

高等学校教材

工程热力学 学习指导

◆ 毕明树 周一卉 编

化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

工程热力学学习指导

毕明树 周一卉 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

工程热力学学习指导/毕明树, 周一卉编. —北京:
化学工业出版社, 2005. 7
高等学校教材
ISBN 7-5025-7447-6

I. 工… II. ①毕…②周… III. 工程热力学-高
等学校-教学参考资料 IV. TK123

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 076602 号

**高等学校教材
工程热力学学习指导**

毕明树 周一卉 编
责任编辑: 程树珍
文字编辑: 闫 敏
责任校对: 战河红
封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 320 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7447-6

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

“工程热力学”是过程装备与控制工程专业基础课程之一，也是工科学生学习和掌握节能技术热力学原理及分析方法的入门课程。教育部高等学校机械学科教学指导委员会过程装备及控制工程专业教学指导分委员会组织召开了多次全国性相关专业交流会，讨论了专业教学计划，确定了专业核心课程。“工程热力学”被确立为核心课程之一。该课程的任务是使学生掌握热力学基本定律和基本理论，熟悉工质的基本性质和实际热工装置的基本原理，学会对工程实际问题进行抽象、简化和以能量方程、熵方程、可用能方程为基础的分析方法，为进一步开发和应用节能技术奠定基础。

由于热力学内容抽象、公式繁多、适用条件各异，往往使初学者眼花缭乱，尤其是那些历来喜欢依靠公式解决问题的学生，经常因公式使用不当而弄错，甚至有时造成基本概念混乱。这也使某些学生对热力学不感兴趣，甚至厌烦。为此，编写了这本配套教材。

本书是编者在过去教学经验的基础上整理编写而成的，旨在帮助学生加深对课程中一些基本概念的理解和对基本原理的运用，掌握热力学基本定律和基本理论，熟悉工质的基本性质和实际热工装置的基本原理，提高分析和解决实际问题的能力。编写过程中，力求选题广泛，突出重点，注重解题方法的训练，以便于读者自学。

本书共分8章，基本与过程装备及控制工程专业核心教材《工程热力学》相对应。每章包括基本概念与原理总结和大量概念例题与计算例题。书末附有过程装备及控制工程专业核心教材《工程热力学》中习题的参考解答。

本书由大连理工大学毕明树和周一卉编写。

限于编者水平，书中不当之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者
2005.6

内 容 提 要

本书是根据教育部化工及制药类全国教学指导委员会过程装备及控制工程教学指导组织召开的全国性相关专业交流会制定的《工程热力学教学大纲》编写的,是过程装备与控制工程专业核心教材《工程热力学》的配套教材。

本书是编者在过去教学经验的基础上整理编写而成的,旨在帮助学生加深对课程中一些基本概念的理解和对基本原理的运用,提高分析和解决实际问题的能力。编写过程中,力求选题广泛,突出重点,注重解题方法的训练,以便于读者自学。

本书共分8章,基本与过程装备及控制工程专业核心教材《工程热力学》相对应。每章包括基本概念与原理总结和大量概念例题与计算例题。书末附有过程装备及控制工程专业核心教材《工程热力学》中习题的参考解答。

本书可作为过程装备与控制工程专业本科辅助教材,也适合作为研究生入学考试用书,还可以供相关工作人员使用。

目 录

1 基本概念	1
1.1 系统与环境	1
1.2 状态与状态参数	1
1.3 过程与途径	3
1.4 平衡状态	3
1.5 例题	3
2 热力学基本定律	8
2.1 热力学第一定律的实质	8
2.2 内能	8
2.3 焓	9
2.4 功	9
2.5 热量和热容	10
2.5.1 显热	10
2.5.2 相变热	10
2.5.3 反应热	11
2.5.4 溶解热与稀释热	11
2.6 热力学第二定律的实质	11
2.7 卡诺定理	12
2.8 熵与过程进行方向、限度的判断	12
2.9 例题	14
3 气体与蒸气的热力性质	26
3.1 理想气体	26
3.1.1 理想气体状态方程	26
3.1.2 理想气体的内能和焓	26
3.1.3 理想气体的熵	27
3.1.4 理想气体混合物	28
3.2 实际气体的处理方法	28
3.2.1 普遍化压缩因子	28
3.2.2 实际气体的状态方程	29
3.3 实际气体混合物	31
3.3.1 虚拟临界常数法确定压缩因子	31
3.3.2 分压定律法确定压缩因子	31
3.3.3 分体积法确定压缩因子	32
3.3.4 实际气体的内能和焓	32

3.3.5	实际气体的熵	32
3.4	纯物质相变区的热力性质	33
3.4.1	纯物质的相图	33
3.4.2	湿蒸气状态参数的确定	33
3.4.3	纯物质相变区性质图表	34
3.4.4	纯物质相变过程的熵	34
3.4.5	液体和固体的相变	35
3.5	湿空气	35
3.5.1	未饱和湿空气向饱和湿空气的转变	35
3.5.2	湿度	35
3.5.3	湿空气焓、熵、比体积	36
3.5.4	焓-湿图	36
3.6	例题	37
4	气体与蒸气的热力过程	58
4.1	理想气体的热力过程	58
4.2	蒸气的热力过程	59
4.3	湿空气的热力过程	60
4.4	绝热节流过程	60
4.5	压气机的热力过程	61
4.6	例题	61
5	有效能分析基础	78
5.1	有效能和无效能	78
5.2	热量有效能和热量无效能	78
5.3	冷量有效能	79
5.4	封闭系统的有效能	80
5.5	稳流系统的有效能	80
5.6	有效能方程	82
5.7	有效能损失	82
5.8	有效能效率	83
5.9	例题	83
6	热力循环	99
6.1	热力循环的分类	99
6.2	蒸汽动力循环	99
6.3	气体制冷循环	103
6.4	蒸气压缩制冷循环	104
6.5	吸收式制冷循环	104
6.6	气体液化制冷循环	105
6.7	例题	106
7	溶液热力学与相平衡	115
7.1	溶液组成的几种表示方法	115
7.2	自由能与自由焓	115

7.3	偏摩尔性质	116
7.4	热力学状态参数之间的关系	116
7.5	逸度	117
7.6	稀溶液	119
7.7	理想溶液	120
7.8	非理想溶液	121
7.9	相平衡	121
7.10	例题	123
8	热化学与化学平衡	144
8.1	化学反应过程的热力学第一定律	144
8.2	热效应的计算	144
8.2.1	赫斯定律	144
8.2.2	燃烧热与反应热效应	145
8.2.3	生成热与反应热效应	145
8.2.4	温度对反应热效应的影响	145
8.3	理论燃烧火焰温度	146
8.3.1	定压燃烧火焰温度	146
8.3.2	定容燃烧火焰温度	146
8.4	化学反应进行方向、条件和限度的判据	147
8.5	化学平衡常数	147
8.6	平衡组成的计算	149
8.7	化学反应进行的方向和限度	150
8.8	化学平衡的影响因素	150
8.8.1	温度的影响	150
8.8.2	压力的影响	150
8.8.3	惰性气体的影响	150
8.8.4	平衡移动原理	151
8.9	化学反应的最大非体积功	151
8.10	离解与离解度	151
8.11	例题	151
附录	《工程热力学》(毕明树主编) 习题解答	165
1	基本概念	165
2	热力学基本定律	165
3	气体与蒸气的热力性质	169
4	气体与蒸气的热力过程	175
5	焓分析基础	180
6	热力循环	182
7	溶液热力学与相平衡基础	186
8	热化学与化学平衡	191
符号表		197
参考文献		199

1 基本概念

1.1 系统与环境

热力学中，把所要研究的对象称为系统或物系或体系。系统之外与系统密切相关的其余部分称为外界或环境。系统与环境的划定可以是实际的，也可以是想像的；可以是固定的，也可以是移动的。在解题时，选取系统是很关键的。系统与环境选得恰当，问题就容易解决；选得不当，就会使问题复杂化或根本得不到解决。

按系统与环境间是否有物质交换，可把系统分为以下三大类。

敞开系统：系统与环境间既有物质交换又有能量交换，通常是以某特定体积内的物质为研究对象，故也称为控制体积系统。

封闭系统：系统与环境间只有能量交换而无物质交换，通常是以某特定质量的物质为研究对象，故也称为控制质量系统。

孤立系统或隔离系统：系统与环境间既无物质交换又无能量交换。

1.2 状态与状态参数

系统的状态是指系统在某一瞬间所呈现的宏观物理状况，是它的物理性质和化学性质的综合表现。用以描述系统所处状态的宏观物理量称为状态参数，可以直接测量的状态参数称为基本状态参数，由基本状态参数间接算得的状态参数称为导出状态参数。

状态参数可分为两类。

(1) 容量（或广度）参数

其数值与系统中物质的数量成正比，它们在系统中有加和性，如体积、质量、热容量。

(2) 强度参数

其数值与系统中物质的数量无关，它们在系统中无加和性，如温度、压力、黏度等。

有时候系统中的两个容量参数之比，就成为系统的另一强度参数，如密度、比体积、比热容等。

这两类参数是系统状态的单值函数，一旦状态确定，它们就有确定的值。当状态发生变化，即从一个状态变到另一个状态，状态函数的改变值只与始终态有关，而与变化的途径无关。因此，一切循环过程，不论可逆与否，状态参数的改变值都为零。这种单值特性，使得状态参数的微小变化，在数学上必定是一个全微分，故它们有如下性质。

若 F 为状态参数，则

$$dF = MdX + NdY$$

且有

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X}\right)_Y$$

例如, 热力学第一定律的微分形式为

$$\delta Q = dU + p_{ex} dV$$

将此式应用于理想气体可逆过程, 可得

$$\delta Q_R = c_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

因为

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) \right]_V = \frac{nR}{V}$$

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T = 0$$

所以

$$\left(\frac{\partial c_V}{\partial V} \right)_T \neq \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{V} \right) \right]_V$$

即 δQ_R 不是状态参数的改变值, Q_R 不是状态参数。

两边除以 T 得

$$\frac{dQ}{T} = \frac{c_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

有

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{c_V}{T} \right)}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial \left(\frac{nR}{V} \right)}{\partial T} \right]_V$$

所以 $\frac{dQ_R}{T}$ 满足全微分, 即 $\frac{dQ_R}{T}$ 是状态参数。

状态参数的积分为

$$\Delta f = \int_1^2 df = f_2 - f_1$$

基本状态参数主要有 3 个。

(1) 压力

绝对压力 p 是指介质的真实压力, 由处于大气环境 p_b 下的压力计测得的介质压力称为表压力 p_g 或真空度 p_v , 它们之间的关系为

$$p = p_g + p_b$$

$$p = p_b + p_v$$

(2) 温度

热力学第零定律: 如果两个物体中的每一个都与第三个物体处于热平衡, 则它们彼此一定处于热平衡, 它们的温度相同。常用的温标有绝对温标、摄氏温标、朗肯温标和华氏温标, 它们的关系是

$$T(K) = t(^{\circ}C) + 273.15$$

$$T(R) = t(^{\circ}F) + 459.67$$

$$T(^{\circ}F) = 1.8t(^{\circ}C) + 32$$

$$T(R) = 1.8T(K)$$

(3) 比体积

单位质量物质所占的体积称为比体积。

状态方程: 任一系统的自由度为 $\phi = \alpha - \beta + 2$ 。其中 α 为组分数, β 为相态数, 因而其他状态参数可表示为 ϕ 个独立参数之函数, 称为状态方程。将系统所处状态表示在坐标图上, 称为状态参数坐标图。

1.3 过程与途径

当外界条件或系统的性质发生变化时,系统的状态就随之改变。系统状态的变化称为过程。完成一个过程所经历的具体步骤称为途径。

过程根据具体途径可分为恒温过程、恒压过程、恒容过程、绝热过程等。而这些过程又可分为可逆过程和不可逆过程。

可逆过程:某一系统经过某一过程,由状态1变化到状态2之后,如果能使系统和环境都完全复原,则该过程称为可逆过程。可逆过程的主要特点如下。

① 过程进行时的推动力无限小,过程进行的速度无限缓慢,整个过程是由一系列接近平衡的状态所构成的。

② 如使过程循原过程的反方向进行,系统与环境同时恢复原状。

③ 恒温可逆过程中,若系统对环境做功,则为最大功;若环境对系统做功,则为最小功。

自然界没有真正的可逆过程,它是实际过程的一个极限。

不具有以上特点的过程为不可逆过程。

有的读者将可逆反应也理解为可逆过程,这是错误的。可逆反应是指正、逆两个方向能同时进行的反应。可逆反应不一定能满足可逆过程的条件,例如,可逆反应并未表明此反应是按一系列近于平衡的状态进行的,反应速度无限缓慢,反向进行时环境也复原。

如果工质从某一状态出发,经历一系列过程之后又回复到初始状态,则这些过程的综合称为热力循环。正向循环消耗热量而对外做功,逆向循环消耗功而把热量由低温热源送至高温热源。

1.4 平衡状态

平衡状态是指在没有外界影响的条件下,系统的宏观状态不随时间而改变。系统处于平衡状态的充要条件是:同时满足热平衡、力平衡、相平衡和化学平衡。

1.5 例题

【例 1-1】 状态参数具有什么特征?体系的状态变了,是否所有状态参数都必须改变?

答:状态参数的特征是:状态一定,状态参数的数值一定。当体系状态发生变化时,状态参数的增量仅与始终态有关,而与变化所经历的途径无关;体系经循环过程复原时,状态参数的增量为零。当体系的状态变化时,必然有状态参数发生变化,但并不是所有的状态参数都必须改变。例如体系沿着定压线变化时,虽然状态变化了,但状态参数压力没有变化。

【例 1-2】 绝热刚性容器内的气体通过阀门向汽缸充气。开始时汽缸内没有气体,如图 1-1 (a) 所示。汽缸充气后,气体推动汽缸内的活塞向上移动,如图 1-1 (b) 所示。设管道阀门以及汽缸均可认为是绝热的。若分别选取开口系统与闭口系统,试说明它们的边界应该如何划定?这些系统与外界交换的功量与热量又如何?

答:(1) 若选取容器内原有的气体为系统,属于闭口系统。容器放气前,边界如图 1-1

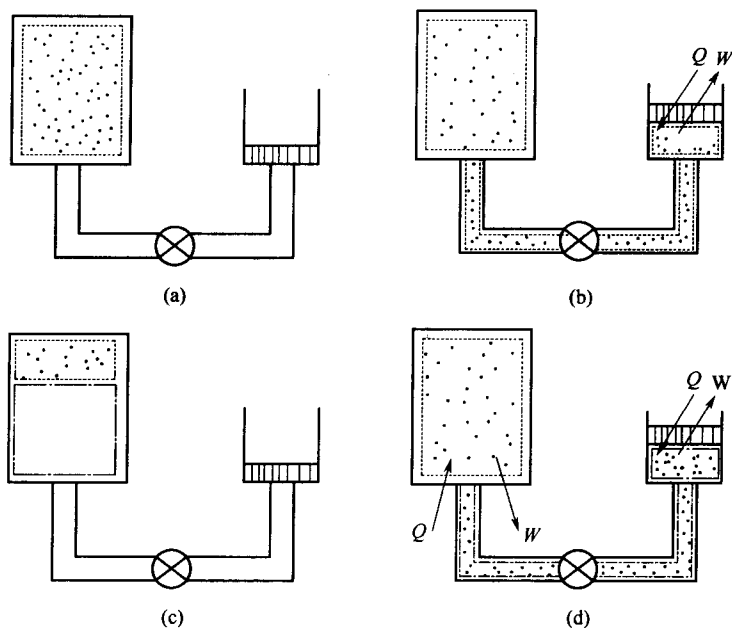


图 1-1 例 1-2 图

(a) 中的虚线所示，放气后边界如图 1-1 (b) 中的虚线所示。气体对活塞做的功和气体通过活塞与外界交换的热量是闭口系统与外界的能量交换。

(2) 若选取容器放气后残留在容器内的气体作为系统，同样也是闭口系统。这时，放气前的边界如图 1-1 (c) 中的虚线所示，放气后的边界如图 1-1 (d) 中的虚线所示。残留气体对离开容器的那部分气体所做的功和残留气体与放出气体之间交换的热量是系统与外界之间的能量交换。

(3) 若选取放出气体为系统，同样也是闭口系统。其边界将如图 1-1 (c) 和 (d) 中的点划线所示。放出气体与残留气体之间的功量和对活塞所做的功以及放出气体与残留气体之间的换热量和通过活塞与外界交换的热量是闭口系统与外界的能量交换。

(4) 若选取容器为系统，则属于开口系统，边界是容器的壁面。容器内气体对放出气体所做出的流动功和两者之间的热量交换是系统与外界的能量交换。

(5) 若选取汽缸为系统，也属于开口系统，边界是汽缸与活塞的壁面。汽缸内气体对管道内气体及活塞所做的功和与它们之间的热量交换是系统与外界的能量交换。

同一问题，可以任意选取系统，不会影响最终结果，但会使解题过程发生变化，处理问题的繁简程度不同。

【例 1-3】 判断下列各参数中哪些具有强度性质？哪些具有广度性质？

速度，动能，位能，密度，高度，应力，内能，摩尔数，比热容。

答：强度性质参数为速度，密度，应力，比热容；广度性质参数为动能，位能，高度，内能，摩尔数。

【例 1-4】 试判断下列各式中的 x 、 y 、 z 是否为状态参数？

(1) $dz = 2xydx + x^2dy$

(2) $dy = (x+z)dx + (x-z)dz$

(3) $dx = y^2e^zdz + ye^zdy$

解：(1) 对于 $dz=2xydx+x^2dy$ ，若令 $M=2xy$ ， $N=x^2$ ，则

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x=2x, \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y=2x$$

两者相等，根据状态参数的微分特性， z 为状态参数。

(2) 对于 $dy=(x+z)dx+(x-z)dz$ ，若令 $M=x+z$ ， $N=x-z$ ，则

$$\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_x=1, \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_z=1$$

两者相等，根据状态参数的微分特性， z 为状态参数。

(3) 对于 $dx=y^2e^zdz+ye^zdy$ ，若令 $M=y^2e^z$ ， $N=ye^z$ ，则

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_z=2ye^z, \left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)_y=ye^z$$

两者不相等，根据状态参数的微分特性， x 不是状态参数。

【例 1-5】 试说明平衡与稳定的关系。

答：稳定状态是指状态参数不随时间改变，但这种不变可能是靠外界影响来维持的。平衡状态是指不受外界影响时状态参数不随时间变化。两者既有区别，又有联系，平衡必稳定，稳定未必平衡。

例如，铜棒的一端与高温热源接触，另一端与低温热源接触，经历一段时间后，铜棒内各截面的温度不再随时间变化，试问铜棒是否处于平衡态？

取铜棒为封闭系统，铜棒内各截面温度虽不随时间变化，铜棒达到了稳定状态。但受到高温热源与低温热源的外部作用，铜棒内各截面温度不等，所以并没有处于平衡状态。

如果高温热源与低温热源均为有限热源，则最终两热源温度相等，铜棒内各截面温度必定要随时间发生变化，直到温度均匀为止。此时，铜棒处于平衡状态。

【例 1-6】 试说明均匀与平衡的区别与联系。

答：平衡状态是指不受外界影响时状态参数不随时间变化。均匀状态是指不受外界影响时不但状态参数不随时间变化，而且状态参数不随空间变化。均匀必平衡，平衡未必均匀。当然对于由单相物质组成的系统，均匀必平衡，平衡也必均匀。

例如，某刚性绝热容器内充有水和水蒸气混合物，它们的温度与压力分别相等，不随时间变化。水和水蒸气的压力相同，温度相等，均不随时间变化，而且不受外界的影响，因此该汽水混合物已处于平衡态。但是汽相与液相的密度显然不同。因此并不均匀。

【例 1-7】 判断下列过程中哪些是可逆的、不可逆的、不确定的。

- (1) 对刚性容器内的水加热使其在恒温下蒸发。
- (2) 对刚性容器内的水做功使其在恒温下蒸发。
- (3) 对刚性容器内的空气缓慢加热使其从 50°C 升温到 100°C 。
- (4) 定质量的空气在无摩擦、不导热的汽缸和活塞中被缓慢压缩。
- (5) 50°C 的水流与 25°C 的水流绝热混合。

答：(1) 若热源温度与水温相等，是可逆过程；若两者不等，则存在传热温差这个不可逆因素，便是不可逆过程。

(2) 对刚性容器内的水做功，是将搅拌功通过摩擦转换为热，因而是不可逆过程。

(3) 若热源温度与空气温度时刻保持相等，是可逆过程；否则，存在传热温差这个不可逆因素，便是不可逆过程。

(4) 缓慢压缩意味着外压与气体压力时刻保持相等，是可逆过程。

(5) 有势差的混合过程均为不可逆过程。

【例 1-8】 试说明可逆过程和准静态过程的区别与联系。

答：两者均要求由一系列连续的瞬时平衡态组成，都可以通过状态参数坐标图上的线函数表示；准静态过程只要求系统内部的状态变化要时刻保持平衡状态，不涉及系统外部的变化；可逆过程则不仅要求系统内部的变化必须是可逆的，还要求系统与外界发生作用时也是可逆的，即系统内部和外部必须都是可逆的。可逆过程必须是准静态过程，而准静态过程不一定是可逆过程。

【例 1-9】 系统经历不可逆过程后，能否恢复到初始状态？

答：能。只是必须在环境留下痕迹。

【例 1-10】 容器内工质的压力相同，容器上压力表的读数是否会不同？

答：容器上压力表的读数是表压力，它除了与工质的绝对压力有关外，还与它所处的环境压力有关，因此，当压力表处于不同的环境时，压力表读数会不同。

【例 1-11】 容积为 4m^3 的容器内充满压力为 0.12MPa 、温度为 20°C 的空气。大气压力为 0.1MPa 。若抽出 95% 的空气，试计算：(1) 需抽出多少 kg 空气？(2) 抽气后容器内压力为多少？(3) 抽气后容器内真空度为多少？

解：(1) 由理想气体状态方程 $pV=mRT$ 可得

$$m = \frac{pV}{RT} = \frac{0.12 \times 10^3 \times 4 \times 29}{8.314 \times 293} = 5.71\text{kg}$$

需抽出的空气质量为 $m' = 0.95m = 5.43\text{kg}$

(2) 由理想状态方程可得抽气后容器内的压力为

$$p' = (1 - 95\%)p = 0.05 \times 0.12 = 0.006\text{MPa}$$

(3) 抽气后容器内的真空度

$$p_v = p_b - p = 0.1 - 0.006 = 0.094\text{MPa}$$

【例 1-12】 写出下列单位之间的换算关系：

Pa , bar , kgf/cm^2 , atm , mmHg , mmH_2O , psi

解： $1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 101325\text{Pa} = 1.033\text{kgf/cm}^2 = 10.33 \times 10^3\text{mmH}_2\text{O}$

$1\text{bar} = 10^5\text{Pa} = 1.0197\text{kgf/cm}^2 = 750.62\text{mmHg}$

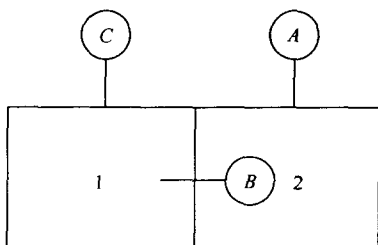


图 1-2 例 1-13 图

【例 1-13】 用刚性壁将容器分割成两部分，如图 1-2

所示。压力表 A 和 C 位于大气环境中，它们分别测量室 2 和室 1 的压力，压力表 B 位于室 2 中，测量室 1 的压力。

(1) 若 $p_B = 0.25\text{MPa}$ ， $p_C = 0.32\text{MPa}$ ，大气压力为 0.1MPa ，试计算压力表 A 的读数及室 1、室 2 的绝对压力。

(2) 若 A 为真空计，其读数为 0.05MPa ，压力表 B 的读数为 0.06MPa ，则压力表 C 的读数为多少？

解：(1) $p_1 = p_C + p_0 = 0.32 + 0.1 = 0.42\text{MPa}$

$$p_1 = p_B + p_2$$

$$p_2 = p_1 - p_B = 0.42 - 0.25 = 0.17\text{MPa}$$

$$p_A = p_2 - p_0 = 0.17 - 0.1 = 0.07\text{MPa}$$

(2) $p_2 = p_0 - p_A = 0.1 - 0.05 = 0.05\text{MPa}$

$$p_1 = p_2 + p_B = 0.05 + 0.06 = 0.11 \text{ MPa}$$

$$p_C = p_1 - p_0 = 0.11 - 0.1 = 0.01 \text{ MPa}$$

【例 1-14】热力学中常取 101.325 kPa, 25°C 为标准状态, 试将温度值换算成为华氏温度、绝对温度和朗肯温度。

解: 标准状态下 $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$, $t_0 = 25^\circ\text{C}$

$$\text{华氏温度 } T(^{\circ}\text{F}) = 1.8t(^{\circ}\text{C}) + 32 = 1.8 \times 25 + 32 = 77^{\circ}\text{F}$$

$$\text{朗肯温度 } T(\text{R}) = t(^{\circ}\text{F}) + 459.67 = 77 + 459.67 = 536.67 \text{ R}$$

$$\text{绝对温度 } T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15 = 25 + 273.15 = 298.15^{\circ}\text{C}$$

【例 1-15】用 U 形管压力计测出容器内压力为 300 mmH₂O, 此时气压计读数为 750 mmHg, 则容器内绝对压力为多少 kPa? 若大气压力夜里降为 735 mmHg, 而容器内压力不变, 则 U 形管读数为多少?

解: 绝对压力为

$$\begin{aligned} p &= p_g + p_b = \rho_1 g h_1 + \rho_2 g h_2 \\ &= 1 \times 9.81 \times 0.3 + 13.6 \times 9.81 \times 0.75 = 103 \text{ kPa} \end{aligned}$$

若大气压力降为 735 mmH₂O, 容器内压力为定值,

$$p'_b = \rho g h' = 13.6 \times 9.81 \times 0.735 = 98 \text{ kPa}$$

$$p'_g = p - p'_b = 103 - 98 = 5 \text{ kPa}$$

$$h = \frac{p'_g}{\rho_1 g} = \frac{5}{1 \times 9.81} = 0.51 \text{ m} = 510 \text{ mm}$$

【例 1-16】某登山运动员携带一只气压计, 在出发地测得大气压力为 95 kPa, 在登山过程中, 他又连续地测得另外三个读数: 88.4 kPa、83.6 kPa、78.7 kPa。若大气平均密度为 1.2 kg/m³, 重力加速度 $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ 保持不变, 试确定读取三个气压值时的高度分别是多少?

解: 由 $p = p_0 - \rho g h$ 得

$$h = \frac{p_0 - p}{\rho g}$$

$$h_1 = \frac{95 - 88.4}{1.2 \times 9.81} = 561 \text{ m}$$

$$h_2 = \frac{95 - 83.6}{1.2 \times 9.81} = 968 \text{ m}$$

$$h_3 = \frac{95 - 78.7}{1.2 \times 9.81} = 1385 \text{ m}$$

2 热力学基本定律

热力学第一定律主要研究热力过程的能量转换过程中的数量关系，热力学第二定律主要研究过程进行的方向、条件和限度。一个过程能够自发进行的条件是同时满足热力学第一和第二定律。

2.1 热力学第一定律的实质

热力学第一定律的实质就是能量守恒与转换定律在热现象中的应用，即进入系统的能量减去离开系统的能量等于系统储存能量的增量。对封闭系统有

$$Q = \Delta U + W$$

对微元过程有

$$\delta q = du + \delta w$$

对稳定流动系统有

$$Q = \Delta H + W_t = \Delta H + \frac{1}{2} m \Delta c^2 + mg \Delta z + W_s$$

广义机械能守恒式

$$v dp + \frac{1}{2} dc^2 + g dz + w_s + w_F = 0$$

功 W 是系统状态发生变化时与环境进行能量交换的一种形式。通常规定系统对环境做功为正值，环境对系统做功为负值。

热量 Q 是系统与环境间因温度不同而进行的能量交换的另一种形式。通常规定系统吸热为正值，放热为负值。

系统的内能在一定状态下有一定值，所以是状态函数，故内能的差值 ΔU 只与始终态有关，而与过程的途径无关。

功 W 和热 Q 都是过程参数，若只知道系统的始终态，不知道系统状态变化所经历的具体途径是无法计算功和热的，故功和热的计算必须紧紧把握住途径的特点，选用相应的公式。

2.2 内能

内能 U 是状态参数，满足全微分，对恒定组成的封闭系统可写为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = c_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

恒容过程 $dV=0$ ，故恒定组成的封闭系统

$$dU = c_V dT$$

由焦耳实验可以证明理想气体的内能只是温度的单值函数，故有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = 0$$

所以对恒定组成的理想气体任何过程它的内能改变值为

$$dU = c_V dT$$

对于实际气体，上式仅适用于定容过程。

2.3 焓

根据焓的定义

$$H = U + pV$$

由于 U 、 p 和 V 都是状态参数，它们的组合也必然是状态参数。过程的焓变为

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

对恒定组成的封闭系统，焓的全微分为

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

恒压过程

$$dp = 0$$

故

$$dH = c_p dT$$

由于理想气体的焓只是温度的单值函数，故

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$$

所以对恒定组成的理想气体任何过程，均有

$$dH = c_p dT$$

对于实际气体，上式仅适用于定压过程。

2.4 功

功一般分为两种。一种是由于系统的体积变化所做的功，称为体积功；另一种是除体积功以外的功，如电功等。热力学中主要讨论体积功。

功不是系统本身固有的性质，它必须由环境受到影响来显示。功的大小不仅和系统的始终态有关，还与所经的途径有关。只考虑体积功，不论膨胀或压缩

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{ex} dV$$

在外压保持恒定的过程中

$$W = p_{ex}(V_2 - V_1)$$

对可逆过程

$$p_{ex} = p \pm dp$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} (p \pm dp) dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

对于理想气体恒温可逆过程，由于