

工 程 热 力 学

理 论 基 础 及 工 程 应 用

[联邦德国] H.D. 贝 尔 著

杨 东 华 等 译

刘 才 铨 校

科 学 出 版 社

1 9 8 5

内 容 简 介

本书全面讲述了工程热力学的原理、装置和工程应用。全书共分十章，具体内容包括概论，热力学第一、第二定律，纯粹物质的热力学性质，理想气体、气体混合物和蒸汽混合物，稳定流动过程，燃烧过程以及制冷和动力装置热力学等。最末一章是计量单位。

本书在编写上具有较高的科学水平和教学法水平，在叙述各种技术应用时以焓分析法及其应用作为阐明所论问题的基础。

本书可供从事热工、制冷、化工以及动力机械制造的工程技术人员，科学工作者，高等院校有关专业的大学生和研究生阅读参考。

Г. Д. Бер (H. D. Baehr)

ТЕХНИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Теоретические Основы и Технические Приложения

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА, 1977

工 程 热 力 学 理 论 基 础 及 工 程 应 用 (联邦德国) H. D. 贝尔 著

杨东华 等译

刘才铨 校

责任编辑 陈文芳 唐友群

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983年9月第一版 开本: 787×1092 1/16

1985年12月第二次印刷 印张: 18 3/4

印数: 9,401—11,300 字数: 426,000

统一书号: 15081·522

本社书号: 3220-15-10

定价: 4.40元

原 序

本书第三版同前两版有所不同，这一版的所有章节都经过了精心的改写。尽管作了许多重要的变动，但还是保持了本书原有的合理结构，同时也保留了本书原有的目标：阐明经典热力学的基本原理并举出它的技术应用。本书是根据作者讲授的讲义写成的，并且首先打算作为高等工科学学校学生的教科书，对于想要深入了解热力学原理的工程师来说，本书也是有益的参考书。

众所周知，热力学——由于其方法及概念形成方面的特点——属于技术科学基础理论的分支学科之列，因此要熟悉热力学，特别对于初学者来说，并不是没有困难的。所以，人们经常试图绕过所产生的困难，而将一般原理的阐述与其技术应用紧密联系起来。学生们虽然具有一定的运用公式解决具体问题的能力，但由于不能区别基本公式与特殊公式（只在一定条件和个别情况下才是正确的），因而时常会在理解逻辑关系上发生困难。所以，作者力求尽可能详尽地在逻辑上严密而概括地阐明热力学原理。这一版所作的变动和补充，目的就是要更清楚地表达基本规律性。与此同时，在改写时成功地作了某些精简，以致同第二版相比，全书的篇幅有所缩减。

从这一版内容的许多变动中，我们应当指出以下各处。在第二章中，对功的概念给出了明确的和更为合理的定义，尤其是讨论了运动流体的微元功，并为此导出了热力学第一定律的特殊形式。利用喀喇氏(C. Caratheodory)绝热不能达到原理所获得的最新研究成果，对前两版中所引伸的熵的概念(第三章)用详细论证的方式作了概括和补充。作者联系到工程技术问题的应用，详尽地阐述了原先只是简略地提到的熵增和熵产量概念，并且引入了可同熵产量有直接联系的能量耗散概念。在论述纯物质热力学性质的第四章中，补充了关于等熵焓差的计算和固体性质的新内容。论述稳定流动过程的第六章，对工程技术应用特别重要。作者对本章精心作了改写。因此，本章较前更为严格和详尽地阐述了技术功、能量耗散与运动介质状态参量变化之间的普遍关系。第八章的燃烧过程动力学是重新写过的。此外，在这一章中还补充了有关燃料电池的简要内容。

自本书第一版问世以来，充分提供了工程师们关于测量单位以及测量单位之间变换公式方面的文献。因此，现在对这个问题(第十章)就不作更多的讨论了。在这一版中只引入了物质的量的测量单位；还概述了国际单位制以及新、老测量单位之间的换算系数。完全更新了物性表，以便使之适应于这个领域的现代知识水平。

趁新版之际，本书作了某些形式上的变动。为了使公式中使用的国际新推荐的标记符号和德意志联邦共和国的标准取得一致起见，作者采用了下列符号：以 H 代 I ——焓，以 P 代 N ——功率，以 A 代 F ——面积。作者还考虑了第十三届度量衡大会(1967年)关于热力学温度单位——开尔文(L. Kelvin)温度及其简写符号的决议。在通过系统边界的能流平衡方程中合理地提出了统一的规定：全部输入能流为正，而全部输出为负。这就是说，虽然这同传统的功的符号变化规则正好相反，但这终究是通用的规则。

目 录

中译本校者序

俄译本校者序

原序

符号

第一章 概论	朱明善译	(1)
1.1 热力学		(1)
1.1.1 热力学发展史		(1)
1.1.2 什么是热力学?		(5)
1.2 系统和状态		(6)
1.2.1 系统和系统边界		(6)
1.2.2 状态和状态参量		(7)
1.2.3 强度量、广延量、比状态参量和摩尔状态参量		(8)
1.2.4 简单系统		(10)
1.3 温度		(10)
1.3.1 热平衡		(10)
1.3.2 热力学第零定律和温度		(11)
1.3.3 温度计和经验温度		(12)
1.3.4 理想气体温度计温度、摄氏温度		(13)
1.3.5 热状态方程		(15)
1.4 热力过程		(16)
1.4.1 过程和状态变化		(16)
1.4.2 自然过程		(18)
1.4.3 可逆和不可逆过程		(18)
1.4.4 热力学第二定律——不可逆性原理		(20)
1.4.5 准静态变化和不可逆过程		(21)
1.4.6 稳定流动过程		(21)
第二章 热力学第一定律	朱明善译	(24)
2.1 功		(24)
2.1.1 机械功和机械能		(24)
2.1.2 容积功		(26)
2.1.3 轴功		(28)
2.1.4 运动介质的元体功		(30)
2.1.5 电功和复杂系统的功		(32)
2.2 封闭系统的热力学第一定律		(34)
2.2.1 内能		(34)
2.2.2 热量		(36)
2.2.3 静止封闭系统的热力学第一定律		(38)

2.2.4	运动封闭系统的热力学第一定律	(39)
2.2.5	量热学状态方程	(41)
2.3	稳定流动过程的热力学第一定律	(43)
2.3.1	技术功	(43)
2.3.2	稳定流动过程的热力学第一定律	(44)
2.3.3	开口系统的不稳定过程, 流动能	(48)
2.3.4	焓	(50)
2.3.5	稳定流通介质的循环过程	(52)
第三章	热力学第二定律	杨东华译 (57)
3.1	熵和热力学温度	(57)
3.1.1	绝热系统中不可逆性原理的表现	(57)
3.1.2	经验熵	(59)
3.1.3	米制熵和热力学温度	(63)
3.1.4	熵和热力学第二定律	(66)
3.1.5	$T-s$ 图	(69)
3.2	熵、热量和耗散能	(70)
3.2.1	换热过程的不可逆性	(71)
3.2.2	熵的转移和熵的产生	(74)
3.2.3	能量耗散	(76)
3.2.4	稳定流动过程的熵平衡	(79)
3.3	热力学第二定律应用于能量转换, 焓和熵	(81)
3.3.1	能量转换的限度	(81)
3.3.2	环境对能量转换的影响	(83)
3.3.3	焓和熵	(85)
3.3.4	热量焓和热量熵以及热量转换为有效功	(88)
3.3.5	稳定物质流的焓和熵	(91)
3.3.6	焓损失的确定	(94)
3.3.7	焓流图和熵流图, 焓效率	(96)
第四章	纯粹物质的热力学性质	洪河镜译 (101)
4.1	纯粹物质的热力学状态参量	(101)
4.1.1	$p-v-T$ 曲面	(101)
4.1.2	$p-T$ 图	(103)
4.1.3	气体和液体的热力学状态方程	(104)
4.1.4	非均匀的状态区	(106)
4.2	饱和区	(107)
4.2.1	湿蒸汽	(107)
4.2.2	饱和区的状态参量	(109)
4.2.3	克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程	(112)
4.3	气体和液体的状态方程、表与图	(113)
4.3.1	按热力学状态方程计算焓与熵	(114)
4.3.2	状态参量表	(117)
4.3.3	状态图	(118)
4.3.4	等熵焓差的确定	(121)

4.4	固体状态区	(124)
4.4.1	膨胀系数与压缩系数	(124)
4.4.2	比热	(125)
4.4.3	溶解与升华	(127)
第五章	理想气体、气体混合物和蒸汽气体混合物	赵冠春译 (128)
5.1	理想气体	(128)
5.1.1	热力学状态方程和量热学状态方程	(128)
5.1.2	通用气体常数	(129)
5.1.3	比热	(130)
5.1.4	理想气体的熵和等熵状态变化	(131)
5.2	理想气体混合物	(133)
5.2.1	质量浓度和摩尔浓度、分压强	(133)
5.2.2	理想气体混合物的性质	(135)
5.2.3	理想气体混合物的熵	(137)
5.3	蒸汽气体混合物、湿空气	(139)
5.3.1	概述	(139)
5.3.2	蒸汽的饱和压强	(139)
5.3.3	露点	(141)
5.3.4	湿空气	(141)
5.3.5	湿空气的含湿量	(142)
5.3.6	绝对湿度和相对湿度	(144)
5.3.7	湿空气的比容	(145)
5.3.8	湿空气的比焓	(145)
5.3.9	湿空气的 $h-x$ 图	(147)
第六章	稳定流动过程	洪河镜译 (150)
6.1	流动介质的技术功、耗散能与状态变化	(150)
6.1.1	稳定流动中的耗散能	(150)
6.1.2	耗散能与技术功、一维理论	(151)
6.1.3	固有功、水力效率	(154)
6.2	流动过程	(157)
6.2.1	有热量输入的流动过程	(157)
6.2.2	声速	(158)
6.2.3	正激波	(160)
6.2.4	绝热流动过程	(163)
6.2.5	在喷管与扩压管中的绝热流动	(166)
6.2.6	喷管与扩压管中等熵流动时的横截面积与物质流密度的值	(168)
6.2.7	在各种背压下的拉伐尔喷管中的流动	(171)
6.3	混合过程	(173)
6.3.1	质量、能量与熵的平衡	(173)
6.3.2	理想气体的等压等温混合	(175)
6.3.3	两股湿空气流的混合	(178)
6.3.4	在湿空气中加入水或水蒸汽	(179)
6.4	工作过程	(180)

6.4.1	在透平中的绝热膨胀	(180)
6.4.2	绝热压缩	(182)
6.4.3	绝热膨胀和绝热压缩时的耗散能、功损失与焓损失	(183)
6.4.4	非绝热压缩	(187)
第七章	制冷热力学	钱立伦译 (190)
7.1	加热和冷却是热力学的任务	(190)
7.1.1	在传热情况下的焓和熵	(190)
7.1.2	供热技术与制冷技术的基本任务	(191)
7.1.3	可逆和不可逆加热, 热泵	(192)
7.1.4	制冷装置	(195)
7.2	获得冷量(制冷)的几种方法	(198)
7.2.1	蒸汽压缩式制冷装置	(199)
7.2.2	过程的改善, 多级压缩式制冷装置	(203)
7.2.3	有绝热膨胀的气体制冷装置	(207)
7.2.4	利用林德过程液化空气	(211)
第八章	燃烧过程	杨东华译 (214)
8.1	引言	(214)
8.2	完全燃烧时的物料平衡计算	(215)
8.2.1	燃烧方程	(215)
8.2.2	化学均匀物质的混合物	(216)
8.2.3	固体燃料和液体燃料	(217)
8.2.4	用烟气分析控制燃烧过程	(219)
8.3	燃烧过程的动力学	(220)
8.3.1	热力学第一定律的应用	(220)
8.3.2	燃料的燃烧热值	(222)
8.3.3	燃烧过程的 $h-i$ 图	(223)
8.3.4	化学均匀物质, 反应焓	(226)
8.4	热力学第二定律对燃烧过程的应用	(228)
8.4.1	可逆化学反应	(228)
8.4.2	绝对熵, 纳斯特热定理	(230)
8.4.3	燃料电池	(232)
8.4.4	燃料的焓	(234)
8.4.5	绝热燃烧时的焓损失	(238)
第九章	热动力装置的热力学	赵冠春译 (241)
9.1	化学能和核能转换为有效功和电能	(241)
9.1.1	能量转换方法的概述	(241)
9.1.2	热动力装置的基本形式	(242)
9.2	简单蒸汽动力装置	(244)
9.2.1	蒸汽发生器	(244)
9.2.2	水蒸汽的循环过程	(248)
9.2.3	总焓效率及其受蒸汽终湿度的限制	(253)
9.3	简单蒸汽动力装置的改善	(255)

9.3.1	蒸汽的中间过热	(255)
9.3.2	空气和给水的联合加热	(257)
9.3.3	现代蒸汽透平电站	(260)
9.4	气体动力装置	(261)
9.4.1	闭式气体透平装置	(261)
9.4.2	开式气体透平装置	(265)
9.4.3	气体透平过程的改善	(268)
第十章	计量单位.附表	朱明善译 (270)
10.1	物质量及其度量	(270)
10.1.1	质量、重量和重力	(270)
10.1.2	粒子数和物质的量	(272)
10.1.3	标准状态和标准容积	(273)
10.2	计量单位	(274)
10.2.1	国际制(SI)单位	(275)
10.2.2	制外计量单位.换算系数	(277)
10.3	附表	(278)
	简要书目	(286)

第一章 概 论

1.1 热 力 学

1.1.1 热力学发展史¹⁾

1824年法国军事工程师卡诺(Carnot)²⁾发表了“论火的动力及能够发展这种动力的机器”，这是他唯一的、闻名于世的一篇论文，可以认为是热力学这门新兴科学的基础。远在这以前，人们就已经在研究热的现象，甚至还积累了制造热力发动机、主要是蒸汽机的实践经验。然而卡诺第一个以普遍的形式阐述了热转化为功的问题。作为理论分析的辅助方法，他引入了“理想机器”和“可逆循环过程”的概念。他从一定的机器结构和具体工质中所抽象出来的结论，导致发现了现在称为热力学第二定律的那种规律性。

卡诺在他的论文中引用了当时流行的学说，按照这种学说，热是一种在整个过程中数量不变的实体(热质)。然而在卡诺的札记中却已包含了热功相互转化时所依循的热功当量原理的最初说法，只不过这是在他不幸早死后过了40年才被公布。到了1842年，迈尔



图 1.1 卡诺(S. Carnot, 17岁)

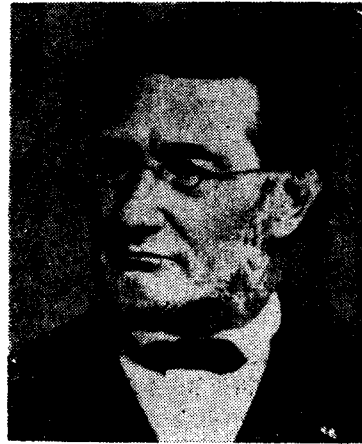


图 1.2 迈尔(J. R. Mayer)

1) 参阅 J. H. Keenan; A. H. Shapiro: History and Exposition of the Laws of Thermodynamics, Mech. Engineering, 69, 915—921(1947); Plank, E.: Geschichte der Kälteerzeugung und Kälteanwendung, Handb. d. Kältetechnik, Bd. 1. S.5—42. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1954; D.S. L. Cardwell, From Watt to Clausius, The Rise of Thermodynamics in the Early Industrial Age., Cornell University Press, N. Y. Ithaca, 1971. (热力学发展史在 A. C. Ястржембский «Термодинамика и история ее развития», изд-во «Энергия», М., 1966. 一书中有详细叙述。——俄译本校者注。)

2) 卡诺[Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796—1832)]1813年自巴黎工科学学校毕业后，当了几年军事工程师，不久即辞职。此后，在巴黎生活并致力于科学研究。1832年8月24日死于霍乱。

(Mayer)¹⁾阐述了热功当量原理,后来(1845年)被定义为能量守恒的普遍规律.因此,迈尔创立了热力学第一定律和能量守恒定律,现在这已被公认为最重要的基本物理规律,虽然当初和迈尔同时代的人并不承认它的正确性.

焦耳(Joule)²⁾于1843年至1848年期间,在与迈尔的理论研究毫无联系的情况下,通过大量的实验证实了热力学第一定律.他测定了所谓的热功当量值,虽然他测得的值现已失掉价值,但在当时却由于“热”³⁾这个概念没有明确的定义而起着重要作用.六十多年以后,这些实验成了确定内能的基础,而内能作为一个状态参量是用来表征热力学第一定律的.

1850年,克劳修斯(Clausius)⁴⁾在卡诺、迈尔和焦耳的思想基础上,确切地阐述了热力学两个基本定律.正是他第一个给出了热力学第一定律的数量公式,建立了热量、功与内能之间相互联系的方程式.在阐述热力学第二定律时,他引入了一个新的参量,这个参量起初被称为“转化当量”,后来(1865年)就称为熵.克劳修斯引入的熵概念,在热力学中占有重要地位.热力学第二定律关于一切自然过程方向性的论述,意义透彻地表现在熵增原理之中.现在熵的概念已应用于诸如信息理论等其他科学领域.

汤姆逊(Thomson,后名开尔文 Kelvin)⁵⁾,在与克劳修斯没有联系的情况下,几乎同



图 1.3 克劳修斯(R. Clausius)

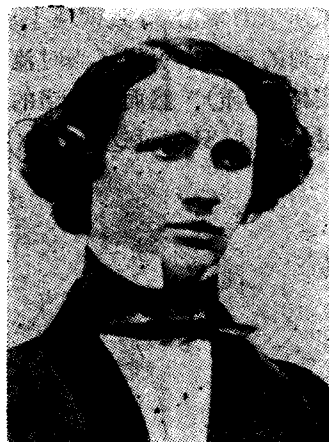


图 1.4 汤姆逊(W. Thomson, 1846年)

1) 迈尔[Julius Robert Mayer (1814—1878)]是德国海尔布隆的一个医生,业余时间进行科学研究.他在1842年到1848年间所发表的关于能量守恒定律方面的论文,长期没有得到物理学界的承认.只是在后来关于他与焦耳谁取得优先发表权的争议中,迈尔获得了一致公认.他活到63岁,在故乡海尔布隆逝世.

2) 焦耳[James Prescott Joule(1818—1889)]在英国曼彻斯特致力于科学研究.除了实验测定“热功当量”外,还应提到他所进行的导线通电放热实验(焦耳热)以及他与汤姆逊一起进行的气体节流实验(焦耳-汤姆逊效应).

3) Baehr, H. D.: Der Begriff der Wärme im historischen Wandel und im axiomatischen Aufbau der Thermodynamik, BWK, 15, 1—7 (1963).

4) 克劳修斯[Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822—1888)]在柏林求学.为了支付妹妹的学费,他在学习期间已开始工作.1850年被聘请为讲师,从1855年起他成为苏黎世高等工业学校的教授.1867年迁居符次堡,1869年后一直住在波恩.克劳修斯是当时杰出的物理学家.他是一个具有出色数学才能的理论学者.除了他著名的热力学的研究外,还应提到他在气体动力理论方面的工作.

5) 汤姆逊[William Thomson (1824—1907)自1892年起改名为 Kelvin 勋爵]是格拉斯哥大学的自然哲学和理论物理方面的教授(1846—1899).他致力于热力学的基础研究以及电工问题的研究(从1854年起);在设计第一条逾越大西洋的海底电缆中起了决定性作用(1856—1865).他设计了许多物理学的测量仪表,其中包括反射式检流计和象限静电仪.他改进了船用罗盘以及测量海洋深度和方位的方法,他还设计了潮汐预报器.

时(1851年)给出了热力学第二定律的另一种表述。根据他所建立的十分著名的能量散逸或贬值原理(能量耗散),在一切自然过程中所转化的能量储存量(具有作功能力的能量)被降低。在更早的时候(1848年),汤姆逊证明了由卡诺的结论即由热力学第二定律可以引出通用温标,这种温标与测温物质的性质无关。他同时还论证了实现绝对温标所必需的热力学关系式。为了纪念他,这种温标称为开尔文温标。汤姆逊还将热力学运用于电的现象,在1856年首先建立了热电理论。

由于克劳修斯和汤姆逊卓越的研究工作,到十九世纪末,热力学在其发展进程中达到了相当完善的程度。在这个进程中,理论与实际的紧密结合起了重要作用。蒸汽机内由热转化为功的技术问题的探讨,导致物理学新的领域的诞生;工程师、医师和物理学家对此都同样地作出了自己的贡献。而新的热力学知识也在技术上得到应用。

对于热力学发展作出重要贡献的工程师中,应该提到郎肯(Rankine)¹⁾,他与克劳修斯和汤姆逊是同时代的人。与他们一样,郎肯研究了热力学的基本原理,但他的科学论文(可能、不公正地)比起这两位同代杰出人物的论文显得有些逊色²⁾。

克劳修斯所引入的熵,促使形成一些物理概念,即由热力学基本定律有可能得到各种集态下物性方面的大批新的规律。这些研究已被推广到混合物、化学反应以及电化学过程方面,并且导致在十九世纪末诞生了一门新的学科——物理化学。它的形成首先与吉布斯(Gibbs)³⁾有关,吉布斯发现了相律,并建立了热力学势的概念。

如果将热力学定律应用于化学反应,则可以确定反应结束时反应物和生成物之间建立的化学平衡。但是依据热力学的和量热学的的数据计算化学平衡还是不可能的,因为这种计算所必需的各种物质的熵值中,包括了任意的熵常数。

1906年纳斯特(Nernst)⁴⁾所建立的新的“热定理”消除了这个缺陷。1911年由普朗克(Planck)⁵⁾发展的纳斯特热定理包含有关于绝对零度附近熵性质的论述,而且还能确定任

1) 郎肯[William John Mac Quorn Rankine (1820—1872)]是苏格兰的工程师,致力于研究各种工程实际问题(铁路建设以及船舶和蒸汽机的制造)。从1855年起直到去世,他一直是格拉斯哥大学工程系的教授。他写过许多教科书,多次再版。郎肯还写诗,并由自己谱成乐曲,在钢琴伴奏下为朋友们演出。

2) 苏格兰牧师史透林[Robert Stirling (1790—1878)]对热力学的发展也作出了工程方面的重要贡献。他第一个提出和制造了空气热力发动机(在1816年,比卡诺的论文早八年)。他把回热原则引入热工领域;他所研究的循环被广泛地用于发动机和低温系统中,这种循环后来以他的名字命名,称为史透林循环(Stirling Cycle)。(有关史透林的文献已列入《Двигатели Стирлинга», изд-во «Мир», М., 1975,一书中。——俄译本校者注)

3) 吉布斯[Josiah Willard Gibbs (1839—1903)]除了三年大学生活(巴黎、柏林和海德耳堡)外,他的一生都是在纽黑文(美国康涅狄格州)的大学里渡过的。他在这里上学,并从1871年起成为数学物理教授。他是单身汉,孤独地住在妹妹家里。在“论多相物质平衡”的论文中(1876年),阐明了他主要的热力学研究工作。因为这篇论文发表在销路不广的杂志上,所以开始时并不引人注目。吉布斯还写了很多统计力学方面的著作,他是现代量子统计力学的奠基人。

4) 纳斯特[Walther Nernst (1864—1941)]从1891年到1905年在葛廷根任教授,1906年到1933年在柏林任教授,其中有几年主持物理技术学院的工作。纳斯特是物理化学方面的奠基人之一。在他用特殊技巧进行的试验工作中,首先值得提出的是电化学和热化学方面的问题。他因建立热定理于1920年被授予诺贝尔化学奖金。纳斯特还致力于工业研究;他有许多发明。他还设计了电子钢琴(纳斯特-柏林斯捷钢琴),可以认为他是电子乐器方面的先驱者。

5) 普朗克[Max Planck (1858—1947)]早在上学期间由于克劳修斯的著作使他对热力学的问题发生了兴趣。他的学位论文(1879年)、在大学担任代课教员时的应征论文以及后来的著作对热力学作出了宝贵的贡献。1885年他在基尔成为教授。1889年到1926年在柏林担任理论物理教授。普朗克从辐射过程熵的热力学讨论中得出了他的著名的辐射定律。在1900年,他提出了量子子变迁的假说,后来又论证了量子理论。由于这些科学成就,在1918年普朗克获得了诺贝尔物理奖金。

意的熵常数.这个定理不只是对于评价化学平衡是重要的,它通常被称为热力学第三定律.

十九世纪末,各方面的学者致力于更加明确地阐述热力学基本原理的工作.在此之前,热的概念一直是非常不清楚的,而关于物质分子结构的辅助假说倒可以从“热的机械理论”的角度来解释热现象.1888年,普恩凯莱(Poincaré)¹⁾和普朗克提出了新的论证,认为热力学是以能量原理和热力学第二定律为基础的关于物理系统宏观测量性质的一种学说;普朗克在他的著名的教科书²⁾中,总结了1879年到1896年间他在热力学方面的研究工作.这些学者坚决摒弃了“热的机械理论”,而把热力学建立在单值确定的系统宏观测量值的基础上.

在1909年,喀喇氏(Caratheodory)³⁾发表了热力学的公理论证,证明了“不引入热量——不同于一般机械量的物理量——的概念,可以建立整个理论”⁴⁾.作为一种直观的辅助方法,喀喇氏取绝热壁为系统的边界,这种方法在现代热力学中已得到广泛运用.他用新的假设论证了热力学第二定律.

然而,遗憾的是,在“工程”热力学的进一步发展中,热力学普遍理论的这些新的发展方向未能得到及时反映⁵⁾.只是到了1941年,基南(Keenan)⁶⁾在普恩凯莱和吉布斯思想



图 1.5 纳斯特(W. Ńernst)



图 1.6 喀喇氏(C. Caratheodory)

1) 普恩凯莱[Jules Henri Poincaré(1854—1912)]曾短期做过工程师,之后在不同的学校里当教员.1886年到1912年,他在素尔邦涅(巴黎)任教授,其中自1904年至1908年是巴黎综合性工业学校的教员.他研究过数学、数学物理以及自然科学哲学方面的问题.

2) Planck, M.: Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl., Leipzig, 1897; 11. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1964.

3) 喀喇氏[Constantin Carathéodory (1873—1950)]诞生在柏林一个希腊人的家庭里.在比利时军事学校(布鲁塞尔)学习了四年后,他作为军事工程师在埃及服务.不久放弃了工程师的业务活动,而从1900年起在柏林和葛廷根开始了数学教学活动.在汉诺威和布列斯劳的高等技术学校以及葛廷根、柏林、雅典和慕尼黑的大学里担任数学教授.他的科学论文主要与极值运算和函数理论问题有关.

4) Carathéodory, C.: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, Math. Ann. 67, 355—386 (1909).

5) 这里应该指出,喀喇氏的思想在Афанасьевой-Эренфест Т. А. 的著作中得到发展和详细阐述(参看Журнал прикладной физики, Т. 5, 1928).还应指出,基辅大学的Шиллер Н. Н. 教授在更早以前(1900年)就提出了与喀喇氏相似的思想(参看基辅大学物理数学学会1900年的报告和记录,基辅,1901年,Отчет и протоколы физико-математического общества Киевского университета за 1900г., Киев, 1901).这些问题在 А. А. Гухмана «Об основаниих термодинамики», Алма-Ата, 1943. 一书中有详细的叙述.——俄译本校者注

6) 基南(Joseph Henry Keenan)是美国坎布里奇马萨诸塞理工学院的教授.

的基础上,对热力学作了合乎逻辑的严密的阐述。在说英语的国家里,他的这本书¹⁾对工程热力学的结构体系有着重要的影响。目前,又重新出现了将热力学结构体系组织得更加明确和合乎逻辑的兴趣,许多文献²⁾证实了这一点。

1.1.2 什么是热力学?

单一而比较详尽地确定具体学科的范围并且把它从相近学科中严格地划分出来,这是很困难的。这一点也适用于热力学,它一方面为适应工程技术的需要而建立并发展起来,另一方面又以普遍的基本物理定律为基础。

由对热现象的研究诞生了热力学,然而在其发展进程中又早已超越了热的范围。最通常的是把热力学定义为关于能量的普遍学说。热力学研究能量形式的差异,按照第一定律的能量平衡关系建立它们之间的相互联系,并且在第二定律基础上阐明自然现象和技术过程中各种能量形式相互转化的条件及其限度。

作为能量普遍学说的热力学是一门基本的、普遍的技术科学。能量转化是称之为动力工程这个广阔的技术领域的主要任务,但在其他的技术领域中,能量转化和传递过程也是极为重要的。

对于物理学家和化学家来说,热力学关于物质在不同集态下的性质的基本原理以及关于化学过程中物质变化的基本原理有着重大的意义。作为物理化学基础的热力学确立了平衡态下纯物质和混合物的宏观性质(状态参量或特性)之间的普遍关系。因此热力学也可以定义为关于物理系统平衡态的普遍学说。

热力学原理的普遍性乃是这两种说法——能量学说和平衡学说——的特征,其原理是与具体系统的性质无关,或者与物质的分子或原子结构的特征无关。

上述特点是以热力学原理只应用于平衡态以及那些比分子尺寸大得多、因而包含着大量粒子的系统为前提的,这样,表象宏观理论就成为可能。

热力学建立了对于所有系统都是正确的普遍关系式,但是要在具体情况下应用这些关系式,如果没有补充的说明是不可能的。这也就是说,热力学关系式有可能在一些个别场合下通过测试所建立的热状态方程的基础上得出新的资料。

上面所说的都属于通常称为经典的或唯象的热力学,与统计热力学相反,它只适用于宏观量。十九世纪末,统计热力学从气体动力理论的基础上发展起来,特别是玻耳兹曼(Boltzmann)³⁾和吉布斯的努力促进了这种发展。与经典热力学不同,统计热力学是以物

1) J. H. Keenan, Thermodynamics 1 Ed. J. Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1941.

2) 其中应该指出的有: Landsberg, P. T.: Thermodynamics, Interscience Publ., New York-London, 1961; Falk, G.: Die Rolle der Axiomatik in der Physik, Erläutert am Beispiel der Thermodynamik, Naturwiss, 46, 481--487 (1959); G. N. Hatsopoulos, J. H. Keenan, Principles of General Thermodynamics, J. Wiley and Sons, Inc., New York-London-Sidney, 1965; R. Giles, Mathematical Foundations of Thermodynamics, Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris, 1964; L. Tisza, Generalized Thermodynamics, The MIT Press, Cambridge (Mass.), London, 1966; E. B. Stuart, B. Gal-Or, A. J. Brainard, A Critical Review of Thermodynamics, Mono Book Corp., Baltimore, 1970; IUPAC, Proc. Intern. Conference on Thermodynamics held in Cardiff, 1970, Butterworths, London, 1970.

3) 玻耳兹曼[Ludwig Boltzmann(1844—1906)]在格拉茨、慕尼黑、维也纳和莱比锡当教授。他根据麦克斯韦(Maxwell)光理论和热力学原理,从理论上论证了史蒂芬(Stefan)通过试验得出的辐射定律。利用统计方法,玻耳兹曼确立了熵与状态的“热力学或然率”之间的本质联系。

质的原子结构为出发点的。经典力学或量子力学的定律在这里被推广运用于微观粒子(原子、分子),并且利用统计方法建立微观粒子性质与系统宏观性质之间的相互联系,而这些系统是由大量微观粒子组成的。统计热力学,如同经典热力学一样,也是一种普遍的基础理论,只是在补充了具体系统的原子或分子结构的确定模型之后,它才能在普遍方程式的基础上得出这种系统的数据。

今后的讨论将局限于作为基本技术科学的经典热力学,能量概念是它的中心环节。因此,我们将讨论与技术过程中的能量形式以及它们之间转化有关的热力学原理。根据讨论能量转换的需要,以后还将介绍关于物质宏观性质方面的经典热力学普遍关系式。

1.2 系统和状态

1.2.1 系统和系统边界

热力学的研究首先要在空间划出需要讨论的有限范围。这个范围内的对象称为热力学系统。系统外的一切称为外界。外界中的某一部分同样又能划出来作为另一个系统。

系统通过真实的或假想的分界面——系统边界——与外界隔开;选择边界时要使系统具有明确的(单值性的)含义。通常认为边界具有理想化的性质,特别是从边界可以透过物质和传递能量的角度来说是如此。

封闭系统的边界不能透过物质。因此,封闭系统包含着固定数量的物质;假如系统的边界可以移动,那么它的体积就能够改变。例如,气缸内气体组成的封闭系统(图 1.7),当紧贴着气缸壁的活塞移动时,系统的边界以及与之相应的气体体积能够改变,可是气体的数量却保持不变。

如果系统的边界能够透过物质,则这种系统称为开口系统。在热力学工程应用方面遇到的开口系统具有确定的空间边界,边界上有一股或几股介质流透过。按照普朗特(Prandtl)¹⁾的意见,这种开口系统称为控制空间。由确定的清晰边界或平衡轮廓线所围绕的换热器(图 1.8)可以作为开口系统的一个例子。

如果系统的边界不仅不能透过物质,而且还阻止系统与外界之间的其他相互作用(例如能量交换),则称为孤立系统。孤立系统必然是封闭的,反之则不然。

如果把一个与其外界发生相互作用的系统,与外界一起加入到一个扩大的孤立系统

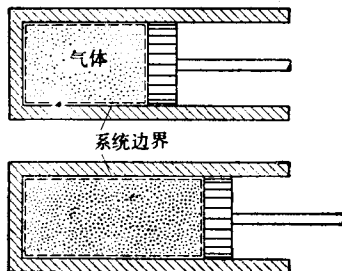


图 1.7 封闭系统——气缸内的气体。
容积改变时气体数量保持不变

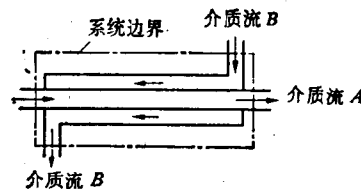


图 1.8 开口系统(控制空间)——
有介质流 A 和 B 的换热器

1) 普朗特[Ludwig Prandtl (1875—1953)]是葛廷根大学的教授和流体力学研究所所长。由于他多方面的研究工作,普朗特成为现代流体力学的创始人(普朗特边界层理论)。

中,而这个系统的边界又不允许有任何一点点明显可感觉的、或是可以测出的作用的话,那么这样的系统可以看作是孤立系统.系统的边界实际上是任意(自由)选择的.许多系统类似地结合成一个孤立系统便是这种例子.同样,两个系统既可以看作是总系统中的两个部分,也可以看作是两个独立的系统.从大的系统中划出一部分作为单独的系统,以便研究这个较小的系统与大的系统中其余部分之间的相互作用,这样做通常也是合适的.

1.2.2 状态和状态参量

确定系统与外界之间的边界,仅仅是描述系统所必需的一部分工作.除此之外,系统要用一系列变量,即表征系统性质的物理量来描述.因为经典热力学只限于宏观尺寸的系统,所以系统性质可以用少数几个变量确定.例如,对于定量气体所组成的系统,为了描写它的性质,不必知道所有气体分子的位置和它们的速度或动量,而只需几个宏观变量——容积 V 、压强 p 和质量 m .

如果变量具有稳定的值,则可以认为系统处于确定的状态.由此可见,“状态”的概念要通过系统的变量来表征;如果它们具有稳定的值,那么就确定了状态.因此,系统的变量称为它的状态参量.

系统在空间的位置和相对于观察者的速度称为外部状态参量,它们表征系统的“外部”(力学)状态.“内部”(热力)状态要用内部状态参量来描述,例如压强 p 和密度 ρ (质量 m 与容积 V 的比值):

$$\rho = m/V.$$

在不受外界影响¹⁾的条件下,如果系统的状态参量不随时间变化,则此系统处于平衡态(热动平衡).运用这个准则,譬如,就容易确定湍流运动的液体并不处于平衡态.这种情况下,如果液体与外界隔绝,运动将停止,系统的状态参量就要发生变化.假如只是为了描述平衡态,有几个能表征系统状态的参量就足够了.因此在经典热力学中只限于描述平衡态以及系统由一个平衡态向另一个平衡态的转化.

假如系统边界范围内的化学成分和物理性质到处都相同时,则称为均匀系.化学成分的均匀性不仅在单一的纯物质系统中能够实现,而且甚至在不同物质的混合物中只要整个系统内的混合物成分相同,同样能够实现.根据吉布斯的意见,系统中每个均匀部分称为相.所以,均匀系是由单相组成的.

由两个或两个以上的相(均匀部分)所组成的系统称为非均匀系.在相界上系统的性质发生突变.例如,充满水和水蒸汽的容器就是一个非均匀的两相系.虽然整个系统内的化学成分相同,但是水(液相)的密度和其他物理性质却与水蒸汽有着显著的区别.

在大多数情况下,处于热动平衡态的系统必须是均匀的.一个与外界隔绝的系统,假如内部压强、温度或密度不同,就会使相应的参量值拉平,因而就会观察到状态参量的改变.

非均匀系在一定条件下也能处于平衡态.例如,水、水蒸汽和冰这三相组成的系统就存在着一个唯一的平衡态,这叫做水的三相点.在第4.1.1节和第4.1.4节中我们将讨

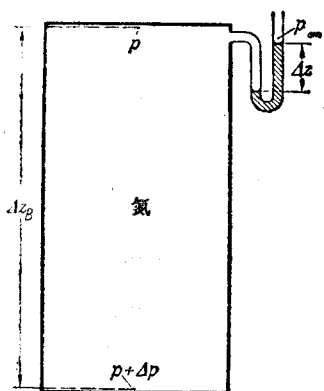
1) 但是,固定的外力场(例如重力场)的影响不属于这种情况(参阅第27页).

论两个相或几个相建立热动平衡系统的条件¹⁾。

当研究处在外部固定力场作用下的系统时, 必须考虑到所发生的特殊情况, 重力场可以作为一个重要例子。

例如, 在重力作用下, 垂直的气柱或液柱中的压强和其他与压强有关的状态参量沿高度而变化; 但却保持着热动平衡态的条件。这种系统称为状态参量连续变化的系统, 或者简称为连续系统, 可以认为它是由无穷多的相组成的。

例 1.1 高度 ΔZ_B 为 6.5[米]的容器内充满氮气。用 U 形管压强计测量容器顶部的压强(图 1.9), U 形管采用水作测量液体。水柱高度 ΔZ 为 875[毫米]。求容器顶部氮的压强 p 和底部压强 $p + \Delta p$ 。大气压强 p_{am} 为 1020[毫巴], 外界温度²⁾为 20°C。



[解] 未知的压强 p 可以由大气压强和压强计的水柱压强来确定

$$p = p_{am} + g\rho\Delta Z,$$

取重力加速度 g 的值为 9.81[米/秒²], 根据表 10.10(第 283 页) 20°C 下水的密度 ρ 为 998.2[公斤/米³], 因此, 得到

$$p = 1020 + 9.81 \times 998.2 \times 0.875 \times 10^{-2} = 1106 \text{ [毫巴]}$$

为了确定压强沿容器高度的变化, 利用压强变化 dp 与高度变化 dZ 的关系:

$$dp = -g\rho dZ,$$

图1.9 充氮的容器(例题 1.1)

在常温和低压下, 氮的密度与压强 p 成正比。

$$\rho = Cp.$$

将此式代入上面的关系式中, 得

$$\frac{dp}{p} = -gCdZ.$$

积分后, 得

$$\int_{p+\Delta p}^p \frac{dp}{p} = -gC\Delta Z_B = \ln \frac{p}{p+\Delta p},$$

或

$$\frac{p+\Delta p}{p} = \exp(gC\Delta Z_B)$$

当氮的温度为 20°C 时, $C = 1.149 \text{ [公斤/(米}^3 \cdot \text{巴)]} = 1.149 \times 10^{-5} \text{ [秒}^2 \text{/米}^2 \text{]}$ 。那么, 当 $g = 9.81 \text{ [米/秒}^2 \text{]}$ 和 $\Delta Z_B = 6.5 \text{ [米]}$ 时, 可求得

$$\frac{p+\Delta p}{p} = 1.00073$$

由此可见, 即使容器高度 ΔZ_B 很大, 容器内的压强变化仍可忽略不计。因此, 对于气体来说, 如果计算时整个系统取相同的压强 p 值, 实际上可以得到可靠的结果。只是当高度相差达几公里时(如大气层), 压强变化才能起重要的作用。

1.2.3 强度量、广延量、比状态参量和摩尔状态参量

如果一个系统可以分为若干部分, 由这些组成部分状态参量之总和所确定的状态参

1) 对热动平衡态来说, 系统要均匀或者系统由几个均匀部分所组成这样一个条件, 是不充分的。铁-湿空气系统是由几个相组成的, 但是它并不平衡, 因为即使当它完全与外界隔离时, 由于铁的氧化(生锈)作用, 系统的状态还会变化。这是由于没有达到化学平衡的缘故。在完全的热动平衡时化学成分也不应该变化。

2) 温度的概念将在第 1.3.2 节中详细讨论; 本例中用通常的温度概念即可。

量称为广延量。容积 V 、质量 m 和物质的量 n^* 都是大家熟知的广延量。如果我们研究均匀系统，当它被划分为若干部分时，容积的分割是与质量或物质的量成正比的，而且这不仅对于容积是正确的，对于所有其他广延量也都是正确的。因此广延量又能确定该系统的大小；用物质质量这个广延量表示系统的大小是特别方便的。

在均匀系统的各个部分中，数值保持不变的状态参量称为强度量。强度量与系统的大小无关，如压强 p 和密度 ρ 都是强度量。

强度量数值相同的系统，具有相同的强度状态。它们之间只是在系统大小及其所包含的物质数量上有所不同。在热力学的很多研究中，物质的量的多少并无意义，而感兴趣的只是强度状态。这时就用比状态参量代替广延量。譬如说，系统容积 V 除以它的质量 m 即得比容

$$v \equiv \frac{V}{m}.$$

当均匀系统被划分为若干个部分时，各部分的比容都相同，而且等于总系统的比容。比状态参量本身就是一种强度量，因为当系统被划分时，它们依旧保持不变。所以系统的强度状态也可用比状态参量来描述。

一般情况下，任意一个广延量 E 除以质量 m 后，便成为相应的比状态参量

$$e \equiv \frac{E}{m}.$$

当广延量以大写字母表示时¹⁾，一切比状态参量则以小写字母表示。在以后的课文里，如果从比值关系或从公式中小写字母的符号上能够清楚地看出所指的就是比状态参量²⁾的话，那么一般就不再予以说明了。

还可以用物质的量 n^3 代替质量作为基本量。这时所得到的参量称为摩尔状态参量，例如摩尔容积为

$$V_M \equiv \frac{V}{n}.$$

今后一切摩尔状态参量都以下标 M 表示。这些量主要在以后研究化学反应(第八章)时要用到。质量 m 和物质的量 n 之间有如下关系

$$m = Mn,$$

其中， M 是物质的摩尔质量(第 10.1.2 节)。因此摩尔状态参量与比状态参量间的关系为

$$e \equiv \frac{E}{m} = \frac{E}{Mn} = \frac{E_M}{M},$$

* 物质的量 n 即摩尔数，详见第 10.1.2 节。——中译本译者注

1) 对于质量则例外，虽然它是广延量，但用小写字母 m 表示。物质的量 n 也一样。

2) 对于比状态参量常常可遇到下列说法：比容——单位质量(1 公斤)的容积或者单位质量的系统的容积。这两种说法并不正确。比容决不是容积，而是具有容积除以质量的因次的另外属性的量。比容也不是被单位质量相除后的容积。否则它就不是强度量了。例如， $V=3$ [米³]和 $m=5$ [公斤]时，比容等于

$$v = \frac{3}{1} = 3[\text{米}^3/\text{公斤}] \quad (\text{错误!})$$

正确的应是

$$v = \frac{3}{5} = 0.6[\text{米}^3/\text{公斤}]$$

3) 除质量 m 外，物质的量 n 也表征作为物质客体的系统的大小。这个概念将在第 10.1.2 节详细讨论。