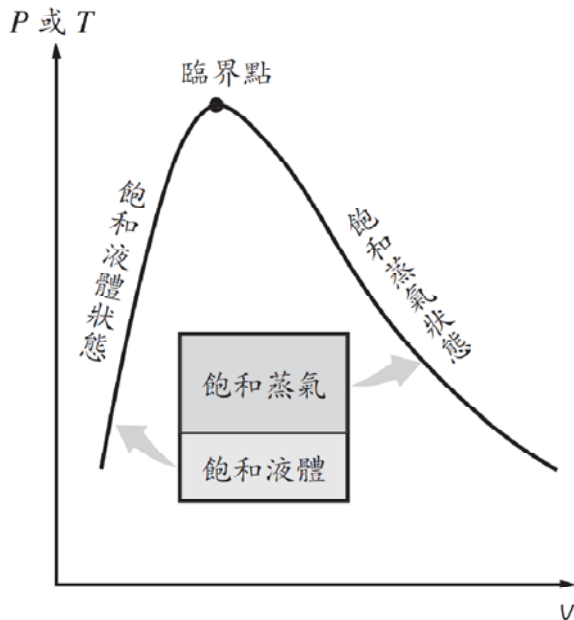
飽和液體與飽和蒸氣狀態

乾度, x ：代表氣體的質量與混合物質量的比值。

乾度值介於0和1之間。0：表示飽和液體；1：表示飽和氣體。

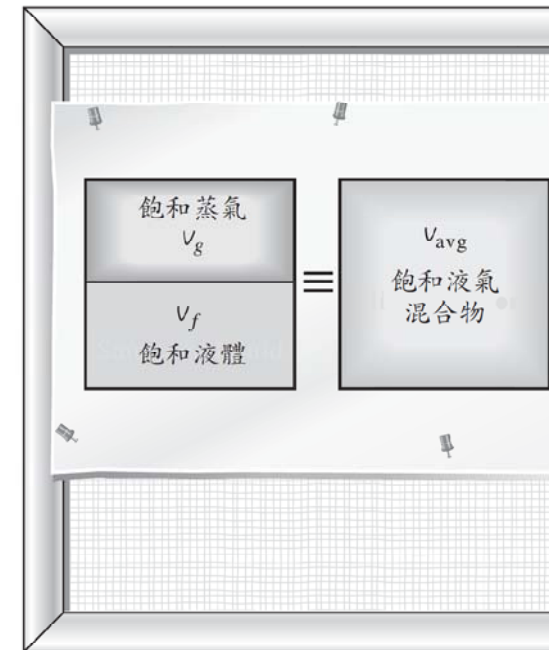
飽和液體的性質與混合物中飽和液體的性質是一樣的。

$$x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}} \quad m_{\text{total}} = m_{\text{liquid}} + m_{\text{vapor}} = m_f + m_g$$



飽和混合中，液體和氣體相對量以乾度 x 表示。

對混合物而言，溫度與壓力是相依性質



為方便起見，兩相系統可以視為均勻的混合物。

$$v_{\text{avg}} = v_f + xv_{fg} \quad (\text{m}^3/\text{kg})$$

$$x = m_g/m_t \quad x = \frac{v_{\text{avg}} - v_f}{v_{fg}}$$

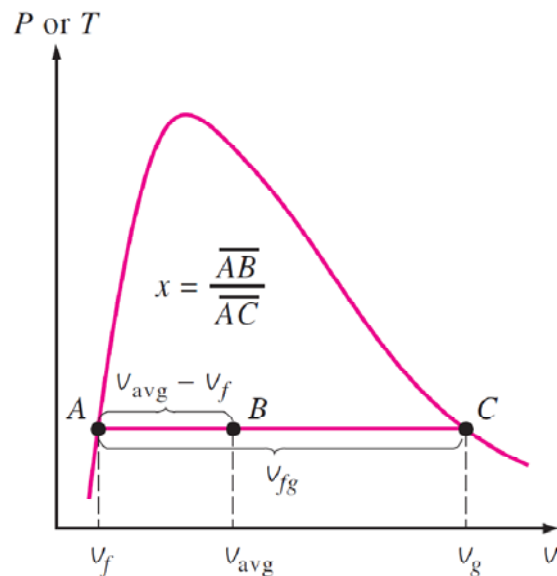
$$u_{\text{avg}} = u_f + xu_{fg} \quad (\text{kJ}/\text{kg})$$

$$h_{\text{avg}} = h_f + xh_{fg} \quad (\text{kJ}/\text{kg})$$

$y \rightarrow v, u, \text{ or } h.$

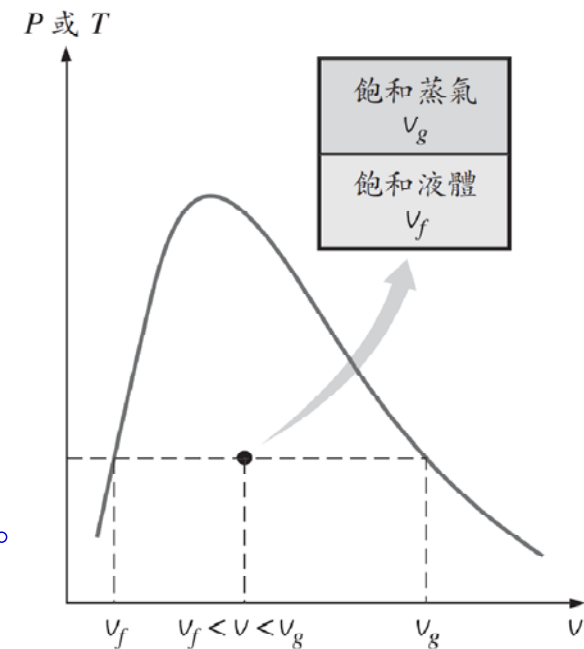
$$y_{\text{avg}} = y_f + xy_{fg}$$

$$y_f \leq y_{\text{avg}} \leq y_g$$



乾度與 P - v 圖和 T - v 圖上水平線距離有關。

在指定的 T 或 P 下，飽和液氣混合物之值落在 v_f 和 v_g 間。



例 3-4 飽和混合物的體積和壓力

一剛槽內含 10 kg、90°C 的水。若 8 kg 的水為液態，而其餘為蒸氣，試求：(a) 剛槽內的壓力；(b) 剛槽的體積。

解：一剛槽內含飽和混合物，試求槽內的壓力與體積。

分析：(a) 飽和液—氣混合物的狀態如圖 3-38 所示。由於兩相平衡共存，其飽和混合物的壓力為給定溫度下的飽和壓力：

$$P = P_{\text{sat}} @ 90^\circ\text{C} = 70.183 \text{ kPa} \quad (\text{表 A-4})$$

(b) 在 90°C，由附錄表 A-4 查得 $v_f = 0.001036 \text{ m}^3/\text{kg}$ ， $v_g = 2.3593 \text{ m}^3/\text{kg}$ (表 A-4)。求剛槽體積的方法之一是先求出液體和蒸氣的體積再相加：

$$\begin{aligned} V &= V_f + V_g = m_f v_f + m_g v_g \\ &= (8 \text{ kg})(0.001036 \text{ m}^3/\text{kg}) + (2 \text{ kg})(2.3593 \text{ m}^3/\text{kg}) \\ &= 4.73 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

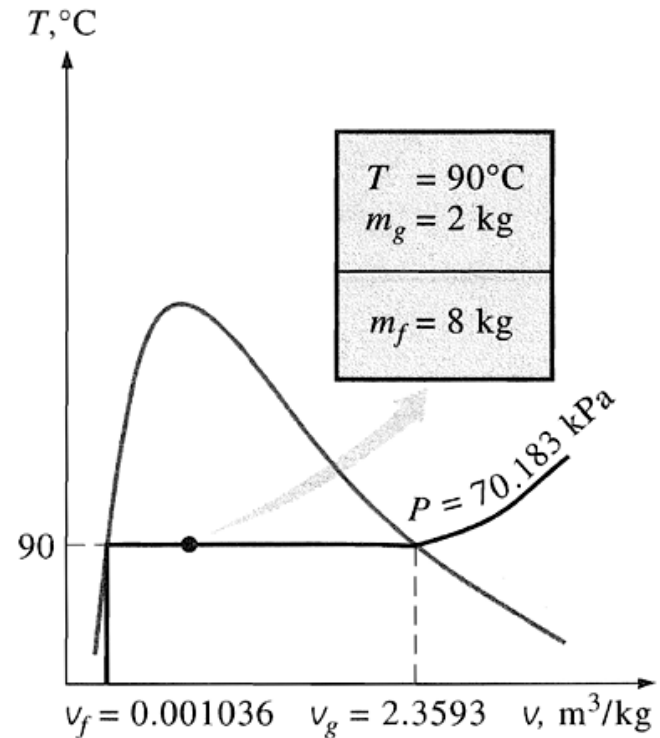


圖 3-38

例 3-4 的示意圖和 $T-v$ 圖。

另一種方法是先決定氣體的乾度 x ，求得平均比容 v ，再算出總體積：

$$x = \frac{m_g}{m_t} = \frac{2 \text{ kg}}{10 \text{ kg}} = 0.2$$

$$\begin{aligned} v &= v_f + xv_{fg} \\ &= 0.001036 \text{ m}^3/\text{kg} + (0.2)[(2.3593 - 0.001036) \text{ m}^3/\text{kg}] \\ &= 0.473 \text{ m}^3/\text{kg} \end{aligned}$$

和

$$V = mv = (10 \text{ kg})(0.473 \text{ m}^3/\text{kg}) = 4.73 \text{ m}^3$$

討論：由於液體和蒸氣的質量為已知，第一種方法比較簡單。然而在大部分的題目中，液體和蒸氣的質量均為未知數，第二種方法就比較容易。

例 3-5 飽和液—氣混合物的性質

一 80 L 容器內含壓力 160 kPa、4 kg 的冷媒 R-134a。試求該狀態下冷媒 R-134a 的 (a) 溫度；(b) 乾度；(c) 焓；(d) 蒸氣所占的體積。

解：容器內充滿冷媒 R-134a，求其性質。

分析：飽和液—氣混合物狀態的 P - v 圖如圖 3-39 所示。我們無法得知冷媒 R-134a 的狀態點落在壓縮液體、過熱蒸氣或飽和混合物的哪個區域內，因此將該已知狀態下的性質與飽和液體及飽和蒸氣的性質做比較。由題目已知其比容為

$$v = \frac{V}{m} = \frac{0.080 \text{ m}^3}{4 \text{ kg}} = 0.02 \text{ m}^3/\text{kg}$$

在 160 kPa，查表得知

$$\begin{aligned} v_f &= 0.0007437 \text{ m}^3/\text{kg} \\ v_g &= 0.12348 \text{ m}^3/\text{kg} \end{aligned} \quad (\text{表 A-12})$$

顯然， $v_f < v < v_g$ ，所以冷媒 R-134a 的狀態點落在飽和混合區域內，因此其溫度必須為指定壓力下的飽和溫度：

$$T = T_{\text{sat @ 160 kPa}} = -15.60^\circ\text{C}$$

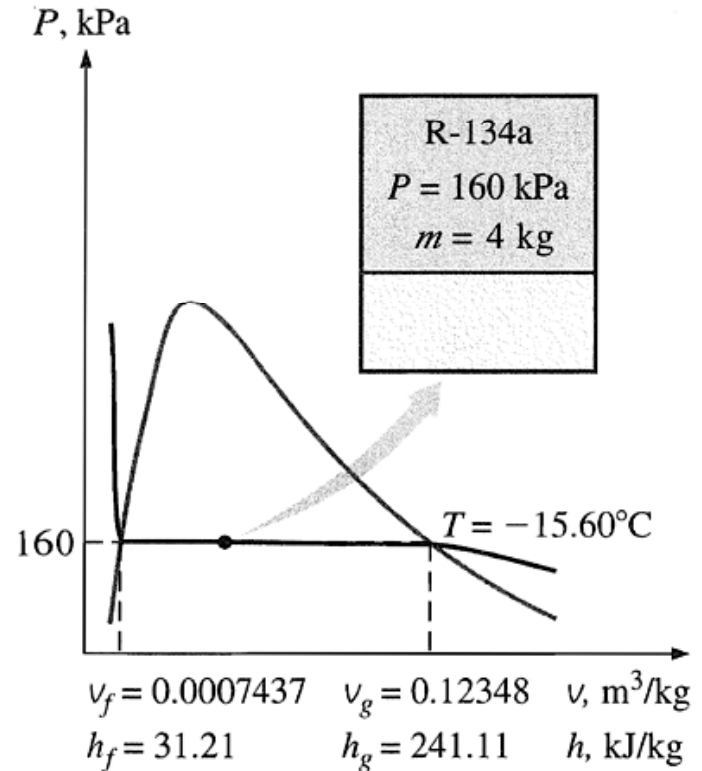


圖 3-39

例 3-5 的示意圖和 P - v 圖。

(b) 乾度可由下式求出：

$$x = \frac{v - v_f}{v_{fg}} = \frac{0.02 - 0.0007437}{0.12348 - 0.0007437} = \mathbf{0.157}$$

(c) 在壓力 160 kPa 下，查表 A-12 可得 $h_f = 31.21$ kJ/kg 和 $h_{fg} = 209.90$ kJ/kg。因此，

$$\begin{aligned} h &= h_f + xh_{fg} \\ &= 31.21 \text{ kJ/kg} + (0.157)(209.90 \text{ kJ/kg}) \\ &= \mathbf{64.2 \text{ kJ/kg}} \end{aligned}$$

(d) 蒸氣的質量為

$$m_g = xm_t = (0.157)(4 \text{ kg}) = 0.628 \text{ kg}$$

蒸氣所占的體積為

$$V_g = m_g v_g = (0.628 \text{ kg})(0.12348 \text{ m}^3/\text{kg}) = \mathbf{0.0775 \text{ m}^3} \text{ (或 } 77.5 \text{ L)}$$

剩餘的體積 (2.5 L) 為液體所占。

過熱蒸氣

在飽和蒸氣曲線的右邊，當溫度高於臨界溫度時，物質以過熱蒸氣的狀態存在。因為過熱蒸氣狀態是以單相存在，溫度和壓力不再是相依性質，所以在表中視為獨立性質。

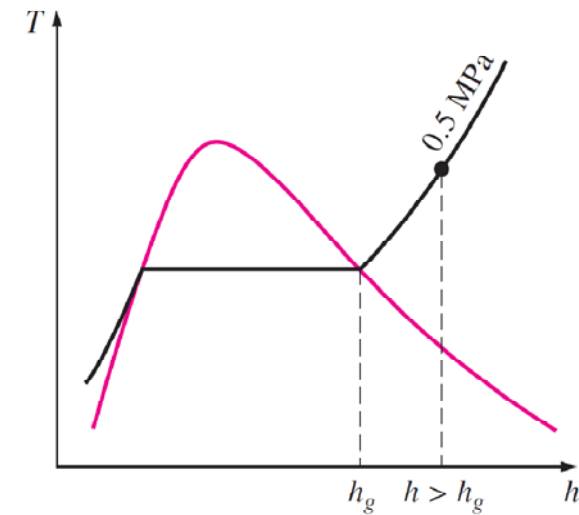
在給定壓力下，性質是依照特定壓力下的溫度列於這些表中，最開始是飽和蒸氣。壓力後面括弧中的溫度表示飽和溫度。

與飽和蒸氣相較，過熱蒸氣具有以下特點：

- 低壓 (在給定溫度下, $P < P_{sat}$)
- 高溫 (在給定壓力下, $T > T_{sat}$)
- 高比容 (在給定壓力或溫度下, $v > v_g$)
- 高內能 (在給定壓力或溫度下, $u > u_g$)
- 高焓 (在給定壓力或溫度下, $h > h_g$)

T, °C	v	u	h
	m ³ /kg	kJ/kg	kJ/kg
P = 0.1 MPa (99.61°C)			
Sat.	1.6941	2505.6	2675.0
100	1.6959	2506.2	2675.8
150	1.9367	2582.9	2776.6
⋮	⋮	⋮	⋮
1300	7.2605	4687.2	5413.3
P = 0.5 MPa (151.83°C)			
Sat.	0.37483	2560.7	2748.1
200	0.42503	2643.3	2855.8
250	0.47443	2723.8	2961.0

在指定壓力下，過熱蒸氣比飽和蒸氣具有較高的焓值。



表A-6之部分列表

例 3-6 過熱蒸氣的內能

試求水在 200 kPa、300°C 時的內能。

解：決定水在指定狀態的內能。

分析：在 200 kPa 下，水的飽和溫度為 120.21°C。由於 $T > T_{\text{sat}}$ ，水在過熱蒸氣區。接著指定的溫度和壓力下的內能，由過熱蒸氣表（表 A-6）得到：

$$u = 2808.8 \text{ kJ/kg}$$

例 3-7

過熱蒸氣的溫度

試求水在 $P = 0.5 \text{ MPa}$ 與 $h = 2890 \text{ kJ/kg}$ 狀態下的溫度。

解：求水在指定狀態下之溫度。

分析：在 0.5 MPa 壓力下，飽和水蒸氣的焓 $h_g = 2748.1 \text{ kJ/kg}$ ，如圖 3-41 所示，由於 $h > h_g$ ，其狀態點為過熱蒸氣。由表 A-6，在 0.5 MPa 壓力下，

$T, ^\circ\text{C}$	$h, \text{kJ/kg}$
200	2855.8
250	2961.0

很明顯地，其溫度介於 200°C 至 250°C 之間，經由線性內插，可得

$$T = 216.3^\circ\text{C}$$

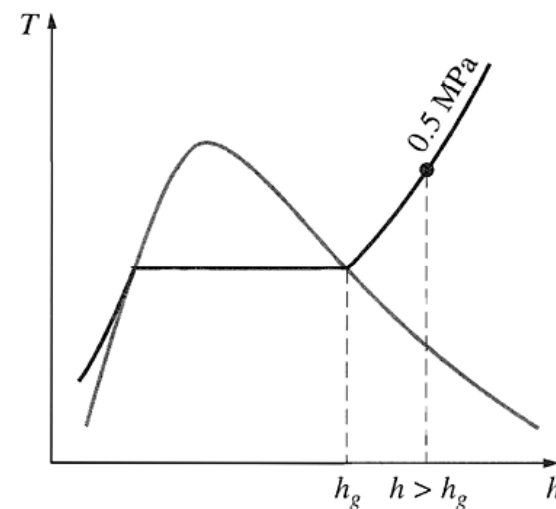


圖 3-41

在指定壓力下，過熱蒸氣比飽和蒸氣具有較高的焓值（例 3-7）。

壓縮液體

壓縮液體的性質對溫度相關度
比壓力高

$$y \cong y_f @ T \quad y \rightarrow v, u, \text{ 或 } h$$

h 較精確之關係式

$$h \cong h_f @ T + v_{f@T} (P - P_{\text{sat}} @ T)$$



在給定溫度下，壓縮液體
可以近似為飽和液體。

壓縮液體具有以下特點

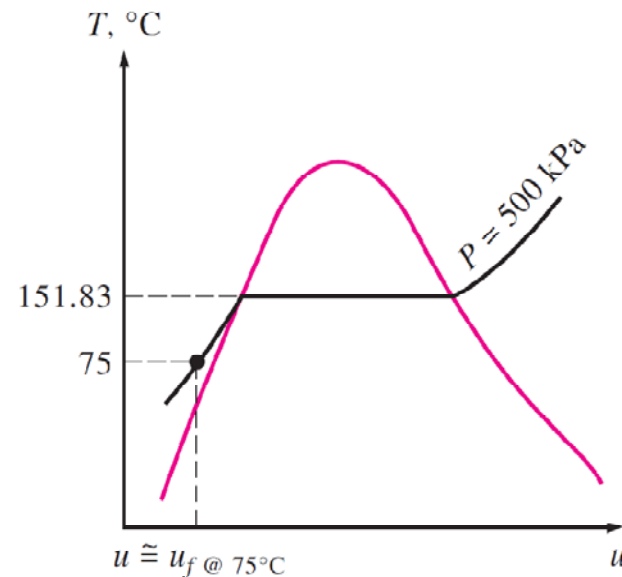
高壓 (在給定溫度下, $P > P_{\text{sat}}$)

低溫 (在給定壓力下, $T < T_{\text{sat}}$)

低比容 (在給定壓力或溫度下, $v < v_f$)

低內能 (在給定壓力或溫度下, $u < u_f$)

低焓 (在給定壓力或溫度下, $h < h_f$)



在給定的 P 和 T 下，純物質以壓縮
液體存在。 $T < T_{\text{sat}} @ P$

例 3-8

壓縮液體近似為飽和液體

利用 (a) 壓縮液體表；(b) 飽和液態表，求壓縮液體水在 80°C 、 5 MPa 下的內能。在 (b) 情況下，其誤差值為若干？

解：利用準確和近似值決定液態水的內能。

分析：在 80°C ，水的飽和壓力為 47.416 kPa ，而且由於 $5\text{ MPa} > P_{\text{sat}}$ ，在此狀態下為壓縮液體，如圖 3-43 所示。

(a) 從表 A-7 壓縮液體表可知

$$\left. \begin{array}{l} P = 5\text{ MPa} \\ T = 80^\circ\text{C} \end{array} \right\} u = 333.82\text{ kJ/kg}$$

(b) 從表 A-4 飽和液體表可知

$$u \cong u_f @ 80^\circ\text{C} = 334.97\text{ kJ/kg}$$

其誤差值為

$$\frac{334.97 - 333.82}{333.82} \times 100 = 0.34\%$$

誤差值小於 1%。

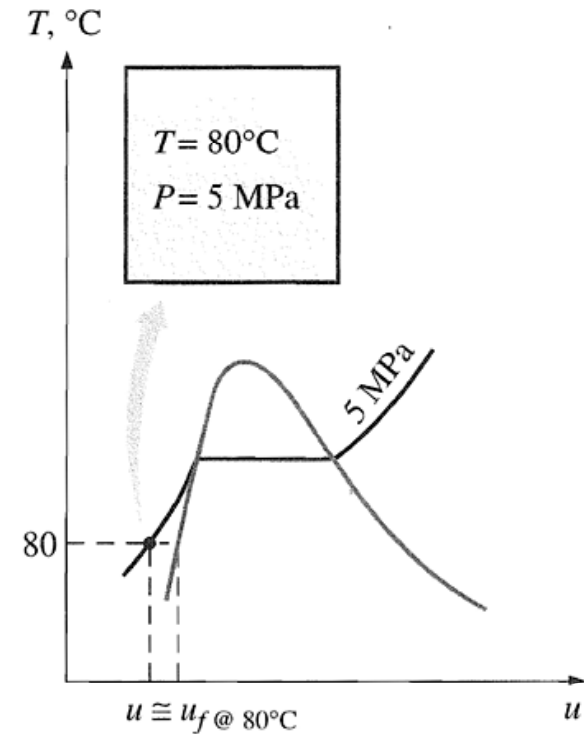


圖 3-43

例 3-8 的示意圖和 $T-u$ 圖。

參考狀態與參考值

- u 、 h 和 s 的值無法直接量測，只能根據熱力學關係從可測量性質中推算。
- 這些量是性質的變化量，而不是在某一特定狀態下的絕對量。
- 因此，我們可以根據需要選擇一個參考狀態，在這一狀態下，我們將某一性質的值定義為0。
- 對水而言，參考狀態為 0.01°C ，對冷凍劑-134a，參考狀態為 -40°C ，在這個狀態下焓和熵的值為0。
- 由於參考狀態的選定關係，某些性質可能會出現負值。
- 在不同的表列出的性質可能並不相同，因為在相同狀態下的值是根據不同的參考狀態制定的。
- 在熱力學中，我們一般只關心性質的變化，而不是絕對值。所以，只要使用同一個表格，參考狀態的選擇不影響我們的計算。

參考狀態與參考值(續)

表 3-4 Beattie-Bridgeman 和 Benedict-Webb-Rubin 狀態方程式的常數

(a) 當 P 單位為 kPa, \bar{v} 單位為 m^3/kmol , T 單位為 K, R_u 為 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}$, Beattie-Bridgeman 的五個常數如下:

氣體	A_0	a	B_0	b	c
空氣	131.8441	0.01931	0.04611	-0.001101	4.34×10^4
氬氣, Ar	130.7802	0.02328	0.03931	0.0	5.99×10^4
二氧化碳, CO_2	507.2836	0.07132	0.10476	0.07235	6.60×10^5
氦氣, He	2.1886	0.05984	0.01400	0.0	40
氫氣, H_2	20.0117	-0.00506	0.02096	-0.04359	504
氮氣, N_2	136.2315	0.02617	0.05046	-0.00691	4.20×10^4
氧氣, O_2	151.0857	0.02562	0.04624	0.004208	4.80×10^4

資料來源: Gordon J. Van Wylen and Richard E. Sonntag, *Fundamentals of Classical Thermodynamics*, English/SI Version, 3rd ed. (New York: John Wiley & Sons, 1986), p. 46, table 3.3.

(b) 當 P 單位為 kPa, \bar{v} 單位為 m^3/kmol , T 單位為 K, R_u 為 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}$, Benedict-Webb-Rubin 的八個常數如下:

氣體	a	A_0	b	B_0	c	C_0	a	γ
正丁烷, C_4H_{10}	190.68	1021.6	0.039998	0.12436	3.205×10^7	1.006×10^8	1.101×10^{-3}	0.0340
二氧化碳, CO_2	13.86	277.30	0.007210	0.04991	1.511×10^6	1.404×10^7	8.470×10^{-5}	0.00539
一氧化碳, CO	3.71	135.87	0.002632	0.05454	1.054×10^5	8.673×10^5	1.350×10^{-4}	0.0060
甲烷, CH_4	5.00	187.91	0.003380	0.04260	2.578×10^5	2.286×10^6	1.244×10^{-4}	0.0060
氮氣, N_2	2.54	106.73	0.002328	0.04074	7.379×10^4	8.164×10^5	1.272×10^{-4}	0.0053

例 3-9 利用蒸氣表決定性質

將下表中的空格填滿，假設表中物質為水。

	$T, ^\circ\text{C}$	P, kPa	$u, \text{kJ/kg}$	x	相的描述
(a)		200		0.6	
(b)	125		1600		
(c)		1000	2950		
(d)	75	500			
(e)		850		0.0	

解：求水在不同狀態下的相及性質。

分析：(a) 乾度 $x = 0.6$ ，表示 60% 為蒸氣，其餘 40% 為液體，因此水的狀態為壓力 200 kPa 之飽和液—氣混合物：

$$T = T_{\text{sat @ 200 kPa}} = \mathbf{120.21^\circ\text{C}} \quad (\text{表 A-5})$$

由表 A-5 可知，在 200 kPa 下，其 $u_f = 504.50 \text{ kJ/kg}$ ， $u_{fg} = 2024.6 \text{ kJ/kg}$ 。混合物之平均內能為

$$\begin{aligned} u &= u_f + xu_{fg} \\ &= 504.50 \text{ kJ/kg} + (0.6)(2024.6 \text{ kJ/kg}) \\ &= \mathbf{1719.26 \text{ kJ/kg}} \end{aligned}$$

(b) 此時溫度及內能為已知，但我們沒有飽和混合物、壓縮液體及過熱蒸氣的線索，所以無從得知應利用哪一個表來求得所缺的性質。要得知目前所在的區域，首先利用飽和表（表 A-4）求得指定溫度下之 u_f 和 u_g 。在 125°C 下， $u_f = 524.83 \text{ kJ/kg}$ ， $u_g = 2534.3 \text{ kJ/kg}$ ，與題目所給的 u 值相較，如果

$u < u_f$ 為壓縮液體

$u_f \leq u < u_g$ 為飽和混合物

$u > u_g$ 為過熱蒸氣

題目中給定 u 的值為 1600，其值落在 125°C 的 u_f 與 u_g 之間，因此為飽和液—氣混合物，故其壓力為給定溫度 125°C 的飽和壓力

$$P = P_{\text{sat @ } 125^\circ\text{C}} = \mathbf{232.23 \text{ kPa}} \quad (\text{表 A-4})$$

乾度為

$$x = \frac{u - u_f}{u_{fg}} = \frac{1600 - 524.83}{2009.5} = \mathbf{0.535}$$

在題目中，當焓 h 或比容 v 取代內能 u 為已知時，或壓力取代溫度為已知時，液體為壓縮液體、飽和混合物或過熱蒸氣的準則也一樣適用。

(c) 這個狀況與 (b) 類似，只是壓力取代溫度為已知。依據以上的說明，我們利用指定壓力得到 u_f 與 u_g 的值。在 1 MPa 時， $u_f = 761.39$ kJ/kg， $u_g = 2582.8$ kJ/kg，其 u 值為 2950 kJ/kg，比 1 MPa 時的 u_g 值大，因此為過熱蒸氣。過熱蒸氣的溫度由過熱蒸氣表利用內插得到

$$T = 395.2^\circ\text{C} \quad (\text{表 A-6})$$

乾度欄位留空，因為過熱蒸氣的乾度沒有意義。

(d) 在題目中溫度和壓力為已知，但是我們不清楚其為壓縮液體、飽和混合物或過熱蒸氣，所以尚不知道要查哪一個表來決定所欠缺的性質。要得知目前所在的區域，利用飽和表（表 A-5）來決定飽和壓力下的飽和溫度。在 500 kPa 時， $T_{\text{sat}} = 151.83^\circ\text{C}$ ，並比較題目給定的 T 與 T_{sat} ：

若 $T < T_{\text{sat @ given } P}$ 為壓縮液體

若 $T = T_{\text{sat @ given } P}$ 為飽和混合物

若 $T > T_{\text{sat @ given } P}$ 為過熱蒸氣

在題目中，所給定的 T 值為 75°C ，小於指定壓力下的 T_{sat} ，因此其為壓縮液體（圖 3-44），我們利用壓縮液體表來求得其內能，但題目所給定的壓力低於壓縮液體表中的最低壓力（5 MPa），因此，我們利用給定溫度下飽和液體做為壓縮液體：

$$u \cong u_f @ 75^\circ\text{C} = 313.99 \text{ kJ/kg} \quad (\text{表 A-4})$$

乾度欄位留空，因為壓縮液體區的乾度沒有意義。

(e) 所給定的乾度 $x = 0$ ，表示在指定壓力 850 kPa 下為飽和液體，其溫度為在給定壓力下之飽和溫度，內能為飽和液體之內能：

$$T = T_{\text{sat @ 850 kPa}} = 172.94^\circ\text{C}$$

$$u = u_f @ 850 \text{ kPa} = 731.00 \text{ kJ/kg} \quad (\text{表 A-5})$$

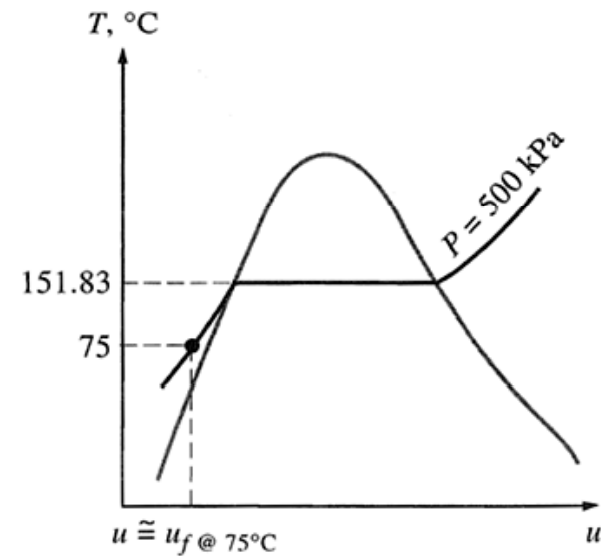


圖 3-44

在給定的 P 和 T 下，若 $T < T_{\text{sat @ } P}$ ，純物質以壓縮液體存在。

理想氣體狀態方程式

- **狀態方程式**：能將物質的壓力、溫度和比容連結起來的方程式。
- 最簡單也最著名的狀態方程式是理想氣體方程式，它能準確預測氣體在某一性質區域中的 P - v - T 之間的關係。

$$P = R \left(\frac{T}{v} \right) \quad Pv = RT \quad \text{理想氣體狀態方程式}$$

$$R = \frac{R_u}{M} \quad (\text{kJ/kg} \cdot \text{K} \text{ or } \text{kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})$$

R ：常數氣體

M ：氣體的莫耳質量(kg/kmol)

R_u ：通用氣體常數

$$R_u = \begin{cases} 8.31447 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \\ 8.31447 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K} \\ 0.0831447 \text{ bar} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K} \\ 1.98588 \text{ Btu/lbmol} \cdot \text{R} \\ 10.7316 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot \text{R} \\ 1545.37 \text{ ft} \cdot \text{lbf/lbmol} \cdot \text{R} \end{cases}$$



物質	$R, \text{kJ/kg} \cdot \text{K}$
空氣	0.2870
氦	2.0769
氫	0.2081
氮	0.2968

不同物質具有不同的氣體常數。

質量 = 莫耳質量 × 莫耳數

$$m = MN \quad (\text{kg})$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

質量固定系統的兩個狀態連結起來

$$V = m v \longrightarrow PV = mRT$$

$$mR = (MN)R = NR_u \longrightarrow PV = NR_u T$$

$$V = N\bar{v} \longrightarrow P\bar{v} = R_u T$$

理想氣體方程式的不同表示



每單位質量	每單位莫耳
$v, \text{m}^3/\text{kg}$	$\bar{v}, \text{m}^3/\text{kmol}$
$u, \text{kJ}/\text{kg}$	$\bar{u}, \text{kJ}/\text{kmol}$
$h, \text{kJ}/\text{kg}$	$\bar{h}, \text{kJ}/\text{kmol}$

單位莫耳的性質以上方的短橫線表示。

例 3-10 室內空氣的質量

室內空間的尺寸為 4 m × 5 m × 6 m，其壓力為 100 kPa，溫度為 25°C，試求空氣的質量。

解：求室內空氣的質量。

分析：室內空間圖如圖 3-48 所示，在題目給定之狀態下，空氣視為理想氣體。由表 A-1 可知，空氣的氣體常數 $R = 0.287 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$ ，絕對溫度為 $T = 25^\circ\text{C} + 273 = 298 \text{ K}$ 。室內的體積為

$$V = (4 \text{ m})(5 \text{ m})(6 \text{ m}) = 120 \text{ m}^3$$

由理想氣體關係式，室內空氣的質量為

$$m = \frac{PV}{RT} = \frac{(100 \text{ kPa})(120 \text{ m}^3)}{(0.287 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = 140.3 \text{ kg}$$

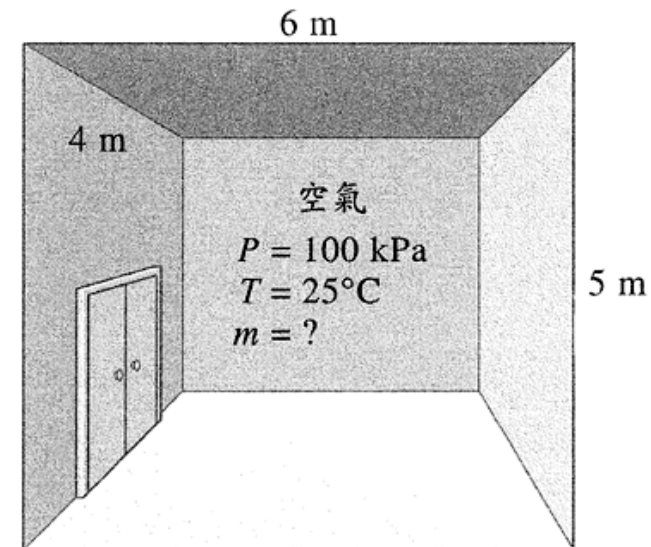
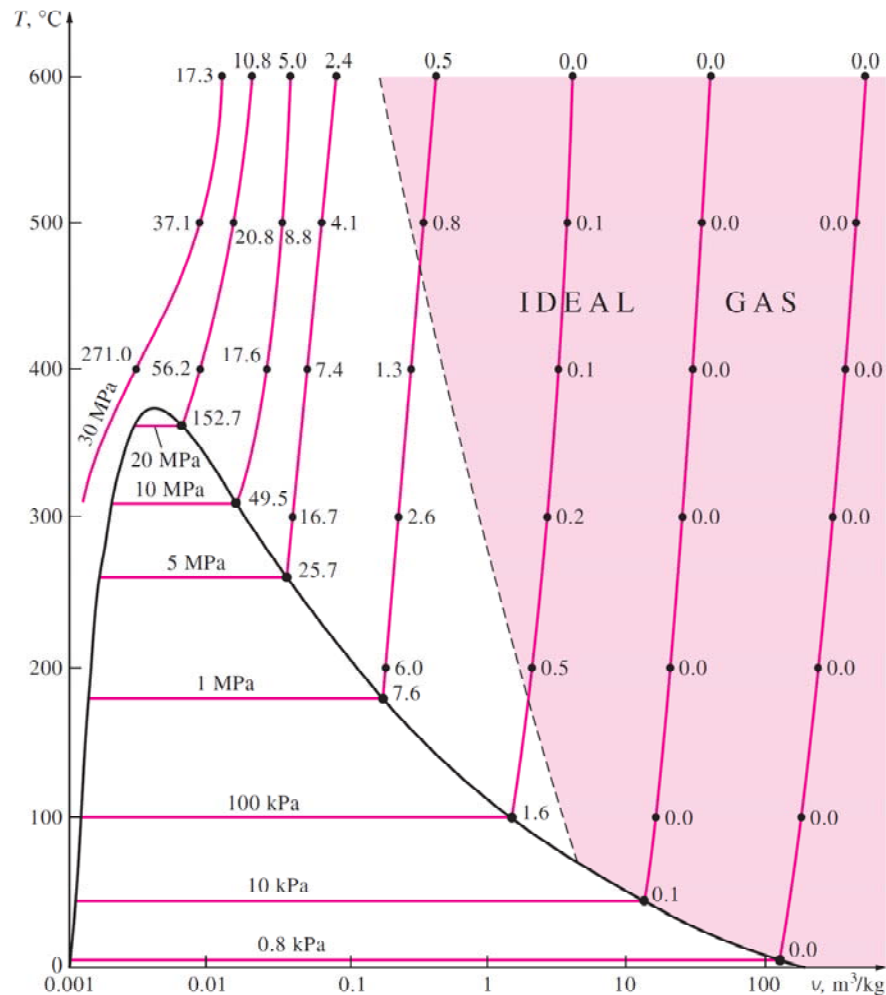


圖 3-48

例 3-10 的示意圖。

水蒸氣是理想氣體嗎？



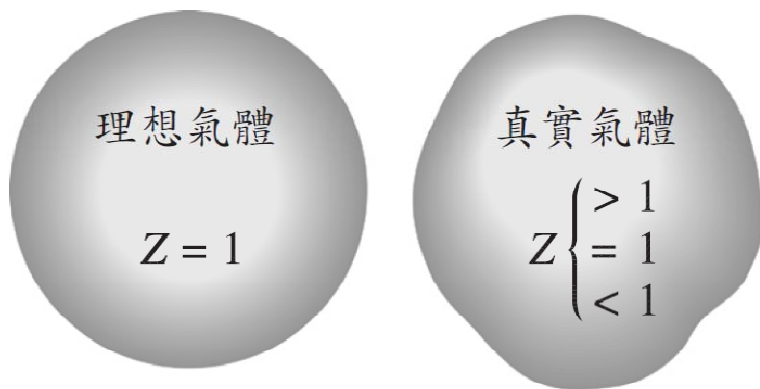
- 如果壓力低於10 kPa，無論溫度如何，水蒸氣都可以視為理想氣體（誤差低於0.1%）。
- 在高壓下，理想氣體的假設會產生很大的誤差，尤其是在臨界點與飽和線附近。
- 在空氣中，水蒸氣的含量非常小，分壓很低，所以可以認為空氣是理想氣體嗎？
- 在動力廠的蒸氣系統中，壓力通常很高，所以不應該使用理想氣體的假設。

假設水蒸氣為理想氣體的誤差百分比($[(v_{table} - v_{ideal})/v_{table}] \times 100$)及誤差百分比小於1%，可視為理想氣體的區域。

壓縮性因子—理想氣體的偏離度

壓縮性因子Z：在一定壓力和溫度下與理想氣體行為的偏離度，可以用一個因子來修正。

$$PV = ZRT$$
$$Z = \frac{PV}{RT} \quad Z = \frac{V_{\text{actual}}}{V_{\text{ideal}}}$$



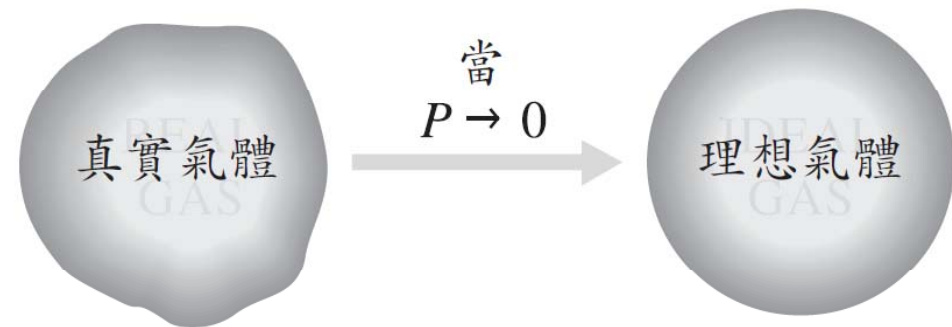
理想氣體的壓縮性因子為1。

Z的值愈偏離1，就表示氣體的行為愈偏離理想氣體行為。

在低密度下，氣體表現會非常接近理想氣體（在低壓、高溫條件下）。

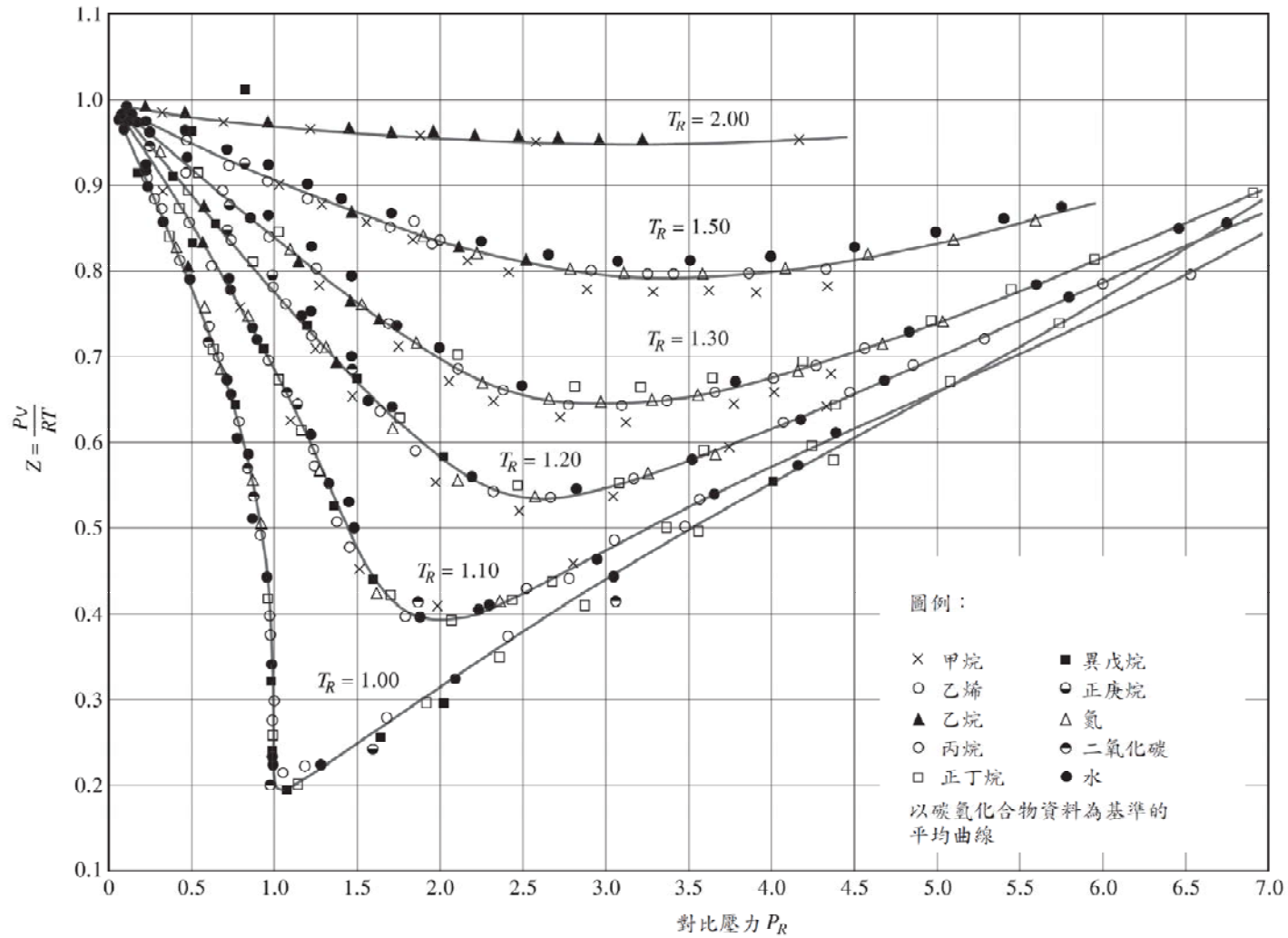
問題：低壓及高溫的界限為何？

答案：溫度和壓力高低是相對於其臨界溫度和壓力。



在非常低的壓力下，所有氣體的行為會接近理想氣體（溫度忽略不計）。

不同氣體的Z值比較



例 3-11 通用壓縮性圖的使用

利用 (a) 理想氣體狀態方程式；(b) 通用壓縮性圖，求冷媒 R-134a 在 1 MPa、50°C 下之比容。將求得之值與真實值 $0.021796 \text{ m}^3/\text{kg}$ 比較，並求其誤差。

解：分別假設冷媒 R-134a 為理想氣體與非理想氣體以求其比容。

分析：利用表 A-1，冷媒 R-134a 的氣體常數、臨界壓力、臨界溫度分別為

$$R = 0.0815 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$$

$$P_{\text{cr}} = 4.059 \text{ MPa}$$

$$T_{\text{cr}} = 374.2 \text{ K}$$

(a) 在理想氣體的假設下，冷媒 R-134a 之比容為

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{(0.0815 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(323 \text{ K})}{1000 \text{ kPa}} = \mathbf{0.026325 \text{ m}^3/\text{kg}}$$

因此，將冷媒 R-134a 視為理想氣體，其誤差為 $(0.026325 - 0.021796)/0.021796 = 0.208$ 或 20.8%。

(b) 要決定可壓縮表的修正因子 Z ，需要先計算對比壓力與對比溫度：

$$\left. \begin{aligned} P_R &= \frac{P}{P_{cr}} = \frac{1 \text{ MPa}}{4.059 \text{ MPa}} = 0.246 \\ T_R &= \frac{T}{T_{cr}} = \frac{323 \text{ K}}{374.2 \text{ K}} = 0.863 \end{aligned} \right\} Z = 0.84$$

因此，

$$v = Zv_{ideal} = (0.84)(0.026325 \text{ m}^3/\text{kg}) = \mathbf{0.022113 \text{ m}^3/\text{kg}}$$

討論：此結果的誤差小於 2%，因此在沒有表格資料下，使用通用壓縮性圖的結果是可信賴的。

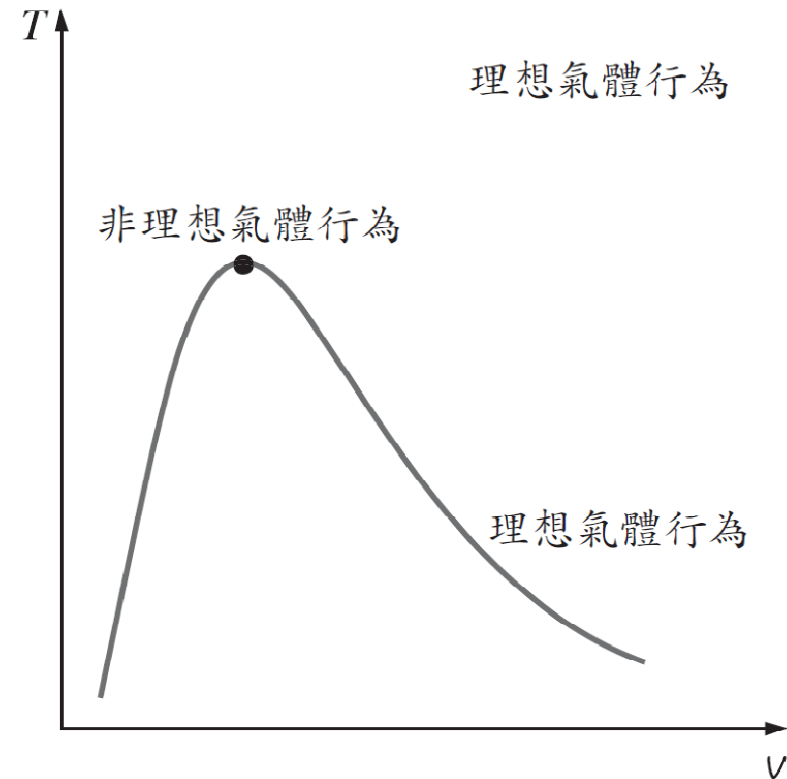
$$P_R = \frac{P}{P_{cr}} \quad T_R = \frac{T}{T_{cr}}$$

對比壓力 對比溫度

$$V_R = \frac{V_{actual}}{RT_{cr}/P_{cr}} \quad \text{似對比比容}$$

$$\left. \begin{aligned} P_R &= \frac{P}{P_{cr}} \\ V_R &= \frac{V}{RT_{cr}/P_{cr}} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} Z &= \dots \\ &(\text{Fig. A-15}) \end{aligned}$$

壓縮性因子亦能由已知的 P_R 和 V_R 決定。



氣體脫離理想氣體的行為大部分在臨界點附近。

例 3-12 利用通用壓縮性圖求壓力

利用 (a) 氣體表；(b) 理想氣體方程式；(c) 通用壓縮性圖，求水在 350°C 、 $0.035262 \text{ m}^3/\text{kg}$ 下的壓力。

解：利用三種不同的方式求水蒸氣的壓力。

分析：此系統的示意圖如圖 3-55 所示。(a) 由表 A-1 求得蒸氣的氣體常數、臨界壓力與臨界溫度為

$$R = 0.4615 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$$

$$P_{\text{cr}} = 22.06 \text{ MPa}$$

$$T_{\text{cr}} = 647.1 \text{ K}$$

(a) 由表 A-6 求得指定狀態下的壓力為

$$\left. \begin{array}{l} v = 0.035262 \text{ m}^3/\text{kg} \\ T = 350^{\circ}\text{C} \end{array} \right\} P = 7.0 \text{ MPa}$$

這是實驗值，也是最準確的。

(b) 假設為理想氣體，由理想氣體關係式，其壓力為

$$P = \frac{RT}{v} = \frac{(0.4615 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(623 \text{ K})}{0.035262 \text{ m}^3/\text{kg}} = 8.15 \text{ MPa}$$

因此將蒸氣視為理想氣體所導致的誤差為 $(8.15 - 7.0)/7.0 = 0.164$ 或 16.4% 。

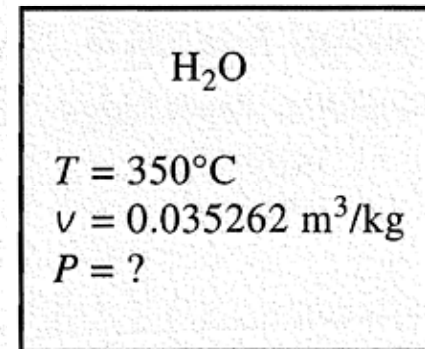


圖 3-55

例 3-12 的示意圖。

(c) 由圖 A-15 之壓縮性圖求修正因子 Z ，需先計算似對比比容和對比溫度：

$$\left. \begin{aligned} v_R &= \frac{v_{\text{actual}}}{RT_{\text{cr}}/P_{\text{cr}}} = \frac{(0.035262 \text{ m}^3/\text{kg})(22,064 \text{ kPa})}{(0.4615 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(647.1 \text{ K})} \\ &= 2.605 \\ T_R &= \frac{T}{T_{\text{cr}}} = \frac{623 \text{ K}}{647.1 \text{ K}} = 0.96 \end{aligned} \right\} P_R = 0.31$$

因此，

$$P = P_R P_{\text{cr}} = (0.31)(22.06 \text{ MPa}) = \mathbf{6.84 \text{ MPa}}$$

討論：利用壓縮性圖將誤差值由 16.4% 降低至 2.3%，如圖 3-56 所示，此一結果可為大部分工程目的所接受。較大的圖表有較佳的解析度，可以降低讀值的誤差，在此例中我們不需要決定 P_R 值，因為可以直接由圖表中讀到 P_R 值。

其他狀態方程式

理想氣體方程式很簡單，但適用範圍較小，所以需要找到其他狀態方程式，能在一個很大的區域內表示出 $P-v-T$ 的關係且無限制。

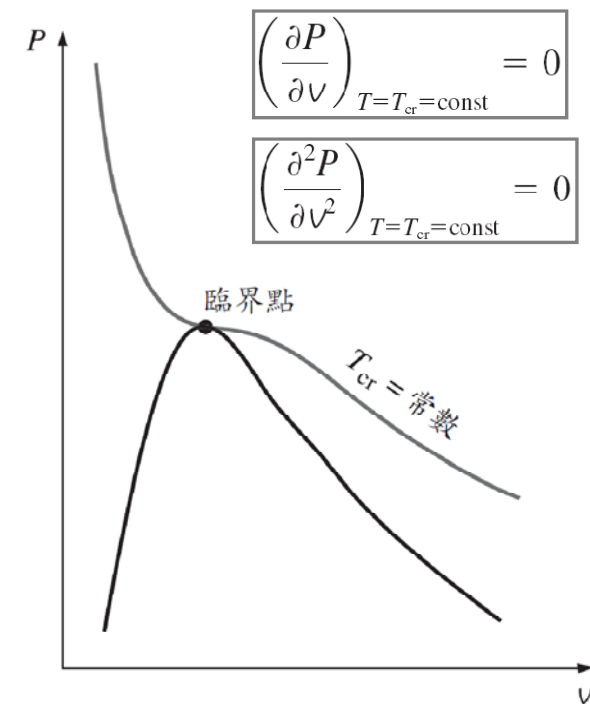
Van der Waals 狀態方程式

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$a = \frac{27R^2T_{cr}^2}{64P_{cr}} \quad b = \frac{RT_{cr}}{8P_{cr}}$$

純物質的臨界等溫線在臨界狀態有一反曲點。

van der Waals 的目的是想改進理想氣體方程式，包含理想氣體模型忽略的兩個因素：分子之間的引力和分子本身所占據的體積。van der Waals 狀態方程式的精確度不高。



Beattie-Bridgeman 狀態方程式

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2}$$

$$A = A_0 \left(1 - \frac{a}{\bar{v}} \right) \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}} \right)$$

上面方程式中出現的常數列於表3-4。Beattie-Bridgeman 狀態方程式表現出在物質的密度小於 $0.8\rho_{cr}$ 時相當精確，其中 ρ_{cr} 是物質在臨界點的密度。

Benedict-Webb-Rubin 狀態方程式

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} + \frac{a\alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2}$$

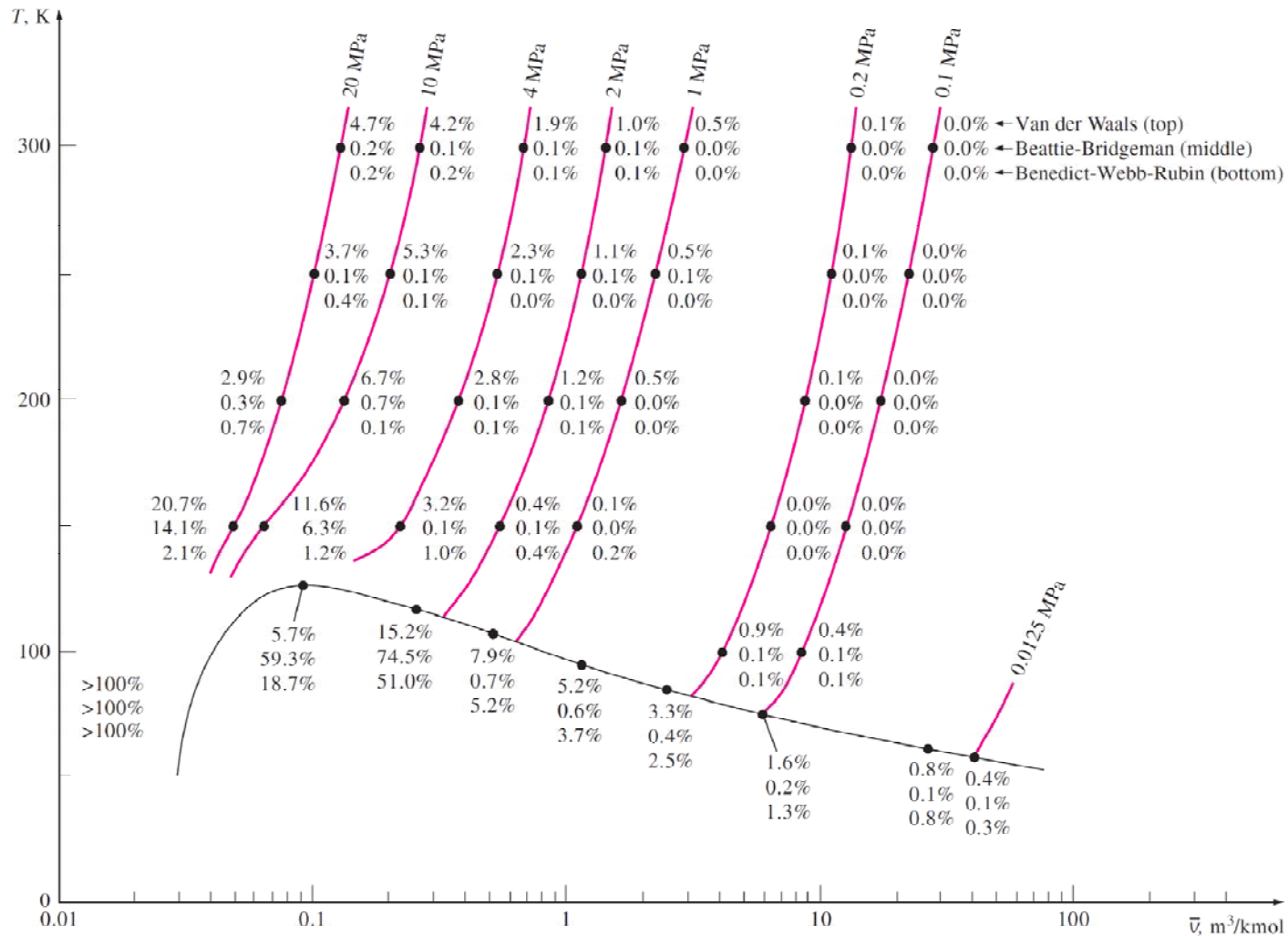
這個方程式的常數列於表3-4，當物質的密度小於 $2.5\rho_{cr}$ ，可以利用此方程式計算其狀態。

Virial 狀態方程式

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{a(T)}{V^2} + \frac{b(T)}{V^3} + \frac{c(T)}{V^4} + \frac{d(T)}{V^5} + \dots$$

這個方程式和類似的方程式稱為Virial 狀態方程式，其中係數 $a(T)$ 、 $b(T)$ 、 $c(T)$ 等與溫度有關，稱為Virial 係數。

氮氣在不同狀態方程式的誤差(百分比誤差= $[(|v_{table} - v_{equation}|)/v_{table}] \times 100$)。



van der Waals : 2 個常數。
限制範圍內準確。

Beattie-Bridgeman : 5 個常數。
 $\rho \leq 0.8\rho_{cr}$ 時準確。

Benedict-Webb-Rubin : 8 個常數。
 $\rho \leq 2.5\rho_{cr}$ 時準確。

Strobridge : 16 個常數。
較適合電腦計算。

Virial : 可改變。
準確度依使用的項數決定。

複雜的狀態方程式表示氣體的 P - v - T 行為在大範圍比較精確。

例 3-13**利用不同的方法求氣體的壓力**

利用 (a) 理想氣體狀態方程式；(b) van der Waals 狀態方程式；(c) Beattie-Bridgeman 狀態方程式；(d) Benedict-Webb-Rubin 狀態方程式，預測氮氣在 $T = 175 \text{ K}$ ， $v = 0.00375 \text{ m}^3/\text{kg}$ 下之壓力，將求得值與實驗值 $10,000 \text{ kPa}$ 比較。

解：利用四種不同的狀態方程式求氮氣的壓力。

性質：由表 A-1 得到氮氣的氣體常數為 $0.2968 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K}$ (表 A-1)。

分析：(a) 利用理想氣體狀態方程式，其壓力為

$$P = \frac{RT}{v} = \frac{(0.2968 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{K})(175 \text{ K})}{0.00375 \text{ m}^3/\text{kg}} = \mathbf{13,851 \text{ kPa}}$$

誤差為 38.5%。

(b) 由公式 3-23 求得 van der Waals 常數為

$$a = 0.175 \text{ m}^6 \cdot \text{kPa}/\text{kg}^2$$

$$b = 0.00138 \text{ m}^3/\text{kg}$$

由公式 3-22，

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} = \mathbf{9471 \text{ kPa}}$$

誤差為 5.3%。

(c) 由表 3-4 得到 Beattie-Bridgeman 方程式的常數分別為

$$A = 102.29$$

$$B = 0.05378$$

$$c = 4.2 \times 10^4$$

而 $\bar{v} = Mv = (28.013 \text{ kg/mol})(0.00375 \text{ m}^3/\text{kg}) = 0.10505 \text{ m}^3/\text{kmol}$ 。將這些值代入公式 3-24 得到

$$P = \frac{R_u T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v} T^3} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} = \mathbf{10,110 \text{ kPa}}$$

誤差為 1.1%。

(d) 由表 3-4 得到 Benedict-Webb-Rubin 方程式的常數分別為

$$a = 2.54 \quad A_0 = 106.73$$

$$b = 0.002328 \quad B_0 = 0.04074$$

$$c = 7.379 \times 10^4 \quad C_0 = 8.164 \times 10^5$$

$$\alpha = 1.272 \times 10^{-4} \quad \gamma = 0.0053$$

將這些值代入公式 3-26 得到

$$\begin{aligned} P &= \frac{R_u T}{\bar{v}} + \left(B_0 R_u T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b R_u T - a}{\bar{v}^3} \\ &\quad + \frac{a \alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \\ &= \mathbf{10,009 \text{ kPa}} \end{aligned}$$

誤差值只有 0.09%。在所有的的方法中，Benedict-Webb-Rubin 狀態方程式的精確度最好。

摘要

- 純物質
- 純物質的相
- 純物質的相變化
 - ✓ 壓縮液體與飽和液體、飽和蒸氣和過熱蒸氣
 - ✓ 飽和溫度與飽和壓力
- 相變化過程的性質圖
 - ✓ T - v 圖, P - v 圖, P - T 圖, P - v - T 曲面圖
- 性質表
 - ✓ 焓——一種組合性質
 - ✓ 飽和液體與飽和蒸汽狀態，飽和液-氣混合物，過熱蒸氣，壓縮液體
 - ✓ 參考狀態和參考值
- 理想氣體狀態方程式
 - ✓ 水蒸氣是理想氣體嗎？
- 壓縮性因子——理想氣體的偏離度
- 其他狀態方程式