

7月12日110

中文版序

工程热力学研究能量由一种形式至另一种形式的转换，尤其要研究由热能(热)向功转换的限制条件。要理解热力学原理不仅要有微积分学的基础，而且要有物理学和化学的基本知识。本教材着重于热力学的应用，也就是说，其目的不仅在于提供控制能量转换过程的基本原理或基本理论，而且在于这些原理在大量工程装置中的应用。

由于侧重于应用，本书每章都有例题，并在每章末列出许多习题。作者认为只有通过大量解题才能牢固掌握热力学原理。热力学应用于实际过程还要用到很多物性知识。因此，书末附录列有大量的物性数据和图表。习题的数据一般选自实际工程设计的实用值。

感谢西安交通大学热工教研室马元、刘桂玉等将此书译为中文。愿此译本能提供读者解决有关能量领域问题所需的必要的热力学基础。

K. 沃克

一九八一年于普度大学

序 言

本版是对 1971 年发行的第二版作了较大修订的版本。除了增加新的例题和习题外，本书将近一半的内容是新的或经过修改的。一个较大的变动是增加了专门采用 SI 单位的一套例题、习题和图表，这就充实了由第二版沿用下来的、采用英工程制单位 (lb_t 、 lb_m 、 ft 、 s) 的相类似的内容。本版只用这两种单位制。通常，习题或是用 SI 单位表示或是用英工程制单位表示，但是两种单位制不混合使用。因而，在使用本书时可以单独采用 SI 单位或 USCS^① 单位。此外，通过作业题的适当选择，可以使两种单位制都得到训练。凡采用 SI 数据的例题、习题和图表，在其编号后都用符号 M 标明。在本版中 SI 资料通常放在英工程制资料的前面。

本书除少数例外，在用 SI 单位时，能量的单位为 kJ ，质量的单位为 kg ，压力的单位用 bar 而不用 Pa 的倍数。表中比容的单位为 cm^3/g 而不是 m^3/kg ，如果单位用 m^3/kg ，常常会使比容 v 的数值很小。不过，解题时比容的这两种单位都使用。附录中分别列出以 SI 单位和英工程制单位表示的两套对应的数据。

根据过去五年使用第二版的教学经验，本版还作了其它许多修改。某些部分，采用比较醒目的标题形式，以便在安排课程时可以灵活地选择课题。此外，本书还可用于指导符合个人特点的(按各自进度的)学习。为了便于这种教学，每章后面的习题都分类组合成若干专题，并给予恰当的标题，使教师或学生能较容易地选择所需的习题。

正如第二版那样，本版中第二定律的基本概念既可以从宏观

^① USCS(The United States Customary System)为美国常用单位制，原书有时也称英工程单位制——译者注。

的角度得出，也可以从微观的角度得出。不过，这些材料不再合在一章之中。前面七章，从经典的即宏观的角度介绍了第一定律、第二定律的基本概念和物质的性质。第九、第十章则介绍统计学观点。如果想以统计学方法代替宏观的方法来阐述第二定律，则应将第九章接在前五章之后，而把第七章接在第九章之后。

第二章中，关于封闭系统能量分析的介绍已经重写，并扩大了比功概念的范围。第四章中涉及物性的种种讨论已作很大修改。关于控制容积的分析，已从更一般的（但仍是非向量的）方法加以发展。稳定态和稳定流动的分析则作为具有工程重要性的特例来阐述。在阐述了熵的概念及方向性的第二定律之后，第七章紧接着叙述了卡诺热机、制冷机和热泵的概念。这样就能及时地加强熵概念和 $T S$ 图的应用，而不需要任何计算熵变的专门方程。

第十一章中，有关空气-水蒸汽混合物的工程应用部分，篇幅大大增加。第十四章包括：有化学反应的理想气体混合物的第三定律的熵分析；在分析反应系统（包括燃料电池）时，讨论了生成吉布斯函数的应用。第十五章关于反应中理想气体混合物的化学平衡的初步分析，现在是以化学势的概念为基础的；还讨论了同时发生几种化学反应时的平衡分析。第十七章包含了吸收式制冷机的初步讨论。

对于引自第二版的习题的适用性，已作过仔细检查，并增加了许多用USCS单位的新习题。当然，SI单位的习题，本教材中过去还从未有过。可供使用的习题数量很多，教师可以从中挑选一些合适的习题并做到若干年内不出现重复。

作者对 L.N. 香克斯为原稿新增部分所进行的出色的打字工作，表示感谢。与学生和教师们的多次讨论，对本版的很多修改工作起了作用，对于他们的帮助也表示衷心的感谢。

K. 沃克

符 号 表

A	面积	变量或自由度(相律中)
	亥姆霍兹函数, $A = U - TS$	F_k 可度量的广义力
	TS	$F_{k, eq}$ 平衡广义力
	拉格朗日未定乘数	f 粒子的自由度
a	比亥姆霍兹函数, $a = u - TS$	G 吉布斯函数, $G = H - TS$
	维里系数	ΔG 单元化学反应的吉布斯函数变化
	加速度	
B	拉格朗日未定乘数, $B = 1/kT$	ΔG_f° 单元化学反应的标准状态吉布斯函数变化
b	维里系数	g 当地重力加速度
C	组份数(吉布斯相律中)	g_c 牛顿定律中的重力常数, $F = (1/g_c)ma$
	常数	
CV	控制容积	g_i 简并度, 统计重量
c	维里系数	H 焓, $H = U + PV$
	粒子速度	H 磁场强度
	光速	Δh_r 反应焓
c_v	定容比热($\partial u / \partial T$) _v	Δh_f 生成焓
c_p	定压比热($\partial h / \partial T$) _p	Δh_c 燃烧焓
c_B	定外加磁场下的比热	h 比焓, $h = u + Pv$
c_M	定磁化强度比热	k 普朗克常数
d	点函数的无穷小增量	I 不可逆性
E	贮存能	J 惯性矩
E	电场强度	j 转动量子数
e	比贮存能	KE 动能
F	力	K_T 等温压缩性系数

K_p	理想气体化学反应的平衡常数	Q_u	不可用能
k	比热比, c_p/c_v	Q_e	电荷
	平移量子数	R	气体常数, R_u/M
	玻耳兹曼常数	R_u	通用气体常数
k_s	弹性常数	r	质团间的距离
L	长度	r_c	压缩比(预胀比)
M	质量, 作量纲用 摩尔质量, 分子量	r_p	压力比
M	单位容积的磁化强度	S	熵
MEP	平均有效压力	s	比熵
m	物质的质量		距离
\dot{m}	质量流率	T	温度
m'	粒子质量	t	时间
N	摩尔数	U	内能
N_A	阿伏加德罗常数	u	比内能
n	粒子数		x 方向的粒子速度
	多变常数	Δu_R	化学反应的内能
P	压力 相数(在相律中)	V	容积
\mathbf{P}	极化强度		速度
PE	势能	v	静电势
P_m	排列数		比容
P_R	对比压力	v_r	振动量子数
p_r	相对压力	W	相对容积
p_i	几率, n_i/n		功
	组份压力		重量
p'_i	分压力		热力学几率
Q	热量	w	重度
q	单位质量的热量	X_t	振动波数
Q_A	可用能	x	广义位移 干度、品质

	摩尔成分	学计算)系数
	直角坐标	$\Delta\nu$ 单元化学反应化学计量
	统计参量, hcv/kT	系数的变化
y	汽相摩尔成分	ρ 密度
	直角坐标	σ 对称数
Z	压缩性系数(可压缩性系数), $Z = \frac{PV}{RT}$	τ 应力 时间 力
z	高度 直角坐标 分子的配分函数	ϕ 封闭系统的可用性 当量比 相对湿度
	希腊字母和专用符号	ψ 随时间变动的波函数
β	等压压缩性系数	总流的可用性
	工作系数(COP)	ψ 不随时间变动的波函数
Δ	点函数或参数的有限增量	单位质量流体的可用性
δ	过程函数无限小增量的符号	ω 角速度 比湿、湿度比
ϵ	粒子能量 应变	∇ 容积(只用于5-2节) $\sum_i x_i$ $x_1 + x_2 + \dots + x_n$ 之和
ϵ	emf, 电动势	$\prod_i x_i$ $x_1 x_2 x_3 \dots x_n$ 之积
η	效率	= 恒等式符号, 用于给出定义
F	法拉第常数	下标
θ	温度函数	a 实际过程的终态
θ_D	德拜温度, $h\nu_m/k$	c 临界状态
θ_s	转动温度, $h^2/8\pi^2Ik$	f 饱和液体值
θ_v	振动温度, hcv/k	fg 饱和液和饱和汽的值差
μ_{jT}	焦耳-汤姆逊系数	g 饱和蒸汽值
μ_i	第 i 种组份的化学势	H 高温(如 T_H 和 Q_H)
ν	振子的基本频率	L 低温(如 T_L 和 Q_L)
	化学计量(化学当量、化	

m	混合值	mp	最可几宏态
τ	相对值	rot	转动能模式
s	等熵过程的终态	tr	移动能模式
R	对比状态	vib	振动能模式
v	汽态	BE	玻色-爱因斯坦
x	湿区参数值	FD	费米-狄喇克
σ	系统标示	MB	麦克斯韦-玻耳兹曼

第一章 基本概念和定义

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性(或参数)间的相互关系的科学。物质的性质可以通过分析物质的宏观性质或者通过组成物质的各个粒子的性质的统计平均值来预测。热力学分析中不涉及各个粒子的性质及其相互作用,因而,属于经典热力学的范畴。经典热力学是以宏观观点研究物质及物质间的相互作用的,它所关心的焦点在于总的、全局的效果。经典热力学不要求对物质的原子规模的详细结构作出假定,因此,它的一般定律不会随着物质性质的新知识的被发现而改变。

研究热力学性质和能量间关系的另一种方法是建筑在大量粒子群的统计性质的基础上的。这种方法乃是建立在微观观点之上的,称为统计热力学。统计热力学把统计力学的计算技术和量子论的结论结合了起来。由微观出发,预测并解释平衡情况下物质的宏观特性是统计热力学的双重目的。统计热力学假定,我们直接测量到的或根据其他测量计算得到的宏观参数(如压力、温度、密度等)仅仅是反映大量粒子行为的某种统计平均值。在现代技术中,当物质处于极端的温度、极端的压力时,统计热力学的方法就极其重要。此外,用微观方法来解释也有其用处。例如,对熵这个热力学参数的微观解释往往有助于学生进一步理解这一概念。熵的微观意义将在第九章中讨论。这项理论对于像热离子现象、热电现象等一类能量直接转换的新方式的近代发展也是有帮助的。

另一种分析粒子行为的独立的途径是属于动力理论的领域。

动力理论通常以牛顿力学为基础研究粒子的行为。它要求对粒子间的相互作用有详细的了解。在推导与过程速率有关的迁移性质(如粘度、热传导性、扩散系数)的关系式时,动力理论是很有用的。但是,由于它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。第三种微观方法是信息理论。自五十年代以来,信息理论在热力学中的应用已经有所发展。在依赖微观行为解释物质的宏观状态方面,信息论有过重大的贡献。

本书重点将放在宏观观点方面,微观观点则作为补充。这样处理是有好些理由的。首先,大多数热力学问题的解决仅要求用宏观变量来分析。在这种情况下,根据粒子的性质了解过程的基本机理,既非完全必要,亦非十分有益。其次,经典热力学是解决工程问题比较容易和较为直接的途径,其数学方面的复杂性往往要少些,抽象概念也少得多。最后要指出,许多情况下的宏观分析业已证实,一些多么重要的领域能够用统计热力学方法有效地进行研究。

1-2 能量与社会

一个国家的国民生产总值是衡量其生活水平的标准之一。世界各国统计资料表明,一个国家的国民生产总值直接与该国按人口平均的能量消耗有关。因此,能量的使用在工业化国家的发展过程中是一个重要的因素。就全世界而论,七十年代初按人口平均的能量使用的增长率为1.3%左右,美国的增长率约为4%。就1.3%的增长率而言,使用的能量约在50年内就要翻一番,而增长率4%时,使用能量约20年就要加倍。上述周期只有在人口和能量使用的增长率都是稳定的条件下才有意义。但世界上人口稳定和下降的国家很少,此外,发展中国家都希望改善其生活水平,这就可能导致世界上能量使用增长率有所增加。因此,就全世界

来说，能量使用翻一翻的周期可能不到 50 年。

即使对能量使用的增长作一保守的估计，摆在社会面前的能源危机总还是要出现的。譬如，假定美国不打算依靠矿物燃料以外的资源，则能源危机总要出现。表 1-1 列出的是美国根据煤、石油、天然气而作的矿物燃料资源的估计。值得注意，煤在矿物燃料资源中约占 75%。表中还估计到从 1970~2020 年这 50 年中对于矿物燃料的累积需要。假定燃料的购买不受费用所限，我们发现，石油和天然气供应的估计寿命是很短的。在 2020 年以后，倘若煤的使用增长率仍维持不变，即使是煤，其估计寿命可能也不过是几个世纪而已。

表 1-1 1970 年美国矿物燃料的估计和 1970~2020 年 50 年内
对矿物燃料的累积需要量

燃 料	1970 年的资源 kWh	累积需要量 kWh
煤	2×10^{18}	0.4×10^{18}
石 油	0.3×10^{18}	0.7×10^{18}
天 然 气	0.3×10^{18}	0.6×10^{18}

即使这些数据都不过是粗略的估计，亦可明显看出，为保持工业化国家的平均生活水平，为提高发展中国家的生活水平，能量领域中必定还要发生重大变化。发现并扩大石油和天然气的来源是一项权宜之计。近海钻探和进一步开发阿拉斯加(Alaska)的地下资源是摆在美利坚面前的两条出路。在美国，海上和地下燃料的开采费用要比大陆上一般燃料的开采费用大得多。另一种可能的手段是进一步发展其他能源。利用核燃料发电已成为世界上一种重要的能源，这方面的应用还正在不断扩展之中。遗憾的是用于普通反应堆的 U^{235} 无法充分供应。倘若仍要以核燃料为重要能源，则必须发展增殖反应堆，因为当增殖反应堆运行时，除产生动力外

还会产生附加燃料。这种反应堆的大量运行可能到本世纪末还见不到。目前正在积极研究的有太阳能的直接应用，利用地热产生蒸汽，风能，潮汐能等。海洋表面和不同深度处的温度差也是一种产生动力的潜在能源。

工业化国家的第三条出路是抑制能量使用的增长率，这样作并不意味着生活水平的下降。不过采用这一措施时至少要满足以下两点。一是根据合理的需要量来重新分配能量的使用。这就要规定出，为保持一个国家的健康和福利究竟哪些事业与生产是必不可少的，从而采取优先配给能量的原则。这是一项政治决策。第二，必须采取认真的措施杜绝工业部门、运输部门、住宅和商店在使用能量中的浪费现象（1972年美国分配给这三个基本用户的能量约分别为43%、24%、33%）。采取这些措施已在一定的范围内取得了显著效果。对住宅和企业的墙壁和屋顶的进一步保温，力争延长汽车每一加仑耗油量的平均里程数，只不过是节能的两个例子而已。

七十年代以前，由于利用矿物燃料中的廉价能量，促使发展了一些低效率的能量转换装置。随着常规矿物燃料成本的增加和数量的减少，迫使工程师们认真地注意提高能量转换装置的效率。通常用希望输出的和要求输入的能量之比来表示效率，即效率是所获得的收益与所付出的代价相比的度量。

由热能（热）转换为输出功的能量转换装置的一项重要的效率指标称为热效率。热效率的定义为输出净功（我们所要求的）与输入热量（所付出的）之比。因此，

$$\eta_{\text{thermal}} = \frac{\text{输出净功}}{\text{输入热量}} \quad (1-1)$$

由此热效率定义式求出的值在0与1之间。在大多数情况下，式(1-1)的比值都要乘以100，而用百分数表示。一般现代装置的热效率低得令人吃惊。表1-2列出一些移动式和固定式装置的热效

率值。在美国，消耗燃料较大的用户之一是用火花塞点火的汽车发动机。这种发动机的热效率本来就是最低的，在城市内驾驶时其热效率可能在 10~15% 之内。动力循环装置热效率最高的是烧矿物燃料的大型蒸汽动力厂。即使是这类动力厂，其热效率也几乎没有超过 40% 的。核动力厂的热效率还远远低于上述数值。有些措施可以提高蒸汽动力厂的总效率，但是要增加电能生产的成本。因而，用户最终必须判定，由于按人口平均的能量费用的增加所引起的添置设备和增加维修，从成本方面来看是否合算。

表 1-2 某些动力装置的典型热效率(%)

类 型	工 况	效 率
点燃式汽油机汽车	最佳工况	25
	稳定在 60 mi/h	18
	稳定在 30 mi/h	12
压燃式柴油机载重卡车	满 负 荷	35
	半 负 荷	31
柴油机机车		30
燃气轮机 (100 hp)		
无 回 热	最佳工况	12
回 热	最佳工况	16
燃气轮机 (>7500 kW)		
无 回 热	最佳工况	25
回 热	最佳工况	34
蒸汽动力厂 (>350000 kW)	最佳工况	41

表 1-2 为有关化学能(基本上由矿物燃料所释放)转换为机械能的循环装置的效率数据表。表 1-3 列出了其他一些常见的能量转换装置效率的大致数据。这些转换装置不按循环工作，显然具有较高的效率。壁炉是一个说明能量可大为节省的极好的例子。若炉子在最佳情况下燃烧，加入的化学能中只有 30% 损失了(随热烟气带出烟囱)，但美国国内许多壁炉不经常检修，也就不能保

持最佳工作情况。例如燃料喷嘴不清洁，空气供应不正常，就使其转换效率相对地较低。人们估计，一般用石油和天然气取暖的家庭，也只能在热效率平均为 50% 的水平上运行。日光灯和白炽灯的能量转换效率的显著差别也应引起重视。表中列出的燃料电池的作用与化学电池差不多，但它们之间有一重大区别。化学电池要不断提供化学反应物质，以便由化学能产生电能，而反应产物则要不断地取走。然而，燃料电池和化学电池不同，它的工作寿命理论上没有限制。燃料电池的大量生产是随空间时代的需求应运而生的。燃料电池是航天器的主要内部动力源。MHD(磁流体动力)循环是表 1-3 中未列出的一种现代转换器，它最终将在大规模动力生产中起作用。MHD 装置是靠很高温的气体(等离子体)通过磁场来发电的。很高温的离子气体可由化学能源、核能源或

表 1-3 常见设备的转换效率的大致数值 (%)

(a) 化学能转换成热能 壁炉 70	(d) 电能转换成光能 日光灯 21
(b) 化学能转换成电能 蓄电池 70	白炽灯 7
干电池 90	(e) 化学能转换成动能 火箭 45
燃料电池 70	喷气发动机 40
(c) 电能转换成机械能 电动机 90	(f) 势能转换成机械能 水轮机 95

太阳能源产生。气体离开 MHD 装置时仍然十分热。因此，排出气体可进一步作为一般蒸气动力厂的热源。在燃气透平-蒸气联合动力厂的联合循环里也有类似情况，燃气透平的排气可作为蒸气动力厂的热源。对于大型发电装置，上述后两种方法正是提高总的转换效率的两种可行的方法。图 1-1 是四种常见的或潜在的能量转换系统的示意图。

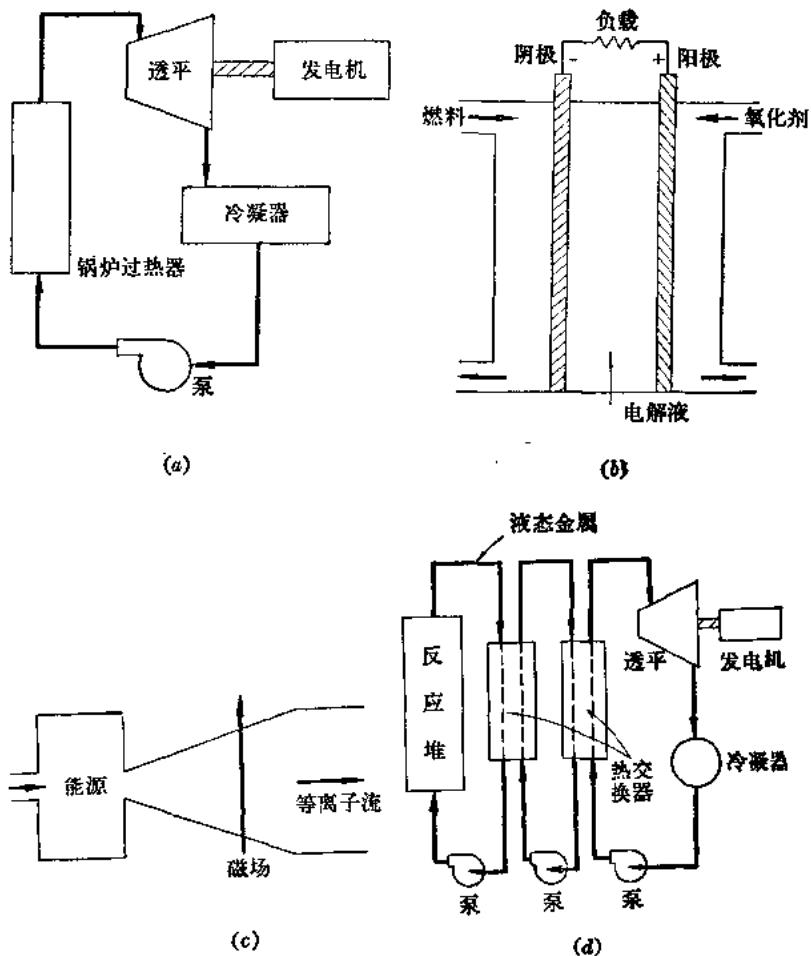


图 1-1 能量转换装置示意图
 (a) 普通蒸汽动力厂; (b) 燃料电池; (c) 涡流体发电机(MHD);
 (d) 增殖反应堆循环。

1-3 热力学定律简介

本书出现五条定律或公理，这些定律和公理统帅了能量转换以及热力参数间的关系式的研究。其中两个——热力学第一定律

和热力学第二定律——是直接或间接论述能量问题的。因此，在工程上研究能量转换及利用时，这两条定律通常是十分重要的。其余的三项论述——第零定律、第三定律和状态公理——与热力性质有关。它们之所以重要，乃是因为第一、第二定律导得的公式中含有物质的参数，而后三个论述有助于物质参数的计算。在工程范围内，第零定律、第三定律和状态公理是解决问题的一种方法，而它们本身并不是达到此种目的的手段。

热力学第一定律最有用的形式是关于能量守恒的论述形式。当能量由一个区域传递到另一区域，或在系统内改变能量形式时，其总能量不变（本课程中我们不考虑物质原子核裂变的能量）。很多人根据他们的生活经验，已在不同程度上熟悉了这条定律。此外，在初等化学和物理教科书中都可见到第一定律的特殊形式。本书的目的之一是根据前人的经验整理出定律的更一般和更符合逻辑的形式。

针对工程上的不同过程，热力学第二定律有着多种表述。尤其是它可确定在一系列限制条件下的某个特定系统平衡变化的方向。尽管第二定律的这些表述是重要的，但是它们并不能违反能量转换的规律。热力学第二定律对于社会的重要性乃是：第一定律根据守恒法则研究能量的数量，而第二定律则研究能量的品质。热力学第二定律是非守恒法则。谈到能量品质时可能会使人感到惊异，因为能量的品质就意味着对社会来说有些能量形式要比其他一些能量形式更为有用。而这个概念和1-2节中所提出的关于能量和社会需要的讨论直接有关，在那节中强调了能量的转换、传递和消费过程均需在最优条件下进行的必要性。能量利用最优化的概念就意味着各种利用能量的方法之间有优劣之分。正是各种不同形式的能量对人类能作有用功的潜在能力的高低决定了各种能量品质的高低。热力学第二定律提出了一些限制，限制某些形式的能量向更为有用的能量形式转换。此外，我们都熟知这个

概念：能量的利用和一定的损失是相联系着的。过程中出现摩擦，对大多数人来说都标志着能量品质的损失。能量转化过程的固有属性就带来了能量的降级，或曰品质的损失。第二定律使工程师有可能去定量地度量品质的降级或品质的变化。也就是说，热力学第二定律根据能量的利用提供了实际过程可与之比较的性能标准。如果社会上能量的转换和消耗实际上是守恒的话，那末，这项标准是十分重要的。在1-2节中已把许多常用的动力装置的热效率列入表内。其数值范围约为10%—40%。在把太阳能、化学能、核能转换为机械功方面，有些能量转换装置显然要比其他一些为好。但是，绝对地说40%的效率值是否好，这个问题也同样重要。如果一个理想的装置有45%或50%的转换效率，那末，实际装置有40%的效率看来是很好的。但是，如果一个理想装置能转换90%—95%，那末实际装置有40%的转换效率就毫不足道了，而10%效率的转换器便成了极差的装置。这就是第二定律提供性能标准的一个例子。因此，从能量利用来看，热力学第二定律对分析新过程和改进原有过程两方面都在日益显示出它的重要作用。

1-4 热力系统、参数和状态

研究热力学所要用到的大量术语，通常在化学、物理和其他工程科学中已经介绍给学生了。其中许多名词一般人也在普遍使用着。这里，以及在全书中，我们将趁机复习有关概念，并对读者已了解的一部分词汇重新加以定义。这些概念和术语在热力学的学习中十分重要，因此，必须弄清它们的意义。有些情况下不得不单独阐明某个概念，因为一些草率的应用已有损它的意义。如“热”这个词，就典型地落到了这等地步。

一个宏观的热力系统是由一个或多个任意的几何表面所围成的三维空间。系统的边界可以是真实的，或者是假想的，既可以

是静止的，也可以是运动的。边界面的尺寸和形状都可以变化。在任选的系统边界面以外的空间称为外界或环境。一般说来，“外界”这一术语专指能够以某种方式和系统发生相互作用，从而使系统产生可以测得到的影响的特定的局部区域。

关于宏观系统和典型边界的两个例子如图 1-2 所示。图 a 说明流体流经管道的流动，虚线是一种可能选取的在空间固定的用二维表示的典型边界，它划定了热力学所要研究的空间区域。管道内表面可选为边界的一部分，对于物质流动来说，内表面是一真实的界面。但请注意，部分界面是假想的，即在开口两端勾划出的边界并无真实界面。这种假想边界是为了进行计算而任意选取的，对实际的物理过程毫无影响。由此可见，在进行热力学分析时，边界并不需要都是肉眼可见的。不过，在开始进行任何类型的分析之前，明确规定系统的边界是十分重要的。

图 1-2 b 为一气缸与活塞组成的系统。仍用虚线表示选定的边界。在此特定场合中，将很自然地以活塞和气缸壁所围成的内表面作为边界。应予指出，此例若选装置内的流体周界作为边界面，则当活塞位置变化时，边界形状将发生变化。只要在随后的计算中计及这种变化，边界形状或位置的变化总是允许的。

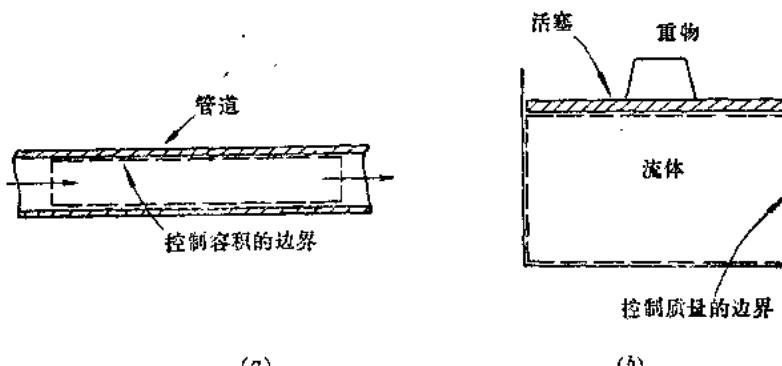


图 1-2 两个典型热力系统的边界
(a) 管道流动；(b) 活塞-气缸装置