

高等學校教學用書

工程熱力學

第二冊

A. M. ЛИТВИН 著
甯 梲 徐華舫 譯

高等教育出版社

高等學校教學用書



工 程 熱 力 學

第二冊

A. M. 李 特 文 著
甯 梲 徐華舫譯

高 等 教 育 出 版 社



本書係根據蘇聯國營動力出版社(ГОСУДАРСТВЕННОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО)出版的李特文(А. М. ЛИТВИН)著“工程熱力學”(ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)第二版譯出。經蘇聯高等教育部審定為高等動力工業學校熱力學工程專業的教科書。

本書譯本分三冊出版。第二冊由北京航空學院寧槐、徐華舫同志翻譯。由崔濟亞、高為炳同志校閱。

本書原由龍門聯合書局出版,現轉移我社出版,用該局原紙型重印。

工 程 熱 力 學

第 二 冊

A. M. 李特文著

寧槐等譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

上海三聯印刷廠印刷 新華書店總經理

書號 15010-279 開本 850×1168 1/32 印張 8 1/16 插頁 2 字數 177,000

一九五四年一月龍門聯合書局初版

一九五七年一月新一版

一九五七年一月上海第一次印刷

印數 1-1,800

定價(10) 1.20

目 錄

第五章

熱力學第二定律

5-1 熱力學第二定律的各種說法	1
5-2 週轉過程或循環。熱工效率	9
5-3 卡諾循環	14
5-4 逆向卡諾循環	22
5-5 卡諾定理	25
5-6 熵	28
5-7 計算理想氣體的熵	34
5-8 溫熵圖線, Ts 座標上氣體過程的表示法	37
5-9 理想氣體狀況變化的圖解法	45
5-10 概括性卡諾循環	55
5-11 熱工溫度標度	64
5-12 不可逆過程熵的變化。隔絕系統的熵	66
5-13 確定氣體狀況的統計法。氣體分子在空間的分佈。 熵的物理意義	72
5-14 氣體分子速度的分佈。麥克思衛方程式。鮑爾茨曼 的 H -函數理論。熵的物理意義	86
5-15 按分子運動學說來看不可逆過程及熱力學第二定律。 「熱能死態」	101

第 六 章

熱力學第二定律應用於化學反應

6-1 基本概念及定義	107
6-2 化合力。反應的有效功	110
6-3 熱力學可逆復的化學反應。梵諦浩夫箱。質量作用定律	113
6-4 季布斯-黑爾姆厚茨方程式。奈恩斯特熱能定律。 熱力學第三定律	121

第 七 章

實 際 氣 體

7-1 實際氣體的性質。梵德瓦爾斯方程式	130
7-2 其他方程式。M. П. 吳卡羅維赤方程式	143
7-3 熱力學確定物質物理性質的方法	147
7-4 克拉貝隆-克勞西烏斯方程式	162
7-5 物態法則	167
7-6 熱工溫度標度	170

第 八 章

水 蒸 汽

8-1 通論。蒸汽表	172
8-2 汽化及沸騰。等壓蒸發過程。水蒸汽的 pv 圖線	174
8-3 水蒸汽狀況參數的計算	179
8-4 水蒸汽的溫熵 (T, s) 及焓熵 (i, s) 圖線	205
8-5 水蒸汽狀況變化的過程	216
附錄	I
名詞對照表	XV
人名對照表	XVIII

第五章

熱力學第二定律

5-1 熱力學第二定律的各種說法

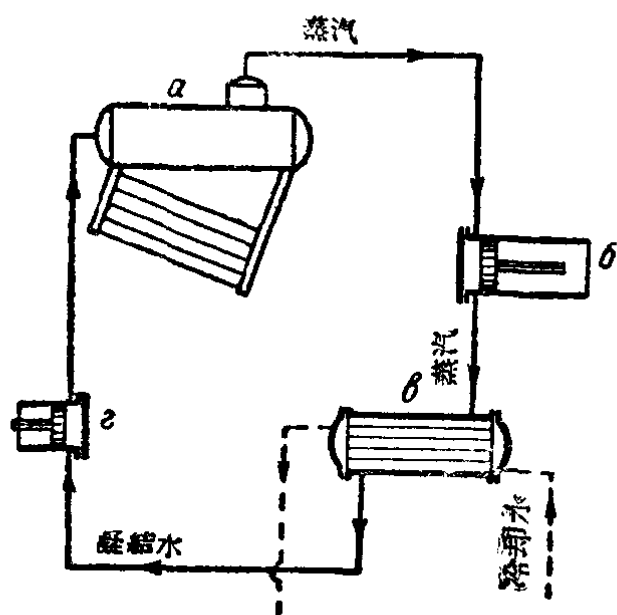
能量轉變不滅定律結束了創造不花費外界任何能量本身就永久成爲能量來源的機器的企圖。這樣的機器叫做「第一種永恆動力機」。應用到熱工現象，這定律叫熱力學第一定律；這定律與上說機器聯繫起來，可以表述如下：不可能製成第一種永恆動力機。

觀察變熱能爲機械能的熱力機指明：熱力學第一定律不能完全解釋熱能轉變成機械能的現象。實際上，能量不滅定律和熱力學第一定律只能說明能量形式的變化及變化時互相的數量關係。這定律並未指明能量轉變的方向，也沒有提供爲實現能量這種或那種轉變方向的必要條件。或說，這定律對於熱能變成機械能，或相反地機械能變成熱能這兩種過程並未加以區別。按熱力學第一定律說，熱功互換當量雖然相同；可是這兩種轉變過程有本質上的差別。考察結果說明，機械能以及電能和所有其他形式的能量，不需任何補充條件，都很容易轉變成熱能。譬如：掌握一定數量的機械能或電能，我們可以藉摩擦把機械能全部變成熱能；藉任一種加熱器把電能也全部變成熱能。相反的，經驗證明：反向的轉變，例如熱能在熱力機中變成功，在遵照限定條件下進行，並且掌握一定數量的熱能，並不可能在這樣的熱力機中全部變成機械能。長期應用熱力機的經驗及研究其他熱工現象，肯定了熱能變成機械能的條件，這就形成熱力學第二定律的內容。

熱力學第二定律有幾種說法。每一種都是根據觀察事實或實驗，不過它們都有根據熱能的本質的共同內容。

爲明瞭熱能轉變成機械能的特殊性，我們先研究熱力機工作情形。

設有蒸汽動力廠如第 5-1 圖所示，其工作情形如下：



第 5-1 圖

燃料燃燒放熱，使鍋爐 a 裏面的水變成蒸汽，其壓力高於外界大氣壓力。蒸汽經管路進入蒸汽機（或汽輪）的汽缸 b ，在裏面膨脹。膨脹功傳到活塞及活塞桿；藉特殊機構把活塞的往復運動變成機軸的轉動。於是，得到轉動機軸的機械能；這機械能可用來帶動工作母機、機器和發電機。

前面所描寫的蒸汽機，若是熱變功的過程一次完事，那它就沒有什麼效用了。所以，活塞從原來極限位置（左邊）滑動到另一極限位置（右邊）後，應該返回原處，並且過程重新開始。當活塞返回期間，汽缸中比鍋爐汽壓低的蒸汽洩入特殊的器具——冷凝器 B 。冷凝器水管中有冷水流動，蒸汽冲刷這些水管，把熱量傳給冷水後凝結成水（冷凝水），經水泵 d 打進鍋爐。在鍋爐中水吸熱再變成蒸汽，重複循環。這樣，在上述蒸汽機中，活塞向右滑動一次後又回來準備再這樣動。重新滑動是由從鍋爐得到的一部份新鮮蒸汽產生的。

上述活塞每次回到原始位置，工質（蒸汽）又在原始狀況的機器，叫做循環發動機。循環發動機主要如下：鍋爐中的工質自燃料燃燒結果所產生的高熱氣體接受熱量 q_1 （高熱氣體可稱為高溫熱源），而在凝

器裏面向冷却水排出熱量 q_2 (冷却水可稱為低溫冷源, (註))。這兩部份熱量的差額

$$q_1 - q_2 = q_0$$

不再以熱的形式存在, 並且轉變成機械能, 靠這機械能作成了功 w_0 。同時按照熱力學第一定律:

$$q_0 = Aw_0.$$

多年製造發動機的經驗證明: 若無上述熱源及冷源, 在循環發動機中完成熱能變成機械能的過程是不可能的。根據這經驗, 推出熱力學第二定律浦朗克說法:

只冷却一個熱源並舉起負載的循環發動機是造不成功的。

這說法就確定: 只有為作功而受冷却的熱源, 不可能得到機械能 (例如舉起負載)。從前段所描寫的蒸汽動力廠看出, 參與其中的循環發動機與熱力學第二定律浦朗克說法並不矛盾; 因為產生機械能時, 工質不僅自熱源吸取熱量也向冷源排出熱量。概括的說: 任何循環發動機至少要有一個熱源一個冷源才能工作。從上面例子可以看出: 熱源所供給的熱量 q_1 並沒有全部轉變成機械能, 只有它減去排到冷源熱量 q_2 後的差額轉變成了機械能。

熱力學第二定律浦朗克說法指明: 企圖製造只有一個熱源的發動機是枉費心機的; 同理, 這種發動機叫做第二種永恆動力機, 並且熱力學第二定律又可以這樣表述: 不可能製成第二種永恆動力機。

倘若能創造這種發動機, 會有什麼意義, 可以從下面的例題看出來。假設想利用海水含蓄的熱能使發動機做工。先認為全部海水的溫度相同。例如在循環發動機裏面將相當於這個熱源降低溫度 1°C 的熱能完全變成機械功, 若能成功, 那麼當海水流量為 1 立方公尺/秒

註: 在這種情形, 或叫吸熱器更好些。

時，這發動機的功率將是：

$$\frac{1 \times 1000 \times 427}{102} = 4200 \text{ 瓦}.$$

這樣的發動機完全符合熱力學第一定律，因海水所耗費的熱能轉變成機械功了。不過實際效果就等於是「第一種永恆動力機」的效果，因為汪洋大海所含蓄的熱能是取之不盡的！

企圖利用例如地球含蓄的熱能製造發動機，同樣道理，也是不能成功。

日常的經驗和觀察證明按上述條件製造發動機是不可能的。根據發動機實際製造經驗斷定，問題倒不是構造上的困難，也不是發動機中所採用工質的性質，只因這種發動機先假定工質僅從一個熱源吸取熱能就可以變成機械功。

其實若有個低溫冷源配合熱源，那麼利用海水熱能做工的發動機就可以實現（參看第7頁附註）。按本段例題情況，這冷源是個補充條件，滿足這補充條件，熱力機就可能實現。

現在考察另外一個例題：缺乏某些補充條件也不能把熱能變成機械功。

設台子上擺着個充滿氣體的容器。裏面的氣體可以認為是熱源。假想只因耗費了這氣體的熱能，不藉任何外力干涉容器自動升起，這現象與熱力學第一定律仍然沒有什麼抵觸。想像氣體分子含熱而紛亂騷動的結果，上蓋比下底受的撞擊大，因此舉起負載（容器本身及氣體）。若是真能發生這樣現象，我們就有了：熱能（分子運動）轉變成機械能（容器升起）。

根據熱能的性質，原理上雖然可以想像分子撞擊按照有利於做功的條件分佈，可是日常經驗證明，在自然界從來沒看見過上述現象。原

因是：分子數目那樣多，紛亂騷動，各有各的方向，所以這種現象的機會實際沒有。

即使從外界供熱，照上述方式把熱能變成機械功也還是不可能，因為不能先假設：接受的熱能使所有分子產生同樣方向的分速使容器移動，移動後這種定向分速相等的狀態又復消失。

不過，若把氣體放在汽缸中，並有活塞允許氣體膨脹，那麼剛才所說的兩種情況就可能把熱轉變為功。這裏，氣體增加容積是個補充條件，滿足補充條件，使熱能變成機械能的過程成為可能。

這些及許多其他類似這樣例題的結果，歸納起來成屬於湯姆孫的熱力學第二定律的另一種說法。

在自然界，全部的效果是冷却熱源並相當地舉起負載的過程是不可能的。

根據這個說法可以看出：如果熱轉變為功在自然界中唯一的結果（「全部的效果」）是消費了熱源的熱能就獲得全部熱能當量的機械功，這種轉變是不可能的。

按前面兩種說法看出，第二定律和第一定律一樣，都是關於熱能轉變成機械能的問題；不過第二定律從另一方面研究它們，那是從實現這轉變過程的必要條件的觀點。

以後這種轉變過程叫做「基本過程」。根據例題討論可以看出這種轉變的條件是：自然界的某種「補充過程」的存在。循環發動機的補充過程是向冷源排熱，除「冷却熱源，舉起負載」外還有排熱過程，所以與第二定律就沒有矛盾了。

在有活塞的汽缸中氣體膨脹的例題，因同時進行着增加氣體容積的補充過程，熱的轉變為功，並不是「全部的效果」，所以與第二定律也不矛盾。

相反的，機械能變成熱能（譬如摩擦生熱）的過程，進行時就可以不需要在自然界與它同時進行任何補充過程。

這些不需其他輔助、自動進行的過程叫做自發過程（有時也叫自然過程或無償過程）。

於是，摩擦時機械能轉變成熱能是自發過程。熱能轉變成機械能是非自發過程。

像剛才討論的熱能與機械能互相變換這樣的過程，自然界還有許多；在一種方向進行容易，是自發的，不需要任何補充過程；反方向則不能自動進行。譬如：熱物體向冷物體傳熱的過程，我們到處經歷都確信是自發的；但反過來冷物體向熱物體傳熱却不可能是自發的，這也是從經驗確信的。

根據上述現象的不可能性，又可寫出第二定律的另一個說法：

熱永遠不會自發的從一個低溫物體傳到另一個高溫物體。

這說法屬於克勞西烏思。不僅字面上如此，這說法的意思是：即使有任何機械幫助，若唯一的效果便是由低溫向高溫傳熱，仍不可能實現。

我們再討論一個例題：設容器中有隔板把容積分成兩半，一半充滿氣體，另一半是真空。若把隔板抽出，那麼氣體就自發的瀰漫全部容積。可以說氣體向真空自由膨脹（沒有做功）。可是相反的過程——氣體自動的收縮回到起始容積——是不會自己發生的。

擴散及溶解過程就屬於這種。

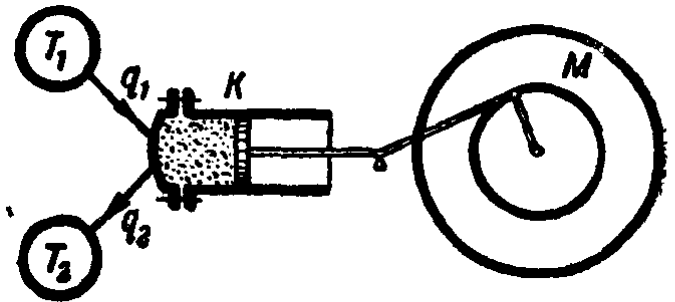
根據考察結果斷定，前述幾種基本過程，正像熱能變機械能過程一樣，不可能自發的逆轉。推廣到所有前述各過程，這些考察導致第二定律更廣泛的總結：自發過程是不可逆的。

第二定律這樣的說法是根據考察結果的經驗形式。只是需要附

帶說明，因為考察是在已知範圍，不能超出地球情況的界限，所以把這個定律引伸到超出這些界限的其他情況及範圍，就失去根據了。

那麼第二定律就肯定：自發過程若要逆轉，需要有補充過程同時進行。下面再詳細討論自發過程的逆轉問題，首先是熱能變成機械能這個過程。

過程簡圖如 5-2 圖：設 T_1 —高溫熱源； T_2 —低溫冷源； K —汽缸，缸中有參加熱能轉變成機械能的物質（工質）—氣體； M —儲存所得機械能的飛輪。這個過程進行的方式如下（下段將再詳細敘述）：氣體自熱源接受假定是 q_1 單位的熱能，膨脹做功，然後發生工質的壓縮，壓縮時向冷源排出 $q_2 < q_1$ 單位的熱能；結果是



第 5-2 圖

$$q_1 - q_2 = q_0$$

單位的熱能變成機械功。接着又重複膨脹過程，所以是週期的變化。

本節的循環發動機，和前段描寫的蒸汽動力廠一樣，按熱力學第二定律，自熱源吸取的熱量 q_1 不可能全部轉變為功；有一部份熱量 q_2 排到冷源，不能在這個系統裏再利用它轉變成機械能。

在這個過程中， q_0 單位的熱能變成機械能與第二定律並不衝突，因與它同時進行着另一過程——排熱給冷源的過程，排熱就是所需的自然界中補充過程（註）。

註：回到本段開頭利用海水熱能的例題，需要說明：實際上海水溫度按水的深淺而不同，特別在熱帶海洋是這樣。這溫度差可以利用來製作發動機。這樣的循環動力機既有熱源及冷源，與第二定律就不矛盾了。法國人克勞德及布謝羅曾做過這樣的設計（參考：蓋·戴帖爾：「將來的能源」）。

確定熱能變成機械能必需遵守一定的條件，而與例如摩擦時所生逆向過程相反，第二定律這樣地說明熱能的質的方面以及它與機械能的差別。

現在研究前邊所舉例題中那些按照第二定律不能自發進行的過程的進行條件是怎樣。

先談談容器中所含氣體膨脹時熱能變成機械能的過程。

在這過程中，工質的起始和終止狀況不同。在循環發動機裏面，熱能變成機械能的過程是週期性的，經過一個循環，工質又恢復原始狀況；所以伴隨這過程的補充現象只好在工質外面進行，並且表現為向冷源排熱。上述第二種例子的情形，却是另外一樣，工質在這裏不恢復原始狀況，所以補充過程可以與工質狀況的變化相連；實際上，如果有氣體容積改變，這情形中能量的轉變是實現了的。

下面是我們曾說過的熱源向冷源傳熱的過程。這個過程自己不可能逆轉。不過製冷裝置的存在說服我們，機械能變成熱能的過程若能同時進行，也就是在作了機械功時（參看 15-1 節及 15-2 節），那麼冷源向熱源傳熱還是可能的。其次氣體的自發壓縮是不可能的，若與由冷源向熱源傳熱過程中同樣地有機械能變成熱能同時進行，包含氣體的容器內如果裝有活塞，那麼自發的壓縮氣體也可能實現，並不違背第二定律，也就是這情形中的補充過程將是作出了功。

集中觀點在改變方向問題，考察一系列過程的結果，建立了熱力學第二定律。中心內容是：這些過程順方向進行是自發性的，反方向却不是自發性的；好像是大自然只允許順一個方向變，不允許反方向變。有時候藉口認為在上述現象中有某種超乎人們以外的力量指導這些過程。此外，熱力學第二定律僅根據局部觀察的實驗而來，曾經給很多人有理由假設有些複雜現象仍舊隱蔽，能源做功的方式也許與第二定

律的原理完全不同。這表現在大量發動機製造設計好像是不遵守熱力學第二定律的限制。

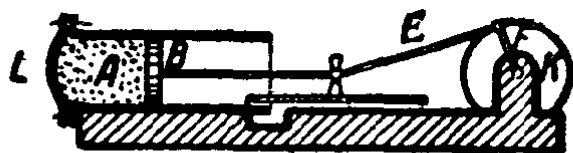
以後會看出來，第二定律說明的熱能變機械能這性質的理由，是物質結構及熱能的本質。

從這一方面考慮熱力學第二定律，肯定地可以說，在我們的發動機工作範圍內，它完全正確。另一方面從同一考慮得出某些過程定向變化原因的解釋，這就駁斥任何有某種不唯物力量來源存在的胡說（參看第 5-15 節）。

5-2 週轉過程或循環。熱工效率

轉變熱能成為機械能的機械叫做熱力機。工質在熱力機裏面膨脹就得到機械功。為了滿足提出的要求，熱力機必須循環動作。

現在稍微詳細地討論活塞式發動機的工作情況。主要機件是汽缸 A （第 5-3 圖），活塞 B 在汽缸中週期往返地直線滑動，藉連桿 E 及曲臂 F 變成曲軸的旋轉運動。



第 5-3 圖

活塞式發動機裏面的工質是蒸汽或氣體。蒸汽由鍋爐經管路來供給。內燃機中的氣體是供入氣缸中的燃料的燃燒產物。

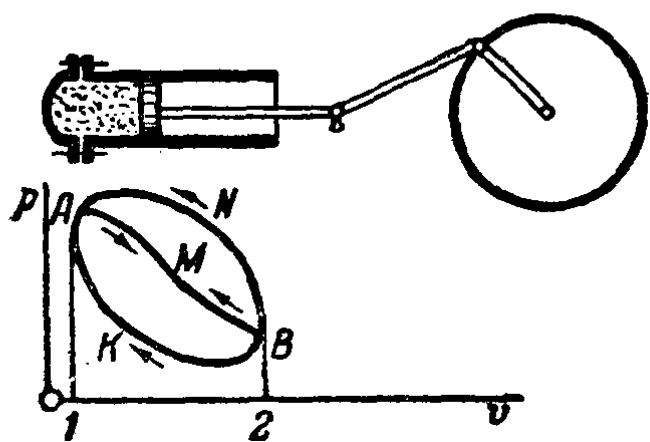
設工質佔據活塞在左邊極限位置與氣缸頂 L 中間的空隙。膨脹時活塞被迫向右滑動，氣體做功。當活塞到達右邊極限位置時，大部份工質洩出氣缸。裝置在曲軸上的飛輪的慣性使活塞返回。活塞藉進入氣缸的一部份新工質完成下一個行程。

這樣，活塞式發動機工作的週期是：活塞自一個極限位置到另一個極限位置必須再回到原處。在實際製出的發動機中，每一個膨脹行程

開始必須填入氣缸一部份新的工質，並且每次填入工質的參數相同。不過在熱力學討論問題，因為不問是否原先工質留存或是新工質填入，從熱變功的觀點橫豎一樣，是不是有一部份新工質填入，就完全沒有關係。所以可以認為氣缸裏總是那定量氣體經歷一系列的狀況變化，在高溫熱源及低溫冷源之間傳換熱能。

這情形中發動機的工作週期性將表現在：當活塞回到原來位置時，工質也恢復原始狀況，相當於每次總填入同樣參數的新工質一樣。

現在，在 $p-v$ 圖線上討論這個過程。設在 $p-v$ 圖中(5-4 圖)以某一曲線 AMB 代表活塞從左到



第 5-4 圖

一曲線 AMB 代表活塞從左到右時氣體的膨脹過程。為使下次再經歷同樣過程，工質必須恢復到原始狀況 A 點。藉活塞返回行程的壓縮可以使工質恢復到原始狀況。壓縮可以經歷 BNA , BMA 或 BKA

等不同路線實現。到底實現的是那一條壓回路線，要看工質與熱源或冷源傳換熱能的情形，即吸熱還是散熱和傳換熱能的數量多少而定。

現在考察在這樣得出的一些過程中功是多少。 $A-M-B-2-1-A$ 面積可以衡量按 AMB 曲線膨脹所收獲的功。若按 BNA 曲線進行壓縮，則消耗功由 $A-N-B-2-1-A$ 面積表示。這樣，消耗的比收獲的功還多；顯然，按收獲機械能的觀點說，經過這路線恢復原始狀況是不利的。

若經歷 BMA 路線回到 A ，則消耗功 $A-M-B-2-1-A$ 與收獲功相等。因為發動機不產生有用功，這路線從收獲到能的觀點看也是不利的。最後第三種情形，壓縮消耗功以 $A-K-B-2-1-A$ 面積表示。這

面積小於相應於膨脹功的面積 $A-M-B-2-1-A$ 。這路線最合適，因為兩個過程結果能淨收獲相應於兩塊面積差數的功：

$$A-M-B-2-1-A - A-K-B-2-1-A = A-M-B-K-A.$$

這差數代表曲軸轉一週（活塞走兩個行程），在理想發動機中完全傳給活塞桿的功，所以又叫有用功（註）。

計算有用功時是根據膨脹時所有功都傳給活塞桿。不過不應該這樣算，因活塞壓縮右面氣體時要消耗一部份功。另一方面，在同一計算中，我們假定在返回行程時全部壓縮功由加在活塞桿上的力供給。其實也並不是這樣，活塞右邊的氣體也做了一部份壓縮功（在個別情形中活塞右邊的氣體就是周圍的大氣）。因為活塞來回兩個行程，右邊氣體的功相等只是符號相反，所以計算理想發動機的有效功時可以不必注意右邊氣體的功，只計算汽缸內氣體膨脹功及壓縮功的差數，如我們求定 $AMBK A$ 面積時一樣。

$AMBK A$ 過程的特徵是：工質自 A 點出發，中間經過一系列的狀況變化，最後又回到由 A 點代表的原始狀況。像這樣的過程叫週轉過程或叫循環。

完成循環的始終是原來那部份工質，循環的組成都是些可以逆復的過程，這樣的循環叫做理想循環；與工作的實際情況是有區別的。

理想循環顯然應該用摩擦、撞擊、輻射散熱一概都沒有的機械完成。這樣的機械，如果機械損失也沒有，就叫做理想發動機。

利用週轉過程的概念可以證明參數 u 和 i 的重要性質。在 2-1 節中曾注意到氣體的內能是狀況的函數，即：

$$u = f(v, T),$$

式中按照氣體特性公式：

註：這有用功應與在實際發動機中叫做有效功的有用功分別清楚。

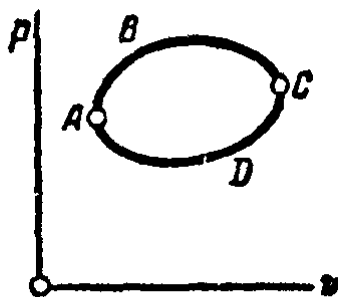
$$\varphi(p, v, T) = 0.$$

根據這關係可以判定在週轉過程或循環中 氣體自任何狀況出發而重新回到原始狀況時,則內能的變化等於零。因此設有 $ABCD A$ 循環(5-5 圖),則內能變化:

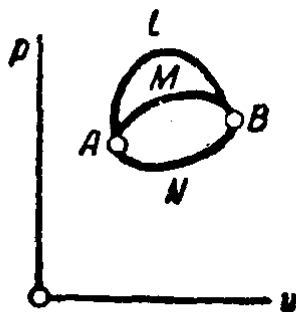
$$\Delta u = 0. \quad (5-1)$$

$ABCD A$

利用這個原理可以推論內能這一個參數的下列性質,這性質是由



第 5-5 圖



第 5-6 圖

於這參數是狀況函數的結果:內能變化只看起點與終點的狀況,不管經歷什麼過程。 並且實際上設 (5-6 圖) 氣體自 A 經過 M 到 B 的內能變化:

$$\Delta u = x,$$

$A M B$

自 B 經過 N 回到 A 的內能變化:

$$\Delta u = y.$$

$B N A$

但 $A M B N A$ 是個循環,按 (5-1) 式,

$$\Delta u = x + y = 0. \quad (a)$$

設氣體自 A 經過 L 到 B ,假定

$$\Delta u = x',$$

$A L B$