

高等学校试用教材

# 高等工程热力学

杨思文 金六一 合编  
孔庆煦 李良茂

杨思文 主编

## 内 容 简 介

本书基本上是按照1982年工程热物理专业协作组第一次会议讨论通过的工程热力学教学大纲编写的。

本书在大学热工类工程热力学教材的基础上，以介绍工程热物理专业所涉及的热力学理论和研究方法为主。内容力求现代化，注意体系的完整性和严密性，并重视联系工程实际。全书共十章。前九章为经典平衡热力学的内容，第十章简单介绍了非平衡热力学，章末有习题和参考文献，书末有附录。全书采用我国法定计量单位。

本书经工程热物理专业教材委员会审查通过，可作为工程热物理专业的教材，也可供热能工程、电厂热能动力、制冷及低温技术以及其他有关专业的大学生、研究生、教师及科学技术人员参考。

高等学校试用教材

### 高 等 工 程 热 力 学

杨思文 金六一 合编  
孔庆胤 李良茂

杨思文 主编

机械工业出版社出版  
新华书店重庆发行所发行  
河北省香河县印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张15.125 字数365 600

1988年5月第1版 1988年4月第2次印刷

印数1711—2720

ISBN7-04-001098-2/TH·163

定价 3.95 元

# 前 言

本书是高等学校工科工程热物理专业(四年制)高等工程热力学课程的教材,基本上是按照1982年5月在天津大学召开的工程热物理专业协作组第一次会议讨论通过的指导性教学大纲编写的。

由于热力学的学科性质,本书具有基础理论教程的特点。因此,本书除供工程热物理专业学生应用外,还可作为热能工程、电厂热能动力、制冷及低温技术以及其他有关工科专业的大学生、研究生及科学技术人员的参考书。

本教材的编写目的在于使读者在学习大学热工类本科工程热力学的基础上,通过本课程的学习拓宽眼界,加深和扩大工程热力学的理论基础,学会应用经典方法统一分析处理各种不同系统的热力学问题;结合工程实际掌握正确评价热力系统及其过程中能量转换效率的方法;具备在工程热力学领域内进行初步科学研究工作的必要知识和能力。

本书以介绍工程热物理专业所涉及的热力学理论和研究方法为主。考虑到多数读者已学过工程热力学,因此本书以更概括、更统一的方法来阐述基本原理,内容力求现代化,注意了体系的完整性和严密性,并重视联系工程实际。前九章为经典平衡热力学的內容,仅在第十章对非平衡热力学作了简介。本书不涉及微观的统计热力学。书中各章对重要的概念、原理和计算方法都安排了必要的例题和习题。习题力求结合实际,并注意了计算机的应用。

编写本书时考虑课程学时数为50学时,当教学计划中学时数

较少时,对其内容可作适当取舍。例如,第七、十章及第八章的部分内容以及其他各章打‘\*’的部分可以省略或部分省略,在学习本课程前如学生已学过燃烧理论,则第九章的内容可适当减少。虽然本书的大部分内容已在有关院校内经过了多次教学实践,但就总体来说,其结构体系与选材尚属初次尝试,还在摸索和探讨之中,是否恰当,还有待日后教学实践的检验,在实践基础上不断完善和改进。

本书采用我国法定计量单位,极少数图表中采用了其他单位制单位,但均注明了换算关系式。

本书由南京工学院杨思文(绪论、第六、十章)、孔庆熙(第二、八章)和华中工学院金六一(第一、三、四、七章及§9-8)、李良茂(第五、九章)共同编写,杨思文担任主编。

本书于1987年6月经由国家教委工程热物理专业教材委员会召开的审稿会审订通过。天津大学吕灿仁教授担任主审,李汉炎副教授也做了不少审稿工作。此外,重庆大学敖越同志、华中工学院徐瑞鑫同志以及南京工学院李鹤立同志等也认真阅读了原稿,提出了不少宝贵意见。在此谨向他们表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,兼之本课程开设时间尚短,教学经验不足,书中错误与缺点在所难免,欢迎读者批评指正。

编 者

1987年7月

# 目 录

符号表	
绪 论	1
第一章 热力学基础	7
§1-1 基本概念	7
§1-2 热力学第零定律、温度	12
§1-3 稳定平衡定律	20
§1-4 热力学第一定律	26
§1-5 热力学第二定律、熵	37
习题	47
参考文献	51
第二章 能量的可用性	52
§2-1 概述	52
§2-2 能量可用性的分析	56
§2-3 可用能利用程度的评价指标	66
§2-4 不可逆过程与功损	78
习题	87
参考文献	91
第三章 热力学函数与普遍关系式	92
§3-1 热力学特征函数及其在描述系统热力学性质中的意义	92
§3-2 平衡和稳定性判据	97
*§3-3 函数行列式	103
§3-4 麦克斯韦关系式与热系数	107
§3-5 比热容的普遍关系式	112
§3-6 熵、内能及焓的普遍关系式	116

§3-7 焦耳-汤姆逊系数	122
习题	125
参考文献	127
<b>第四章 状态方程式及其应用</b>	<b>129</b>
§4-1 纯物质的热力学性质	129
§4-2 范德瓦尔方程式	135
§4-3 对比态原理	140
§4-4 维里方程式	147
§4-5 一些较常用的状态方程式	153
*§4-6 两参数状态方程式的一些改进方法	168
§4-7 $p$ - $V$ - $T$ 关系的测定与状态方程式的建立	174
§4-8 偏离函数的计算	181
§4-9 通用热力学参数图	194
§4-10 蒸气压方程式	197
习题	202
参考文献	205
<b>第五章 多组分系统的性质</b>	<b>207</b>
§5-1 基本方程	207
§5-2 偏摩尔参数	211
§5-3 气体混合物的 $p$ - $V$ - $T$ - $x$ 关系	221
§5-4 逸度	226
§5-5 溶体	234
习题	245
参考文献	247
<b>第六章 多组分系统的相平衡</b>	<b>249</b>
§6-1 多相系统的热力学方程	249
§6-2 二元汽液系统	253
§6-3 具有共沸点的混合物	263
§6-4 相律	266

§6-5	二元混合物的平衡与稳定 .....	270
§6-6	沸点升高与凝固点降低 .....	273
§6-7	高阶相变 .....	279
	习题 .....	282
	参考文献 .....	284
<b>第七章</b>	<b>特殊系统中的热力学问题 .....</b>	<b>286</b>
§7-1	简单弹性系统 .....	286
§7-2	包含表面张力的系统 .....	292
§7-3	简单磁系统 .....	305
§7-4	热辐射的热力学理论 .....	310
	习题 .....	316
	参考文献 .....	318
<b>第八章</b>	<b>低温下的热力学问题与热力学第三定律 .....</b>	<b>320</b>
§8-1	获得低温的方法 .....	320
§8-2	气体液化系统 .....	323
§8-3	氮的相特性 .....	326
*§8-4	超流性 .....	329
*§8-5	氮稀释制冷机 .....	332
§8-6	顺磁性固体 .....	336
§8-7	离子退磁 .....	342
§8-8	磁制冷器 .....	344
§8-9	超导性及第Ⅱ类超导体 .....	349
§8-10	第Ⅰ类超导系统的热力学 .....	358
§8-11	热力学第三定律 .....	363
	习题 .....	369
	参考文献 .....	371
<b>第九章</b>	<b>包含化学反应的系统 .....</b>	<b>372</b>
§9-1	化学反应的平衡条件 .....	372
§9-2	理想气体的反应、平衡常数 .....	378

*§9-3 范托夫平衡箱.....	383
§9-4 非理想气体的反应平衡 .....	385
§9-5 标准反应自由焓的计算 .....	388
§9-6 温度和压力对平衡的影响 .....	390
§9-7 包含化学反应系统的相律 .....	397
§9-8 烟在包含化学反应系统中的应用 .....	401
习题 .....	414
参考文献 .....	417
<b>第十章 不可逆过程热力学简介 .....</b>	<b>419</b>
§10-1 概述.....	419
§10-2 局部平衡假设.....	421
§10-3 嫡产率.....	422
§10-4 线性唯象方程式.....	430
§10-5 昂色格倒易定律.....	431
§10-6 不可逆过程热力学应用举例.....	433
参考文献 .....	439
<b>附录 .....</b>	<b>441</b>
附录A-1 欧拉(Euler)定理.....	441
附录A-2 拉格朗日待定乘数法 .....	443
附表B-1 纯物质常数 .....	445
附表B-2 $Z^{(0)}$ 值 .....	450
附表B-3 $Z^{(1)}$ 值 .....	452
附表B-4 298.15K 时的热化学数据 .....	454
附表B-5 斯蔡尔古特环境模型 .....	458
附图C-1 通用压缩因子图 .....	460
附图C-2 通用压缩因子图 .....	461
附图C-3 通用压缩因子图 .....	462
附图C-4 通用焓偏离图 .....	463
附图C-5 通用嫡偏离图 .....	464



附图C-6 通用摩尔热容偏离图 .....	465
附图C-7 通用逸度系数图 .....	466
索引 .....	467

# 符 号 表

<p><math>A</math> 安托万常数, 焓, 面积</p> <p><math>B</math> 第二维里系数, 安托万常数, 磁感应强度, 稳定流动可用能函数</p> <p><math>B_T(a)</math> 布里元函数</p> <p><math>C</math> 热容, 第三维里系数, 常数, 安托万常数</p> <p><math>C_c</math> 居里常数</p> <p><math>D</math> 不流动可用能函数</p> <p><math>E</math> 能量, 电势, 辐射力</p> <p><math>E_x</math> 焓</p> <p><math>Ex</math> 能随</p> <p><math>F</math> 力, 自由能(亥姆霍兹函数)</p> <p><math>\bar{F}_i</math> 组分<i>i</i>的偏摩尔自由能</p> <p><math>G</math> 自由焓(吉布斯函数)</p> <p><math>\bar{G}_i</math> 组分<i>i</i>的偏摩尔自由焓</p> <p><math>H</math> 焓</p> <p><math>\bar{H}_i</math> 组分<i>i</i>的偏摩尔焓</p> <p><math>\mathcal{H}</math> 磁场强度</p> <p><math>I</math> 总磁矩</p> <p><math>J</math> 广义流, 总角动量量子数</p> <p><math>K</math> 平衡常数, 传导系数, 常数</p> <p><math>L</math> 唯象系数, 长度</p> <p><math>M</math> 相对分子质量, 磁化强度</p> <p><math>N</math> 匝数, 离子数</p> <p><math>Q</math> 热量</p> <p><math>R</math> 摩尔气体常数, 独立的化学反应数, 广义势</p>	<p><math>R'</math> 独立的浓度约束条件数</p> <p><math>S</math> 嫡</p> <p><math>\bar{S}_i</math> 组分<i>i</i>的偏摩尔嫡</p> <p><math>T</math> 热力学温度</p> <p><math>U</math> 内能</p> <p><math>\bar{U}_i</math> 组分<i>i</i>的偏摩尔内能</p> <p><math>V</math> 容积</p> <p><math>\bar{V}_i</math> 组分<i>i</i>的偏摩尔容积</p> <p><math>\bar{V}</math> 剩余体积</p> <p><math>W</math> 功</p> <p><math>X</math> 广义力</p> <p><math>Y</math> 杨氏弹性模量, 广延参数</p> <p><math>\bar{Y}</math> 偏摩尔参数</p> <p><math>Y_m</math> 摩尔广延参数</p> <p><math>Z</math> 压缩因子, 电量</p> <p style="text-align: center;">* * *</p> <p><math>a</math> 音速, 常数, 活度</p> <p><math>b</math> 常数, 比稳定流动可用能函数</p> <p><math>c</math> 比热容, 浓度, 独立组分数</p> <p><math>d</math> 比不流动可用能函数</p> <p><math>e</math> 比能量</p> <p><math>ex</math> 比焓</p> <p><math>f</math> 比自由能, 逸度, 自由度, 力</p> <p><math>g</math> 比自由焓</p> <p><math>g_L</math> 兰德劈裂因子</p> <p><math>h</math> 比焓</p> <p><math>i</math> 电流</p>
---	--

$k$  热容比(绝热指数)  
 $k_B$  玻尔兹曼常数  
 $k_e$  导电率  
 $k_i$  亨利常数  
 $k_r$  导热系数  
 $l$  蒸气压方程常数  
 $m$  质量  
 $n$  摩尔数  
 $p$  压力  
 $r$  组分数, 活度系数  
 $s$  比熵  
 $t$  摄氏温度  
 $u$  比内能  
 $v$  比容  
 $w$  质量分数  
 $x$  摩尔分数  
 $y$  汽相摩尔分数

\* \* \*  
 $\alpha$  热膨胀系数, 温度函数, 塞贝克系数  
 $\beta$  热应力系数  
 $\varepsilon$  应变, 热电势, 反应进度  
 $\eta_{E_r}$  烟效率  
 $\eta_R$  热力完善度  
 $\eta_i$  热效率  
 $\theta$  经验温度  
 $\kappa_s$  定熵压缩系数  
 $\kappa_T$  定温压缩系数  
 $\mu$  化学势  
 $\mu_B$  玻耳磁子  
 $\mu_i$  焦耳-汤姆逊系数  
 $\mu_0$  真空的磁导率  
 $\nu$  化学计量数

$\pi$  帕尔帖系数, 渗透压  
 $\rho$  密度  
 $\sigma$  应力, 表面张力, 斯蒂芬-玻尔兹曼常数, 焓源强度  
 $\tau$  时间, 表面层厚度  
 $\phi$  逸度系数, 相数  
 $\chi$  磁化率  
 $\omega$  偏心因子, 汤姆逊系数

### 上标

$ad$  绝热  
 $l$  液体  
 $v$  蒸气  
 $s$  饱和  
 $0$  纯物质  
 $\alpha, \beta, \dots, \phi$  相  
 $*$  参考状态, 标准状态

### 下标

$a$  后  
 $b$  前  
 $c$  临界, 临界点, 居里  
 $ch$  化学的  
 $d$  挤压的  
 $e$  外部的  
 $g$  总的  
 $l$  不可逆  
 $i$  内部的  
 $id$  理想  
 $in$  流进  
 $iso$  孤立系  
 $m$  摩尔量  
 $n$  正常态  
 $out$  流出  
 $p$  生成物

ph 物理的  
R 可逆, 反应物  
r 对比态  
s 超导态, 超流态  
tp 三相点

$x$  轴的  
0 基准状态  
 $\infty$  环境  
+ 加入  
- 输出

## 绪 论

热力学是研究各种形式的能量相互转换及其与物质性质之间关系的学科,而工程热力学则是热力学的普遍理论在工程上的具体应用。100多年来,工程热力学的主要研究对象是热能转变为功的规律和方法,以及提高转换效率的途径,它所涉及的领域主要是动力工程。因此,多数工程热力学著作的内容范围受到一定局限,除了基本定律以外,占据大量篇幅的是各种动力(或消耗动力的)循环的热效率(或性能系数)分析。这方面的研究已经取得了长足的进步。近30年来情况发生了很大变化,随着资本主义世界石油危机的出现,新能源的开发、各种节能装置和设备的研制受到了极大重视,新循环以及相应的新工质的研究已成为工程热力学的主要方向之一。在热力学学科中对基本原理的阐述、论证及其结构体系有了相当大的发展,作为一门具有普遍意义的基本学科,它已渗透到各种科学和工艺的领域内,并形成了若干新的分支学科,即使在动力工程方面也不再局限于常规能源的利用。而测试技术的发展和计算机的应用,又给热力学提供了高精度数据和进行大量复杂计算的可能性,从而为加深和拓宽研究工程热力学准备了必要的条件。编写本书的目的是为工程热物理专业及其他相近专业的高年级大学生或研究生,在已学过工程热力学的基础上,从深度和广度两个方面进一步研讨这门学科的基础理论和研究方法。因此,本课程在教学计划中定名为高等工程热力学,以别于已学过的工程热力学课程,它标志着学习内容进入了一个新的阶段。

一般说来,热力学采取两种不同的方法来处理研究对象。一种用宏观的方法进行研究,叫做经典热力学;另一种用微观方法,叫做统计热力学。经典热力学把研究对象看成一个整体,不考虑物质的具体结构,在“稳定平衡状态”概念的基础上建立起宏观现象关系的规律,所以也称为平衡热力学。与此相反,统计热力学则是在物质微观结构模型的基础上,把物质看成是由大量粒子构成的,以力学定律描述粒子的行为,并进行统计分析,求得其总的平均性质。这两种方法虽有本质的区别,但用于同一研究对象时,应该获得一致的结论。例如,压力就是所有分子对单位面积碰撞造成的平均动量变化率。

宏观方法基于人们的经验,它的少数可测量都直接或间接出于人们的感受,而且所采用的数学方法较为简单,具有直观、准确、可靠和便于实用的特点。宏观方法不涉及物质的结构模型,因此所得的结论具有普遍性,并且不受人们对物质微观结构认识变化的影响。例如,压力这个概念的出现以及它的测试与应用,都远在物理学家认为存在分子碰撞之前。分子理论可能会变化,但压力这个概念却仍会保留。这样说并不意味着统计热力学可以被忽视,实际上,只有统计热力学才能解释宏观现象的本质,并可计算出目前无法测量的一些物质的性质。当然,从一些简化模型得出的结果,往往与实际有出入,不能直接用来解决工程问题,还需要通过试验加以修正。

本书内容将限于用宏观方法处理的经典热力学,完全不涉及微观处理的统计热力学内容。

本书各章的目的和主要内容大致如下:

第一章的目的在于对工程热力学最主要的一些基本概念和基础进行复习。因为四年制大学生一般在二年级上学期学习工程热力学课程,待到学习本课程时已相隔一年半或两年的时间,为了

使学生能顺利学习本课程起见,对热力学基础进行复习是必要的,可以起到承上启下的作用。但为了避免简单的重复,本书采用了单一公理法(Single-axiom approach),即由单一的稳定平衡定律出发,来导出过去认为互不相关的热力学诸定律,也就是将稳定平衡定律看作是最基本的定律,而把热力学第一、第二定律及状态原理等都看作是稳定平衡定律的推论。这样的处理方法是近二三十年内才出现的,它首先见于1965年出版的哈特索波洛斯(G. N. Hatsopoulos)和基南(J. H. Keenan)的著作中<sup>[1]</sup>。这种处理方法使平衡热力学的结构体系更趋完整。在国内现有的工程热力学教材中,这种处理方法还没有见到,本书作为尝试而采用了这种方法。

随着世界能源问题的日益突出,如何使能量最大限度地得到有效合理的利用已受到人们的普遍重视。因此,可用能或焓的概念的建立及其应用是近30年来在工程热力学学科领域内发展得很快的另一重要方面。为此,本书第二章专就能量的可用性进行阐述,在复习已学过内容的基础上,使之更系统化。为了使讨论具有更普遍的意义,采用“能量的可用性”作为本章的篇名,着重对能量的可用性进行系统的分析,并较详细地介绍各种不可逆过程中功损的计算法则。

第三章热力学函数与普遍关系式是热力学的重要基础,也是本书最重要的基础部分,以后各章均要应用本章所建立的各种普遍关系式。虽然本章的某些内容如麦克斯韦关系式等,在工程热力学课程中有过一些接触,但由于学时数的限制和教学重点不同,对这一部分内容一般都没有深入探讨,对自由能、自由焓以及平衡与稳定性判据等接触更少,何况还有些全新概念根本没有涉及,因此本章作为重点加以阐述。函数行列式是处理热力学关系的一种有效的数学方法,在国内教材中用得较少,本书作了扼要介绍。

状态方程式在热力学中占有十分重要的地位,也是百余年来热力学研究的一个重要方向,特别是在电子计算机已得到广泛使用的今天,应用状态方程式作精确计算已十分普遍,且状态方程式本身也在朝着更精确的方向改进。本书第四章用较大篇幅阐述状态方程式的基础理论、类型、应用及其改进,介绍最常见的一些状态方程式;对应用对比态解决和研究热力学问题作了系统说明;介绍运用计算机计算热力学问题的步骤和方法。此外,实验是对新工质的  $p$ - $V$ - $T$ - $x$  关系进行研究的重要手段,本书就有关的实验装置作了简单介绍,相信这对培养学生实验研究的能力将有所裨益。

除了化工系统之外,随着新能源(如太阳能、地热能等)的开发和低位热能的回收利用工作的逐渐开展,在不少热工设备(例如吸收式制冷机与热泵、利用共沸工质的压缩式制冷机、利用非共沸工质的热泵、用于动力回收的卡林纳循环等系统)中,多组分特别是双组分工质的需求和应用与日俱增,这类系统的热力学问题已日益显出其重要性。因此,对热工技术人员来说,学习多组分工质及其多相平衡系统的性质与规律已感迫切需要。对此,本书以第五、六两章的篇幅作了阐述和讨论,这是热力学基本关系在这类系统中的具体应用。本书着重介绍了工程中最常遇到的二元系统,对于多相系统则着重于二元汽液平衡系统。这部分内容在工程热力学课程中通常是不涉及的。

热力学的普遍原理不仅适用于简单可压缩系统,也适用于其他许多系统。为了开阔学生的视野,使学生了解热力学问题广泛存在于许多系统之中,并学会用类似于简单可压缩系统中的方法来处理这些系统中的热力学问题起见,本书第七章选择简单弹性系统、包含表面张力的系统、简单磁系统和热辐射理论中的热力学问题作为例子进行了介绍,以期能起到举一反三的作用。为了



有别于讨论应用最多的简单可压缩系统,本书将上述系统统称为特殊系统。

低温学已发展为热力学中的一个重要分支。在低温领域,尤其是在氦液化温度条件下有许多奇异的现象与性质,如超流、超导等。本书第八章择要介绍了获得低温的方法,氦同位素的各种特性,顺磁固体藉绝热去磁获得极低温的原理,以及超导性与第I类超导体的热力学等。最近一年多来,高温超导的研究工作取得了突破性的进展,世界各国为获取高温超导体的研究竞争已进入白热化的程度。本书简要介绍了热力学普遍关系式在这类系统中的应用。在获得极低温后再讨论热力学第三定律可以说是顺理成章的事,所以第八章就以对第三定律的简介作为结束。

在热工装置中最常遇到的包含化学反应的过程是燃烧。在这类系统中有着组分变化等特殊问题,本书第九章着重介绍这种系统中的反应平衡问题,如平衡条件、平衡常数、影响平衡的因素等。当将相律和焓应用于这种系统时也与无化学反应时有所不同。本书用一定篇幅介绍了这方面的处理方法。

在本书中以绝大部分篇幅用经典的方法研究讨论了平衡热力学后,为了拓宽学生的眼界,为今后进一步学习不平衡热力学作准备,在最后一章扼要介绍了不可逆过程热力学。不可逆过程热力学是把热力学方法推广到包括发生在非平衡态的不可逆过程,虽然它的重要原理具有微观理论基础,但其结论却完全是宏观的。不可逆过程热力学具有更普遍的意义,不过在具体研究内容方面,它主要集中在解决不可逆过程间的干涉问题,与经典的平衡热力学有着明确的分工。

## 参 考 文 献

- (1) G. N. Hatsopoulos and J. H. Keenan, *Principles of*