

古典熱力學基本原理

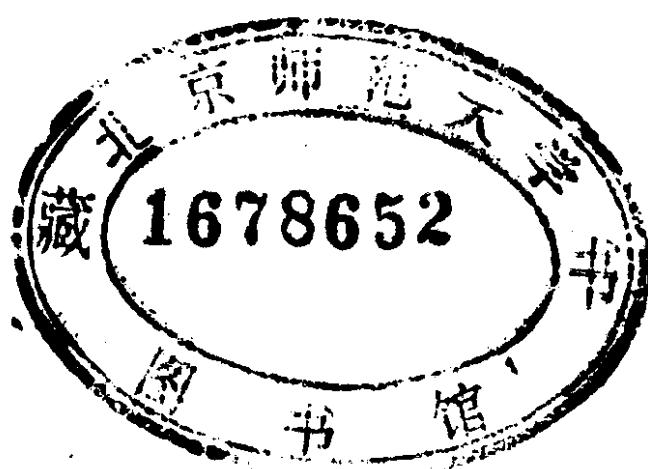
G. J. 範懷倫 R. E. 桑塔格 著
陳 響 亮 譯

曉園出版社
北京園林出版社

古典熱力學基本原理

原著者 Van Wylen · Sonntag
譯著者 陳 韶 亮

印 | 131 | 23



曉園出版社

古典热力学基本原理

G. J. 范怀伦 R. E. 桑塔格 著
陈响亮 译

*

晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街 137 号

北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1994 年 8 月第 (一) 版 开本: 1711 × 1245 1/24

1994 年 8 月第一次印刷 印张: 32.5

印数: 0001—550 字数: 65.60 万字

ISBN: 7-5062-1906-9/O · 124

定价: 39.80 元 (W9402/7)

世界图书出版公司向晓园出版社购得重印权

限国内发行

原序

在第三版中，本書仍保留了前二版的基本目標，那就是對古典熱力學提出一個廣泛且嚴格的探討，而仍同時保有工程的觀點。如此，即能為往後的研究，如流體力學、熱傳學與統計力學打下基礎，同時能讓學生在工程應用中有效地運用熱力學。

本書曾謹慎定出指導方針。一些新的概念和定義都儘早出現在書中。首先定義的一些熱力學性質（第二章）都是可測量的，如壓力、比容與溫度。這些熱力學性質的目錄在第三章有所介紹，但僅限於這些可測量的性質。內能與焓都和第一定律一起介紹。熵和第二定律一起介紹，黑姆荷滋函數和吉布士函數則在討論可用性時介紹。書中介紹的許多例題必有助於學生對熱力學的認識，各章末尾的習題也經由仔細的安排，以切合主題，並提供了一些較深入的難題。

本書嘗試著適切地廣泛涵蓋熱力學的主要課題，相信必有助於許多熱力學的專業運用與更深入的研究，如有關材料表面現象，電漿與低溫學等課題。筆者亦知許多學校對所有科系僅只有熱力學之介紹，故本書試著涵蓋各科系所期望之不同課題。然而，各種不同課程所必備條件有極大差異，各有不同的主題，授課時間，以及不同的學生背景。因此，本書對內容的安排（特別是後面的幾章）在量的多寡有著相當的彈性。

整本書，特別是在例題與習題的選擇時，都試著持工程的觀點。本書與前版最大的不同是習題。雖然仍保有許多原有習題，但大部份的習題都是新的或有意義地修改了。本書從第二章起引入一些需要利用電腦解決的新題目，如此教授者可隨時在學期中將這些問題編入課程中。第一章中介紹許多熱力學不同層次的應用，可作為往後章節習題的基礎。本書保留了一章探討循環（在第九章）因為這是許多學生感興趣的，此章可以有效地加強學生對熱力學第一定律與第二定律的了解，並介紹工程的設計與實務。本章有許多與電腦相關的問題，都是現代的且有相關應用的問題，如

熱泵、發生器組、升降壓循環、二階系統、混合循環等。本書對熱力學與環境的關係亦多有介紹，並列有習題。

第十四章介紹可壓縮流動與流經輪葉流路之流動，此章乃為不另外研讀流體力學之學生而保留。事實上，本章教材常常不包含在熱力學中而涵蓋於其他課程中。

書中尚有多處大改變。有一項最大的改變就是我們將解題之技巧及分析方法包含於例題之中。從第五章對此種方法介紹開始，我們將在全書中使用此種方式。這種技術曾在大學部的工程課程中廣泛使用達數年之久，同時在我們最近所出的一本“古典熱力及統計熱力導論”中亦有使用。在幫助學生們處理不熟悉的問題上，此種方式容易令人接受並已被證實十分有效。此外，在真實氣體中之“部份性質分析”與“擬純物質分析”上也做了很大的修訂，以簡化前兩版之內容並能更簡單而獨立的介紹後面之章節。但是對“參考狀態”之觀念及用法加以特別之強調。這部份的教材對後面章節之“化學反應”及“熱力學平衡”有極大之影響。本版中其他的修訂還包括“控制容積”部份之簡化，有關於可用性分析的一種稱之為“第二定律效率”之觀念介紹，有關固態與液態資料之增加，熱力學方程式之應用的改變以及附錄列表之改變等。

書中所用符號儘量一致。但是有時候，我們使用同一符號代表不同用途。然而，我們相信：此時讀者可由上下文中了解符號之意義。

在此第三修訂版中，皆使用公制單位。在全書以及熱力性質表和大多數例題與習題中，本書使用巴斯卡為壓力之基本單位，立方公尺為容積之基本單位。雖然我們知道某些人習慣用「巴」做為壓力單位，某些人習慣用公升做為容積單位。但我們相信這些單位的變化在使用時都沒有困難。雖然在第三版全書中我們都使用公制單位，我們依舊承認熟悉英制單位在研究上仍然是必須的。因此我們在附錄列表後列有一些英制單位的補充資料，包括許多習題及適當的表格，使在此一體制下研究的學生能夠更方便的使用本書。關於擴延性質，小寫(u 、 h 、 s)代表每單位質量之性質，大寫(U 、 H 、 S)代表整個系統之性質；小寫字母上加一短橫線(\bar{u} 、 \bar{h} 、 \bar{s})代表單位莫耳(一般本書以kg-mole或kmol代表)之性質，大寫字母上加一短橫線(\bar{U} 、 \bar{H} 、 \bar{S})代表分莫耳性質。根據此種模式我們發現，

以 Q 表示總熱傳量，以 q 表示單位質量之熱傳量，以 W 代表總功，以 w 代表系統單位質量之功，會很便利。

在字母上加一點表示通過系統邊界或控制表面之流率。因此， \dot{Q} 代表通過系統邊界之熱傳率； \dot{W} 代表通過系統邊界之功率； \dot{m} 代表通過控制表面之質量流率（如果以單位時間之莫耳數表示質量流率時，則使用 \dot{n} ）。我們明白，本書已背離了點號在數學上之一般用途，在數學中，點號通常表示對時間之導數。但，本書使用之點號僅表示熱與功流過系統邊界，以及熱、功與質量流過控制表面，相信如此可使本書符號既簡單又一致。

感謝密西根大學以及其他各校同仁們所提供之建議與鼓勵。這些高見對本書及前兩版幫助甚多。修改期間，承蒙數位秘書大力襄助，在此致謝。學生們所提之深入問題促使作者對本教材某些部份重寫或重新思考，以便對某些問題與困難做更好的解決與處理。最後，對作者而言，內人與家人之鼓勵和耐心使本人在工作壓力下仍可保持愉快的心情。

我們期望本書對於教授熱力學能有所貢獻，使學生能夠在其事業中面對重大挑戰與抉擇時能有所幫助。我們歡迎您的批評與建議。

Ann Arbor, January, 1985

GORDON J. VAN WYLEN
RICHARD E. SONNTAG

譯序

本書係根據美國密西根州立大學教授Gordon J. Van Wylen & Richard E. Sonntag合著之基本古典熱力學第三版 (Fundamentals of classical Thermodynamics 3rd edition) 一書譯述而成。

此書的優點：對於理論的闡釋縝密而詳盡，在應用上，敘述精要而有條理，對例題的解析明白而周全。關於工程問題，在近代科學領域中日趨複雜，須以計算機求解者，與日俱增，本書附有許多以計算機求解之習題，對讀者往後解決實際工程問題之能力有極大之助益。故此書不但是熱力學經典之作，亦是熱力學最佳之入門書。

本書專有名詞之翻譯，均以教育部公佈之機械工程名詞為準。在符合原著精義的原則下，力求文意明白通暢。然而，由於譯者學淺才疏，雖經多次校閱，疏誤之處恐仍難免，尚祈學者專家惠賜匡正，俾能再版時補充訂正，以臻完善。

曉園出版社黃先生熱心出版事業，本書之完成得其鼓勵甚多，又，本書校印承蒙曉園出版社諸位同仁盡心的協助，在此，深表謝忱。

譯者 謹識
1986年8月

符 號

| | |
|----------|-----------------|
| a | 加速度 |
| a | 活性 |
| a, A | 比黑姆荷滋函數與總黑姆荷滋函數 |
| AF | 空氣燃料比 |
| c | 音速 |
| C_D | 流出量係數 |
| C_p | 等壓比熱 |
| C_v | 等容比熱 |
| C_{po} | 零壓力等壓比熱 |
| C_{vo} | 零壓力等容比熱 |
| e, E | 比能量與總能量 |
| f | 擬壓 |
| f_i | 混合物中成份 i 的擬壓 |
| F | 力 |
| FA | 燃料空氣比 |
| g | 重力加速度 |
| g, G | 比吉布士函數與總吉布士函數 |
| g_c | 關係力、質量、長度及時間之常數 |
| h, H | 比焓與總焓 |
| i | 電流 |
| I | 不可逆性 |
| J | 功與熱之單位比例因子 |
| k | 比熱比： C_p/C_v |
| K | 平衡常數 |
| KE | 動能 |

| | |
|-----------------|-----------------------------|
| L | 長度 |
| lw, LW | 單位質量損失功與總損失功 |
| m | 質量 |
| \dot{m} | 質量流率 |
| M | 分子量 |
| M | 馬赫數 |
| mf | 質量分數 |
| n | 莫耳數 |
| n | 多變指數 |
| P | 壓力 |
| P_i | 混合物中成份 i 之分壓 |
| PE | 位能 |
| P_r | 氣體表中所用之對比壓力 |
| q, Q | 單位質量的熱傳量與總熱傳量 |
| \dot{Q} | 熱傳率 |
| Q_H, Q_L | 與高溫體的熱傳量；與低溫體的熱傳量；正負號由上下文決定 |
| R | 氣體常數 |
| \bar{R} | 通用氣體常數 |
| s, S | 比熵及總熵 |
| t | 時間 |
| T | 溫度 |
| u, U | 比內能與總內能 |
| v, V | 比容及總容積 |
| v_r | 用於氣體表中之相對比容 |
| v_f | 容積分率 |
| \mathbf{v} | 速度 |
| \mathbf{v}_r | 相對速度 |
| w, W | 單位質量之功與總功 |
| \dot{W} | 功率 |
| $w_{\text{可逆}}$ | 兩種狀態間之可逆功（假設與外界有熱傳量） |

| | |
|-----|------------|
| x | 乾度 |
| x | 液相或固相的莫耳分率 |
| y | 汽相之莫耳分率 |
| Z | 高度 |
| Z | 壓縮性因子 |
| Z | 電荷 |

書寫體字

| | |
|---------------|------|
| A | 面積 |
| C | 成分數目 |
| E | 電能 |
| H | 磁場強度 |
| M | 磁化度 |
| \varnothing | 相數 |
| S | 表面張力 |
| T | 拉力 |
| χ | 變異數 |

希臘字

| | |
|------------|------------|
| α | 剩餘容積 |
| α_p | 容積膨脹性 |
| β | 冷凍機之性能係數 |
| β' | 熱泵之性能係數 |
| β_s | 絕熱壓縮 |
| β_r | 等溫壓縮 |
| η | 效率 |
| μ | 化學位勢 |
| μ_J | 焦耳 - 湯姆遜係數 |
| ν | 化學計量係數 |
| ρ | 密度 |

| | |
|--------|---------------|
| ϕ | 相對溫度 |
| ϕ | 系統之可用性 |
| ϕ | 與穩態穩流過程有關之可用性 |
| w | 濕度比或比濕度 |

下 標

| | |
|--------|-----------------|
| c | 臨界點處之性質 |
| $c.v.$ | 控制容積 |
| e | 物質離開控制容積之狀態 |
| f | 形成 |
| f | 飽和液體性質 |
| fg | 飽和汽與飽和液體間性質之差異 |
| g | 飽和汽之性質 |
| i | 進入控制容積之物質狀態 |
| i | 飽和固體之性質 |
| ig | 飽和固體與飽和汽體間性質之差異 |
| r | 對比性質 |
| s | 等熵過程 |
| 0 | 外界性質 |
| 0 | 停滯性質 |

上 標

| | |
|-----|---|
| $-$ | 符號上的短槓表示單位莫耳的性質（加於 V, H, S, U, A, G 之短槓代表分莫耳性質） |
| $.$ | 標準狀態條件下之性質 |
| $*$ | 理想氣體 |
| $*$ | 噴嘴喉部處之性質 |
| L | 液相 |
| S | 固相 |
| V | 汽相 |

目 錄

第一章 緒 論 1

| | | |
|-----|----------|----|
| 1.1 | 簡單蒸汽動力廠 | 1 |
| 1.2 | 燃料電池 | 4 |
| 1.3 | 蒸汽壓縮冷凍循環 | 8 |
| 1.4 | 熱電冷凍機 | 10 |
| 1.5 | 空氣分離廠 | 11 |
| 1.6 | 化學大箭引擎 | 13 |

第二章 觀念與定義 15

| | | |
|------|---------------|----|
| 2.1 | 熱力系統與控制體積 | 15 |
| 2.2 | 巨觀與微觀 | 16 |
| 2.3 | 物質之性質與狀態 | 17 |
| 2.4 | 過程與循環 | 18 |
| 2.5 | 質量、長度、時間與力之單位 | 20 |
| 2.6 | 比容 | 22 |
| 2.7 | 壓力 | 22 |
| 2.8 | 溫度之相等 | 24 |
| 2.9 | 熱力學第零定律 | 25 |
| 2.10 | 溫標 | 25 |
| 2.11 | 國際實用溫標 | 26 |
| | 習題 | 27 |

第三章 純質之性質 31

| | | |
|-----|----|----|
| 3.1 | 純質 | 31 |
|-----|----|----|

| | | |
|-----|------------------------------|----|
| 3.2 | 平衡於純質中之蒸汽 - 液 - 固相 · · · · · | 31 |
| 3.3 | 純質之獨立性質 · · · · · | 37 |
| 3.4 | 簡單可壓縮物質氣相的狀態方程式 · · · · · | 38 |
| 3.5 | 熱力性質表 · · · · · | 43 |
| 3.6 | 熱力面 · · · · · | 45 |
| | 習題 · · · · · | 49 |

第四章 功與熱 55

| | | |
|-----|-----------------------------------|----|
| 4.1 | 功的定義 · · · · · | 5 |
| 4.2 | 功之單位 · · · · · | 6 |
| 4.3 | 準平衡過程中對簡單可壓縮系統之移動邊界所作的功 · · · · · | 57 |
| 4.4 | 涉及移動邊界上之功的一些其他系統 · · · · · | 63 |
| 4.5 | 涉及其他型式之功系統 · · · · · | 65 |
| 4.6 | 關於功的一些結論 · · · · · | 67 |
| 4.7 | 熱的定義 · · · · · | 68 |
| 4.8 | 熱之單位 · · · · · | 69 |
| 4.9 | 熱與功之比較 · · · · · | 70 |
| | 習題 · · · · · | 71 |

第五章 熱力學第一定律 79

| | | |
|-----|---------------------------|-----|
| 5.1 | 系統經歷一循環之熱力學第一定律 · · · · · | 79 |
| 5.2 | 系統狀態改變之熱力學第一定律 · · · · · | 80 |
| 5.3 | 內能 —— 一種熱力性質 · · · · · | 83 |
| 5.4 | 問題分析與解題技巧 · · · · · | 87 |
| 5.5 | 熱力性質：焓 · · · · · | 90 |
| 5.6 | 等容比熱與等壓比熱 · · · · · | 93 |
| 5.7 | 理想氣體之內能、焓以及比熱 · · · · · | 97 |
| 5.8 | 第一定律之變化率方程式 · · · · · | 104 |
| 5.9 | 質量不滅 · · · · · | 106 |

| | |
|--------------------|-----|
| 5.10 質量不滅與控制體積 | 107 |
| 5.11 控制體積之熱力學第一定律 | 111 |
| 5.12 穩態、穩流過程 | 116 |
| 5.13 焦耳-湯姆遜係數與節流過程 | 128 |
| 5.14 均態等速流動過程 | 131 |
| 習題 | 140 |

第六章 热力學第二定律 159

| | |
|--------------------|-----|
| 6.1 热機與冷凍機 | 129 |
| 6.2 热力學之第二定律 | 163 |
| 6.3 可逆過程 | 165 |
| 6.4 使過程不可逆之因素 | 167 |
| 6.5 卡諾循環 | 170 |
| 6.6 與卡諾循環效率有關的兩個定理 | 172 |
| 6.7 热力溫標 | 173 |
| 習題 | 179 |

第七章 熵 183

| | |
|---------------------|-----|
| 7.1 克勞秀士不等式 | 183 |
| 7.2 熵——一個系統的性質 | 189 |
| 7.3 純物質的熵 | 190 |
| 7.4 可逆過程的熵變 | 192 |
| 7.5 兩個重要的熱力關係式 | 197 |
| 7.6 不可逆過程系統的熵變化 | 199 |
| 7.7 損失功 | 201 |
| 7.8 熵增加原理 | 203 |
| 7.9 固體或液體的熵變 | 206 |
| 7.10 理想氣體的熵變 | 207 |
| 7.11 理想氣體之可逆多變過程 | 215 |
| 7.12 用於控制容積之熱力學第二定律 | 219 |

| | |
|---------------------------|-----|
| 7.13 穩定狀態、穩流過程與均勻狀態、均勻流過程 | 222 |
| 7.14 可逆穩態、穩流過程 | 228 |
| 7.15 用於控制容積之熵增加原理 | 232 |
| 7.16 效率 | 234 |
| 7.17 一些關於熵的一般註解 | 237 |
| 習題 | 238 |

第八章 不可逆性與有用性 259

| | |
|-----------------------|-----|
| 8.1 可逆功 | 259 |
| 8.2 不可逆性 | 263 |
| 8.3 可用性與第二定律效率 | 269 |
| 8.4 考慮涉及與大氣以外之物體之熱傳過程 | 276 |
| 8.5 涉及化學反應之過程 | 281 |
| 習題 | 283 |

第九章 動力循環與冷凍循環 289

| | |
|------------------------|-----|
| 9.1 朗肯循環 | 289 |
| 9.2 朗肯循環壓力與溫度之效應 | 293 |
| 9.3 重熱循環 | 296 |
| 9.4 再生循環 | 299 |
| 9.5 實際循環與理想循環之差異 | 305 |
| 9.6 蒸汽壓縮冷凍循環 | 309 |
| 9.7 蒸汽壓縮冷凍系統中所用的工作流體 | 312 |
| 9.8 實際蒸汽壓縮冷凍循環與理想循環之差異 | 312 |
| 9.9 氨吸收式冷凍循環 | 315 |
| 9.10 空氣標準循環 | 316 |
| 9.11 空氣標準卡諾循環 | 317 |
| 9.12 空氣標準鄂圖循環 | 320 |
| 9.13 空氣標準迪賽爾循環 | 325 |

| | | |
|------|------------------------------------|-----|
| 9.14 | 艾力克森循環及史特靈循環 | 328 |
| 9.15 | 布萊頓循環 | 330 |
| 9.16 | 具備回熱器的簡單燃氣渦輪機 | 337 |
| 9.17 | 使用具中間冷卻的多級壓縮，具再熱的多級膨脹及回熱器的理想燃氣渦輪循環 | 340 |
| 9.18 | 空氣標準噴射推進循環 | 342 |
| 9.19 | 空氣標準冷凍循環 | 344 |
| | 習題 | 348 |

第十章 热力關係 365

| | | |
|-------|------------------------|-----|
| 10.1 | 兩重要關係 | 365 |
| 10.2 | 馬克士威爾關係式 | 369 |
| 10.3 | 克萊伯讓 (CLAPEYRON) 方程式 | 372 |
| 10.4 | 涉及焓、內能以及熵的一些熱力關係 | 374 |
| 10.5 | 涉及比熱的一些熱力關係 | 380 |
| 10.6 | 容積膨脹性與等溫壓縮性及絕熱壓縮性 | 383 |
| 10.7 | 由實驗數據發展熱力性質表 | 387 |
| 10.8 | 理想氣體 | 390 |
| 10.9 | 真實氣體之行為 | 392 |
| 10.10 | 狀態方程式 | 399 |
| 10.11 | 等溫下焓變化之一般化圖表 | 404 |
| 10.12 | 擬壓 FUGACITY 與一般化擬壓圖表 | 408 |
| 10.13 | 等溫下熵變化量之一般化圖表 | 411 |
| | 習題 | 415 |

第十一章 混合物與溶液 425

| | | |
|------|-----------------|-----|
| 11.1 | 理想氣體的混合物與一般考慮事項 | 425 |
| 11.2 | 一個氣體與蒸汽混合物之簡化模型 | 432 |
| 11.3 | 應用於氣汽混合物之第一定律 | 437 |
| 11.4 | 絕熱飽合過程 | 440 |

| | | |
|-------|--------------------|-----|
| 11.5 | 濕球溫度與乾球溫度 | 441 |
| 11.6 | 濕度圖表 | 442 |
| 11.7 | 真實混合物與溶液之介紹 | 443 |
| 11.8 | 真實氣體混合物之擬似純質模型 | 444 |
| 11.9 | 分莫耳性質 | 450 |
| 11.10 | 混合時的性質變化 | 453 |
| 11.11 | 可變組成的熱力關係式 | 455 |
| 11.12 | 焓與吉布士函數的一般定義 | 458 |
| 11.13 | 混合物中之擬壓及擬壓與其他性質之關係 | 460 |
| 11.14 | 理想溶液 | 465 |
| 11.15 | 活性 | 470 |
| | 習題 | 472 |

第十二章 化學反應 483

| | | |
|------|--------------|-----|
| 12.1 | 燃料 | 483 |
| 12.2 | 燃燒過程 | 486 |
| 12.3 | 形成焓 | 494 |
| 12.4 | 反應系統的第一定律分析 | 497 |
| 12.5 | 絕熱火焰溫度 | 503 |
| 12.6 | 燃燒焓與燃燒內能；反應熱 | 505 |
| 12.7 | 熱力學第三定律與絕對熵 | 509 |
| 12.8 | 反應系統的第二定律分析 | 512 |
| 12.9 | 實際燃燒程序的評估 | 522 |
| | 習題 | 526 |

第十三章 相平衡與化學平衡導論 537

| | | |
|------|--------------|-----|
| 13.1 | 平衡之要求 | 537 |
| 13.2 | 純物質兩相間之平衡 | 540 |
| 13.3 | 多成份、多相系統之平衡 | 545 |
| 13.4 | 吉布士相律（無化學反應） | 555 |