

高等学校教材

工程热力学

王补宣



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

高等学校教材

工程热力学

Gongcheng Relixue

王补宣



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

在能源与生态环境要求社会经济发展战略转移的大背景下,本书强调了从宏观方法论的辩证思维引导学习者发现、认识和理解热力学自然现象的内在规律,启发工程上的思维创新,将传统的“工程热力学”课程内容拓展到热与它种能,而不仅仅局限于热能与机械能相互转换的工程技术领域,为此增加必要的溶液、溶体和相律、相图等基本知识及其分析运用的内容(第6、7章),并对热力学的分析应用在最后两章直接延伸至传热传质学的基础。本书倡导改善课堂教学、自学例题、习题演算和适时的课堂讨论等不同教学环节的有机融合,由简入繁地引导学习者从循序渐进的实践中深化和提高对基本概念、基本定律和基本分析方法的领悟。

本书可作为高等学校能源动力学科各专业的教材,也可供其它相关专业师生和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

工程热力学/王补宣编. —北京:高等教育出版社,2011.5

ISBN 978-7-04-029169-8

I. ①工… II. ①王… III. ①工程热力学-高等学校-教材
IV. ①TK123

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第042740号

策划编辑 宋晓
版式设计 张杰

责任编辑 沈志强
责任校对 陈旭颖

封面设计 张志奇
责任印制 田甜

责任绘图 尹莉

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 秦皇岛市昌黎文苑印刷有限公司
开本 787×960 1/16
印张 18
字数 330 000
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
版次 2011年5月第1版
印次 2011年5月第1次印刷
定价 26.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究
物料号 29169-00

序

自然界是物质多样性和物质运动形式多元化的客观存在。热力学形成于1850年，是顺应当时社会生产发展亟须寻找合理的动力供应，首先与改造热力机械的设计原理以提高其功效联系在一起。随着对物质科学认知的进展，热力学成为从各种自然现象中认识热能与它种能相互联系的基础。热力学是理工科专业的一门必修基础课，可为改造客观世界和创新能力思维培养科学分析的能力。

1952年，为适应当时教改形势的需求，我在原龙门书局(科学出版社的前身)出版了《热力学》(上册)——《工程热力学》，强调热力学的宏观方法论及其基本定律和基本概念在热力机械方面的应用，侧重热机热力循环的分析，还专章展示蒸汽机的热力分析，讨论热机的效率和性能，并分章作了从理想气体到真实气体与液体蒸气的物性知识的进展综述。1955年，高等教育出版社出版了王竹溪先生为理科物理系讲授的《热力学》和黄子卿先生为理科化学系讲授的《物理化学》。1956年，我国制订了第一次长期科学规划，在其远景发展的启示下，已理工分校的清华大学于1957年首先创设了工理结合、强化本科热工人才培养的长学制(六年)热物理专业。1964年，为了贯彻执行“精选内容、加强基础”的教材建设，高等教育出版社出版了由我编写的适用于非机械动力类专业的《热工基础》小骨架教材，1981年的修订版继续作为高校教材使用。

改革开放以来，提出“科学技术是第一生产力”，执行“科教兴国”、“人才强国”的战略方针，促进了高新技术的突飞猛进，激发出我国社会经济发展的巨变。研究开发和推广高技术时，常常遇到各种各样热能与它种能不仅仅局限于热能与机械能相互转换的现象。新世纪亟须研究节能减排、开源节流，解决能源供需矛盾和全球气候变暖的生态环境问题，目前全球正在掀起“能源与环境技术”(ET)的新竞争热潮。在举世瞩目的我国“和平崛起”中建设和谐社会与创新型国家的新形势下，我萌生了遐想，尝试汇聚从教65年、寓教于学的研习和讲用热力学所凝聚的点滴领悟，编写由表及里、深入浅出、由此及彼，包括让读者自习“实例演示”和选作习题、适时安排讨论，在学用结合中培养唯象思维分析能力的“工程热力学”，为“精讲多练、因材施教”夯实基础，启发面向实际的创新意识，为探索课程教学改革新思路抛砖引玉。

本书布局审慎，取材务实，笔触简练，力求符合认知规律。在开卷有益、

可供反复体味的“总纲性”绪论中就强调热力学的宏观方法论，并贯彻始终。探索革新现有“工程热力学”的教学内容和编列方式，减少全书篇幅。自然界中“纯”的物质很少，需要增加必要的溶液、溶体和相律、相图的知识，相应介绍非理想气体和溶液的“逸度”与“活度”，扩大能源动力与热力机械的传统涉及面，兼顾现行“化工热力学”课程节能减排的内涵需求，给工科和理科学习者以更多引申和工程上热过程分析的思考余地。最后两章中，第11章介绍局域平衡的热力学处理前景，以拓宽热力学宏观分析的视野；第12章介绍光热现象与平衡热辐射，该内容已是传热传质学的热力学基础。这种体例或能有助于跨学科门类的实际工作者学、用辩证思维的热力学宏观分析方法。

本书坚持理论联系实际、在继承中求发展的原则，共收编实例演示67则、习题131道。带*号的章节以及相应的实例演示已跨进研究生课程“高等工程热力学”的门槛，可作为不同类型教学要求的弹性提高部分。这种尝试虽经精心琢磨，但缺陷、欠妥之处恐仍难免。相同的取材，也总可讲授出不完全相同的风格，这取决于对教学法的研究。例如，将绪论只保留§0-1(范围，发展简史)、§0-2至§0-7与§1-1(包括§1-4)和§1-2有机组合成“热力学宏观分析的基本概念”一章；§7-5和§7-6可以归属于第8章(化学热力学)，就连§4-2也未尝不可以并入第9章(制冷)。愿汲取读者与行家的意见和建议，不断订正提高，为读者服务。

遐思中，忆及家人、师友的真实支持和协助，怀念故人和20世纪80年代热工教材编审和教学指导委员会历次会议体现的严肃认真的学术争鸣精神。本书承清华大学化学系王如骥教授从物理化学的视角审阅了全稿，校正了一些概念性的偏见和误导，在此专致谢意。感谢北京科技大学张欣欣教授的支持与鼓励，本书经由他组织的教育部高等学校能源动力学科教学指导委员会热工基础课程教学指导分委员会专题会议审议后推荐给高等教育出版社出版。最终成稿时正值新中国成立60周年，付印时又恰逢清华大学百年校庆，也是已故家严王绍庭、慈母芮养卿诞辰130周年，谨一并附识以志纪念。

王补宣

2010年10月于清华大学荷清苑

主要符号

拉丁字符

a_i	第 i 组分的活度	h_{lv}	液 - 气相变潜热
A	面积	h_w	表面对流传热系数
A_r, R_r, D_r	对辐射能量的吸收率, 反射率, 穿透率	j_i	第 i 组分的质流密度
B	磁感应强度	k_c	化学反应速率常数
C	热容	K	化学平衡常数
c	比热容	Kn	克努森数
c_i	第 i 组分的浓度	L	行程的程长
c	流速	m	质量
c_r	光速	M	磁化强度; 摩尔质量
c_s	声速	M_r	相对分子质量
d	湿空气的含湿量	Ma	马赫数
D	质扩散系数	n	多变过程指数; 物质的量
E	能量	N_A	阿伏加德罗常数
E_x	焓	N_F	法拉第常数
e	比能量	p	绝对压力
e_e	电位	p_s	饱和压强
e_{mf}	电动势	q	热流密度
e_x	比焓	Q	热量
f	逸度	r	半径
f	自由度	Re	雷诺数
f_i	第 i 组分的逸度	S	熵
F	自由(内)能, $(U - TS)$	s	比熵
g	重力加速度	T	热力学温度
G	自由焓, $(H - TS)$	t	摄氏温度
H	焓	U	热力学能(内能)
H_e	电磁场强度	u	比热力学能(比内能)
h	比焓	V	体积
		v	比体积
		w_i	第 i 组分的质量分数

W	功
W_s	轴功
x	干度
x_i	第 i 组分的摩尔分数
x, y, z	x 轴, y 轴, z 轴坐标
z	量纲为 1 的压缩因子,
	$z = \frac{pv}{RT} = \frac{pv_m}{R_m T}$

希腊字符

α_v	挥发度
β	膨胀系数
κ	[体积]压缩率; c_p/c_v , 等熵指数
γ_i	第 i 组分的活度系数, $a_i = \gamma_i p$
η	热效率
η_t	循环热效率
η_n	喷管效率
η_v	体积效率
λ	导热系数; 波长
ρ	密度
μ	粘度
μ_c	化学势
μ_J	焦耳 - 汤姆逊系数
φ	相对湿度
$\varphi_{I, II}$	两表面相互辐射的角 系数
σ_s	表面张力
χ	磁化系数
ε_r	黑度
ε_1	制冷系数
ω_1	制热系数
Ω	立体角

ν	运动粘度
ν_c	化学计量数
ξ	分解度
τ	时间

上标

\cdot	随时间变化率
$-$	平均值

下角标

l, v, s	液态, 气态, 固态
p, v, T, s	定压, 定容, 定温, 定熵
c	临界态
e	电学量
F	力学量
m	摩尔量
M	磁学量
r	光学(辐射)量
R	对比态
s	表面, 饱和
t	热学量
w	壁面
$+, -$	阳离子, 阴离子; 正、 负电子
0	环境, 基态, 黑体

上角标

α, β, γ	α 相, β 相, γ 相
$', ', ''$	液相, 气相, 固相
$^\circ$	纯净溶剂, 化学标准态 (1 标准大气压和 25 °C)
s	相表面

目 录

主要符号

绪论	1
§ 0-1 热力学的范畴	1
§ 0-2 热力学的的方法论	3
§ 0-3 物质的凝聚态与相	5
§ 0-4 热力学状态的基本参数	8
§ 0-5 热力学状态与热力学过程的图示	9
§ 0-6 热容, 显热与潜热, 热量单位	12
§ 0-7 流体的膨胀功与流动功, 功量单位	14
第 1 章 温度	17
§ 1-1 温标	17
§ 1-2 状态方程	19
§ 1-3 温度计	22
§ 1-4 测温原理——热力学第零定律	24
§ 1-5 实例演示	25
第 2 章 热力学第一定律	29
§ 2-1 电热当量与热功当量	29
§ 2-2 热力学第一定律	31
§ 2-3 理想气体的内能与比热容	34
§ 2-4 稳定流动能量方程	35
§ 2-5 气体的压缩	38
§ 2-6 气体的流动	40
§ 2-7 实例演示	45
第 3 章 热力学第二定律	52
§ 3-1 过程的可逆性与可逆过程	52

§ 3-2	热力学第二定律	53
§ 3-3	卡诺定理	55
§ 3-4	热力学温标	59
§ 3-5	熵与温熵图	60
§ 3-6	可用能和焔	65
§ 3-7	实例演示	69
第 4 章	单质系的相态平衡与气液相变过程	79
§ 4-1	单质系的相平衡	79
§ 4-2	气体绝热节流的焦耳-汤姆逊效应	81
§ 4-3	蒸气及其在定压下的形成过程	83
§ 4-4	克劳修斯-克拉贝隆方程	86
§ 4-5	对比态原理, 范德瓦尔气体对比态方程	88
§ 4-6	蒸汽图表, 焓熵图	92
§ 4-7	蒸汽动力装置循环	95
*§ 4-8	沸腾核化	98
§ 4-9	实例演示	101
第 5 章	混合气体	110
§ 5-1	气体混合物的成分描写	110
§ 5-2	道尔顿“分压强相加定律”	111
§ 5-3	混合气体的比热容、内能、焓和熵	112
§ 5-4	湿空气的特性	113
§ 5-5	湿空气的焓-含湿量图及其应用	116
§ 5-6	实例演示	118
第 6 章	溶液理论	123
§ 6-1	溶体与溶液	123
§ 6-2	拉乌尔定律	124
§ 6-3	气体在液体中的溶解度, 亨利定律	126
§ 6-4	固体在液体中的溶解度	130
*§ 6-5	渗透压强	131
§ 6-6	固溶体	132
§ 6-7	多质系复相平衡的“相律”	133
§ 6-8	实例演示	136

第 7 章 逸度与活度	142
§ 7-1 真实气体的逸度	142
§ 7-2 真实气体混合物的逸度与活度	144
* § 7-3 溶液的逸度和活度与活度系数	146
* § 7-4 物理吸附	148
§ 7-5 活度与化学反应平衡常数	149
* § 7-6 电解质溶液的活度与活度系数	152
§ 7-7 实例演示	154
第 8 章 化学热力学	161
§ 8-1 热化学概论	161
§ 8-2 赫斯定律	162
§ 8-3 化学反应热与温度的关系——基尔霍夫方程	163
§ 8-4 理论燃烧温度	164
§ 8-5 化学反应的平衡条件与过程方向	165
§ 8-6 活化能与阿累尼乌斯方程	167
§ 8-7 绝对熵与热力学第三定律	169
§ 8-8 实例演示	169
第 9 章 制冷	176
§ 9-1 热量与冷量	176
§ 9-2 压缩式制冷	177
§ 9-3 吸收式制冷	180
§ 9-4 热泵	181
* § 9-5 热电直接转换与半导体制冷	182
* § 9-6 磁冷却	184
§ 9-7 实例演示	186
第 10 章 平衡态热物性与热力学微分方程及其应用	188
§ 10-1 特性函数与麦克斯韦关系式	188
* § 10-2 热系数	191
* § 10-3 从 $p-v-T$ 关系确定 u 、 h 和 s	193
* § 10-4 特殊热力系的热力学微分方程	194
§ 10-5 实例演示	198

* 第 11 章 扩散	206
§ 11-1 质扩散与热扩散	206
§ 11-2 菲克定律	207
* § 11-3 对流热扩散和对流质扩散	211
* § 11-4 动量扩散	212
§ 11-5 自然环境中的热湿扩散	214
§ 11-6 实例演示	216
* 第 12 章 热辐射的热力学基础	222
§ 12-1 热辐射	222
* § 12-2 热辐射的能量空间密度	226
* § 12-3 斯忒藩-玻耳兹曼定律	227
* § 12-4 维恩位移定律	229
* § 12-5 普朗克定律	231
§ 12-6 实例演示	233
习题	241
附录	261
附录 1 国际单位制(SI)与工程单位制的换算	261
附录 2 相关的基本物理常数	262
附录 3 气体临界参数和范德瓦尔常数(a, b)简表	262
附录 4 气体平均比定压热容	263
附录 5 水的饱和蒸汽表(按温度编排)	263
附录 6 水的饱和蒸汽表(按压强编排)	265
附录 7 氨的饱和蒸汽表	266
附录 8 一些纯物质在 1 atm 和 25 °C 时的标准摩尔生成焓 H_f° 、 标准摩尔生成自由焓 G_f° 和摩尔绝对熵 S°	266
索引	269

绪 论

§ 0-1 热力学的范畴

热力学(thermodynamics)如其字义所指出的,是着眼于热学,以研究热现象和热现象所引起的动力学现象之间相互作用的耦合效应与物质状态变化的自然规律及其在工程中正确运用的基础学科。

热学起源于对“热”与“冷”这对自然矛盾演变为物体或物质体系被加热或者冷却现象的追究。史前人类发现了击石起火和初步用火以后,早在我国战国时代,大约公元前300年就有了阴阳“两极”和金、木、水、火、土的“五行”学说,《吕氏春秋》中记载了用以探索天地万物变化之本,并具体用以诠释昼夜、四季变迁和生态物种演化的序列。《淮南子》中指出“积阳之热气久者生火,火气之精者为日;积阴之阴寒久者为水,水气之精者为月。”其寓意深奥,似带有玄学之嫌。然而,阴阳意味着矛盾对立统一的朴实辩证思维法,纯阴和纯阳都是难以达到的极限,成为《周易》太极图的两极,阴阳相生相克,相互作用引起转化、共处,反映热力学物系“边界”内、外相互依存生变的寓意。在西方,古希腊也有“热素”(calorie)之说,把热看做一种无形、无重量的独特物质元素,能像水和空气一样流动,得到或者失去它的量越多,发热或者被冷却的程度越明显。“热素说”简明阐释了热量的可传递性,从而在机械论世界观的主控下盛行了许多世纪。但它未能科学地区辨出热和冷的程度,也无法量化指明热量传递的多少。冷热程度有待于“温度”(temperature)这个特征量的引入、“温标”(temperature scale)的建立和测温学(thermometry)的发展。传热量的多少依赖于“量热术”(calorimetry)的兴起。热量的单位“卡”记作cal,恰恰沿用了“热素”原名音译的简称。测温和量热突破了热素说的牢笼,最终确认了“热的运动说”,即热的本质是物质内分子的运动形态——分子的移动、多原子分子的转动以及固体物质分子阵列和晶格的振动,由此奠定并推动了热学理论的发展和深化。

力学研究的是物体或物系受力的平衡条件(静力学)和在合力作用下的位移和运动(动力学)。物质的热胀冷缩是熟知的热学现象,物体或者物系除非处在绝对“真空”氛围下,边界上每单位面积受正向的压力强度——“压强”

为 p ，亦即表面积 A 受到的压力 $F = pA$ 。热胀时，如果对抗界面的力向外出现位移 dx ，就对“外界”作出相应动力的机械功；冷凝时，接受“外界”输入相应的机械功。无位移的静力是不会产生功的，亦即引起微位移 dx 的微功量 dW 为

$$dW = Fdx \quad \text{或} \quad pAdx = \pm pdV \quad (0-1)$$

$\pm dV$ 为胀缩引起的体积增减量。流体以流速 c 在截面积为 A 、长 L 的流道内流动时出现压降 $-dF = -Adp$ ，为克服流动阻力需要泵送功为 $-(Adp)L = -Vdp$ ， V 为泵送的体积流量。处在电(磁)场、光场和声场中的物体或者物系发生热现象时，物体或者物系的边界上同样会受电(磁)力或者光压、声振动的作用力所耦合的广义力学现象。可将广义的“概括形式的功”(generalized work)表示为“强度因数”(intensity factor)和“容量因数”(capacity factor)的乘积。强度因数也称强度量，与物质的质量无关；容量因数也称广延量，则与物质的质量有关。式(0-1)中， p 为强度量；体积 V 是广延量，随 x 的增加而增大。例如，电线截面积 A 为常量的电路通电时，每单位截面通过的电流为 i_e ，或 $I_e = i_e A$ ，沿程不变，每单位长度有电压为 e_e 时， dx 段的“电压”为 $dE_e = e_e dx$ ，则电流作出的微电功为 $dW_e = I_e dE_e$ ， dE_e 正比于 dx ， E_e 是广延量，与使用电线的长度有关。在有电场、光场和声场等耦合的情况下，物体或物系界面上广义的微功就可表示为各相关微功的总和，即

$$dW = \sum F_{e,i} dx_i \quad (0-2)$$

式中： $F_{e,i}$ 为第 i 种“广义力”； x_i 为第 i 种“广义位移”。

“功”是工质“能”(energy)的迁移，“能”是工质作功的能力。物体或者物系作整体对外有序运动的“活力”(动力)为“力能”，即“机械能”。热运动是物质内部分子和原子随机碰撞的无序运动，作这种内部热运动的能力为“热能”。传热是工质热能对外转移，具有“功”的属性^①。物质的组成又是可分的，除单原子分子之外，组成分子的原子之间有相应的结合键能——“化学能”。非纯物质的化合物的“化合”与“化分”是不同组分原子之间键合与分离的化学运动，而化学反应总伴随着化学能与热能相互转换的吸热反应或者放热反应。原子内部有电子绕原子核运动的电能。原子核的裂变将释放出原子核能并转化为热效应。凡拥有质量并占有空间的物体或物系，即使处于宏观的静止状态，其内部总还有不同层次的微观运动所蕴藏的“禀能”(intrinsic energy)。状态发生变化时，就会有对外产生能量迁移的效应。由此概括，热

^① 热力学第二定律导出“熵” S (§3-5)，在热力学温度 T 下工质对外微传热为 $dQ = TdS$ ，具有与式(0-1)相同的形式， T 为强度量， $S = ms$ 为广延量，比熵 s 为“工质”的状态参量，或 $dq = dQ/m = Tds$ ， dq 具有热迁移“功”的属性。

力学是研究“热力学系”(thermodynamic system)“工质”状态改变引起热能和它种能相互转换的自然规律及其在工程实践中应用的基础学科。

理论源于实践,并在实际应用中得到检验与发展。人类社会的进步依托于原动力技术开发的进程。直到18世纪中叶,热能的利用还局限于作为加热的能量来源,生产所需动力仍然是人力、畜力、风力和水力。水力曾在历史上长期占据统治地位,那时的工场和作坊都沿河建立。直到17世纪末,出现了最原始的蒸汽排水装置,人们才懂得水被加热而蒸发为汽可以获得巨大的推动力。1766年至1784年,几经挫折,蒸汽机的制成首先在欧洲引起了产业革命,推动了资本主义世界的发展,使作坊式的小生产转向大生产。1824年卡诺(S. Carnot)提出了热机“热效率”可争取达到的上限,1850年,在被重新阐述为热力学基本定律的基础上证实了“卡诺定理”。热力学的基本概念、基本定律和基本理论体系成形于19世纪中叶,恰是我国受制于列强胁迫下的发展迟滞期。

热力学的最初发展主要限于热机和其他热力机械的热能与机械能转换的“工程热力学”,寻求热能与机械能相互转换的基本规律和最有利条件,促成了热机从蒸汽机、内燃机到叶轮(透平)机的迅速发展。20世纪初,又通过热机带动发电机发电,掀起了远距离供应电力的社会生产电气化的工业革命。热机的热源由燃料燃烧的化学反应提供。从燃料“热值”、燃料成分和燃烧产物的组成研究燃烧的完善程度以及可能达到的燃烧温度和燃烧效率,把热力学的分析对象由不涉及物质分子结构的物理热力学扩展到有化学能参与的热力行为,在1875年左右形成并被命名为“化学热力学”,引进了化学变化的特征参数,从而为化工、冶炼工艺和材料制备提供物理化学分析的基础。

传统的经典热力学把生命体排除在外,以致20世纪五六十年代引发过一场质疑热力学基本定律能否适用于生命体系的争论。生命具有求生的意志与活力。生命体的基元是细胞,由化学组分和物理条件构成不同的细胞结构,集成具体的生物组织。一切生物组织都有适应生存环境的新陈代谢活动与吸收和发送生存信息的感知和调节能力。生命也是从启动、长大到衰亡的自然过程。显然,生命体的具体描述远比无生命体复杂。随着生命科学的发展与揭秘,热力学有望成为生物物理化学的分析基础。

§0-2 热力学的方法论

热力学是宏观现象的理论。热力学采用宏观的能量分析法,以热力学第一定律(第2章)和热力学第二定律(第3章)作为分析和推理的基础,通过由“边界”圈定的“热力学系”(简称“热力学系”)内“工质”(工作物质)状态特征量如占有空间的体积,物质的密度、压强、温度及成分等的计量,对诸如受

热或冷却、膨胀或压缩、干燥或湿化、混合与分离等宏观现象进行研究，热力学从能量收支平衡着眼，进行工质宏观状态变化过程的研究。

热力学的方法论用“边界”把热力系本身与周围外界严格区分开，内外有别。可以形象地使用有指向性的“物流”和“能流”表示跨越边界进出热力系的物质量和传入或输出的“迁移能”（transient energy），两者都是热力系与外界相互作用的外在效应。热力系中“工质”的“禀能”（intrinsic energy）为“储存能”（energy stored），取决于工质的状态；“能流”是热力系与外界相互作用下跨越边界的能量迁移，是工质状态变化过程的对外反映，取决于状态变化的历程，不是状态函数，而是过程函数。热力学从方法论上将“热力学能”（thermodynamic energy）严格区分为“内能”（internal energy）和“外功”（external work），认为是两类不同性质的能：内能是热力系内物质内部粒子——分子、分子结构、原子结构等不同层次禀能的总计，外功为迁移能，可以是机械功、电（磁）功、光辐射及声振动等一种或多种形式耦合的广义外功。热力学的分析方法是借助可测定的外在效应，包括通过边界传输的热量与功量，借以判明热力系内宏观状态特征的变化。

热力学不承认曾长期统治热学的“热素说”，只承认热运动说，亦即热与冷的本质不是“热素”的流动，而是热力系内“工质”分子随机碰撞的无序运动所具有的禀能，不再考虑分子结构储存能的细节。边界两侧分子在边界上的随机碰撞，引起热的迁移。尽管“热素说”已被废弃，然而“卡”和“热流”等名词仍然在热力学和专门研究热传递的传热学发展史中残存着“热素”的遗迹。在学习和运用热力学理论时，必须区辨内储热和外传热在本质上的不同，并保持清醒的认识。传热学把物质内部的热传导看做热运动的扩散过程，用“导热系数”表征物质热传递的物性本能，并非热素的流动。

热力系的边界可以是真实的，例如容器（油箱、气罐）内“工质”全部被选作热力系，器壁则被归属于外界；也可以是部分虚构的，例如容器的进、出口截门打开时，截门处就成为边界的虚构部分。边界甚至可以是全部虚构的，例如只研究某个单元空间内工质的行为时，所谓的“边界”就是该单元几何空间域的限界。边界可以是固定的；也可以是部分移动的，例如气缸内的活塞随工质的涨缩而移动；定量流动工质的虚拟边界是全部移动的。全封闭的边界，无论是真实的或者虚拟的，不让工质出入的热力系称为“闭口系”，必然是“定质量热力系”。如果边界是局部开放的，热力系与外界就会有工质质量交换，成为“开口系”。仅含单一工质的，为“单质热力系”；分布均匀的，为“均质热力系”。多组分的混合工质分布均匀的也可成为均质热力系。单质或者多质开口系都有可能成为“变质量系”。单质开口系若能维持工质质量不变或者出入相抵而总质量不变的，同样可以成为有条件的定质量热力系。有化学

反应或物理化学变化的热力系，总会出现物质组成的变化，必然是“多质热力系”；但化学“合成”又可使多质转化为单一的化合物。边界上不出现物流和能流的特殊热力系为“孤立系”。物流和能流在外界的扩散毕竟限于有限域，可以把该有限域的外界和热力系综合成有条件的“孤立系”。非均质热力系也可再细化为若干个当做均质考虑的分热力系，以研究分界面上的热力学行为。边界的不同选择会使热力系的热力学分析方式有繁简的差异，分析的结果必须符合唯一性的客观存在。在随后的有关章节中将对此给出细节性的启示。

热力学使用宏观的唯象方法，不深入热力系内部去考察物质分子、原子等具体的微观行为，而是引用物性学可测量的物性资料[如工质的密度和“比热容”等表征物质固有性质(禀性)的数据图表]，就能计算热力系的工质内能，毋须对物质结构作出任何臆测或假设。运用对一切物质都适用的热力学基本定律，从所计量的作为工质宏观状态特征参量的温度、压强和体积分析现象和变化过程的结果，具有高度的客观可靠性，而且关系明确、条理清楚，这是热力学独特的优点。热力学可据以推导出物质宏观平衡性质之间的联系式，成为热力学应用的重要方面，却无法给出各个平衡性质自身的量值，这又是热力学的局限性。热力学处理物性的实测数据时，把物质看成连续体，用确定的温度、压强的连续函数表述。实际上此类参数均有涨落现象，这在物质的布朗运动中尤为明显，涨落现象是热力学所不能解释的。宏观性质应是微观的统计平均值。统计物理是微观的理论，可据以推算出统计平均的宏观性质，但必须对物质作出分子结构模型的近似假设，其导出的结果对气体比较有效，对液体、特别对固体还难于与实测资料一致。

热力学在研究宏观现象和构建系统化理论体系的过程中，主次分明地保留本质性的影响因素，扬弃或暂先忽略枝节性的考虑，把热力学基本定律表述成公理化的形式，使热力学发展成为具有高度辩证思维逻辑、可作数学演算的学科，这是喀喇氏(C. Carathéodory)^①在1909年倡建公理式“数学热力学”的主要研究任务。热力学已从物理现象发展到各种物理化学现象，但对有生命的现象，如人体尤其是最复杂的开口系，不仅有众多的生理因素，还有非常敏感的心理因素，如何有效运用热力学理论，仍然是有待探讨的发展领域。

§ 0-3 物质的凝聚态与相

“物质三态”是指物质的客观存在可有固、液、气三种聚集态。气体的

^① Carathéodory C. Math. Ann., 1909, 67: 355. Carathéodory C. Land's A. Handbuch der Physik, 1926, 9: 281.

分子聚集最自由松散，也最容易受温度、压强的影响而胀缩。气体和液体同属可流动的“流体”而无定形。液体和固体都能保持所占空间体积接近不变。固体有一定的刚性外形，表明分子间的约束力最强。20 世纪上半叶，实验发现气体可在高温下离子化，正、负离子共处而保持整体中性是物质第四种聚集态的“等离子气体”，不同于气体电离时的“等离子气体”。核爆炸会产生高温等离子气体的扩散。由燃烧得到 3 000 ℃ 的低温等离子气流在磁场作用下可实现磁流体发电。流体的流动总有“流阻”，从而引起能的耗散。实践发现，在极低温度下的液体有可能成为近乎无流阻的“超流体”，这是一种无粘性的真理想流体。

流体有流动扩散的本能，气体和单质液体都会各自分布均匀，形成均质的“相”（phase）。不过，液氦是例外，存在⁴He 和³He 两种液相。单质均匀热力系必定是单相热力系。多组分的气体混合物同样成为一个均匀的气相，即使组分间发生化学变化，只要反应产物仍是气体，照样组成为单相热力系。气流可以夹带液滴，甚至带有固体微尘，例如自然界的雾和沙尘暴。气流流速越高，可夹持的滴径、颗粒粒径越大，可混杂的量也越多。这种有悬浮液滴或夹带颗粒的气流可被有条件地认为均匀或局部均匀的单相流动热力系；但若静止下来，在重力场中固、液的沉淀将因气、固、液的分层呈现为多相复合系。不相混和的两种液体也将在重力作用下各自成为一个液相。气-液和液-液两相流，即使相界面纵横交叉，有时也被简化成两相分流而由两个单相流动子系所组成的复合流动热力系。固体物质可以有不同的晶相或者非晶相，因此，不同于气体和液体，固体常不止一个“相”（凝聚态与“相”不能混用）。因此，冶炼合金就必须鉴定其金相组成。

物质的任何凝聚态和“相”，都可有不同的具体状态。必须牢记，热力学分析处理的是从宏观的视角描述热力系中工质的整体状态，这只有在“平衡(状态)”（equilibrium state），亦即工质均匀一致时，决定状态的力平衡和热平衡参数才能有各自的统一量值。工质的热力学状态由几何参量——容纳工质的空间形状和体积 V 、工质的数量——质量 m 、力平衡参数——压强 p 和热状态参数——温度 T 予以描述。如果工质不是单一物质时，还应确定工质的组分。工质的分子、原子、电子以及原子核等粒子结构的变化都将影响热运动，反映为宏观的温度 T 。对于单质热力系，温度 T 是 V 、 m 、 p 的函数，即 $T = f(V, m, p)$ 。其中， V 和 m 都与工质的数量有关， V 是“广延量”。 $m/V = \rho$ ， ρ 为物质的密度，是物质状态特性的物性量， $\frac{1}{\rho} = \frac{V}{m} = v$ 为每单位质量占有的“比体积(比容)”，同样是物性量。于是，达到平衡状态时，单质热力系内任何地点的状态相同而使 T 、 p 、 v 之间有确定的函数关系——“热力学状