

140598

Tk123
4087

高等学校教材

//////////////////// 专 科 适 用 //////////////////////

工程热力学

南京电力高等专科学校 李笑乐 主编

水利电力出版社

(京)新登字115号

内 容 提 要

本书主要讲述热力学的基本概念、基本定律,理想气体和水蒸气的热力性质、基本热力过程、热力循环,气(汽)体的流动,蒸汽动力装置循环等。此外,还有供查用的各种附表。

本书为大专三年制电厂热动力专业和电厂集控运行专业基础课的教材,亦可供有关专业技术人员参考。

高等学校教材 专科适用

工 程 热 力 学

南京电力高等专科学校 李笑乐 主编

水利电力出版社出版

(北京三里河路8号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京市京东印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 18印张 404千字

1993年6月第一版 1993年6月北京第一次印刷

印数 0001— 5190 册

ISBN 7-120-01647-4/TK·262

定价4.70元

前 言

本书是根据热动类专业委员会专科教学组1989年4月郑州会议制定的“工程热力学课程教学基本要求”编写而成的。

本书主要讲述热力学的基本概念、基本定律、工质的热力性质、热力过程和循环。全书共分十章，各章均附有例题、思考题和习题。全书采用国家法定计量单位。

作者根据多年的教学体会，对工程热力学课程的教学体系和讲授方法作了一定的改进。这主要体现在，本书针对热力学中重点和难点之一的状态参数熵，引入了热量有效能和无效能的概念，并用热力系无效能的变化来阐述熵的变化，且以熵变化作为无效能变化的量度，这样就使得熵参数具有明确、易懂的物理意义。同时，运用熵流和熵产的概念详细论述了熵变化量与过程可逆、不可逆的关系。此外，还导出了热力学第二定律用于定量分析的熵方程。这些都将有助于读者深入理解和正确掌握热力学的基本原理，以便灵活运用于生产实践中。

书中标有*号的内容是相对独立的，可根据教学的具体情况，部分或全部删减，并不会影响全书的系统性。

本书由南京电力高等专科学校李笑乐（第一、二、三、四、五、六、九章）主编，沈阳电力高等专科学校高桂兰（第七、八、十章）参编。本书由上海电力学院华自强教授主审，编者感谢主审人对本书的仔细审阅和提出的宝贵意见。

编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1991年7月

主要符号

拉丁字母

A	截面积
a	音速
c_m, c_v	摩尔比热容, 容积比热容
c	质量比热容, 流速
d	汽耗率, 含湿量
E, e	总能量, 比总能量
E_{x1}, e_{x1}	有效能损失, 比有效能损失
F	力
g	重力加速度
H, h	焓, 比焓
K	玻尔兹曼常数
M	分子量, 摩尔质量
Ma	马赫数
m, q_m	质量, 质量流量
n	摩尔数, 多变指数
P	功率
p	绝对压力
p_{amb}	大气压力
p_s	表压力
p_i	分压力
p_v	真空, 湿空气中水蒸气分压力
p_s	饱和压力
Q, q	热量, 比热量
Q_e, q_e	热量的有效能, 比热量的有效能
Q_u, q_u	热量的无效能, 比热量的无效能
R	气体常数
R_m	通用气体常数
r	潜热
S, s	熵, 比熵
T	热力学温度
t	摄氏温度
t_s	饱和温度
U, u	内能, 比内能

V, v	容积, 比容
V_m	摩尔容积
W, w	容积功, 比容积功
W_e, w_e	循环净功, 比循环净功
W_i, w_i	轴功, 比轴功
W_t, w_t	技术功, 比技术功
x	干度
x_i	质量成分
y_i	摩尔成分
z_i	容积成分
Z	压缩因子, 位置高度

希腊字母

α	抽汽率
ε	制冷系数
ε_n	热泵系数
η	效率
η_i	热效率
η_c	卡诺循环热效率
η_{oi}	汽轮机相对内效率
κ	比热比, 定熵指数
ν_{cr}	临界压力比
ξ	喷管能量损失系数
π	压气机的压缩比
ρ	密度
τ	时间
φ	喷管速度系数
φ_p	相对湿度

角标符号

a	湿空气中干空气的参数
c	临界点参数
cr	临界流动状况下的参数
i	序号, 不可逆
is	孤立系
m	平均值

θ	基准状态的参数, 滞止参数	T	定温过程的物理量
p	定压过程的物理量	v	定容过程的物理量, 湿空气中水蒸气的参数
r	对比参数, 可逆		
s	定熵过程的物理量, 饱和状态的参数		

目 录

前言	
主要符号	
第一章 绪论	1
第一节 热能及其利用	1
第二节 热能与机械能的转换过程	1
第三节 热力学发展简史	3
第四节 工程热力学的研究对象及主要内容	4
第五节 工程热力学的研究方法	4
第二章 基本概念	6
*第一节 分子运动的基本概念	6
第二节 热力系	9
第三节 平衡状态	10
第四节 基本状态参数	11
第五节 状态方程、参数坐标图	16
第六节 准平衡过程、可逆过程	17
第七节 热力循环	21
思考题	22
习题	23
第三章 能量和热力学第一定律	24
第一节 热力学第一定律的实质	24
第二节 能量	25
第三节 功和热量	28
第四节 闭口系能量方程	31
第五节 状态参数焓	34
第六节 开口系能量方程	35
第七节 稳定流动能量方程	37
第八节 稳定流动能量方程的应用	39
思考题	44
习题	44
第四章 理想气体及其混合物的热力性质	46
第一节 理想气体及其状态方程	46
第二节 理想气体的比热容	50
第三节 理想气体的内能、焓和熵	58
第四节 理想气体混合物	63

思考题	71
习题	71
第五章 理想气体的热力过程和气体的压缩	73
第一节 研究热力过程的目的和方法	73
第二节 四个典型热力过程	74
第三节 多变过程及其分析	88
第四节 气体的压缩	93
思考题	100
习题	101
第六章 熵和热力学第二定律	103
第一节 自发过程的性质	103
第二节 循环	106
第三节 热力学第二定律的表述	109
第四节 卡诺循环	110
第五节 卡诺定理	115
第六节 热量的有效能和无效能	123
第七节 状态参数熵的导出	126
第八节 过程中熵的变化	128
第九节 孤立系熵增原理	135
*第十节 热力学第二定律熵方程	142
思考题	146
习题	147
第七章 水蒸气的热力性质	151
第一节 水蒸气的基本知识	151
第二节 水蒸气的产生过程	153
第三节 水和水蒸气的性质	156
第四节 水和水蒸气热力性质表	159
第五节 水蒸气的焓熵图	164
第六节 水蒸气的热力过程	166
思考题	170
习题	170
第八章 气体和蒸汽的流动	172
第一节 稳定流动的基本方程式	172
第二节 气体在喷管及扩压管中的流动特征	175
第三节 喷管出口流速及临界流速	179
第四节 喷管中气体的流量和最大流量	185
第五节 喷管的设计	192
第六节 摩擦对流动的影响	194
第七节 绝热节流	196
第八节 合流	199

思考题	200
习题	200
第九章 蒸汽动力装置循环	202
第一节 饱和蒸汽卡诺循环	202
第二节 朗肯循环	203
第三节 蒸汽参数对朗肯循环的影响	209
第四节 再热循环	216
第五节 回热循环	220
第六节 热电联产循环	228
*第七节 实际循环的分析和计算	230
思考题	239
习题	240
第十章 湿空气	241
第一节 湿空气的概述	241
第二节 湿空气的状态参数	242
第三节 湿空气的焓-含湿量图	246
第四节 湿空气的过程及其应用	249
思考题	253
习题	253
附录	254
附表1 气体的摩尔质量、气体常数和定比热容	254
附表2 气体的真实定压摩尔比热容 $C_{m,p}$	254
附表3 气体的平均定压摩尔比热容 $C_{m,p,m}$	255
附表4 气体的平均定容摩尔比热容 $C_{m,v,m}$	256
附表5 气体的平均定压比热容 $C_{p,m}$	257
附表6 气体的平均定容比热容 $C_{v,m}$	258
附表7 气体的平均定压容积比热容 $C_{v,p,m}$	259
附表8 气体的平均定容容积比热容 $C_{v,v,m}$	260
附表9 298~1500K气体的摩尔比热容公式(曲线关系式)	261
附表10 0~1500°C气体的平均比热容与平均容积比热容(直线关系式)	261
附表11 理想气体的热力性质(内能、焓和绝对熵)	262
附表12 理想气体状况下空气的热力性质	264
附表13 饱和水与饱和水蒸气的热力性质(按温度排列)	265
附表14 饱和水与饱和水蒸气的热力性质(按压力排列)	267
附表15 未饱和水与过热水蒸气的热力性质	269
附图 湿空气的焓-含湿量图	276
主要参考文献	277

第一章 绪 论

第一节 热能及其利用

生产需要能源，生活也需要能源。总之，人类离不开能源。能源是指为生产和生活提供能量或动力的物质资源。自然界可供开发和利用的能源主要有：风能、水能、太阳能、地热能、燃料的化学能和原子核能等。在这些能源中，除风能（空气的动能）和水能（水的位能）以机械能的形态直接提供给人们以外，其余各种能源均以热能的形态，或通过燃烧反应、核反应转换为热能的形态提供给人们。所以，人们从自然界获得能量的形态主要是热能。

生产和生活对热能的利用有两种方式：

一种是热能的直接利用。如在冶金、化工、纺织、造纸等生产部门，可将热能直接用于加热、干燥等生产工艺中。还可将热能直接供人们生活中的大量需要。

另一种是热能的间接利用。将热能转换为机械能或电能的形态向人们提供动力。如机动车辆、船舶、飞机、热力发电厂的动力装置等均属此类。

因此，热能的研究和有效利用，对社会生产和人们生活都有着重大的意义，直接关系到国民经济的发展，故应给予必要的重视。

第二节 热能与机械能的转换过程

目前，热能动力工程所采用的能源主要是燃料（煤、油、天然气）的化学能。燃料在燃烧设备中燃烧，其化学能转换为热能，热能又在热机中转换为机械能供使用。

将燃料的化学能转换为热能，以及热能转换为机械能的一整套设备统称为热能动力装置。热能动力装置可分为燃气动力装置和蒸汽动力装置两大类。其热机可分为内燃机、燃气轮机、喷气发动机、蒸汽机和蒸汽轮机等。

下面介绍两种典型的热能动力装置及其工作原理，用来说明热能转换为机械能的过程。

内燃动力装置的热机为内燃机，如柴油机、汽油机等。汽油机的主要组成部分如图1-1所示。当活塞右行时，进气阀开启，排气阀关闭，燃料（油）和空气经雾化混合后被吸入气缸内。当活塞左行时，进排气阀均关闭，缸内的气体被压缩。随即缸内的燃料经电火花点燃而燃烧，燃料的化学能

通过燃烧而转换为燃气的热能，故缸内燃气的温度和压力均迅速升高，此过程为气体的吸

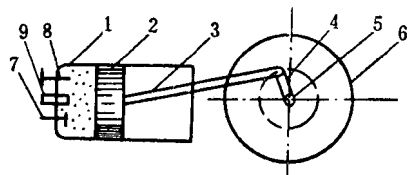


图 1-1 汽油机示意图

1—气缸；2—活塞；3—连杆；4—曲柄；
5—机轴；6—飞轮；7—进气阀；
8—排气阀；9—火花塞

热过程。缸内高温高压的燃气膨胀而推动活塞右行，亦即燃气的热能通过膨胀转换为活塞运动的机械能，此过程为气体的膨胀作功过程。当活塞再次左行时，排气阀开启，进气阀关闭，作功后的燃气排入大气，燃气必然带有部分热量进入大气，故此过程为气体的放热过程。

新的燃料和空气混合物又被吸入气缸，同样经历上述压缩、吸热、膨胀作功、放热四个过程。这样周而复始地工作，则可连续不断地将化学能转换为热能，热能又转换为机械能。

图1-2所示为蒸汽动力装置，其是由锅炉、汽轮机、凝汽器、水泵等热力设备组成的一整套热能动力装置。

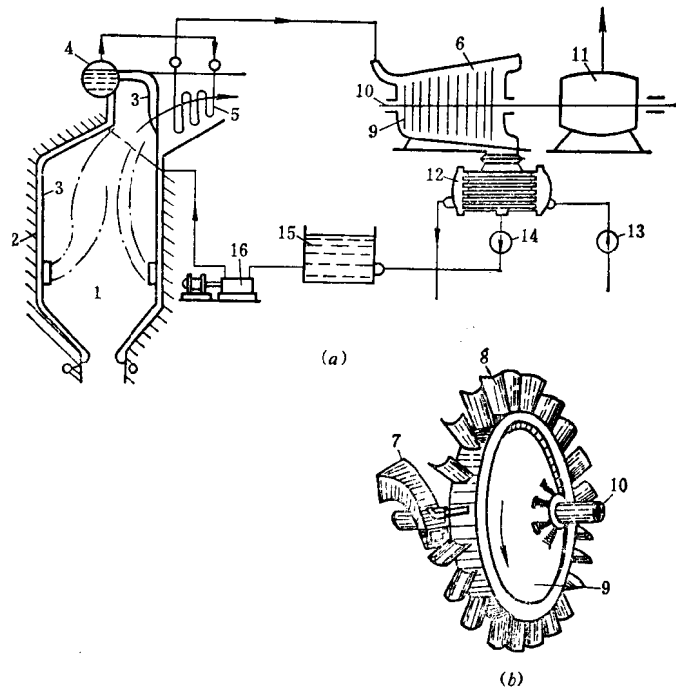


图 1-2 蒸汽动力装置

(a)装置系统；(b)汽轮机的喷管和转轮

1—锅炉；2—炉墙；3—水冷壁管；4—汽包；5—过热器；6—汽轮机；7—喷管；8—叶片；9—转轮；
10—轴；11—发电机；12—凝汽器；13，14，16—水泵；15—水箱

燃料（煤或油）在锅炉炉膛内燃烧而产生高温烟气，燃料的化学能转换为烟气的热能。烟气的热能传递给水冷壁管内的水，水温升高、沸腾，且部分汽化成蒸汽，汽水混合物进入汽包。汽包上部的蒸汽引入过热器内再次被烟气加热而提高温度。此过程为水和蒸汽的吸热过程。

从过热器引出的高温高压蒸汽进入汽轮机，蒸汽通过喷管而降压膨胀，蒸汽的热能转换为其动能。从喷管流出的高速蒸汽冲击转轮上的叶片，转轮和轴转动。此过程为蒸汽的膨胀作功过程。

转动的轴带动发电机发电，从而完成了机械能转换为电能的过程。

做功后的蒸汽称为乏汽。从汽轮机排出的乏汽进入凝汽器，乏汽在铜管外表面被管内流动的循环冷却水冷却而凝结成水。乏汽凝结成水是要排放大量热量的，故此过程为蒸汽的放热过程。

从凝汽器出来的凝结水经水泵14送入水箱，再经水泵16升压而送回锅炉，此过程为水的升压过程。

从上可知，水、蒸汽在蒸汽动力装置中经历升压、吸热、膨胀做功、放热四个过程。这样周而复始地工作，则可连续不断地将化学能转换为热能，热能又转换为机械能，再由机械能转换为电能。

通过对上述两种热能动力装置工作情况的分析，可以总结出以下共同性。

不论在何种热能动力装置中，都必须借助于某种媒介物质去经历压缩、吸热、膨胀、放热等一系列过程，才能实现热能连续地转换为机械能。如在汽油机中的媒介物质是燃气；在汽轮机中的媒介物质是水蒸气；在制冷机中的媒介物质是氨蒸气(或氟里昂蒸气)。虽然各种媒介物质的性质均不相同，但在工程热力学中将实现能量转换的各种媒介物质统称为工质。

物质有三态，即固态、液态和气态。在相同的温度和压力变化情况下，气态物质的流动性和膨胀性均比固态和液态的好。而热能与机械能的转换正是通过工质的膨胀来实现的，所以热能动力装置一般都采用气态物质作为工质。

在燃气动力装置中，工质(燃气)是从燃料的燃烧而获得热量的，经过膨胀做功后，再向大气排放热量。在蒸汽动力装置中，工质(水蒸气)是从锅炉炉膛内的烟气吸取热量的，经过膨胀做功后，再向凝汽器内的冷却水放热。

由此可见，这两种动力装置中，加热和冷却工质的方式和设备均不同。但从工质的角度来看，要实现热能转换为机械能，就必须供给工质热能，只要保证所供热能的温度和数量，而不必考虑热能是由何物体提供的。故在工程热力学中，将向工质提供热能的高温恒温物体，抽象地统称为高温恒温热源，简称高温热源，或称热源。同理，吸收工质排放热能的低温恒温物体，抽象地统称为低温恒温热源，简称低温热源，或称冷源。

第三节 热力学发展简史

在18世纪以前，人类生产所需的动力主要是人力、畜力、水力、风力等自然动力。由于生产力的发展和社会的进步，自然动力已不能适应社会生产的需要。因此，英国人纽可门发明并制造了大气压力式蒸汽机，且用于矿井排水和农田灌溉。这一发明开创了热能利用的新篇章，即采用热机将热能转换为机械能，并向生产提供动力。可是，纽可门的蒸汽机存在一系列的缺点，从而限制了它的推广应用。因此，英国人瓦特在布莱克教授的指导下，对纽可门的蒸汽机进行了研究和改进，于1782年研制成了适应当时生产需要的蒸汽机，所以很快在纺织、采矿、冶金、交通等部门得到广泛应用，且输出到其他欧美国家。以后，蒸汽机又得到了不断的改进，其效率也相应的提高。

蒸汽机的发明和应用对工业和交通运输业的发展产生了深远的影响。但是，影响蒸汽

机将热能转换为机械能的各种因素的理论却未形成,人们只能凭经验和技巧去改进蒸汽机。提高热机效率的途径是什么,热机效率的提高是否有限度,这些问题都是急需解决的。

1824年,法国工程师卡诺发表了“论火的动力及能够发展这种动力的机器”一文,文中提出了卡诺循环和卡诺定理。这些理论为提高热机效率指明了方向,并给出了热机效率的极限值。在当时,卡诺的这些理论已包含了热力学第二定律的基本内容。

1840~1851年,迈耶和焦耳等人建立了热力学第一定律,即能量守恒与能量转换定律在热力学上的应用。

在卡诺研究工作的基础上,1850~1851年,克劳修斯和开尔文(又名汤姆逊)先后提出了热力学第二定律。克劳修斯在阐述热力学第二定律时,提出了状态参数熵,熵透彻地表述了自发过程的进行方向,故熵在热力学中占有重要的地位。在迈耶和焦耳工作的基础上,克劳修斯还给出了热力学第一定律的数学表达式。

热力学第一定律和第二定律的提出标志着热力学的建立。到了19世纪后期,热力学已发展到了相当完善的程度。

热力学的建立和发展又促进了热能动力装置的不断改进和提高。19世纪末发明了汽轮机,它适用于高参数蒸汽,具有功率大、效率高等优点,成为现代热力发电厂的主要动力设备。与此同时,还发明了内燃机,成为交通工具的主要动力。本世纪初,燃气轮机已广泛用作航空运输的动力。

第四节 工程热力学的研究对象及主要内容

工程热力学是热力学的一个分支,其研究目的在于建立热机理论。所以,工程热力学是研究热能与机械能相互转换的规律、方法,以及工质的热物理性质的学科。

热能与机械能的相互转换必须遵循两个基本客观规律,即热力学第一定律和第二定律。热力学第一定律是说明热能与机械能相互转换时的数量关系,热力学第二定律是说明热能与机械能的转换存在方向性,或者说热能与机械能存在质的差别。故学习本课程必须深入理解这两个基本定律。

在热机中,热能与机械能的转换必须通过工质经历压缩、吸热、膨胀、放热等过程来实现。工质不同,所取得的转换效果不同;即使是同一种工质,其所经历的过程不同,所得的转换效果也会不同。因此,本课程还要研究有关工质的热物理性质和各种热力过程。

此外,为了结合工程实际,工程热力学还要研究具体的热能动力装置的热力循环。

第五节 工程热力学的研究方法

热力学的研究方法有两种:一种是宏观的研究方法,另一种是微观的研究方法。用宏观方法研究的热力学称经典热力学,用微观方法研究的热力学称统计热力学。

经典热力学是采用宏观的方法描述热现象,即对自然界大量的有关热现象进行直接观

察和实验，总结出一些普遍规律（热力学基本定律）。再以这些基本定律和一些抽象概念为基础，采用严密的逻辑推理方法，得出对实践有指导意义的热力学结论。由于热力学的基本定律是大量实践的总结，并经过无数次实验和经验证明了它是正确的，所以它具有高度的普遍性和可靠性。热力学的所有结论又都是从基本定律出发通过推演得到的，所以热力学的所有结论同样具有高度的普遍性和可靠性。经典热力学是将物质视为连续体，并运用宏观物理量去描述物质的宏观行为。从微观的角度看，物质是由大量粒子（分子、原子、离子、电子等）所构成的，物质所呈现的宏观行为只是反映了大量粒子微观行为的统计平均效果。虽然宏观方法与微观方法的研究结果是一致的，但宏观方法没有深入物质内部结构，所以经典热力学无法解释某些热现象（如涨落现象等）的本质。

统计热力学是采用微观的方法描述热现象，即从物质的粒子模型出发，依据每个微观粒子所遵循的力学规律、应用概率和统计的方法，求得的大量微观粒子行为的统计平均效果。因此，统计热力学不仅能从微观量与宏观量的关系来推导出热力学的基本定律，而且能解释和预言各种宏观热现象，还能解决一些经典热力学所不能解决的问题。但是，统计热力学对物质结构采用了一些假设的粒子模型，这些假设的粒子模型只是物质实际结构的近似描写，所以由其导出的结果与实际不能完全相符，只能是接近于实际。

经典热力学和统计热力学都是研究热现象的，研究的方法虽不同，但研究所得的结果是基本一致的。经典热力学对热现象给出了普遍而可靠的结果，可用来验证微观理论的正确性；统计热力学深入到热现象的本质，而使宏观理论获得更深刻的意义。所以，它们是相辅相成的。

工程热力学从工程角度出发，采用经典热力学的宏观研究方法。仅在部分章节的内容中辅以必要的微观解释。

第二章 基本概念

本章主要介绍热力学中经常用到的一些术语，这些术语含意深，概念性强、用途广，对掌握本课程的内容具有重要的意义。

* 第一节 分子运动的基本概念

分子运动论是从物质的微观结构出发，运用统计的方法研究大量分子热运动规律的理论。下面将介绍分子运动论的四个基本论点。这四个基本论点都是在大量实验的基础上总结出来的。

(一) 宏观物质是由大量分子所组成的，分子间存在着间隙。

任何物质都是由大量分子所组成的。单个分子的质量和体积都是非常微小的，人们的肉眼是不能直接观察到的。但是，物质所含分子数目是巨大的，如在标准状态（压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度为 0°C ）下， 1cm^3 的氧气含有 2.7×10^{19} 个分子。分子是物质保持其化学性质的最小粒子，同一化学性质的物质，其分子的大小、形状和相互作用是完全相同的。

组成物质的分子与分子之间存在着间隙，不论物质是处在气态、液态，还是固态都不是连续体。如往车胎内充气，可以多充些气，也可以少充些气。又如盐可以溶于水中。再如钢可以渗碳。这些事例说明，气体、液体和固体的分子之间都存在着间隙，只是分子间的间隙大小不同而已，以气体的最大，液体的次之，固体的最小。

(二) 物体的大量分子均在永不停息地运动着，这种运动是无规则的，其运动的剧烈程度与物体的温度有关。

自然界的一切物质都处在永恒不停的运动中。没有不运动的物质，也不存在无物质的运动。物体的机械运动是可以直接观察到的，但是组成物质的分子的运动却不易直接观察到，可是客观上物质的分子均在不停地运动。如长期不盖的墨水瓶中的墨水会变少，这说明水分子扩散到大气中去了。又如 A 瓶中盛有二氧化氮，B 瓶中盛有氢，将 A、B 两瓶连通后，则有二氧化氮分子进入 B 瓶，同时也有氢分子进入 A 瓶。随着时间的推移，A 瓶内的氢分子逐渐增多，B 瓶内的二氧化氮分子也逐渐增多。最终，A、B 两瓶内的气体均达到均匀分布的状态。此后，气体分子仍在不停地运动，只是在单位时间内有多少个二氧化氮分子（或氢分子）由 A 瓶进入 B 瓶，同时有多少个二氧化氮分子（或氢分子）由 B 瓶进入 A 瓶，即达到动平衡状态。这种现象就是扩散现象。

植物学家布朗在显微镜下观察到悬浮在液体中的花粉小颗粒总是在作无规则的运动，而且运动的方向和速度均改变得极迅速，颗粒愈小，其运动也就愈剧烈。这种运动称为布朗运动。后来又发现悬浮在静止气体中的灰尘和烟尘的小颗粒亦作布朗运动。产生布朗运

动的原因是组成液体或气体的大量分子作不停的无规则运动。由于分子在运动时不断地从各个方向碰撞小颗粒，而分子运动又是无规则性的，所以小颗粒受到的碰撞是不平衡的，小颗粒就沿着受冲击作用弱的方向运动。在显微镜下就观察到小颗粒的不规则运动。可见，布朗运动说明了液体和气体的分子运动是不停的、无规则的运动。

实验还证实，扩散的快慢和布朗运动的剧烈程度均与温度有关。随着温度的升高，扩散加快，布朗运动加剧。这就说明了分子无规则运动的剧烈程度随温度的升高而加剧，随温度的降低而减弱。所以称其为分子热运动。

(三) 分子间存在着相互作用力。

既然组成物质的大量分子在不停地作无规则的热运动，而固体和液体的分子却不会远离分散，并能保持一定的固体和液体体积，且固体还能保持一定的形状。这是由于分子间存在着相互作用力的原因。分子相距较远时作用力很小。分子相互接近时产生吸引的作用力，称为引力。分子相互非常接近时产生排斥的作用力，称为斥力。

由此可知，分子间的相互作用力使分子聚集在一起，在空间形成规则的分布（有序排列）；分子的无规则热运动却使分子分散开来，破坏了分子的有序排列。由于这两种不同的作用结果，所以物质在不同的温度下会出现三种集态，即固态、液态和气态。在较低的温度下，分子的不规则热运动不够剧烈，分子在相互作用力的约束下，只能在各自的平衡位置附近作微小的振动，此时物质呈现为固态；当温度升高到使分子的无规则热运动加剧到某一限度时，分子力的约束作用相应减弱，此时分子不仅可以在其暂时的平衡位置附近作较大幅度的振动，而且分子还可成群结队的移动，这时物质呈现为液态；当温度继续升高，分子的无规则热运动进一步加剧到一定的程度时，分子力再也无法约束分子不分散远离，此时不仅分子的平衡位置不存在了，而且分子间再也无法维持一定的距离，分子的运动近似于自由运动，这时物质呈现为气态。

(四) 大量分子的无规则热运动符合统计规律。

组成物质的大量分子在其分子力的作用下，作复杂的无规则热运动。由于分子的数量非常巨大，所以要想追踪每一个分子，对它们的运动进行一一描述，实际上是不可能的。个别分子的运动虽是无规则的，但大量分子的运动则存在一定的统计规律。统计规律是描述大量分子的平均行为的。

下面以气体扩散现象所遵循的统计规律为例进行分析。如图2-1(a)所示，绝热刚性容器被一隔板分隔为左右两部分，容器左边部分充有气体，右边部分为真空。将隔板抽出，气体会自发地向右边扩散，最终达到气体均匀充满整个容器，如图2-1(b)所示。从微观的角度来说，即最终气体的大量分子会均匀地分布在整个容器的空间。

下面分析气体分子均匀分布的原因。

先假设容器内的气体是由一个分子A组成的。分子A在容器左边的可能性是一半；分子A在容器右边的可能性也是一半，再无其它可能性。以表列出分子排列为

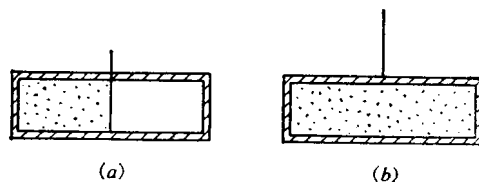


图 2-1 气体扩散
(a) 气体扩散前；(b) 气体扩散后

左 边	A	
右 边		A

所以，一个分子分布在左边的概率为 $1/2$ 。显然，分布在右边的概率亦为 $1/2$ 。

再假设容器内的气体是由A、B两个分子组成的。此时分子的分布共有四种排列，即

左 边	A, B	A	B	
右 边		B	A	A, B

所以，两个分子都集中在左边的概率为 $1/4$ 。

又假设容器内的气体是由A、B、C三个分子组成的。此时分子的分布共有八种排列，即

左 边	A, B, C	A, B	A, C	B, C	A	B	C	
右 边		C	B	A	B, C	A, C	A, B	A, B, C

所以，三个分子都集中在左边的概率为 $1/8$ 。

还可以假设容器中的气体是由A、B、C、D四个分子组成的。此时分子的分布共有十六种排列，即

左 边	A, B, C, D	A, B, C	A, B, D	A, C, D	B, C, D	D	C	B
右 边		D	C	B	A	A, B, C	A, B, D	A, C, D

左 边	A	A, B	C, D	A, C	B, D	A, D	B, C	
右 边	B, C, D	C, D	A, B	B, D	A, C	B, C	A, D	A, B, C, D

所以，四个分子都集中在左边的概率为 $1/16$ 。

上述四种情况归纳并推论如下：

组成气体的分子总个数	1	2	3	4		n
全部分子集中在容器一边的概率	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2^2}$	$\frac{1}{2^3}$	$\frac{1}{2^4}$		$\frac{1}{2^n}$

由以上的分析和归纳得知，组成气体的分子数目愈大，分子不均匀分布的概率就愈小，均匀分布的概率也就愈大。若容器内盛有 1mol 的气体，其含有 6.0225×10^{23} 个分子，

此时全部分子集中在容器一边的概率为 $1/2^n = 1/(2^{6.0225 \times 10^{23}})$ 。可见，不均匀分布的概率小到可以忽略，而均匀分布的概率却非常巨大。

统计规律说明，自然界的所有现象都是从概率较小的状态自发地变化到概率较大的状态，相反的过程是不会自发进行的。所以，当隔板抽出后，气体会自发地均匀分布于整个容器空间，而要求气体集中于容器的某一边是不可能自发实现的。

分子运动的统计规律性不仅表现在分子数按空间位置的分布上，也表现在分子数按速度的大小和方向的分布上，尤其是表现在热力学第二定律的有关内容上。

第二节 热 力 系

对任何事物进行分析时，首先要确立分析对象。在热力学中，将某种边界所包围的分析物体或分析物体所处的空间称为热力系统，简称热力系。边界以外的一切物体统称外界。

热力系是热力学分析问题时的分析对象。可以取某物体的一部分作为热力系，也可以取一个或数个物体作为热力系，还可以取某一空间区域作为热力系。包围热力系的边界可以是真实的，也可以是假想的；可以是固定的，也可以是移动的。

如图2-2(a)所示，若取气缸中封闭的气体作为热力系，则其边界（图中虚线）是真实的、移动的。又如图2-2(b)所示，若取1-1、2-2截面与气缸壁所包围的空间作为热力系，则截面1-1和2-2所形成的边界（图中虚线）是假想的、固定的。

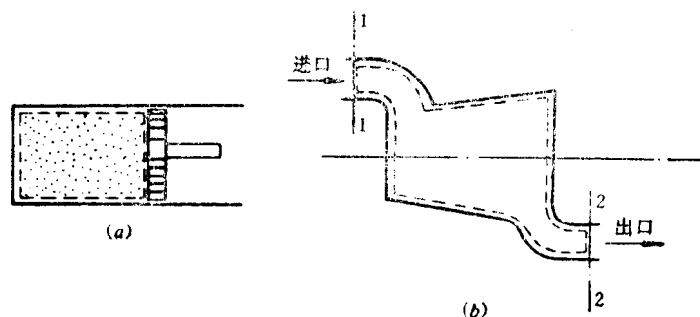


图 2-2 热力系
(a)闭口系；(b)开口系

在进行热力学分析时，不仅要研究热力系内部的变化情况，而且还要分析热力系通过边界与外界发生相互作用的情况。根据热力系与外界相互作用的情况来区分，热力系可分为闭口系、开口系、绝热系和孤立系。

与外界无任何物质交换，而只有能量交换的热力系称为闭口系。如图2-2(a)所示，若取气缸与活塞所封闭的气体作为热力系，则外界的任何物质均不允许通过边界进入热力系，热力系内的气体也不允许通过边界进入外界，即热力系的物质质量是固定不变的。此时，热力系通过边界与外界只可能有能量的交换。该热力系就是闭口系。闭口系又可称为控制质量。

与外界既有物质交换，又有能量交换的热力系称为开口系。如图2-2(b)所示的热力系