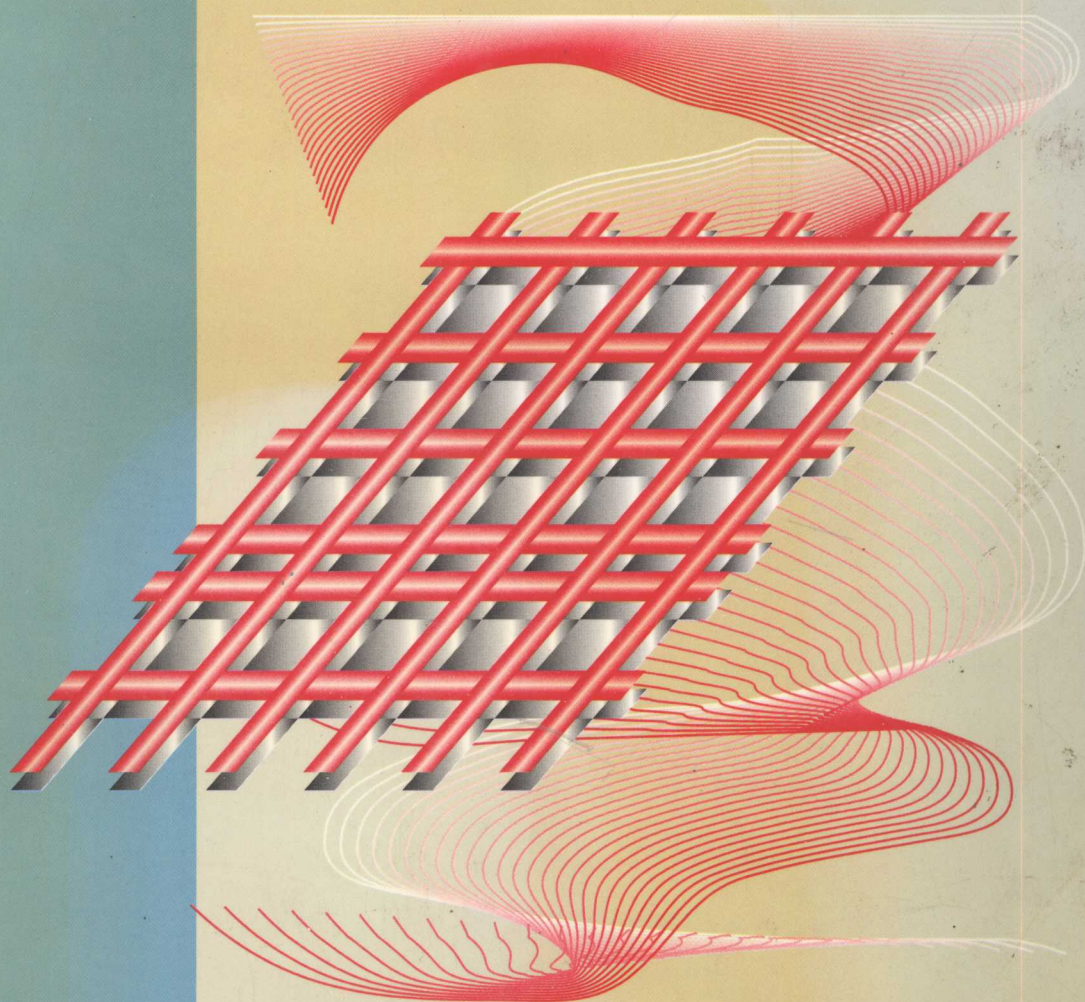


大连海事大学  
出版基金丛书

# 高等工程热力学

袁金良 岳丹婷 编著



大连海事大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

高等工程热力学/袁金良,岳丹婷编著.-大连:大连海事大学出版社,1997  
(大连海事大学出版基金赞助学术丛书)

ISBN 7-5632-1074-1

I. 高… I. ①袁… ②岳… III. 工程热力学 IV. TK123

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 23890 号

**大连海事大学出版社出版**

(大连市凌水桥 邮政编码 116026 电话 4684394)

大连海事大学印刷厂印刷 大连海事大学出版社发行

1998 年 1 月第 1 版 1998 年 1 月第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:10.5

字数:262 千字 印数:1~500 册

责任编辑:金以铨 封面设计:金桃

责任校对:书严 版式设计:瑞国

定价:15.80 元

## 内 容 简 介

全书共八章,其中前七章以平衡态、可逆过程的宏观理论为主介绍了工程热力学的基本原理、基本理论,第八章介绍了作者近年来的相关科研成果。全书采用我国法定计量单位。

本书是介于大学工程热力学教材和工程热力学专题文献之间的参考书,可作为动力工程等学科(专业)的研究生及高年级本科生的教材,也可作为相关专业教师、科研人员的参考书。

## 前 言

100 多年来,传统的工程热力学主要研究对象是热能转换为机械能的规律和方法,除了基本原理和定律以外,各种动力(或消耗动力)循环的热效率(或性能参数)分析是其主要任务,这方面的研究也取得了长足的进步。近 30 余年来,新能源的开发、新循环及相应工质的研究、对各种装置或设备进行综合节能分析等,已成为世界范围内的新课题,引起和带动了工程热力学在基本原理的阐述、论证和结构体系等方面相当大的发展。本书是作者在多年研究生教学实践和科研工作的基础上编写的,定名为《高等工程热力学》。它既区别于大学学习过的工程热力学,标志着所研究的内容进入了一个新的阶段,从深度和广度两个方面进一步探讨这门学科的基础理论和研究方法,又区别于国内外现行出版的专题文献和著作。它采用更适合于动力类学科(专业)工程应用的观点和方法,重视分析处理问题的科学性,并注意内容的现代化。

本书是在非工程热物理类工程热力学的基础上,以介绍热力工程所涉及的热力学理论和研究方法为主。内容突出工程实际,并注意体系的完整性。概念的说明、原理的论证、公式的推导比较严密,具有独特的见解。全书共八章。前三章属于基本概念与基本理论部分,接着三章讲述无化学反应时有关工质的热力性质和热力过程,第七章为化学热力学,而把作者近年来的相关科研成果列于最后一章。

第一章着重介绍了热力学研究对象的特殊性和能量转换的内外条件,并对温度、平衡态、可逆过程以及功、热量等重要概念进行了必要的阐述。第二章介绍了热力学两个基本定律,把可逆过程和不可逆过程热力学第二定律加以区分,以更通俗的方法采用改进的喀喇氏法导出熵函数的存在和熵增原理。第三章专就能量的可用性进行阐述,着重对能量的可用性进行系统的分析,并较详细地介绍了各种不可逆过程及功损。第四章介绍了近代实际气体常用的状态方程及热力性质。单相多组分系统的热力性质的计算方法和热力理论为第五章的重点内容。第六章除纯质相平衡的有关内容外,还重点介绍了多组分相平衡的理论和计算方法。第七章简单介绍了化学热力学的基础知识。第八章介绍的五个专题是编著者近年取得的相关科研成果,作为基本理论的具体应用。

本书由袁金良、岳丹婷分章编写。第一至第三章及第四章前半部分由袁金良编写,第五至第七章及第四章后半部分由岳丹婷编写。全书由舒宏纪教授主审,杜先之、滕毓富等也认真阅读了原稿,并提出了不少宝贵意见,在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于编著者水平有限,书中错误和缺点在所难免,欢迎读者批评指正。

编 著 者

## 目 录

<b>第一章 热力学基础</b> .....	(1)
第一节 热力学研究对象的特殊性.....	(1)
第二节 能量转换的条件.....	(2)
第三节 温度的热力学定义.....	(2)
第四节 热力学平衡态.....	(5)
第五节 可逆过程.....	(7)
第六节 功和热量的定义.....	(8)
<b>第二章 热力学基本定律</b> .....	(10)
第一节 热力学第一定律和系统的储存能.....	(10)
第二节 热力学第一定律的一般方程.....	(11)
第三节 开口系统热力学第一定律的应用——流动分析.....	(12)
第四节 热力学第二定律.....	(16)
第五节 可逆过程热力学第二定律表达式.....	(17)
第六节 不可逆过程热力学第二定律表达式.....	(21)
<b>第三章 能量的可用性及功损</b> .....	(23)
第一节 概述.....	(23)
第二节 能量的可用性分析.....	(24)
第三节 不可逆损失与熵产.....	(26)
第四节 熵分析与应用.....	(29)
<b>第四章 实际气体状态方程及热力学性质</b> .....	(38)
第一节 实际气体与理想气体的偏差.....	(38)
第二节 维里状态方程.....	(39)
第三节 对比态原理.....	(43)
第四节 一些常用的状态方程式.....	(46)
第五节 纯质的热力学基本方程.....	(49)
第六节 热力学性质的一般表达式.....	(50)
第七节 余函数 通用热力学参数图.....	(56)
<b>第五章 溶液的热力学性质</b> .....	(65)
第一节 基本概念及定义.....	(65)
第二节 变成分系统的基本方程组 化学势.....	(66)
第三节 偏摩尔参数.....	(68)

第四节	混合过程热力性质的变化 .....	(72)
第五节	逸度 .....	(75)
<b>第六章</b>	<b>纯质和多组成系统的相平衡 .....</b>	<b>(82)</b>
第一节	平衡和稳定性 .....	(82)
第二节	相平衡条件 .....	(85)
第三节	相律 .....	(87)
第四节	纯质的 $p-v-T$ 热力面 克拉伯龙方程 .....	(87)
第五节	有曲界面时的相平衡 .....	(89)
第六节	二元气液系统 .....	(93)
第七节	沸点的升高和凝固点的降低 .....	(96)
第八节	高阶相变 .....	(99)
<b>第七章</b>	<b>化学热力学 .....</b>	<b>(101)</b>
第一节	含化学反应时的热力学第一定律 .....	(101)
第二节	化学反应方向的判据与平衡条件 .....	(103)
第三节	化学反应的平衡常数和平衡成分 .....	(105)
第四节	温度和压力对平衡的影响 .....	(109)
第五节	热力学第三定律 .....	(111)
第六节	燃料的化学焓 .....	(112)
<b>第八章</b>	<b>应用专题 .....</b>	<b>(115)</b>
一、	换热器焓产及能量转换质量分析 .....	(115)
二、	船舶冷却系统的焓分析及其优化 .....	(118)
三、	强迫对流条件下金属表面改性对抑制结霜的理论分析 .....	(121)
四、	用气泡生成理论模拟闪急喷射的研究 .....	(125)
五、	应用低能复合膜改善水蒸气在壁面相变形态的热力学分析 .....	(129)
<b>附录</b>	<b>.....</b>	<b>(139)</b>
附录一	实际流体计算用图表 .....	(139)
附录二	热化学数据表 .....	(142)
附录三	气体定压比热的拟合方程 .....	(163)
<b>参考书目</b>	<b>.....</b>	<b>(164)</b>

# 第一章 热力学基础

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性如无清晰的认识,相应的研究将会迷失方向。本章将在工程热力学的基础上,介绍热力学研究对象的特殊性,并重点讨论和分析热力学中最基本、最重要的一些原理和概念,为后续章节内容的介绍奠定必要的基础。

## 第一节 热力学研究对象的特殊性

力学是研究机械运动中的特殊矛盾的,电学是研究电运动中的特殊矛盾的,热力学则是研究热力系统热能与机械能转换的特殊矛盾的。每门科学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,特殊矛盾和特殊运动也正是其研究的核心问题。

经验指出,当高速行驶的汽车突然刹车时,汽车的动能通过摩擦变成热而被路面和汽车轮胎吸收;反之,让路面和汽车轮胎放出相同数量的热,汽车却不能恢复到原来高速行驶的状态。也就是说,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,即机械能和热能之间的转换具有方向性。分子作无序的热运动时,热力学系统所具有的能量称为热能。热力学系统作宏观运动时,组成热力学系统的分子作同向的有序运动,此时系统所具有的能量称为机械能。虽然热能和机械能都是能量,但二者反映的运动形式不同,而且不难理解,有序运动变为无序运动容易;反之则难。如使热能变为机械能,通常是通过对气缸中的气体加热使其膨胀来实现的。由于活塞不能无限制膨胀,受其运动的束缚,气体的无序能只能部分变为有序能。

综上所述,能量转换所以会有方向性,根本原因是热力学系统的有序和无序运动形态的差别。热能是相应于分子无序热运动的能量。除此之外,其他诸如电能、机械能等能量都属有序运动的能量。热能和其他形式能量的区别就在于无序和有序。热力学研究的正是作为无序能的热能与其他有序能的能量之间转换时的特殊矛盾。

如前所述,一定数量的热能,即使在人为条件下也只能部分转换为机械能,而如果是机械能,就可全部转换为热能,即能量除数量外还有转换能力的大小或质的差异,同时具有量和质的双重属性。人类通过长期观察大量自然现象,总结出能量转换时在量和质两方面遵循不同的客观规律,即热力学第一定律及热力学第二定律,从而奠定了研究热现象的基本理论基础。

热力学第一定律的实质是能量转换及守恒定律。能量转换时,无论有无热运动参与其中,能量转换和守恒定律总是正确的,它普遍适用于包括热力学在内的各学科领域。如把热力学第一定律表达式中有关热的各项删去,同样可用于分析与热现象无关的其他现象。热力学第一定律仅从能量的数量方面揭示了能量转换的客观规律,但因能量守恒及转换存在于各种现象中,因此热力学第一定律就其性质而言是一普遍规律,而不是热现象的特有规律。热力学第二定律是从能量质的方面揭示与热现象有关的能量转换的客观规律性。这个规律正是热力学这门学科研究的特殊运动和特殊矛盾。与热无关的能量转换,这一规律并非必要。因此,如无热力学

第二定律揭示的自然规律,热力学就没有独立成为一门学科的必要,也没有建立热力学这门学科的可能。

在全面研究能量转换过程中,热力学第一定律和热力学第二定律具有相同的地位,但作为一门独立的学科而言,热力学第二定律在热力学中应居主导地位。因此,热力学是一门研究能量转换的科学,而且是着眼于能量的质而研究的科学。

## 第二节 能量转换的条件

同自然界发生的一切过程和一切事物一样,能量转换不能孤立地进行,总是在一定的内部条件和外部条件下发生的。热力学第一定律和热力学第二定律这两个基本定律是客观规律,是不以人们意志为转移的。但在不违反客观规律的前提下,人们可以改变能量转换的内外条件,甚至可以创造,以使能量转换朝着有利于改变客观世界的方向发展。因此,实现能量转换的内外条件应是热力学研究的主要内容。

工质是能量转换的媒介,是实现能量转换的内部条件,工质的种类不同,能量的转换效果也不一样。如热能变为机械能的转换通常是靠工质容积的膨胀来实现的,因此,受热后容积容易膨胀的物质(如气相物质)才能作为热功转换的工质。气相物质种类繁多,热力学中对其性质的研究,实质上就是研究能量转换的内部条件。

在热功转换时,如把气缸的活塞卡住,不许它移动,或把工质置于容积不变的刚性容器中,此时即使有了气相物质,热变功的转换过程也无法实现。如欲使之实现,仅有内部条件是不够的,必须要有允许工质容积变化的外部条件,外部条件有时是关键。在不同的外部条件下,工质的状态变化过程不同,能量的转换结果也随之而异,因此,工质状态的变化过程是外部条件作用的结果。在热力学中,人们是通过工质状态变化的热力过程来分析外部条件的影响的,而不管外界的具体情况如何,更不描写外界的状态变化。

热力学中研究工质的热力过程,其实质就是研究外部条件对能量转换的影响。如对封闭系统而言,外界对系统的作用不外是热和功两种方式。外界对工质没有热和功的交换时,工质的状态就不会变化,也就形成不了过程。定容过程表示工质的容积不能改变,对外作的功为零,但既然是过程,外界对系统热的作用是不可少的。同理,绝热过程表示外界与系统无热的交换( $dQ=0$ ),但不能没有功的交换( $dW \neq 0$ )。除上述两个特殊过程外,其他过程中功和热的数值均不为零,不同数量的功与热的比值( $\frac{dW}{dQ}$ )构成了种种不同性质的过程,表征着不同的外部条件。因此,热力学中研究工质的热力过程,其实质就是研究外部条件对能量转换的影响。

## 第三节 温度的热力学定义

表征物体冷热程度的物理量称为温度。人们凭借感觉可以知道物体的冷热,但不能定量地说出物体的温度。要正确地定量表示物体的温度,必须对温度作出严格的定义。

### 一、热力学第零定律、温度

温度概念的建立和温度的测定都是以热平衡现象为基础的。有甲、乙两个热力学系统,一个较热,另一个较冷,但它们都处于各自的平衡态。今使甲、乙之间发生热的相互作用而进行热



传递,它们原有的平衡态就被破坏。经过足够长的时间以后,两个系统达到热平衡。

今有甲、乙、丙三个系统,如甲和乙处于热平衡,且甲和丙也处于热平衡,经验表明,乙和丙必处于热平衡。“两个系统分别与第三个系统处于热平衡,这两个系统彼此之间必定处于热平衡”,这就是热平衡定律。它是热力学的一个基本定律,它不是从热力学第一定律或热力学第二定律推演出来的。从热力学的逻辑推理来看,它居于热力学第一定律和热力学第二定律之前,因此称为“热力学第零定律。”

根据热平衡定律,处于同一热平衡状态的所有热力系统(不论它们是否接触),必定具有某一个共同的宏观特性,描述这个宏观特性的物理量称为“温度”。温度的热力学定义为:“系统的温度是用以判别该系统与其他系统是否处于热平衡状态的参数”。

温度决定于系统的状态,是状态参数。它和别的状态参数的区别在于,只有温度才是热平衡的判据。两个热力学系统只要温度相同,它们间就处于热平衡,而与其他状态参数如压力、比容等的数值是否相同无关。温度是与热平衡定律直接相联系的。

## 二、温标

温度的定义,只是定性地说明了温度的性质,还应进一步由定性而及定量,标定温度的数值。为此,要建立温标,即建立温度的数值表示。

液体的容积、一定容积中气体的压力、金属丝的电阻以及其他物质的某些性质都随温度而改变。人们利用这些特性制成了水银温度计、压力表式温度计和电阻温度计等。这种利用测温物质的性质作为测量温度的温标,称为经验温标。基于热力学第二定律,可以建立一种不依赖于任何测温物质性质的温标,称为热力学温标,也称绝对温标。

### 1. 热力学温标

由两个可逆等温过程和两个可逆绝热过程组成的卡诺循环,其热效率  $\eta_c$  为

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{\theta(Q)_L}{\theta(Q)_H}$$

由此可得

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{\theta(Q)_L}{\theta(Q)_H} \quad (1-1)$$

式中,下标 H 和 L 代表高温和低温; $\theta(Q)$  是以热量为测温物理量尚待标定的温度。由此可知,卡诺循环热源吸收或放出的热量与热源温度成正比。对热力学绝对温标,此正比关系式可写成

$$\theta(Q) = aQ \quad (1-2)$$

由式(1-1)给出的只是温度的比值,为了给出具体数值,需要确定式(1-2)中的系数  $a$ 。1954 年国际计量会议规定水的三相点的绝对温度为 273.16K。就三相点而言,式(1-2)可写成

$$\theta(Q_{T,P}) = 273.16 = aQ_{T,P} \quad K$$

或

$$a = \frac{273.16}{Q_{T,P}}$$

代入式(1-2)可得

$$T = \theta(Q) = 273.16 \frac{Q}{Q_{T,P}} \quad (1-3)$$

式中, $Q_{T,P}$  为可逆热机与温度为 273.16K 的热源交换的热量; $T$  为被测热源的温度; $Q$  为可逆热机与被测热源交换的热量。这种利用热力学原理建立的温标称为热力学温标。

### 2. 理想气体温标

人们发现,低压下(约  $10^5\text{Pa}$  或更低)利用不同气体做成的各种温标,压力恒定时的容积变化或容积恒定时的压力变化,都几乎相同。当压力逐渐减小时,这两种温标的差异越来越小。这种性质的推论是,当压力逐渐减小时,所有的实际气体都具有理想气体的性质,其压力、容积与温度的关系都趋于同一极限。因此,有可能将任何实际气体的相应参数外推到零压,并把这种参数作为标准测温参数。

假定某种气体,当容积不变时,它的压力和温度成线性关系,即

$$\theta(p) = ap$$

式中,  $a$  为待定系数;  $p$  为气体的压力;  $\theta(p)$  为气体的温度。

我们就可将这种气体当作标定温度的物质,而把压力作为标定温度的物理量,如仍以水的三相点为标准点,绝对温度规定为  $273.16\text{K}$ ,按式(1-3)可得

$$\theta(p) = 273.16 \frac{p}{p_{T,P}}$$

式中,  $p_{T,P}$  为气体在三相点时的压力。

对于实际气体,  $p \rightarrow 0$  时可认为是理想气体,因此可得理想气体温标公式为

$$Q = T = 273.16 \lim_{p_{T,P} \rightarrow 0} p/p_{T,P} \quad (V = \text{常数}) \quad (1-4)$$

实际上气体温度计所使用的气体并非理想气体,测得的压力和温度不成线性关系,首先要根据实际气体相对于理想气体的偏差,修正实际测量所得的压力,然后代入式(1-4)才能得出系统应有的标定温度。由于人类对气体状态方程的研究历史最为悠久,积累的资料很丰富,应用理想气体温度计可以得到极为满意的结果,因此,其他形式的温度计都以气体温度计为标准进行校核,理想气体温标亦被称为基本经验温标,可作为实现热力学温标的手段。

### 3. 国际实用温标

如前所述,温度测量要用理想气体温度计进行校核,但用理想气体温度计获得应有的标定温度,是很麻烦的。首先,遇到的是测量精度和准确度问题。测量时气体温度计的容积将随温度改变,严格地讲,测到的并非定容下的压力。其次,精确测定气体的压力也是不容易的。其三,修正实际气体与理想气体间的压力偏差,要进行繁琐的计算。显然,这不利于实际应用,通常仅限于国家标准计量实验室和某些具备必要装置和条件的实验室内使用。

为了克服理想气体温标在工程实际中应用的困难,经过国际协商,制定了国际实用温标。国际实用温标是在 1927 年被采用的,目的在于提供一种容易准确地复现并且尽可能给出接近热力学温标的实用温标。它经过几次修正,其中以 1948 年的修正版(IPTS-48)和现行的取代前者的 1968 年新版本(IPTS-68)最为重要。IPTS-68 在 1975 年又经过微小的修正,根据它所测定的温度非常接近热力学温标的温度。IPTS-68 是以一些可复现的平衡态(定义的固定点)温度的给定值(用气体温度计检定过)及在这些温度上分度的标准仪器作为基础。各固定点温度间的插补是根据公式得到的,这些公式建立了标准仪器指示值和国际实用温标值间的关系。IPTS-68 的单位为开尔文(符号为 K),定义一开尔文等于水的三相点温度的  $1/273.15\text{K}$ 。国际实用开尔文温度及国际实用摄氏温度分别用  $T$  和  $t$  来表示,它们之间的关系为

$$t = T - 273.15$$

## 第四节 热力学平衡态

为了简化对系统热力状态的描述,即只用少数几个状态参数来描述系统,有必要重温热力学平衡态的概念并讨论平衡的条件和稳定性。

### 一、热力学平衡态的定义

在没有外界影响的条件下,如系统各部分在长时间内不发生变化时,则该系统所处的状态称为平衡态。

系统状态变化的原因可以是外界引起的,也可以是内部自发的。如对孤立系统而言,外界对系统是没有作用的,但系统内各部分间如有温差、压差等驱使状态变化的不平衡势差存在时,就不是平衡态。但孤立系统不平衡趋向平衡的过程是自发的,只要时间充分,最终会达到平衡态,此时内部不平衡势全部消失。对闭口系统而言,外界的作用不外是热或力两种。当系统与外界的温度或压力不等,即系统与外界之间存在着不平衡势差时,系统的状态和总能量不断变化。若外界的温度、压力变化不止,系统与外界之间的不平衡势差无法消除,实现平衡也是不可能的。只有在温度、压力保持恒定的外界条件下,系统才有达到平衡态的可能。经验指出,这种因系统与外界之间的不平衡势差而引起的状态变化,总是朝着削弱外界作用的方向进行的。如外界的温度、压力保持不变,系统的外部势差将会逐步减少,以至最终完全消失,此时的系统与孤立系统无异。

综上所述,无论是系统孤立于外界(孤立系统)或处于一个温度、压力不变的外部条件下,系统与外界势差消失时系统就不受外界的影响,如果在此情况下系统又无内部势差存在,它就处于平衡态。因此,处于平衡状态的热力系统应既无外部势差又无内部势差,系统的总能量保持不变。

不平衡势是驱使状态变化的原因,没有势差是平衡的实质,系统的状态不变仅是现象。系统是否处于平衡态,应从本质而不能从现象来判别。例如,稳态导热中,在外界热的作用下,导热系统有内外势差存在,即使状态不随时间而变,也只能称作稳态,而不是平衡态。

热力学的平衡与力学所说的绝对静止的平衡是有区别的,热力平衡是指系统的宏观状态而言的,是建立在系统内部分子总在永不停息的运动的基础上,确切地讲应是热动平衡。还应指出,热动平衡的概念在时间和空间上都是有限度的,不能无限地加以推广。

### 二、实现平衡的条件

系统是否达到平衡应视其本身有无自发变化来确定。只有在不受外界影响时,系统才有平衡的可能。对无化学反应的热力系统而言,工程热力学已讨论得出热平衡和力平衡是热力学平衡的两个条件。一个具备了热和力的平衡的两相系统,仍有自发相变的可能,相变的结果会改变系统的状态,所以相平衡是实现平衡的第三个条件。对处于热、力平衡下的化学反应系统,反应物与生成物的互变也会使系统的状态发生变化,只有反应物和生成物的数量都不变时,系统的状态才停止变化,因此,化学平衡是实现平衡的第四个条件。

如果把处于不同相下的纯物质看作不同的物质,那么相变和化学反应都属物质的变化,即相变可作为化学反应的特例看待。因此,上述实现热力学平衡的四个条件可归结为热平衡、力平衡和化学平衡等三条。

在没有外界影响的条件下,一个系统是否平衡,完全由其本身的状态确定,因此可用系统

的某种状态参数作为平衡的判据。下面将利用热力学第二定律讨论不同约束条件下简单可压缩系统的平衡判据。

对于孤立系统而言,热力学第二定律可表述为

$$dS_{\text{iso}} \geq 0 \quad (1-5)$$

即孤立系统自发变化时,其熵只能增大而不会减小。当熵为最大值时,系统的状态不再改变而达到平衡态。熵增定理式(1-5)指出了孤立系统自发变化的方向( $dS_{\text{iso}} > 0$ )和实现平衡的条件( $dS_{\text{iso}} = 0$ )。孤立系统与外界既无质量又无能量的交换,因而系统的能量  $E = \text{常数}$ ,是孤立系统变化的约束条件。此时上式也可写成

$$dS_E \geq 0$$

对于只有膨胀功一种模式功的简单可压缩系统,在与外界没有功交换时系统的容积不应改变。如又无热交换,系统的内能也不变。因此,此孤立系统的状态只能在  $V = \text{常数}$  和  $U = \text{常数}$  两个约束条件下变化,从而上式又可写为

$$dS_{U,V} \geq 0 \quad (1-5a)$$

熵增定理在热力学中占有重要的地位,但由于实际应用中要把所有发生变化的有关物体取成孤立系统比较困难,式(1-5a)的使用受到一定的限制。

对于非孤立系统而言,热力学第二定律的表达式为

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (1-6)$$

式中,  $S$  是系统的熵,  $dQ$  是系统与外界交换的热量,  $T$  是外界热源的温度。

对简单可压缩系统来说,仅有膨胀功存在,无论过程是否可逆,均有

$$dQ = dU + dW$$

将上式代入式(1-6),得

$$dS \geq \frac{dU + dW}{T} \quad (1-6a)$$

如规定系统变化的约束条件为  $T = \text{常数}$ ,此时系统和热源的温度必须相等,完全可从系统的变化得出过程进行的方向和实现平衡的条件。式(1-6a)移项后可写成

$$dU - d(TS) = d(U - TS) \leq -dW$$

如以自由能(又称亥姆霍兹函数)  $A = U - TS$  代入上式,则

$$dA_T \leq -dW \quad (1-7)$$

如系统另一约束条件为  $V = \text{常数}$ ,则  $dW = 0$ ,可得

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad (1-8)$$

也就是说,定温定容系统可用自由能判别过程进行的方向( $dA_{T,V} < 0$ )和实现平衡的条件( $dA_{T,V} = 0$ )。

如系统的约束条件改为  $T = \text{常数}$  和  $p = \text{常数}$ ,此时  $dW = pdV = d(pV)$ ,代入式(1-7)可得

$$dU + d(pV) - d(TS) = d(U + pV - TS) \leq 0$$

以自由焓(又称吉布斯函数)  $G = H - TS = U + pV - TS$  代入上式,最后得

$$dG_{T,p} \leq 0 \quad (1-9)$$

即一个定温定压系统可用自由焓指出过程的方向( $dG_{T,p} < 0$ )及平衡的条件( $dG_{T,p} = 0$ )。

### 三、平衡的稳定性

在给定的约束条件下,相应的平衡判据应取得最大值或最小值,这是实现平衡的充分和必要条件。为了判别系统是否平衡及平衡是否稳定,可以假想系统偏离原有状态发生一虚变化 $\delta$ 。如定温定容系统已处于平衡,发生此虚变化后系统自由能的一阶或一至 $n$ 阶变化应为零 $[\delta^n A_{T,v}=0 \quad (n=1,2\cdots)]$ 。为了保证它是稳定平衡,其 $(n+1)$ 阶变化应为正 $(\delta^{(n+1)} A_{T,v}>0)$ ,即

$$\delta^n A_{T,v} = 0 \quad (n = 1, 2 \cdots) \quad (1-10a)$$

$$\delta^{(n+1)} A_{T,v} > 0 \quad (1-10b)$$

式(1-10a)只能用以说明平衡的必要条件。但在满足式(1-10a)的平衡态中,有些状态是难以观察到的(如 $\delta^{(n+1)} A_{T,v} < 0$ 时的平衡),只有符合式(1-10b)的平衡态才是可以观察到的。因此,可以说(1-10a)是平衡的条件,式(1-10b)是稳定平衡的条件。不符合式(1-10b)的平衡称为不稳定平衡。同理,定温定压系统的平衡与稳定的条件是

$$\delta^n G_{T,p} = 0 \quad (n = 1, 2 \cdots) \quad (1-11a)$$

$$\delta^{(n+1)} G_{T,p} > 0 \quad (1-11b)$$

经验指出,同属稳定平衡,有些容易出现,有些不容易出现,稳定的程度有所不同,因此又有稳定平衡与亚稳定平衡之分。例如,饱和蒸气和饱和液体是很容易产生的,它们都属稳定平衡。但是温度高于饱和温度的液体(过热液)和低于饱和温度的蒸气(过冷蒸气),只有在仔细的实验中方可观察到,称之为亚稳定平衡态。

## 第五节 可逆过程

可逆过程是没有不可逆损失的过程。研究可逆过程,应先对不可逆性进行分析,找出不可逆损失的原因。

不可逆损失就其产生的原因来说,可从与系统状态有关的非平衡损失和与物性有关的耗散损失两方面考核。

非平衡损失是由系统的非平衡态引起的,其中包括力的、热的、化学的三种非平衡损失。不平衡会自发地变为平衡,而所有自发过程都是不可逆的,因此,当系统由不平衡变到平衡时,便有了不可逆损失。例如,系统内部有化学不平衡势差存在时,将有化学组成、密度等的变化。一切化学反应,包括不同气体或液体的混合、过热液体或过冷蒸气的气化或凝结等,都是化学不平衡的自发过程。系统原可利用化学不平衡释出有效能对外做功,但在自发过程中并未放出,而是转化成无效能降低了系统能量的品质。同理,也可分析热和力的不可逆损失。总之,处于平衡态的系统是不会有非平衡损失的;处于非平衡态的系统,其不平衡势如任其自然消失就有不可逆损失。

耗散损失是因为机械摩擦阻力、流体的粘性阻力以及电阻、磁阻等的作用而产生的不可逆损失。对于不涉及电磁等其他现象的热功转换而言,热力学只关心与物质的性质有关的不可逆损失。粘性大的流体耗散损失大,无粘性的理想流体则没有粘性耗散损失。

如系统进行的过程中既无非平衡损失,又无耗散损失,则该过程就是可逆的。由此可见,实现可逆过程的条件,第一要是准静态过程(无非平衡损失的过程),第二要没有耗散,即准静态过程与可逆过程的差别就在有无耗散损失。

可逆过程的定义通常表述为：过程发生后，如果系统及其有关的外界均能完全恢复到各自的原始状态，那么这一过程就称之为可逆过程。不难看出，只有在过程中不产生任何不可逆损失时，可逆过程的定义才能满足。

## 第六节 功和热量的热力学定义

### 一、功的热力学定义

如果热力学系统对外界的单一效果可以归结为提升一个重物，则说系统对外界作了功；反之，则说外界对系统作了功。这就是功的热力学定义。

根据功的热力学定义，系统是否对外界做功，是抽象为它对外界实际表现为提升重物来判别的，但并不意味着只有外界实际表现为提升重物时才算做功，可以是真正表现为提起重物，如水泵、卷扬机等，也可以是用于克服外界某种阻力。因为耗散作用最后实际表现为热，所以只要其效果相当于提升外界的重物，则都是系统作的功。

功有不同模式，如膨胀功（又称容积功）、电功、磁功等。但在工程热力学中，最感兴趣的还是膨胀功  $W$ 。在热量是唯一能源的前提下，膨胀功是热能转变为机械能的基本形式的功。如过程是可逆的，膨胀功表示为

$$\bar{d}W_{re} = p dV \quad (1-12)$$

及

$$W_{re,1-2} = \int_1^2 p dV \quad (1-12a)$$

在分析气液两相平衡时，将会遇到扩大液体表面所消耗的表面张力功  $W_{s,ten}$ 。其一般表达式为

$$\bar{d}W_{s,ten} = -\sigma dA \quad (1-13)$$

式中，负号表示扩大表面时外界应对系统做功； $\sigma$  为增加单位表面积所需的功，称为表面张力； $A$  为液体表面积。

在涉及电磁场现象时，当外电场发生变化时，为使电介质中的电偶极子转动而沿一定方向排列，系统对外完成的可逆极化功为

$$\bar{d}W_{pol} = -EdP \quad (1-14)$$

式中， $E$  为电场强度； $P$  为总电矩。

当外磁场改变时，为使磁偶极子定向，磁性物质热力学系统对外作的可逆磁化功可表示为

$$\bar{d}W_{mag} = -HdI \quad (1-15)$$

式中， $H$  为磁场强度； $I$  为总磁矩。

上面讨论的功虽然模式不同，表达式也不同，但表达形式却是共同的，即

$$(\bar{d}W_i)_re = -F_i dx_i \quad (1-16)$$

式中， $W_i$  称为广义功； $F_i$  代表某种强度量，称作广义力； $dx_i$  是在  $F_i$  作用下产生的广义位移； $x_i$  为一广延量。

### 二、热量

外界对系统做功，可以增加其能量；外界对系统加热，也可以增加其能量。可见，功和热是改变系统能量的两种方式。在热力学中，热量的定义为：热量是除功以外，通过边界由外界传递

给封闭系统的能量。

传热和作功都是外界对系统的作用,一个质量不变的系统,外界的作用不是热就是功,但功的模式有多种。如果与系统有关的功有  $n$  种模式,连同传热,外界对系统的作用就有  $(n+1)$  种,每种作用都能改变系统的状态。只有外界的作用完全消失时,系统才能实现平衡,因此确定平衡系统的独立参数应是  $(n+1)$  个。用于确定平衡热力学系统所需的独立状态参数的关系,称为状态公理,即:对于一个给定的系统,可独立变化的热力学参数数目,等于有关的可逆功模式数目  $n$  加 1。

需要说明的是,这一公理中所说的“给定系统”是指数量确定的特定物质,即不但系统的总质量不变,其各组分的质量也不变。换言之,状态公理是指物理系统而言;“加 1”是指通过加热或不可逆功独立地控制系统的能量。简单可压缩系统只有膨胀功一种模式,即  $n=1$ ,平衡状态只要  $1+1=2$  个独立参数就可完全确定。如取比容  $v$  和比内能  $u$  为独立变量,则其余所有的强度热力学参数都是  $u$  和  $v$  的单值函数,即

$$T = T(u, v), \quad p = p(u, v), \quad s = s(u, v),$$

### 思 考 题

1-1 试从热力学第二定律在热力学中居主导地位,说明工程热力学各部分内容的内在联系。

1-2 温度测量和温度的标定有什么差别? 实际测量到的是否就是物体的标定温度? 在什么情况下这两种温度才能一致?

1-3 怎样理解国际温标温度计量单位的大小和温度的计算起点?

1-4 联系状态公理,说明为什么各种模式的功都要用可逆功的形式表述。

## 第二章 热力学基本定律

热力学第一定律,是自然界普遍适用的能量转换和守恒定律在热力系统中的具体应用,揭示出能量转换时在量的方面所应遵循的客观规律。热力学第二定律,则从能量质的属性指出,能量转换时能的质要贬低。这两个定律从量到质全面揭示了能量转换的客观规律,奠定了研究热现象的基本理论基础,有时称为热力学基本定律。本章将在工程热力学的基础上,着重分析两个定律的基本内容和具体应用。

### 第一节 热力学第一定律和系统的储存能

根据人们的实践经验和精确实验得知,自然界存在各种形式的能,例如,与物体宏观运动相联系的机械能(动能、重力势能和弹性势能等),与原子结合为分子相联系的化学能,与原子核反应相联系的核能,以及与分子不规则的热运动相联系的热能等。各种形式的能量不能被创造,也不能被消灭,只能相互转换,且在转换时数值上守恒。这就是自然界的普遍规律——能量转换和守恒定律。

对于孤立系统,无论其内部如何变化,它的总能量保持不变,能量转换和守恒定律可以表示成

$$\Delta E_{\text{iso}} = 0 \quad (2-1)$$

如将孤立系统分成研究的热力学系统及其有关的外界两部分,上式可写成

$$\Delta E_{\text{iso}} = \Delta E_{\text{sys}} + \Delta E_{\text{sur}} = 0$$

式中,  $\Delta E_{\text{sys}}$ 、 $\Delta E_{\text{sur}}$  分别表示系统与外界的能量变化。在建立热力学第一定律的一般表达式时,为表述简单起见,可认为  $\Delta E_{\text{sys}}$ 、 $\Delta E_{\text{sur}}$  中都不包含因物质交换所引起的能量变化。前已指出,热力学并不描写外界的状态,  $\Delta E_{\text{sur}}$  是用外界与系统的作用表示的。但因能量有质的差别,热的作用和力的作用不能相提并论,因而要把系统和外界交换的能量分为传热和作功两种,这两种能量的作用,都会引起系统能量的改变。功的形式不只是膨胀功一种,如以  $W_{\text{tot}}$  代表一切形式的功的总和,且以  $Q$  和  $W_{\text{tot}}$  代替上式中的  $\Delta E_{\text{sur}}$ ,并约定外界对系统加热为正,对系统作功为负,则上式可表达为

$$\Delta E_{\text{sys}} - (Q - W_{\text{tot}}) = 0$$

省略下标“sys”且整理上式可得

$$Q = \Delta E + W_{\text{tot}} \quad (2-2)$$

或

$$dQ = dE + dW_{\text{tot}} \quad (2-2a)$$

式(2-2)为热力学第一定律的一般表达式,是进行热力分析、建立能量平衡方程的理论依据,它奠定了能量在数量上分析计算的基础。对于任意热力学系统,热力学第一定律的实质可



概括为：

输入系统的能量—系统输出的能量=系统中储存能量的变化量

根据上式,可将能量分为传递中的能量和系统的储存能量两大类。传递中的能量——功和热量,它们不是状态参数,而是过程函数。系统的储存能量,从宏观来看,当系统的状态一定时,就有一个确定的数值,因而是一个状态参数。为讨论方便,将系统的储存能量分为两类:一类是以系统相对于外部参照系的参数来描述的能量,如系统以整体速度  $w$  运动所具有的动能  $mw^2/2$  和重力势能  $mgz$ 。另一类是以系统内部的状态参数描述的能量,它是系统内工质的分子运动和其他微观运动模式所确定的能量,称为内部储存能,简称内能,用  $U$  表示。如不考虑系统发生化学反应和核反应,这时系统内能中的化学能和核能均不变,只是由分子不规则热运动所确定的热能发生变化,此时,内能专指内热能,即内动能与内势能的合称。因此,系统的储存能应是

$$E = U + \frac{1}{2}mw^2 + mgz$$

或

$$\Delta E = \Delta U + \frac{1}{2}m\Delta w^2 + mg\Delta z \quad (2-3)$$

如果有化学反应存在,内能还应包括化学内能。

## 第二节 热力学第一定律的一般表达式

根据上节内容的分析,热力学第一定律的实质是热功转换时系统的能量变化,应等于其收支能量的差值。应当说明的是,当有物质流入或流出时,系统的能量变化除与外界功、热的作用有关外,也与物质携带的能量有关。有无物质交换,在热力学第一定律中所出现的能量项是不同的。因此,热力学第一定律的表达式应针对系统有无物质交换的特征写出。

### 一、封闭系统和开口系统

封闭系统和开口系统,都是指系统与外界有无物质交换而言的。封闭系统与外界不进行物质交换,其总质量不变,这部分质量称为控制质量(c. m)。需指明的是,并不是所有质量恒定或不变的系统都是封闭系统,如稳态稳流情况下,虽然物质的总量不变,但却有物质交换;也不是它内部各组分的质量不能改变,如化学反应时各组分的质量在不断变化,但只要总质量不变,仍属封闭系统。开口系统与外界有物质交换,其物质进出的空间称为控制容积(c. v)。

不管是封闭系统还是开口系统,系统的形状、容积和位置可以固定,也可以变化。但因系统位置变化所引起势能变化量较小,在热力分析时,通常认为物系的位置是固定的,而系统的形状和容积是否改变,主要取决于研究问题的性质。

### 二、封闭系统热力学第一定律表达式

式(2-2)没有涉及因系统与外界物质交换而产生的能量,所以该式可作为封闭系统热力学第一定律的表达式,适用于各种能量转换,也不受过程是否可逆的限制。如研究简单可压缩系统的热力学第一定律表达式,则由于膨胀功是唯一的功的模式,在可逆过程时可将  $W_{tot}$  写成

$$W_{tot} = W = \int_1^2 p dV$$