

沈 春 康

大气热力学

气 象 出 版 社

大 气 热 力 学

沈春康 编著

气 象 出 版 社

内 容 简 介

大气热力学是一门把热力学原理应用于大气热状态及其热力过程的学科。本书主要介绍：热力学第零、第一和第二定律，热力学的态函数与气象上常用的态函数，湿空气的湿度参量与饱和度参量，水相平衡和转变的理论，大气中的可逆绝热过程与不可逆绝热过程，气层的静力稳定度以及引起静力稳定度性质发生转变的过程。

本书可作为高等院校气象专业和大气物理专业的大气热力学课程的教学参考书，也可供气象科技工作者参考。

大 气 热 力 学

沈春康 编著

*

气 象 出 版 社 出 版

(北京西郊白石桥路46号)

北京印刷一厂印刷 新华书店北京发行所发行

*

开本：850×1168 1/32 印张：7.375 字数：184千字

1983年5月第一版 1983年5月第一次印刷

印数：1—10,000 统一书号：13194·0107

定价：1.10元

前 言

动力气象学这门学科发展至今,它的诸分支——大气动力学、大气热力学以及在大气中的辐射传输理论等已各自发展成为相对独立的体系。如分别独立编成教科书,对加强每个分支的基本理论教学是有益的。

正在发展的热带气象学、中小尺度天气学以及云雾降水物理学等所涉及到的大气热力学问题愈来愈多。仅靠《普通气象学》或《动力气象学》教本中较少篇幅的大气热力学内容,已满足不了需要。因此,有单独编成《大气热力学》教本的必要,这样才能够较系统地加强这方面的专业基础理论。

为了增强大气热力学这门课程的系统性,在《大气热力学》教本中列入了有关的《热力学》内容,并对它的基本原理加以适当的引伸,使它与大气热力学互相衔接,这有助于学生在《热力学》的基础上,较自然地 and 较深刻地理解《大气热力学》中的概念、原理和方法。

本书的第一、三、四和五章侧重于热力学的基本概念和基本原理,另外四章侧重于气象学的基本概念和基本原理。本书力求数理的严谨表述与气象的习惯说法互相协调,但着重于气象习惯说法的物理含义。每章最后附有习题。

《大气热力学》是《高等数学》的微积分学和《普通物理学》的热学的后继课程。本书的讲授约为 60 学时。如果学生已经熟悉了热力学的基本原理,那么本书的第一、三、四和五章的讲授时数将可以大大地减少。

南京气象学院王鹏飞教授对本书稿作了全面的审定,提出了许多宝贵的修改意见。本院郭用燧教授、张丙辰教授、物理教研室夏西平同志和南京气象学院物理教研室董素珍同志也审阅或部分

审阅过本书稿,并提出了不少的宝贵意见。

中国人民解放军某研究所谢光道教授,本院钱家声、王嘉楨、孔繁敏、郝为锋、包曾德、尹德昌、刘必新和魏绍远同志,曾对本书的内容编排等提供各种宝贵意见。

本教研室崔兆庆同志绘制本书的插图。

这里谨向王鹏飞教授、郭用燮教授、张丙辰教授、各位老师和各位同志表示深切感谢!

编写本书的主要参考书:王竹溪著的《热力学》、严济慈著的《热力学第一和第二定律》,熊吟涛等著的再版《热力学》,李椿等著的《热学》,艾里巴等著的《大气热力学》,拜尔斯著的第四版《普通气象学》,别林斯基著的《动力气象学》,杨大升等著的1961年版《动力气象学》,本院1974年版《大气物理讲义》。

因编者水平所限,本书一定有不少缺点和错误,恳请读者批评指正,这必将有助于进一步修编。

编者

1981年9月于中国人民解放军空军气象学院

目 录

第一章	空气的状态方程	(1)
§ 1	系统及其状态	(1)
§ 2	分子量与摩尔数	(6)
§ 3	温度及其数值表示法	(11)
§ 4	理想气体状态方程	(17)
§ 5	空气的状态方程	(22)
第二章	压温湿及其有关的概念	(24)
§ 1	气压与高度	(24)
§ 2	气温与饱和水汽压	(29)
§ 3	湿度的各种表达形式	(31)
§ 4	饱和度的各种表述形式	(37)
§ 5	热力图解的简介	(39)
附录 2·1	用分子运动论来解释蒸发或凝结的判据	(45)
第三章	热力学第一定律	(50)
§ 1	过程	(50)
§ 2	热力学第一定律的普遍表达式	(52)
§ 3	准静态过程的功	(54)
§ 4	单相流体系统在容积变化的准静态过程中第一定律表达式	(57)
§ 5	两相流体共存系统在水相变化的可逆过程中第一定律表达式	(66)
附录 3·1	焦耳定律	(70)
第四章	热力学第二定律	(75)
§ 1	热力学第二定律的普遍表达式	(75)
§ 2	热力学第二定律的各种表达形式	(84)
§ 3	单相流体的比内能和比熵	(93)
§ 4	液态水表面相的内能与熵	(101)

附录 4·1	可逆卡诺循环应用于液态水的表面相	(103)
第五章	热力学第二定律对水物质——空气的应用	(108)
§ 1	水物质的两相平衡条件	(108)
§ 2	水汽与水滴平衡条件	(114)
§ 3	水物质的相变判据	(117)
§ 4	湿空气与平表面的液态水平衡条件	(120)
附录 5·1	应用自由焓的判据讨论水汽与水滴平衡的条件和性质	(125)
附录 5·2	应用熵的判据讨论水汽与水滴平衡的条件和性质	(128)
附录 5·3	以带电粒子为核心的水滴与水汽平衡的条件和性质	(130)
第六章	大气中的可逆绝热(等熵)过程	(138)
§ 1	气块在干绝热过程中的状态变化规律	(140)
§ 2	气块在湿绝热过程中的状态变化规律	(146)
§ 3	假相当位温以及类似的态函数	(151)
第七章	大气中的不可逆绝热(增熵)过程	(156)
§ 1	湿度方程	(157)
§ 2	湿球温度	(159)
§ 3	相当温度	(162)
§ 4	绝热的水平混合过程	(164)
§ 5	绝热的铅直混合过程	(167)
附录 7·1	论证等焓蒸发过程是增熵的	(170)
附录 7·2	论证未饱和气块的 $T_{\text{未}} < T_{\text{未}}$	(172)
第八章	气层的静力稳定度	(176)
§ 1	气块法的静力稳定度判据	(177)
§ 2	气层的不稳定能量	(183)
§ 3	水平卷入对不稳定能量和上升运动的影响	(191)
§ 4	薄层法的静力稳定度判据	(199)
§ 5	在整层升降过程中气层温度直减率的变化规律	(205)
§ 6	摩擦层气温铅直分布的变化规律	(213)
附录 8·1	论证在动力乱流混合过程中干空气层的 γ 趋于 γ_d	(220)

第一章 空气的状态方程

§ 1 系统及其状态

一、系统

用热力学方法所研究的由大量分子组成的物体或物体系，称为热力学系统，简称系统。系统的容积是指容纳系统所有分子的空间，习惯地称为系统的体积。系统的容积总是大于其内部所有的分子本身体积之和，这是因为在容积内部任意两个分子之间总是存在着或大或小的空隙。严格地说固态物体内部分子之间也存在空隙。如果认为固态物体内部分子之间的空隙可以忽略不计，那么，固体的容积与该固体所含的大量分子体积之和可以认为相等。

系统(容积)以外的其他物质或空间，统称为外界。

系统与外界之间互相影响(互相作用)而发生能量交换，从而使系统的能量发生变化。能量交换的方式分两类，一类是系统与外界互相作功的方式，另一类是系统与外界之间热传递的方式。这两类方式互相是独立的，也就是说，既可以单独地通过作功的方式使系统的能量发生变化，又可以单独地通过热传递的方式使系统的能量发生变化，也可以同时通过作功与热传递的方式使系统的能量发生变化。

(一) 闭合系统、开放系统和孤立系统

在系统的质量保持不变的时间内，该系统称为闭合系统，又称定质量的系统。虽然，闭合系统与外界之间不发生质量交换，但是，在闭合系统内部的各部分之间仍可以发生质量交换或转变。例如，一个定质量的水物质系统，其内部的水汽部分与液态水部分互相可以发生质量转变，但是，该系统内部的汽、液质量互相转变

是在总质量(系统的质量)保持不变的条件下进行的。闭合系统与外界之间可以发生相互影响,从而使闭合系统的容积和能量也发生变化。

当系统与外界之间有质量交换时,该系统称为开放系统,开放系统就是变质量的系统。

在系统与外界隔绝(不发生互相影响)的时间内,该系统称为孤立系统,简称孤立系。孤立系统的质量、容积及能量都是不变的。孤立系统必定是闭合系统,但是,闭合系统不一定是孤立系统。孤立系统与外界之间也必定是绝热的(隔绝包括热的隔绝,热的隔绝称为绝热),但是与外界绝热的系统不一定是孤立系统。

(二) 单元系统、单相系统和复相系统

单一化学成份的物质,称为单质。由单质所组成的系统,称为单元系统。一种单质具有一种确定的分子量,不同的单质具有不同的分子量。由多种单质的混合物所组成的系统,称为多元系统。空气是由多种单质气体所组成的混合气体。

在系统内部各部分宏观性质完全相同的时候,该系统称为均匀系统或单相系统。

单元系统不一定是单相系统。例如,由水汽与液态水共同所组成的系统,虽然是由水物质所组成的单元系统,但不是单相系统。这是因为该系统内部的水汽密度与液态水密度是不同的,也就是说,水汽部分与液态水部分宏观性质互不均匀。

单相系统不一定是单元系统。例如,由混合气体所组成的均匀系统,该系统是单相系统,但不是单元系统,这归因于混合气体是由几种不同的单质气体均匀混合组成的。

在系统内部各部分之间相互不均匀的时候,该系统称为复相系统或多相系统。一个复相系统可以划分为若干(两个或两个以上)的均匀部分,每个均匀部分是单相的,因此,复相系统是若干个单相所组成的。例如,水物质系统内部的水汽部分和液态水部分,若这两部分各自都是均匀的,则该水物质系统是由水汽相和液

态水相所组成的两相系统。两相或两相以上的系统，都是复相系统。

二、状态

一个系统占有一定的空间，系统的容积大小、形状、位置都可以随时间改变，系统内部的各部分宏观性质也可以随时间改变。

（一）平衡态和非平衡态

在不受外界影响的条件下，系统内部的各部分宏观性质都不随时间而变化的情形，称为系统处于平衡态。平衡态是热力学所讨论的一种最重要的特殊情形。

在不受外界影响的条件下，系统内部的宏观性质随时间而变化的情形，称为系统处于非平衡态。

在不受外界影响的条件下，实验证明只要时间足够长，系统的非平衡态最后必定变为平衡态。

在外界影响下，系统的平衡态仍然可以随时间发生改变，系统的非平衡态也可以随时间而保持不变。

状态随时间的变化称为过程，过程是状态的变化，而不是指状态本身。

（二）状态参量和状态函数

当系统处于平衡态时，能够用一组相互独立的变量来描述平衡态，这些相互独立的变量称为状态参量。一组确定的状态参量表示一个确定的平衡态。例如，一个定质量的气体系统，由于气体的密度很小而可以忽略重力的影响，因此，该系统在平衡态时其内部的密度和压强都是均匀分布的，也就是说，密度和压强在该系统内部到处都是一样的；要描述这个定质量的气体系统所处的平衡态，可以用该系统的容积和压强这两个相互独立的变量来描述，一组确定的容积和压强描述了该系统的一个确定的平衡态；在容积保持不变的条件下，对该系统加热，该系统的压强就能增大，在压强保持不变的条件下，对该系统加热，该系统的容积也能增大；由此可见，容积和压强是可以独立地改变的，容积和压强对定质量的

气体系统而言是一组状态参量。

当系统处于某一平衡态时,由一些状态参量(自变量)所决定的单值函数(因变量)称为状态函数,简称态函数。例如,一个定质量的理想气体系统,由普通物理学中的理想气体状态方程可知,这个理想气体系统在平衡态时所具有的温度取决于容积和压强,因此,温度是一个态函数。

(三) 强度量、广延量和比特性量

与系统的质量本身无关的状态参量以及态函数,称为强度量。强度量能够在系统内部的每个点上确定。在单相系统内部任一强度量的分布是均匀一致的。例如,由气体所组成的单相系统,其内部各个点上的密度、压强和温度都是相同的,这三个物理量都与质量本身无关,它们都是强度量。

与系统质量成正比的状态参量以及态函数称为广延量。广延量是用来描述系统整体的,不是对系统内部每个点而言的。广延量的性质不同于强度量的性质。

任一广延量 Z 对质量 M 之比 Z/M , 称为比特性量且记为 z , 即有定义式为:

$$z \equiv Z/M \text{ 或 } Z \equiv Mz$$

比特性量 z 与 M 本身无关, z 是强度量。例如,一个单相系统的容积 V 与该系统的质量 M 本身有关, V 是广延量,但是 V 的比特性量——比容 $\alpha \equiv V/M$, α 是强度量, α 能够在系统内部的每个点上确定。虽然, α 的单位是厘米³/克,但 α 的含义决不是对单位质量而言的,这是因为确定比容 α 并不要求系统的质量为 1 克或 1 千克(单位质量)。比容的倒数称为密度且记为 ρ , 即有定义式:

$$\rho \equiv M/V \text{ 或 } \rho \equiv 1/\alpha$$

α 是强度量, ρ 也是强度量, ρ 的大小与质量 M 本身无关。

单相系统的总质量为 M , 该系统的第 i 部分质量为 M_i , i 由 1 到 n (n 是一个等于或大于 2 的整数), 由于整体质量 M 等于各部分

质量之和 $\sum_{i=1}^n M_i$, 即 $M = \sum_{i=1}^n M_i$, 这是质量具有可加性的表达式。

单相系统的任一广延量为 $Z \equiv zM = z \sum_{i=1}^n M_i$, 由于比特性量 z 与质量本身无关, 并考虑到单相系统的比特性量处处相同(均匀一致), 即 $z = z_1 = z_2 = \cdots = z_n$, 或 $z = z_i$, 于是

$$Z = z \sum_{i=1}^n M_i = \sum_{i=1}^n (zM_i) = \sum_{i=1}^n (z_i M_i)$$

由于该系统内部第 i 部分的广延量为 $Z_i \equiv z_i M_i$, 因此, 上式最后可以改写为

$$Z = \sum_{i=1}^n Z_i$$

这表明广延量具有可加性。

例如, 单相系统的容积、比容以及第 i 部分容积分别为 V 、 α 以及 V_i , 于是 $V \equiv \alpha M = \alpha \sum_{i=1}^n M_i = \sum_{i=1}^n (\alpha M_i) = \sum_{i=1}^n (\alpha_i M_i) = \sum_{i=1}^n V_i$ 。

单相系统的强度量没有可加性。例如, 比容为

$$\alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = \cdots = \alpha_n$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = \alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_n = n\alpha$$

或

$$\alpha = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_i$$

因此

$$\alpha \neq \sum_{i=1}^n \alpha_i$$

这表明比容(强度量)没有可加性。

三、空气微团

整个大气不可能是均匀的。在大气中，任取一个有限容积的气块，也不一定是均匀的。但是，在大气中任取一个微小容积的气块，才有可能是一个均匀体，微小容积的气块称为空气微团，简称气块。一个不含液态水以及也不含固态物质的空气微团是一个均匀系统，就可以由一组描述该空气微团宏观性质的状态参量来表示其所处的一个平衡态。如果我们所取的系统是一个有限容积的气块，就不一定是一个均匀系统，那么我们就不能够用一组空气的状态参量来描述非均匀体的状态。

在一个空气微团中，如果其中存在着液体或固体，那么，这个含有液体或固体的空气微团就不是一个均匀体。但是，可以把这个非均匀体划分为空气部分、液态部分或固态部分，各部分本身仍然是一个均匀体，整个非均匀体就是一个复相系统。

§ 2 分子量与摩尔数

单质所含的每个分子质量都是相同的。一个分子只含一个原子的单质称为单原子的单质，该单质所含的分子称为单原子的分子。一个分子含有两个原子，这种分子称为双原子的单质。一个分子含有三个或三个以上的原子称为多原子的分子，由这种分子所组成的单质称为多原子的单质。

一、碳单位、分子量、阿伏加德罗数

碳-12(^{12}C)是一种单原子的单质，一个碳-12的分子只含一个碳原子。一个碳-12的原子质量为 1.992×10^{-23} 克，把这种原子质量的十二分之一作为化学成份的基本质量单位，称为碳单位，且记为 m^* ，即有

$$m^* = 0.166 \times 10^{-23} \text{ 克}$$

一个分子的质量 m (克) 对碳单位 m^* (克) 的比值(纯数)表示一个分子的相对质量，称为分子量，且记为 μ ，即有

$$\mu \equiv m/m^* \text{ 或 } m \equiv \mu m^*$$

一个原子的质量对碳单位的比值(纯数)称为原子量。

在同一种单质中每个分子的质量都是相同的,因此,同一种单质具有一个确定的分子量。不同的单质具有不同的分子量。分子量表示单质的化学性质,分子量称为化学参量。

例如:一个氢原子的质量为 0.167×10^{-23} 克,氢的原子量为 1.0079;一个氧原子的质量为 2.656×10^{-23} 克,氧的原子量为 15.9994;一个氧分子含有两个氧原子,氧的分子量为 $2 \times 15.9994 = 31.999$ (取小数点后面的三位);一个水分子是由两个氢原子和一个氧原子所组成的,水的分子量为 $2 \times 1.0079 + 15.9994 = 18.015$ (取小数点后面的三位)。

某一单质的质量为 M_i (克)和分子量为 μ_i ,在该单质中每个分子的质量为 m_i (克),该单质所含的分子数目为

$$N_i = \frac{M_i}{m_i} = \frac{M_i}{\mu_i m^*}$$

若

$$M_i = \mu_i \text{ 克}$$

则

$$N_i = \frac{1 \text{ 克}}{m^*} = 6.02 \times 10^{23} \text{ 个}$$

这表明以克为单位的质量数值与分子量相等的任何一种单质,其所含的分子数目总是一个常数为 6.02×10^{23} 个,这个普适常数称为阿伏伽德罗数,且记为 N^* ,即有

$$N^* \equiv 6.02 \times 10^{23} \text{ 个}$$

例如:18.015 克的水分子数目等于 31.999 克的氧所含的氧分子数目,均为 N^* 。

二、摩尔、摩尔数、摩尔质量

1 个摩尔的物质是指其所含的微粒(分子、原子、离子等)数目等于阿伏伽德罗常数 N^* 。

1 个摩尔的单元系统,其所含的分子数目等于阿伏伽德罗常

数,其所含的质量等于以克为单位的分子量数值。

对于由大量分子所组成的任何单质来说, 1 个摩尔的任何单质,它以克为单位的质量数值与其分子量相等,即有

$$1 \text{ 摩尔对应 } \mu_i \text{ 克}$$

或

$$1 \text{ 克对应 } \frac{1}{\mu_i} \text{ 摩尔}$$

这表明对大量分子所组成的单质而言摩尔是一种与分子量有关的数量单位。

如果在单质中的每个分子电离成为两个或两个以上的离子,并且该单质所含的离子数目为一个摩尔,那么,该单质的质量以克为单位的数值与分子量就不相等了。

例如: 1 摩尔的氧对应 31.999 克的氧, 1 摩尔的水对应 18.015 克的水。

对于不同的单质来说,当以摩尔为单位的数量相等时,虽然克数(以克为单位的质量数值称为克数)不相等,但是分子数目都是相等的,这是数量单位采用摩尔的优点。

对于 M_i 克的某一单质来说,若该单质的分子量为 μ_i ,则有

$$M_i \text{ 克} = M_i \times 1 \text{ 克对应 } M_i \times \frac{1}{\mu_i} \text{ 摩尔} = \frac{M_i}{\mu_i} \text{ 摩尔}$$

以摩尔为单位的数量 $\frac{M_i}{\mu_i}$ 记为 n_i ($n_i > 0$, n_i 是一个正数,但不一定是一个正整数),即有

$$n_i = \frac{M_i}{\mu_i}$$

或

$$n_i \text{ 摩尔} = \frac{M_i \text{ 克}}{\mu_i \text{ 克/摩尔}}$$

“ n_i 摩尔”称为“摩尔数”;“ μ_i 克/摩尔”称为“摩尔质量”,摩尔质量的数值等于分子量,摩尔质量的单位为克/摩尔或 10^{-3} 千克/摩

尔。

摩尔质量的含义是每摩尔物质的克数为该物质的分子量，摩尔质量表示以摩尔为单位的数量(对应于摩尔数)与以克为单位的质量(克数)之间的换算关系。

三、平均分子量、平均摩尔质量

由 n (整正数 $n \geq 2$) 种单质均匀混合所组成的混合物, M_i 和 N_i 分别表示在该混合物中第 i 种单质的质量和分子数目, 该混合物的总质量和总分子数目分别为 $M = \sum_{i=1}^n M_i$ 和 $N = \sum_{i=1}^n N_i$ 。在

该混合物中不同的单质具有不同的分子量, 在该混合物中第 i 种(任意一种)单质的分子量为

$$\mu_i = \frac{M_i}{N_i m^*} \text{ 或 } N_i = \frac{M_i}{\mu_i m^*}$$

该混合物的平均分子量 (在形式上类似于单质分子量的定义式) 定义为

$$\bar{\mu} \equiv \frac{M}{N m^*}$$

或

$$\bar{\mu} = \frac{M}{m^* \sum_{i=1}^n N_i} = \frac{M}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\mu_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{M \mu_i}}$$

式中 M_i/M 称为质量分数, 它表示第 i 种单质在混合物中所占的质量百分率。

该混合物的平均摩尔质量定义为

$$\bar{\mu} \text{ 克/摩尔} \equiv \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{M \mu_i \text{ 克/摩尔}}}$$

四、干空气的平均分子量、湿空气的平均分子量

不含水汽、液体杂质和固体杂质的空气, 称为干洁空气, 简称

干空气。

干空气可视为主要* 是由氮、氧、氩和二氧化碳四种单质气体均匀混合所组成的混合气体。干空气质量为 M_d 克，其所含的氮质量为 M_1 克、氧质量为 M_2 克、氩质量为 M_3 克和二氧化碳质量为 M_4 克，这四种气体的质量分数及分子量见表 1.1。

应用混合物的平均分子量的表达式，可以得到干空气的平均分子量为

$$\mu_d = \frac{1}{\sum_{i=1}^4 \frac{M_i}{M_d \mu_i}} = 28.964$$

由于干空气的平均分子量是一个常数，因此，可以把干空气视为“分子量”为 28.964 的“单质”气体。干空气的平均分子量，通常称为干空气的分子量，省略了“平均”两字。

表 1.1 干空气的主要成份及其分子量

气 体 名 称	质 量 分 数	分 子 量
氮 (N_2)	0.7552	28.013
氧 (O_2)	0.2315	31.999
氩 (Ar)	0.0128	39.948
二氧化碳(CO_2)	0.0005	44.010
干 空 气	1.0000	28.964

干空气的平均摩尔质量，习惯地称为干空气的摩尔质量，它为 28.964 克/摩尔，它的含义是 1 摩尔的空气质量为 28.964 克，1 摩尔的干空气所含四种分子的总数目为 N^* 。

干空气与水汽的均匀混合气体，称为湿空气。湿空气质量为

* 在干空气中，次要单质气体的质量分数远小于主要单质气体的质量分数，因此次要单质气体对于空气分子量的影响可以忽略不计。