

热力学分析

朱明善 陈宏芳 等编著



高等教育出版社

热 力 学 分 析

朱明善 陈宏芳等 编著

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是参照高等工业学校《工程热力学课程教学基本要求》(55~70学时)编著的一本教学参考书。

全书取材广泛,内容丰富,论述严谨,联系实际,有独特见解,反映了作者多年来教学与科研工作的成果。全书力图避免简单重复现有教材的内容,而有所充实与拓宽。在基本定律部分,介绍了热力学第一定律与第二定律的各种表述方法以及有限时间热力学的基本思想。在热工过程与循环的分析中,从始至终贯彻了以热力学第一定律与第二定律相结合的焓分析方法。本书还详尽地介绍了研究工质热力学性质的一般方法,拓展了纯物质和混合物(包括真实气体混合物和溶液)基本热力性质的内容,阐明了编制工质热力性质图表的方法,深入讨论了化学热力学与相平衡的基本知识,翔实地阐述了热力学第三定律。此外,还介绍了负开尔文温度、有化学反应时的热容以及各种比热容测试方法与装置等专题性内容。

该书经高等工业学校热工课程教学指导委员会委托吴沛宜副教授审阅,可作为能源、动力、化工、冶金、制冷空调及工程热物理等专业大学生、研究生及教师的参考书,亦可供有关科技人员参考。

热力学分析

朱明善 陈宏芳 等 编著

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 15.5 字数 370 000

1992 年 8 月第 1 版 1992 年 8 月第 1 次印刷

印数 00 001— 2 762

ISBN7-04-003048-9/TH·239

定价 9.65 元

Hk24/20 序

人类在改造自然的进程中不断改善着生存条件，人类生活的进化和社会生产活动的扩大日益提高了对能源的需求量。能源与材料和信息被号称为现代文明的三大支柱。尽管自然界蕴藏有无穷无尽不同形式的能源，目前使用最普遍的仍还是由化石燃料燃烧所发出的热，包括再转换成机械能以及电、光、声等其他所需形式的能。

工程热力学所研究的，是能源开发与合理利用，是热能与其他形式的能相互转换的内在规律和具体运用。在热工类和机械动力类专业科技人才的培养过程中，《工程热力学》是一门必修的主要基础理论课，不只要为学习后继的有关专业课确立必需的基础理论，也要为从事热管理、热设计等专业技术工作和科学研究提供相应的基础理论知识。本书取名《热力学分析》，是在1985年受国家教委高校热工课程教学指导委员会委托举办“工程热力学师资培训班”自编教材的基础上提炼改编的，这对正确贯彻国家教委批发的高校“工程热力学课程教学基本要求”的精神，提供一定深广度的教学参考背景材料显然是有意义的。

《热力学分析》的主要编著者朱明善和陈宏芳教授都在清华大学长期从事热工类专业本科《工程热力学》课程和为工程热物理等专业开设《高等工程热力学》课程的教学工作，一直在开展热力学分析和热物理方面的研究工作，积累了丰富的教学与科学研究的工作经验。在编写本书过程中，深入领会并努力贯彻高校“工程热力学课程教学基本要求”的精神，注意拓宽知识面，对热力学的

基本概念和基本定律着意强化,但不单简重复现有教材的内容。在热工过程和循环的分析方面,尽力贯穿热力学第一、第二定律相结合的焓分析方法,适当地讲解了热力学第三定律,比较详细地介绍了工质热力性质的基本知识和研究方法,深入讨论了化学热力学与相平衡的基本知识。这些专题性内容,不仅以供《工程热力学》课程教师参考,也可供从事能源、动力、化工、空调、致冷等科技工作人员工作参考。在书稿即将付读之际,愿略书数语,算是简单的介绍。

前 言

本书是在 1985 年受国家教育委员会委托举办的“工程热力学师资培训班”自编教材的基础上,经过修订与充实重新编写的。编写过程中,参照了高等工业学校《工程热力学课程教学基本要求》(55~70 学时)和我校五年制热能工程、空调、涡轮机械、内燃机及反应堆热工等专业的教学大纲的要求。

作为一本教学参考书,本书在取材的深度与广度上,一方面注意贯彻与反映《工程热力学课程教学基本要求》,另一方面又适当充实、增加与拓展了相关内容,以适应读者加深对基本要求的理解与拓宽知识面的需要。

为了帮助读者正确掌握热能利用与转换的规律,建立能量守恒与耗散的概念,本书从热力学第一定律与热力学第二定律相结合的角度,系统地讨论了典型热工过程(包括化学反应过程)与热力循环的分析,特别是从定量上给出了一套相应的计算方法。

本书加强了研究工质热力学性质一般方法的介绍,拓展了纯物质和混合物(包括真实气体混合物和溶液)的基本热力性质的内容,具体介绍了根据实验数据编制工质热力性质图表的方法。

本书还翔实地阐述了热力学第三定律,扼要地介绍了负开尔文温度,较详细地讨论了化学热力学以及溶液的基本知识。

为了引导读者重视实验环节,学会运用热力学的基本知识对实验原理及实验结果进行分析,本书特以工质比热容的测试为例,系统地介绍了各种测试方法和实验装置。

本书还注意引入国内外学者以及我们自己通过教学与科研实

钱获得的一些研究成果,例如热力学第一定律与第二定律的不同表述方法、焓的概念与分析、C-A 循环与有限时间热力学、热力学微分关系式的演证方法、有化学反应时理想气体的热容以及比热容的测试方法等,所有这些,无疑充实与丰富了本书的内容。

本书可供工程热物理、热能工程、涡轮机械、内燃机械、空调制冷、化工、反应堆热工以及能源利用与管理等专业的大学生、研究生、教师及有关科技工作者阅读参考。

参加本书编著工作的有朱明善(第一、三、五、六、七、八、十章以及第九章部分内容)、陈宏芳(第十一、十二、十三章,附录A及第二章部分内容)、刘颖(第四章)、邓小雪(第二章与第十章部分内容)和李桂馥(第九章)。全书由朱明善和陈宏芳主编。本书在编著过程中力求严谨、翔实和联系实际,然而鉴于我们的水平有限,错误和不妥之处在所难免,望同行和读者批评指正。

本书在编写过程中多次得到热工课程教学指导委员会主任王补宣教授的指导和关心,并由热工课程教学指导委员会委员、西安交通大学吴沛宜副教授审阅,谨此致谢。清华大学热工教研室张能力副教授为本书第一章提供了有关素材,也一并致意。

编著者

1989. 8 于清华大学

主要符号表

A, a	总焓; 比焓
C, c	热容; 比热容
d	比湿度
E, e	总能; 比能
E_x, e_x	总焓; 比焓
f	自由度
F, f	亥姆霍兹函数; 比亥姆霍兹函数
G, g	吉布斯函数; 比吉布斯函数
g_i	生成吉布斯函数
H, h	总焓; 比焓
H_{mf}	生成焓
$-\Delta H_i^\circ, -\nabla H_i^\circ$	低发热量; 高发热量
M	摩尔质量
n	摩尔数; 准静态功的数目; 多变指数
P	功率
p	压力
Q, q	传热量; 单位质量的传热量
Q_p, Q_v	定压热效应, 定容热效应
r	汽化潜热
R, R_M	气体常数; 摩尔气体常数
S, s	总熵; 比熵
T, t	热力学温度; 摄氏温度
U, u	总内能; 比内能
V, v	容积; 比容
$\bar{V}$	流速
w_i	质量分数
W, w	功; 比功; 容积改变功; 比容积改变功
W_{net}, w_{net}	净功; 比净功
W_s, w_s	轴功; 比轴功
W_t, w_t	技术功; 比技术功

x	干度
x_i	摩尔分数
$\Delta Y'$	偏差函数
Z	压缩因子
Z_A	按阿麦加模型确定的混合气体平均压缩因子
Z_D	按道尔顿模型确定的混合气体平均压缩因子
Z_K	按虚拟临界参数确定的混合气体平均压缩因子

希腊字母

α	抽汽量;弹性系数
β, β_s	定压热膨胀系数;绝热压缩系数
γ_i	容积分数
ε	制冷系数;燃气轮机装置的压比;内燃机压缩比
ε'	供暖系数
η	效率或第一定律效率
λ	能质系数;内燃机定容升压比
μ	定温压缩系数;化学势
μ_J	焦-汤系数
Π, π	作功能力损失或焓损失;比作功能力损失或比焓损失
ρ	密度;内燃机定压预胀比
σ	回热度;表面张力
τ	时间;燃气轮机装置的温比
ϕ	相对湿度;相数
ω	偏心因子
Ω, Ω_i	总焓损系数;局部焓损系数

下 标

a	大气;干空气
A	阿麦加模型
ad	绝热;绝热燃烧
c	摄氏温标;临界状态;卡诺循环;冷凝器

c, m	闭口系统或控制质量
co	压缩机
c, V	开口系统或控制容积
c'	虚拟临界参数
d	露点
D	道尔顿模型
E	排气
ex, ex	出口条件; 焓
f	终态; 燃料
F	华氏温标
gain	收益
i, i	初态; 第 i 种组元或第 i 种部件
id	理想气体
in	进口条件
iso	孤立系统
isoth	定温
IR	不可逆机
K	开尔文温标; 动能
max, max, us	最大; 最大有用
mix	混合
net	净
opt	最佳
out	外部
p	定压
pay	代价
pv	内燃机混合加热
P	水泵; 生成物
Q, q	热量
Q_c	冷量
R	朗肯温标; 可逆机; 热源; 朗肯循环; 反应物
RG, RH	回热循环; 再热循环
r, r'	对比状态; 虚拟对比状态

r, id	理想对比状态
rev, rev, us	可逆;可逆有用
s	饱和状态;定熵过程;轴功
U, u	内能
us	有用
V	定容
w	湿球
0	死态;环境
$1, 2$	状态 1 与 2;瞬时 1 与 2

上 标

α, β	α 相与 β 相
$', ''$	饱和液;饱和气状态
$*$	理想气体状态
$—$	平均
$\cdot$	单位时间的物理量
0	用于熵函数 s^0 ;环境的熵参数 S^0 ;参比态;标准态
L, V	液相;气相

目 录

符号表	1
第一章 热力学第零定律与温度	1
1-1 热力学的性质	1
1-2 热力学系统	2
1-3 状态及状态参数	5
1-4 平衡状态	7
1-5 温度与热力学第零定律	9
1-6 理想气体温标	15
1-7 国际实用温标(IPTS)	17
1-8 准静态过程与可逆过程	18
1-9 热力学循环	22
第二章 热力学第一定律	25
2-1 热力学第一定律的实质	25
2-2 功	26
2-3 热力学第一定律应用于闭口系统	29
2-4 比热容	33
2-5 开口系统能量方程式	37
2-6 稳定流动能量方程式	43
2-7 稳定流动能量方程式的应用	48
第三章 纯物质的性质	53
3-1 纯物质的 $p-v-T$ 面	53
3-2 纯物质的热力性质表	59
3-3 理想气体的性质	64
3-4 液体的性质	69
第四章 热力学第二定律与熵	73

4-1	热力学第二定律的实质	73
4-2	表述热力学第二定律的几种途径	74
4-3	卡诺定理与热力学温标	79
4-4	卡诺循环与多热源循环	85
4-5	C-A循环	88
4-6	克劳修斯积分式	90
4-7	熵	96
4-8	孤立系统熵增原理及作功能力损失	104
4-9	熵方程	109
4-10	熵的性质小结	113
第五章	焓	115
5-1	焓与能	115
5-2	能分析与焓分析	119
5-3	热量焓与冷量焓	123
5-4	内能焓	131
5-5	稳流工质的物理焓和焧焓	136
5-6	焓概念的历史溯源与演变	143
第六章	过程的热力学分析	146
6-1	分析过程的目的、方法与步骤	146
6-2	孤立系统的热力学分析	150
6-3	开口系统的热力学分析	153
6-4	稳流开口系统的热力学分析	160
6-5	闭口系统的热力学分析	178
第七章	循环的热力学分析	184
7-1	概述	184
7-2	理想循环的定性分析方法	187
7-3	不可逆循环的定量分析方法	189
7-4	简单燃气轮机装置不可逆循环的分析	193
7-5	提高燃气轮机装置循环效率的途径	203
7-6	活塞式内燃机不可逆循环的分析	207
7-7	简单蒸汽动力装置的分析	215
7-8	改善蒸汽动力装置的措施	226

7-9	蒸气压缩制冷装置的分析	236
第八章	真实气体的状态方程	242
8-1	维里方程	242
8-2	经验性状态方程	249
8-3	普遍化状态方程与对比态原理	262
8-4	三参数的普遍化状态方程	273
第九章	热力学微分关系式与纯物质热力参数的计算	278
9-1	研究热力学微分关系式的目的	278
9-2	特征函数	283
9-3	数学基础	284
9-4	热系数	287
9-5	麦克斯韦(Maxwell) 关系	289
9-6	偏导数运算的一般方法	292
9-7	熵、内能、焓和比热容的微分关系式	296
9-8	克拉贝龙方程和焦-汤系数	304
9-9	偏差函数	309
9-10	由实验数据制作热力性质表的原理与步骤	319
第十章	混合气体的性质	328
10-1	混合气体的成分	328
10-2	理想混合气体与真实混合气体的 $p-v-T$ 关系	331
10-3	理想混合气体的参数计算	337
10-4	理想气体绝热混合过程的熵增	343
10-5	湿空气的性质	349
10-6	真实混合气体的参数计算	363
第十一章	热力学第三定律和负开尔文温度	367
11-1	热力学第三定律	367
11-2	开尔文温度零度的熵	369
11-3	热力学第三定律的推论和应用	372
11-4	负开尔文温度	376
第十二章	化学热力学基础	382
12-1	概述	382
12-2	热力学第一定律应用于化学反应	385

12-3	标准生成焓与标准生成吉布斯函数	388
12-4	燃料的化学焓	392
12-5	绝热完全燃烧时的温度	394
12-6	单相可变成分混合物的热力学方程式	397
12-7	化学势	400
12-8	化学反应平衡	402
12-9	平衡常数	406
12-10	温度和压力对反应平衡的影响, 平衡移动原理	415
*12-11	有化学反应时理想气体的热容	417
第十三章	相平衡与溶液	425
13-1	热力系统的一般平衡	425
13-2	单元系的复相平衡	426
13-3	多元系的复相平衡条件	429
13-4	相律	433
13-5	理想溶液	436
13-6	稀溶液	445
13-7	二元系非理想溶液的相图	448
附录A	比热容的测试方法和装置	451
A-1	引言	451
A-2	下落法等温水卡计	455
A-3	下落法铜块卡计	458
A-4	下落法冰卡计	461
A-5	真空绝热卡计	464
附表与附图		468
附表一	R12 饱和性质表(以温度排列)	468
附表二	R12 饱和性质表(以压力排列)	470
附表三	R12 过热性质表	471
附表四	空气的热力性质表	475
附图一	通用偏差焓图	478
附图二	通用偏差熵图	479
主要参考文献		480

第一章 热力学第零定律与温度

1-1 热力学的性质

热力学是一门研究能量转换以及与转换有关的物质性质(或参数)间相互关系的科学,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。

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”;另一种用微观的方法,叫做“统计热力学”。

经典热力学把研究对象看成是一个整体,不考虑物质的具体结构,不涉及组成物质的各个粒子的性质及其相互作用,不要求对物质的原子规模的详细结构作出假定。因此,它的一般规律不会随着对物质性质的新认识而有所改变,具有普遍性。它所关心的是总的、全局的效果。宏观方法基于人们的经验,它的少数可测量都直接或间接地出于人们的感觉。经典热力学的一切结论都是以通过大量实验观测总结出来的几条基本定律为基础,经过严密的逻辑推理而得到的。但是,也正由于它不涉及物质的微观结构,因而无法从机理上正确解释物质的某些性质(如比热容)及物质宏观性质的涨落现象。

统计热力学方法基于统计力学的计算技术和量子理论,不仅使人们能更深刻地了解宏观热力学现象的本质,而且还能解决经典热力学所不能解决的诸如物质比热容理论及涨落现象等。第二

种微观方法是所谓“动力学理论”，它以牛顿力学为基础研究粒子的行为，在推导诸如粘度、导热系数与扩散系数等迁移性质的关系时十分有用。对于难以进行实验测量的情况，如超高温条件，这是获取上述迁移性质的主要方法。钱学森的“物理力学”是这一领域的代表性著作之一。但是，由于这种方法没有考虑到能量的量子化，所以除了一些极限情况外，动力理论无法成功地预测热力性质。第三种微观方法是新近发展起来的“信息论”，它在解释物质的宏观性质方面具有重要意义。

就工程热力学而言，其主要目的是要解决工程实验问题。经典热力学因其理论结构简单、严密很自然地成为工程热力学的主要内容。

1-2 热力学系统

在应用热力学理论解决工程实际问题时，首先遇到的就是如何正确划分系统与外界。针对具体问题，恰当地划分系统，常常可使问题大大简化，表面上看来十分复杂的问题会变得豁然开朗。然而，初学者一般并不重视这一问题。由于不恰当地划分系统，甚至连所选取的系统边界都不明确，结果徒然浪费许多时间而解决不了问题或得出错误结果。因此，有必要强调系统与外界的概念。

一、系统与外界

通常以人为划定的、由一个或多个任意几何面所围成的空间作为热力学研究对象。这种空间内的物质的总和叫做热力学系统，简称为系统或体系。系统之外的一切物质统称为外界。系统与外界的分界面称为边界。边界的选取可以是真实的，也可以是假想的；可以是固定的，也可以是移动的。系统与外界之间通常通过边界面进行能量的传递与物质的迁移。