

陈宏芳 杜建华 编著

高等工程热力学

3

清华大学出版社



陈宏芳 杜建华 编著

高等 工程热力学

清华大学出版社

内 容 简 介

本书是工程热力学延伸与拓宽。全书共 10 章,内容包括经典热力学、不可逆过程热力学和统计热力学。本书注重热力学理论及应用,对重点、难点作了适当解释或注解,并配合应用举例,以利自学。

本书可作为工程热物理、热能工程、涡轮机、内燃机、供暖空调与制冷、石油化工、反应堆热工、能源利用与管理等专业研究生学位课教材和高年级大学生选修课教材,也可供教师和科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等工程热力学/陈宏芳,杜建华编著. —北京:清华大学出版社,2002

ISBN 7-302-05800-8

I. 高… II. ①陈… ②杜… III. 工程热力学—研究生—教材
IV. TK123

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 062463 号

出 版 者: 清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

责任编辑: 金文织

印刷者: 北京市人民文学印刷厂

发 行 者: 新华书店总店北京发行所

开 本: 850×1168 1/32 印张: 13 字数: 325 千字

版 次: 2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-05800-8/O·268

印 数: 0001~3000

定 价: 23.00 元

序

本书是在为清华大学热能工程系硕士研究生开设公共学位课高等工程热力学课程讲义的基础上改编而成。

热力学基本定律是人类在长期实践中从大量的事实总结归纳得出的自然规律。本书第1至第3章结合回顾热力学简史讨论了热力学基本定律及其相关的热力学函数(如温度、热力学能、熵等)。第4章由基本定律得出了各热力学函数之间的普遍关系式,它们与物态方程相结合,成为确定物质平衡态性质的依据。第5章利用平衡稳定性原理分析了纯净物(单元系)相变规律,并结合临界点相变介绍高阶相变的理论,介绍了研究临界区性质用的临界点指数。第6章力求准确阐明分析均匀混合物中组元性质,如偏摩尔量、逸度系数、活度系数、超额函数和偏摩尔超额函数的定义、性质及相互关系。第7章除阐述复相平衡条件和相律外,注重介绍二元系非理想溶液相图的构成、基本性质和规律性。第8章介绍了我们自己的科研成果——定容化学反应热容和定压化学反应热容的计算公式,使国内外长期以来火花点火发动机台架试验实际观测到的最高燃烧温度总是低于假设燃烧不完全时计算的燃烧温度的问题比较符合实际。第9章不可逆过程热力学中增加了(1)热质扩散(Soret效应)的分析计算,热质扩散在自然界普遍存在,如粮食、建材的干燥,保护土壤墒情等;(2)非平衡定态,即最小熵产率或最小耗散能率的态的论述,据以设计和操作热交换器将会获得良好的节能效果。第10章统计热力学增加了系综统计法和维里方程,使有关平衡态性质理论的内容稍微完整一点,从而有助于对维里方程的理解和运用。

本书注重分析方法,并配合应用举例,对重点、难点的概念都作了适当解释或注解,以利自学。有些内容包含在例题或习题中,凡不适合课堂讲授的内容均用*标记。

本书可供工程热物理、热能工程、涡轮机、内燃机、供暖空调与制冷、石油化工、反应堆热工、能源利用与管理等专业高年级学生、研究生、教师和科技工作者参考。

本书由陈宏芳、杜建华编著,编写篇幅各半。编写时力求严谨并结合实际,但是由于水平有限,疏漏谬误之处可能不少,恳请同行和读者不吝指正。

本书承蒙中国科学院院士、清华大学教授王补宣先生仔细审改,使本书的质量有了可靠保证。在编写过程中还得到中国工程院院士、清华大学倪维斗教授、热能工程系工程热物理研究所朱明善教授、陆家钦教授和彭晓峰教授的关心和指导,段远源教授对全书进行了校对并提出建议,并认真听取了研究生的意见,以及家人的谅解和配合,在此一并致谢。

陈宏芳 杜建华

2000年8月12日

目 录

序	I
绪论	1
第 1 章 温度与热力学第零定律	7
1.1 温度测量与经验温标	7
1.2 理想气体温标	10
1.3 热力学第零定律	13
1.4 1990 年国际温标(ITS—90)	14
小结	16
本章主要符号	16
主要参考文献	17
思考题	17
第 2 章 热力学第一定律	18
2.1 热力学第一定律	18
2.2 系统的能量	20
2.3 热力学第一定律应用于开口系统	26
小结	28
本章主要符号	28
主要参考文献	29
思考题	29

第 3 章 热力学第二定律	31
3.1 卡诺原理	31
3.2 热力学第二定律	32
3.3 热力学温标和熵	36
3.4 孤立系统熵增与能量贬值原理	43
3.5 极值原理,亥姆霍兹函数和吉布斯函数	50
小结	53
本章主要符号	54
主要参考文献	54
思考题	54
第 4 章 纯净流体的热力学性质	57
4.1 热力学曲面与相图	57
4.2 流体的比体积	65
4.2.1 维里方程	65
4.2.2 三次型状态方程	70
4.2.3 其他状态方程	74
4.2.4 压缩因子的通用化关联	78
4.3 固定组元物质的热力学微分关系式	85
4.3.1 热力学基本关系式	85
4.3.2 麦克斯韦关系式	87
4.3.3 热力学微分关系式的推导方法	89
4.3.4 包含定容热容和定压热容的热力学微分关系式	96
4.3.5 焦耳-汤姆逊系数	99
4.4 纯净流体热力性质的计算	99
4.4.1 偏差函数	100

4.4.2 逸度与逸度系数	107
小结	111
本章主要符号	112
主要参考文献	113
习题	113
第5章 纯净物系的相变	116
5.1 平衡的稳定性	116
5.2 纯净物质相稳定性与相变	120
5.3 克拉珀龙方程与蒸气压方程	126
5.3.1 克拉珀龙方程	126
5.3.2 蒸气压方程	127
5.3.3 气化潜热的估算	132
5.4 临界现象与高级相变	134
5.4.1 临界现象	134
5.4.2 临界点指数	138
5.4.3 高级相变	141
本章主要符号	144
主要参考文献	144
习题	145
第6章 均匀混合物系的热力性质	149
6.1 变组元均匀混合物系的热力学基本关系式	149
6.1.1 吉布斯方程	149
6.1.2 欧拉方程	150
6.1.3 吉布斯-杜亥姆方程	152
6.2 偏摩尔量	153
6.3 气体混合物的热力性质	159

6.3.1	理想气体混合物	160
6.3.2	实际气体混合物	162
6.3.3	混合物中组元的逸度和逸度系数	164
6.4	液体混合物的热力学性质	168
6.4.1	理想溶液	168
6.4.2	非理想溶液, 活度与活度系数	170
6.4.3	超额函数	171
6.4.4	超额吉布斯函数的半经验关系式	172
6.5	二元混合物的相依性、浓溶液与稀溶液	174
6.6	混合过程热力学参数的变化	181
	本章主要符号	186
	主要参考文献	187
	习题	188
第7章	多元系的相平衡	190
7.1	相平衡概述	190
7.1.1	复相系的热力学方程	190
7.1.2	复相平衡条件	191
7.1.3	相律	193
7.2	二元互溶系气液平衡相图	195
7.2.1	概述	195
7.2.2	理想溶液的气液平衡计算	200
7.2.3	非理想溶液的气液平衡相图	204
7.3	部分互溶系相图	208
7.3.1	液液分层	208
7.3.2	部分互溶系的气液相图	211
7.3.3	二元系的固-液相图	212
7.4	稀溶液的沸点上升和凝固点下降	213

本章主要符号	216
主要参考文献	217
习题	217
第 8 章 化学反应平衡	220
8.1 化学平衡	220
8.1.1 反应度	220
8.1.2 反应平衡方程	222
8.1.3 平衡常数	223
8.1.4 平衡的移动	226
8.2 反应平衡时理想气体的热容	232
8.2.1 反应气体的定压热容	232
8.2.2 反应气体的定容热容	236
8.3 多个反应的平衡	240
8.3.1 用平衡常数确定平衡成分	241
8.3.2 用反应平衡时系统的总吉布斯函数 为极小确定平衡成分	244
8.4 燃料的化学焓	248
8.4.1 标准生成吉布斯函数	248
8.4.2 化学反应最大可用功	249
8.4.3 反应焓和扩散焓	250
8.5 燃料电池	254
8.6 热力学第三定律;负热力学温度	258
本章主要符号	265
主要参考文献	266
习题	266

第 9 章 不可逆过程热力学	269
9.1 总论	269
9.2 温差电效应	273
9.2.1 塞贝克效应、珀耳帖效应和汤姆逊效应 ...	273
9.2.2 温差电效应的基本关系式	275
9.2.3 半导体温差发电和半导体温差制冷	277
9.3 非连续系物质和能量迁移	278
9.3.1 单组元系	278
* 9.3.2 多组元(无化学反应)系	283
* 9.3.3 一级定态和二级定态	286
9.4 连续系的扩散	289
9.4.1 等温质扩散	291
* 9.4.2 热质扩散	295
* 9.5 非平衡定态	300
9.5.1 最小熵产率(最小耗散能率)的态	300
9.5.2 熵产率随时间变化——定态的稳定性	302
9.5.3 定态时的熵流	305
* 9.6 非线性问题	305
9.6.1 熵产率随时间变化的非线性问题	306
9.6.2 非平衡态热力学函数	307
本章主要符号	309
主要参考文献	310
第 10 章 统计热力学基础	311
10.1 量子力学和统计热力学的有关知识	312
* 10.1.1 德布罗意假说	312
* 10.1.2 波函数和薛定谔方程	313

10.1.3	量子态;能级简并度	319
10.1.4	测不准关系;经典理论的适用范围	320
* 10.1.5	全同粒子的不可区别性;泡利原理	321
10.1.6	统计热力学的基本假设 ——等几率假设	323
10.1.7	量子态数的几何表示	324
10.2	经典和准经典统计法	327
10.2.1	麦克斯韦-玻耳兹曼分布律	327
10.2.2	配分函数;热力学几率与熵	331
10.2.3	热力学函数的一般公式	335
10.3	单原子和双原子理想气体的热力学函数	337
10.3.1	单原子理想气体的热力学函数	337
10.3.2	能量均分原理	340
10.3.3	双原子理想气体的热容量	342
10.4	量子统计法及其应用	349
10.4.1	玻色-爱因斯坦统计法,普朗克的 辐射方程	349
10.4.2	费密-狄喇克统计法,* 电子气对 金属热容的贡献	355
10.4.3	经典统计法的适用极限	358
* 10.5	系综统计法	359
10.5.1	正则系综	360
10.5.2	热力学性质	362
10.5.3	配分函数的析因子	364
* 10.6	单原子非金属晶体的热容量	365
10.6.1	杜隆-珀替定律	365
10.6.2	爱因斯坦模型	366
10.6.3	德拜理论	367

* 10.7 非理想气体状态方程	376
10.7.1 维里方程	376
10.7.2 范德瓦耳斯方程	382
本章主要符号	384
主要参考文献	385
习题	385
附录	387
A1 物理常数	387
A2 某些纯净物的临界参数和偏心因子	387
A3 Lee-Kesler 三参数压缩因子数据	388
A4 Lee-Kesler 三参数通用偏差焓数据	392
A5 Lee-Kesler 三参数通用偏差熵数据	396
A6 物质的标准(101.325kPa, 25℃)生成焓、 标准生成吉布斯函数和绝对熵数据	400
A7 化学反应平衡常数表	402

绪 论

早在远古时代,人类在与自然界争取生存环境的斗争中就学会了使用火,这是人类开始利用热能的第一步。18世纪以前,人们对热的本质和温度的概念只是一些不成熟的想法,甚至连“温度”与“热量”都难区分开来。历史上,测温技术和量热技术的逐步建立使热学走上了定量的实验科学轨道。测温技术是热学实验的基础,在16世纪和17世纪之交,伽利略(Galileo Galilei, 1564—1642)根据空气受热膨胀的道理制造了第一支温度计,定性地表示了温度。斐迪南Ⅱ(Grossherzog Ferdinand Ⅱ)于1654年用酒精装在玻璃管里制造了第一支封闭式温度计。只有在1714年华氏(D. Fahrenheit, 1686—1736)和1742年摄氏(A. Celsius, 1704—1744)各自选定了温标以后,温度测量才有了公认的标准,并发展了量热技术。量热技术在初期只有混合法一种,热量是根据水的温度改变而测定的。为了解释当时的实验结果,热被认为是一种没有质量的流质(“热质”),能从温度高的物体流向温度低的物体,但在传递过程中热质总量不变,物体的温度是物体储存“热质”多少的表示。热量的单位“卡”,其实就是“热质”(caloric)音译“卡路里”的简称。

与热质说相对立的,认为热是一种运动的表现形式。培根(Francis Bacon, 1561—1626)强调理论必须根据实验事实,他根据摩擦发热、双方温度都升高的现象,认为热是物质微小粒子的运动。伦福德(Count Rumford, 1753—1814)的实验直接反驳了热质说,他在1798年发表了一篇论文,说明制造枪炮所切下的碎屑温度升得很高。由此他推断,热是一种运动,而不是热质。1799年戴维

(Humphry Davy, 1778—1829)的实验支持了热是一种运动的说法。他把两块冰相互摩擦,使它们完全熔化,并且称量熔化前后冰和水的重量,发现冰的熔解热不是由什么物质供给的,而是摩擦运动的结果。但是他们两个人的工作还不足以使科学界放弃热质说。

18世纪初,生产的发展促进了蒸汽机的出现。1763年瓦特(James Watt, 1736—1819)对蒸汽机作了重要改进,使它可方便地作为各种工业以及轮船和火车动力。蒸汽机的广泛采用,推动了19世纪初从英国开始的产业革命。随着蒸汽机使用范围的不断扩大,特别是在蒸汽机用于航海和铁路业以后,人们开始对提高蒸汽机的效率问题进行了系统的研究。1824年卡诺(Sadi Carnot, 1796—1832)发表了题为“论火的动力及产生这种动力的机器”的论文,发现热机必须工作在两个热源之间,从温度高的热源吸热,向温度低的热源放热,才能有效对外做功,并且得出可逆热机效率为最高的定理。这实质上已经建立了热力学第二定律,但受热质说的影响,他的证明方法有错误。1842年迈尔(Julius Robert Mayer, 1814—1878)首先提出能量守恒的理论,认为热运动是能量的一种形式,可以与机械能相互转化。他从空气的比定压热容与比定容热容之差,算出了热的功当量。但当时由于缺乏直接做的实验数据,迈尔的理论没有被物理学家普遍接受。直到焦耳(James Prescott Joule, 1818—1889)在1850年前用多种实验方法反复测定了“热功当量”,确定了热是能量的一种形式。从1840年起他用电的热效应,1842年以后又用机械功转化成热的方法,来测量热功当量。他先后用了二十多年的时间,多种多样的方法,所得到的结果都是一致的。到1850年焦耳的实验结果已经使科学界公认能量守恒定律是自然界的普遍规律。能量守恒定律(即热力学第一定律)的确立,为不能制造出永动机作了最后的判决。之后,电量热法被大量使用,量热技术的精度大大提高,过去采用的“卡”也就逐渐被电能的单位“焦耳”所代替。

继热力学第一定律的建立,开尔文爵士(Lord Kelvin, 1824—1907)于1849年指出了卡诺论证自己提出的原理时用的热质说与焦耳得出的实验结果相矛盾。克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822—1888)在1850年令人信服地协调了卡诺原理与焦耳实验结果的矛盾,他断言卡诺原理本身就是一个公理,无须用其他定律证明。于是,克劳修斯在1850年、开尔文在1851年各自表述了热力学第二定律。事实上,后来发现卡诺本人在他去世前已怀疑他基于热质说证明的不确切,并开始转向热的运动说。开尔文根据卡诺定理制定了“热力学温标”,提出了“能量贬值原理”。克劳修斯也根据卡诺定理引出了当时被称为“转换当量”、后来(1865年)被改称为“熵”的热力学函数。热力学第一定律和第二定律的建立,奠定了热力学理论的基础。找到了反映物质的各种热力学性质的函数,发展了热力学函数之间的数学关系式。

热力学第一定律和第二定律建立后,人们也还没有给出有关温度的严格定义。直到1868年,麦克斯韦(James Clerk Maxwell, 1831—1879)定义了一个物体的温度是根据它与其他物体达到热平衡而表现出的热性能。他补充说,当两个物体互相热接触时,一个物体失去热量,另一个物体得到热量,失去热量的物体的温度高于得到热量的物体的温度。他进而述及:两个物体的温度分别与第三个物体的温度相等,则这两个物体的温度彼此也必然相等。这个规律后来被称为热力学第零定律,以确认科学地建立温标的重要性。这是由于当时热力学第一定律和第二定律已经建立的缘故。

热力学不断地扩大到研究各种物质在相变和化学反应过程中所遵循的具体规律。1875年吉布斯(J. W. Gibbs, 1839—1903)在《论多相物质平衡》的论文中提出了“相律”,大大拓宽了热力学的领域,并且在19世纪末导致一门新兴学科—物理化学的诞生。他提出的“化学势”在相关学科中广泛应用。把热力学理论应用到低

热量实验和化学反应中,1906年能斯特(Walther. Nernst, 1864—1941)提出了一个“热定理”,1912年改为热力学第三定律,这个定律常被简单表述为不能用有限多次的过程达到绝对零度。

19世纪末,不少物理学家致力于完善热力学原理的工作。普朗克(Max Planck, 1858—1947)在他的著名教科书中总结了1879—1896年间自己在热力学方面的研究成果。1908年玻因凯莱(H. Poincare)发展了普朗克的著作,把经典热力学的整个结构建立在物质系统宏观可测参数的基础上。1941年基南(J. H. Keenan)发表了《热力学》著作,结构体系合理。这两本书仍然是今天许多教科书的基础。1909年喀喇氏(C. Caratheodory)抛弃了热量这个并非必要的因素,表述了热力学第一定律。他说,系统存在一个叫内能的态函数,其在绝热过程中的改变等于在过程中做的功的负值。喀喇氏表述第二定律时提出了下述公理:在任一平衡状态附近必有绝热过程不能达到的状态,用数学工具就能导出热力学温标和熵函数。但他所用到的数学工具不如开尔文-克劳修斯用工程方法直观明了,从而也不易被物理学者和工程师们所接受。

热力学基本定律是一个完整体系,它们是以无数的观察和实验综合归纳的结果,以此作为分析和推理的基础。从能量的传递和转化着眼,研究物体宏观现象和热力过程。这种方法只承认热是一种能量,而不追究热到底是一种什么样的运动形式,不需要对物质的微观结构进行任何假设,所分析推理的结果具有高度的可靠性,而且条理清楚,关系明确。由于经典的热力学方法不深入到物质内部去考察分子、原子等的微观行为,因此无法推测与物质内部结构有关的具体性质,物质的这些性质必须从实验测量中得到。不过,热力学的数学关系式能从宏观上把握物质的各种平衡态物性之间的联系,这些关系与物质的状态方程合起来构成了物质的全部平衡态性质研究的基础。热力学方法自然也有它的缺点和不