

高等学校教学参考书

高等工程热力学

苏长荪 主编

苏长荪 谭连城 刘桂玉 编著

高等教育出版社

内 容 简 介

本书是作者在多年教学、科研的基础上写成的。具有独特的见解。

本书是介乎大学工程热力学教材和专题文献之间的教学参考书，以平衡态、可逆过程的宏观理论为主，为加深理解，在某些章节也辅以微观热力学理论。此外，第十二章也简单介绍了不可逆过程热力学的基本知识。书中概念的说明、原理的论证、公式的推导比较严密，并重视分析问题的科学方法。

全书共十二章，章末有习题或思考题，书末有附录、参考文献。全书采用我国法定计量单位。

本书可作为动力工程、工程热物理、制冷、低温及能源工程等有关专业的研究生及高年级大学生选修课的教材，也可作为相应专业的教师、研究生及有关科技人员的参考书。

32-109

高等学校教学参考书

高等工程热力学

苏长荪 主编

苏长荪 谭连城 刘桂玉 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 22.5 插页 1 字数 540 000

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

印数 00 001—5,600

书号 15010·0869 定价 5.05元

序

本书是介乎大学工程热力学教材和专题文献之间的参考书，以从事动力工程、工程热物理、制冷、低温及能源工程等工作的教师与研究生为对象，也可供有关科技人员参考。书中各部分内容自成体系，可视需要选取相应部分作为研究生教材或高年级大学生选修课教材。

本书以平衡态、可逆过程的宏观理论为主，但为了扩大眼界，加深对主要内容的理解，也辅以微观热力学理论。另外，书中还简单介绍了不可逆过程热力学的基本知识。

本书是作者在多年教学、科研的基础上写成的。在编写过程中，对概念的说明、原理的论证、公式的推导都力求严谨，对于某些易于混淆的问题也作了较详尽的论述。本书侧重于工程应用的观点，重视分析处理问题的科学方法，并注意内容的近代化。

全书共十二章。前五章属于基本概念与基本理论部分，接着五章讲述无化学反应时有关流体的热力性质与热力过程，而把化学反应过程与不可逆过程热力学置于最后两章。

第一章阐明热力学研究对象的特殊性，并把热力学基本理论归纳为能量转换的量和质的变化规律及能量转换的内外条件等四个方面，最后举例说明热力学研究问题的一般方法。第二章重点讲述温度、平衡、准静态与可逆过程等热力学中最基本的几个概念。第三、第四两章阐述热力学的两个基本定律，把可逆与不可逆过程热力学第二定律加以区分，用改进的喀喇氏法导出熵函数，然后在附加条件下得到熵增定理。第五章是统计力学在经典热力学中的应用，讲述热力参数的统计计算和一些热现象的微观本质，对热力学宏观理论加以引伸。第六章从热力学观点论述了气体在变

截面和平直管道内的流动特性。第七、第八两章介绍近代实际气体与流体计算中常用的通用状态方程，以及利用状态方程和比热容通过热力微分方程计算其他热力性质的方法。溶液热力性质单列成第九章，主要介绍单相多组分变成分系统的热力理论和热力性质的计算方法。第十章论述纯质及多组分系统相平衡问题，除介绍纯质相平衡的有关知识外，还利用实际流体的状态方程和溶液热力性质的知识，推算有关多组分的相平衡。第十一章为化学热力学基础，重点讨论了化学平衡理论、燃料的化学焓和燃烧过程的焓损失。第十二章围绕热电现象介绍不可逆过程热力学研究的对象、基本理论和基本方法。

本书是高等学校工科热工教材编审委员会确定编写的教师及研究生用参考书之一。编写过程中，曾听取了国内热工界不少学者对本书编写大纲的意见，且参考了国内外近代的有关书籍和文献，以及国内尚未出版的有关专业研究生的试用教材，得到很多学者的关心和帮助，特此致谢。

本书由苏长荪主编，第一至四章、第十二章由苏长荪负责编写，第七至第十章由谭连城编写，第五、六及第十一章由刘桂玉编写。

本书承蒋汉文教授审阅，并提出许多宝贵意见，在此谨致谢意。

由于作者水平有限，错误和不妥之处在所难免，谨希读者批评指正。

编 著 者

1985.6

主要符号表

拉丁字母

- A 面积; 自由能
 a 声速; 比自由能; 活度
 B 第二维里系数
 C 第三维里系数; 浓度
 c 速度
 c_p 定压比热容
 c_v 定容比热容
 D 第四维里系数; 离解热
 E 能量; 势能; 燃料电池最大电压; 电场强度
 E_{an} 无效能
 E_x 焓
 e 比储存能; 电子电荷; 过程特征比
 F 自由度; 力; 电场; 电场强度
 f 逸度; 摩擦系数
 G 自由焓
 g 比自由焓; 筒井度
 H 焓; 磁场强度
 h 比焓; 普朗克常数
 I 不可逆性; 转动惯量; 电离能; 总磁矩
 j 转动量子数
 K 平衡常数
 k 玻尔兹曼常数
 L, l 长度; 潜热
 M 马赫数; 分子量
 m 质量; 过程指数
 N 粒子数
 N_A 阿伏伽德罗常数

n	摩尔数; 过程指数; 平动量子数
p	压力; 动量
P	总电矩; 数学几率
Q, q	热量
R	气体常数; 半径
R_m	通用气体常数
r	半径; 分子间距
S	嫡
s	比嫡
T, t	温度
U	内能
u	比内能
V	容积
v	比容; 振动量子数
W	膨胀功; 热力学几率; 微态数
w	比膨胀功
W_{tot}	总功; 微态总数
W_s	轴功
W_t	技术功
W_e	有用功
x, y	摩尔成分
X, Y	摩尔成分; 广延参数
Z	配分函数; 压缩因子
Z_p, Z_T	导数压缩因子
z	高度

希腊字母

α	离解度; 膨胀系数; 极化率; 拉格朗日常数
β	临界压力比; 压缩系数; 拉格朗日常数
γ	活度系数
δ	虚变量
ϵ	压缩比; 介电常数; 最大相互作用势能

ε^*	费米能
η	效率
θ	待标定温度; 特征温度
κ	比热比
λ	波长; 速度系数
μ	化学势; 偶极矩
μ_j	焦汤系数
ν	振动频率; 计量系数
ρ	密度
σ	对称数; 黑体辐射常数; 表面张力
τ	时间
Φ	热力学势
ϕ	逸度系数; 相数
ψ	波函数

顶 标

·率· 偏摩尔热力性质; 平均值

上 角 标

0	标准状态; 参考状态
*	理想气体状态; 马赫数为 1 时的物理量
'	饱和液体状态
''	干饱和蒸气状态
sat	饱和态
v, V	气相
l	液相
s	固相
E	过量热力性质

下 角 标

0 滞止参数; 基态; 热化学参考状态

<i>c</i>	临界状态
<i>i, j, k</i>	第 <i>i, j, k</i> 组成
<i>m</i>	混合状态; 平均状态; 摩尔热力性质
<i>r</i>	对比状态; 转动物理量
<i>t</i>	平动物理量
<i>u</i>	环境状态
<i>V</i>	振动物理量
ad	绝热
c. v	控制容积
c. m	控制质量
iso	孤立系
irr	不可逆
mp	最可几参数
mix	混合过程性质变化量
re	可逆
sur	环境
sys	系统
tot	总量

目 录

主要符号表	1
序	1
第一章 绪论	1
1-1 宏观热力学和微观热力学	1
1-2 热力学研究对象的特殊性	2
1-3 能量转换的内外条件	5
1-4 能量损失分析	7
1-5 热力分析中简化实际现象的一般方法	8
思考题	13
第二章 基本概念	14
2-1 温度的热力学定义	14
2-2 温标	16
2-3 国际实用温标 (IPTS)	21
2-4 平衡态	23
2-5 实现平衡的条件	25
2-6 平衡的稳定性	30
2-7 准静态过程(准平衡过程)	32
2-8 可逆过程	33
习题	37
第三章 能量与热力学第一定律	39
3-1 热力学第一定律和系统的储存能	39
3-2 功	42
3-3 热量	45
3-4 闭口系和开口系 闭口系能量平衡一般方程	47
3-5 开口系能量平衡一般方程 稳态稳流能量平衡方程	50
3-6 瞬变流动分析	52
习题	61
第四章 熵与热力学第二定律	63

4-1	热力学第二定律	64
4-2	熵函数 可逆过程热力学第二定律表达式	67
4-3	熵增原理 不可逆过程热力学第二定律表达式	74
4-4	熵的性质和计算	77
4-5	能量的可用性	83
4-6	稳定气流能量的可用性	90
4-7	不可逆损失与绝热系熵增 不可逆过程举例	96
	习题	101
第五章	量子统计力学在热力学中的应用	103
5-1	基本概念	104
5-2	玻尔兹曼关系式	119
5-3	熵和最可几宏态	123
5-4	功和热的微观含义	128
5-5	三种统计学	132
5-6	MB, BE 和 FD 分布律	137
5-7	拉格朗日乘数 α 和 β	141
5-8	配分函数	147
5-9	理想气体热力性质的统计计算	157
5-10	气体摩尔热容的量子理论	168
5-11	辐射和光子气体	175
5-12	电子气体	181
5-13	固体摩尔热容的量子理论	187
	习题	191
第六章	管内气体流动的热力学	193
6-1	基本概念与基本方程	194
6-2	理想气体的定常等熵流	204
6-3	实际工作中的喷管	211
6-4	等截面摩擦管流	233
6-5	等截面管道中有热交换的流动	248
	习题	257
第七章	实际气体状态方程	259

7-1	气体分子间的相互作用力 实际气体的区分	259
7-2	实际气体与理想气体偏差的宏观特性	268
7-3	维里状态方程	273
7-4	二常数半经验方程	282
7-5	多常数半经验方程	291
7-6	对比态原理及气体对比态状态方程	298
7-7	实际气体混合物	312
	习题	323
第八章	实际气体的热力性质与过程	325
8-1	导出热力性质关系式的条件和基本方法	325
8-2	热力性质的一般表达式	328
8-3	余函数方程	338
8-4	导数压缩因子 Z_p 、 Z_T 及其在推算热力性质中的应用	359
8-5	实际气体热力过程分析方法	366
8-6	实际气体多变过程和多变过程指数	369
8-7	几种实际气体典型热力过程的计算	376
	习题	388
第九章	溶液的热力性质	392
9-1	基本概念及定义	392
9-2	变成分系统的基本方程组 化学势	395
9-3	广延热力性质与偏摩尔热力性质	401
9-4	偏摩尔热力性质的计算	410
9-5	混合过程热力性质的变化	416
9-6	溶液的化学势、逸度与逸度系数	422
9-7	理想溶液	435
9-8	活度、活度系数与非理想溶液	445
9-9	过量热力性质	449
	习题	457
第十章	汽液相平衡	461
10-1	平衡与稳定性	461
10-2	相平衡条件	469
10-3	相律	474

10-4	纯质相变时的克劳修斯-克拉贝龙方程及蒸气压方程	475
10-5	相压不等时的相变	484
10-6	有曲界面时的相平衡	487
10-7	汽相及液相的亚稳平衡	498
10-8	蒸汽膨胀过程的亚稳态及威尔逊线	503
10-9	二元汽液平衡系统	506
10-10	利用状态方程推算溶液的汽液平衡	516
10-11	利用活度系数推算溶液的汽液平衡	520
10-12	稀溶液中溶质对溶液沸点及凝固点的影响	529
10-13	高阶相变	533
	习题	534
第十一章 化学热力学		538
11-1	化学计量与离解	538
11-2	化学反应的热力学第一定律分析	540
11-3	化学反应方向的判据与平衡条件	546
11-4	化学反应的平衡常数及平衡成分	555
11-5	最大可用功 反应热效应与平衡常数的关系 平衡转移原理	564
11-6	热力学第三定律	571
11-7	平衡常数的计算	575
11-8	绝热燃烧温度与平衡火焰温度	588
11-9	燃料的化学焓与燃烧的焓损	595
11-10	燃料电池	604
	习题	608
第十二章 不可逆过程热力学		613
12-1	概述	613
12-2	流和力的适当选择	615
12-3	热传导和电传导中流与力的选择	617
12-4	昂色格倒易关系	619
12-5	确定唯象系数的一般方法	620
附录		
	附录一 不同单位制常用互换常数及物理常数表	625

表 1	工程热力学中不同单位制间的常用换算关系	625
表 2	常用能量单位的互换常数表	626
表 3	通用气体常数	628
表 4	常用物理常数表(用我国法定计量单位表示)	628
附录二	实际流体计算用图表	629
图 1.1	通用压缩因子图(超低压区段)	629
图 1.2	通用压缩因子图(低压区段)	630
图 1.3	通用压缩因子图(中压区段)	631
图 1.4	通用压缩因子图(高压区段)	632
图 2	$Z_c=0.27$ 的通用压缩因子图	633
表 1.1	$L-K$ 方程压缩因子 $Z^{(0)}$ 值	634
表 1.2	$L-K$ 方程压缩因子 $Z^{(1)}$ 值	636
表 1.3	$L-K$ 方程余焓 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c}\right)^{(0)}$ 值	638
表 1.4	$L-K$ 方程余焓 $\left(\frac{H_m^* - H_m}{R_m T_c}\right)^{(1)}$ 值	640
表 1.5	$L-K$ 方程余熵 $\left(\frac{S_m^* - S_m}{R_m}\right)^{(0)}$ 值	642
表 1.6	$L-K$ 方程余熵 $\left(\frac{S_m^* - S_m}{R_m}\right)^{(1)}$ 值	644
表 1.7	$L-K$ 方程逸度系数 $[\lg(f/p)]^{(0)}$ 值	646
表 1.8	$L-K$ 方程逸度系数 $[\lg(f/p)]^{(1)}$ 值	648
表 1.9	$L-K$ 方程 $\left(\frac{C_{p,m} - C_{p,m}^*}{R_m}\right)^{(0)}$ 值	650
表 1.10	$L-K$ 方程 $\left(\frac{C_{p,m} - C_{p,m}^*}{R_m}\right)^{(1)}$ 值	652
表 2.1	$L-K$ 方程导数压缩因子 $Z_p^{(0)}$ 值	654
表 2.2	$L-K$ 方程导数压缩因子 $Z_p^{(1)}$ 值	656
表 2.3	$L-K$ 方程导数压缩因子 $Z_T^{(0)}$ 值	658
表 2.4	$L-K$ 方程导数压缩因子 $Z_T^{(1)}$ 值	660
表 3	九种量子流体的 T_0^0, p_0^0, v_0^0 值	662
表 4	RKS 方程的 \bar{k}_{ij} 值	662
表 5	$L-K$ 方程余函数公式	663
附录三	一些物质的物性数据表	664
附录四	勃里奇曼热力学偏导数关系式	668
附录五		670

表 1	安东尼(Antonine)蒸气压方程常数	670
图 1	过饱和水蒸气焓-熵图(见书末插页)	
附录六	热化学数据表	671
表 1	理想气体双原子 N_2 的焓、内能和绝对熵	671
表 2	理想气体双原子 O_2 的焓、内能和绝对熵	673
表 3	理想气体双原子 CO 的焓、内能和绝对熵	675
表 4	理想气体 CO_2 的焓、内能和绝对熵	677
表 5	理想气体 H_2O 的焓、内能和绝对熵	679
表 6	理想气体双原子 H_2 的焓、内能和绝对熵	681
表 7	$25^\circ C$ 、 1 atm 时的生成焓、生成自由焓和绝对熵	682
表 8	$25^\circ C$ 、 1 atm 时的燃烧焓 ΔH° 和汽化焓 H_{fg}	683
表 9	定压热效应 Q_p [J/mol]	684
表 10	平衡常数 K_p	688
附录七	数学基础	692
主要参考文献		701

第一章 绪 论

研究对象的特殊性是学科区分的依据。对热力学研究的特殊矛盾如无清晰的认识,学习将会迷失方向。实际现象总是错综复杂的,离开了科学的简化实际问题的方法必将会束手无策,寸步难行。因此,热力学研究对象的特殊性和工程热力学的研究方法将是本章讨论的主要内容。

1-1 宏观热力学和微观热力学

热力学是研究与热现象有关的能量转换规律的科学。

能量是物质运动的量度。能量和物质不可分割,能量转换必须以物质为媒介。如何看待物质是研究的出发点,系统状态的描写方法和研究系统性质的理论依据都与如何看待物质有关。

宏观观点和微观观点从不同角度看待物质。前者把物质看成连续介质,后者认为物质是由大量分子、原子等微观粒子所组成,因而有宏观热力学和微观热力学之分。

众所周知,在无外界作用时,处于平衡态的物系的状态不随时间变化,但常见的物系都是非平衡态的。无论是处于平衡态或非平衡态的物系都可用宏观或微观两种不同的观点进行研究,因此又有平衡态热力学和非平衡态热力学的区别。

以宏观方法研究平衡态物系的热力学称为平衡态热力学,又称为经典热力学;用宏观方法研究偏离平衡态不远的非平衡态物系的热力学,称为非平衡态热力学或不可逆过程热力学。用微观方法研究热现象的科学统称为统计物理学。统计物理学用于平衡态物系时叫做统计热力学,又称统计力学。

用宏观观点研究热现象时，是以总结经验而来的基本定律为依据的，而统计热力学则以粒子运动遵守的经典力学或量子力学原理为依据。可见，二者的理论依据是不同的。

宏观方法的优点是简单、可靠，只要少数几个宏观物理量就可描写系统的状态。同时，所依据的基本定律已为大量实践所证实，具有极大的普遍性和可靠性，用以进行各种推演时，只要不作其它任意的假定，所得的结论同样是极为可靠的。然而，因此法未涉及物质的内部结构，因而不能解释现象的微观本质，同时也不能用以得出具体物质的性质。经典热力学的不足之处可用统计热力学弥补。后者基于物质的内部结构，不但可以解释宏观现象的本质，而且当对物质的结构作出一些合理的假设后，甚至还可得出具体的物性。但因微观粒子为数众多，要用统计的方法才能进行研究，因此计算麻烦，不如宏观方法简单。又因统计热力学有赖于对物质结构所作的假设，因而所得结论的可靠性也较差。总之，两种方法相互补充，相辅相成，不能说一种绝对优于另一种。

就工程应用而言，简单可靠是首先要考虑的问题，因此本书的内容以宏观平衡的经典热力学为主。为了解释某些宏观现象的实质和扩大眼界，以利于对主要内容的理解，本书也安排了统计热力学和不可逆过程方面的内容（见第五章量子统计力学的应用及第十二章不可逆过程热力学简介）。

1-2 热力学研究对象的特殊性

每门学科都是研究一定过程在一定范围内的特殊运动和特殊矛盾的。力学研究机械运动中的特殊矛盾，电学研究电运动中的特殊矛盾，热力学研究的则是涉及物系热运动时热能和机械能转换的特殊矛盾。研究对象的特殊性是区分学科的依据，特殊运动和特殊矛盾也正是各学科研究的核心问题。

经验指出,当对一辆疾驶的自行车刹车时,人和车的动能通过摩擦变成热而散失到环境中去,自行车也随之停止前进。反之,对车轮加热,补偿其所散失的热能,自行车却不能恢复到原来飞速行驶的状态。由此可知,机械能可以自发地变为热能,而热能变为机械能的过程则是非自发的,亦即机械能和热能之间的转换是有方向的。能量是物质运动的量度,热能和机械能都是能量,但二者反映的运动形式不同。组成物系的分子作无序的热运动时,物系所具有的相应能量称为热能;物系作宏观运动时,组成物系的分子作同向的有序运动,此时物系所具有的相应能量称为机械能。有序运动变为无序运动易,反之则难。这一现象是不难理解的。例如,行进中的队列要有统一指挥,才能步伐整齐,否则队伍就会不齐。换言之,要在一定的束缚条件下,无序运动才能变为有序运动。使热能变为机械能,通常通过对气缸中的气体加热,使其膨胀来实现的。由于受活塞运动的束缚,从而使气体的无序能部分地变为有序能,并通过活塞向外传出。

综上所述,能量转换(或物系的状态变化)所以会有方向性,根本原因是物系运动的形态有无序运动和有序运动的差别。热能是相应于分子无序热运动的能量,除此之外,其它诸如电能、机械能等能量都属有序运动的能量。无序和有序正是热能和其它形式能量的区别所在。不涉及热现象的能量转换,如动能与位能、机械能与电能等的转换就不存在方向性问题。热力学研究的正是由于作为无序能的热能与其它有序能的能量之间的转换所产生的特殊矛盾。

一定数量的能量,如果是机械能,就可全部转变为热能,而如果是热能,即使在人为的条件下也只能部分地转为机械能。从而可知,能量除数量外还有转换能力的大小或质的差异。和自然界一切事物一样,能量也同时具有量和质的双重属性。能量转换时,