

高等院校研究生教学用书

高等工程热力学

王永珍 陈贵堂 等 编著

清华大学出版社

013070789

TK123-43
20

内容简介

本书以工程热力学的基本概念和定律(M/M)为出发点,以热力学第二定律为理论基础,着重介绍热力学在工程中的应用。全书共分八章,第一章为绪论,第二章为热力学第一定律,第三章为热力学第二定律,第四章为热力学第三定律,第五章为湿空气的热力学性质,第六章为燃烧热力学,第七章为热力学在工程中的应用,第八章为热力学在工程中的应用。本书可作为高等院校能源动力类、机械类、化工类、环境工程类、材料类、冶金类等专业的教材,也可供从事热力学工作的工程技术人员参考。

高等工程热力学

王永珍 陈贵堂 等 编著



图书在版编目(CIP)数据

高等工程热力学 / 王永珍等编著. — 北京: 清华大学出版社, 2013

ISBN 978-7-302-33042-2

I. ①高… II. ①王… III. ①热力学—高等学校—教材

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第1123号

责任编辑: 王冰
封面设计: 王冰
版式设计: 王冰
印刷: 清华大学出版社印刷厂

清华大学出版社

网址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地址: 北京清华大学学研大厦A座

社总编: 010-62770175

社总编室: 010-62770175; 邮购部: 010-62786544

发行部: 010-62770175; 读者服务部: 010-62776969

印厂: 北京兆华印刷厂

印数: 5000册

开本: 185mm×260mm

印次: 2013年8月第1版

印数: 1-3000

TK123-43

16-017520; 印刷品

清华大学出版社

20



北航

C1678252

887079810

内 容 简 介

本书运用陈贵堂教授创立的外界分析法(SAM)理论体系的基本思路及逻辑结构来组织内容,以实现“起点提高,重点后移”的改革目标。由于外界分析法的概念具有唯一的确定性,表达式具有最大的包容性,物理意义明确,因果关系清楚,因而本书具有较好的教学适用性和工程实用性,对培养和提高热力分析的能力有明显的效果。

本书内容由浅入深,由理想气体的理想过程逐步向实际工质的实际过程编排。全书共分7章,包括基本概念与定义、基本原理、理想气体的典型热力过程、实际气体、定组元变成分的多元系统、化学反应过程的热力分析等内容。本书内容翔实,并备有大量例题、习题、思考题及一些必要的图表,便于学习与参考。

本书可作为高等院校动力机械及工程热物理专业及其他相关专业的研究生教材。希望本书的出版能缓解研究生《高等工程热力学》教材奇缺的燃眉之急。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

高等工程热力学/王永珍等编著. --北京:清华大学出版社,2013

ISBN 978-7-302-33045-5

I. ①高… II. ①王… III. ①工程热力学 IV. ①TK123

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第145953号

责任编辑:杨倩 赵从棉

封面设计:常雪影

责任校对:王淑云

责任印制:刘海龙

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦A座 邮 编:100084

社总机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京密云胶印厂

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm

印 张:16.25

字 数:392千字

版 次:2013年8月第1版

印 次:2013年8月第1次印刷

印 数:1~3000

定 价:35.00元

产品编号:050719-01

清华大学出版社

北京

前 言

随着科学技术的发展,人们对能量的认识和用能水平也大大提高,这使热力学的理论研究有了很大进展,如非平衡热力学、有限时间热力学、变质量系统热力学、溶液热力学、化学热力学以及热力学与其他学科交叉的边缘学科等都有不同程度的发展。可以说,科技发展作为热力学的应用开辟了广阔的前景。作为各种热科学的共同理论基础的经典热力学只有在不断完善自身结构的过程中才能发挥其更大的作用。

科技的迅速发展、新知识的激增对教学提出了更高的要求。但是,工程热力学及高等工程热力学的教学内容及体系基本上仍沿袭 19 世纪在探索“未知”的过程中所建立的 CJKCP 体系,它的起点较低,与教学面向 21 世纪的要求及科技发展的形势是很不相称的。教学起点亟待提高,教学内容急需充实,教改力度理应加强。

教学过程是传授“已知的”、“成熟的”知识的过程,可以不必完全重复前人对“未知”的思辨探索过程,应当而且可以在现代认识水平的基础上,重新组织教学内容,使课程体系更全面地反映学科的全貌,又具有更好的教学适用性和工程实用性。新的课程体系必须建立在新教学起点上,把重点后移,才有可能将学科近期发展的新成果充实到教学内容中去。

本书采用陈贵堂教授创立的外界分析法(SAM)的结构形式,实现了“起点提高”及“重点后移”的改革目标。“起点提高”的含义是跃过前人对一系列重要概念(如热力学能、熵等)的曲折的“探索未知”的思辨过程,在前人论证结果的基础上直接给出它们的确切定义,并以此作为本学科的新的起点。“重点后移”的意思是把学科的基本内容及论证重点,从论证这些参数的存在,转移到对这些参数发生变化的根本原因以及对变化过程中所遵循的客观规律的描述及论证上来。

外界分析法是在长期教学实践中逐步形成的,其正确性及优越性也在教学实践中得到了证实。实践证明,SAM 体系在逻辑结构上的变革是成功的,与其他理论体系相比,有明显的优点,主要体现在以下几个方面:

(1) SAM 体系建立在现代认识水平的基础上,把起点提高、重点后移,这样既符合学科发展的现状,又符合教学面向 21 世纪的教改要求,较好地处理了继承与发展的关系。

(2) SAM 体系对于基本定律的表述具有较大的包容性及普遍适用性,这是由 SAM 体系的逻辑结构(包括初始条件、物理模型、研究范畴、基本思路、论证方法、内在联系等)所决定的。应用 SAM 体系的普遍关系式在进行热力分析时着手比较容易,具有较好的工程实用性。

(3) SAM 体系中的概念及定义都是在对具体事物的特殊本质的仔细分析基础上提出来的,这些概念、定义以及相应的计算公式都具有唯一确定的性质。理解了物理意义,也就记住了公式,实用性好。

(4) SAM 体系中所内含的基本思想方法在教学过程中能够潜移默化地起作用,这种内在的保证体系,能“逼迫”学生多次重复地进行外界分析法的实践,这对培养和提高热力分析

的能力有明显的效果。

1995 年国家教委制订的《面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》正式启动,这项具有远见卓识的计划,对于各系列课程的改革无疑具有强大的“整体推动”作用。吉林大学(原吉林工业大学)、浙江大学、西安交通大学及天津大学承担了“面向 21 世纪工程热力学教学内容及课程体系改革”的研究课题,该项目已获得 2001 年高等教育国家级教学成果一等奖。面向 21 世纪教学内容与课程体系改革推荐教材《工程热力学》(SAM 体系,陈贵堂编)于 1998 年在北京理工大学出版社的问世标志着外界分析法体系的诞生。工程热力学——外界分析法体系的研究与实践(教材)获得“吉林大学 2001 年教学成果”校级一等奖、2001 年吉林省教学成果一等奖及 2001 年国家教学成果二等奖。2008 年采用外界分析法体系编写的《工程热力学》(第 2 版)作为国家“十一五”规划教材也与广大学生见面了。外界分析法体系是在认真总结多年工程热力学及高等工程热力学的教改经验的基础上产生的,它结合学科发展及课程教学的现状,符合教学计划的改革精神。在研究生教学中采用并继续推广这个理论体系是必要的。

本书是针对工程热物理专业、热能工程专业、动力机械及工程专业、制冷及低温技术专业的研究生教学用书,也可作为流体机械及工程专业、化工过程机械专业的研究生与教师的参考书。考虑到在本科生时都学过《工程热力学》,为此,在《工程热力学》中涉及的一些工质(水蒸气、湿空气)、工程应用(气体及蒸汽的流动、压气机与气轮机、动力循环、制冷循环)等方面不再作为编写内容。考虑到理论的完整性、前后内容的衔接,仍把基本定律及理想气体的典型热力过程作为编写内容。书中所涉及内容由浅入深,由理想气体的理想过程逐步向实际工质的实际过程编排,即按照从理想气体,到实际气体,再到无化学反应的多元系统,最后到有化学反应的多元系统的顺序编写。书中还配有大量的例题、习题、思考题及一些必要的图表,以便于读者的学习与参考。

本书由王永珍、陈贵堂主编,高青、金英爱、刘研承担了部分内容与配套习题的编写与录入等工作,同时参与了配套课件的制作。在编写过程中受到研究生院及院系领导、同行及同事们的热情支持和鼓励,他们提出了不少宝贵的意见和建议,在此,谨致真挚的感谢。

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

王永珍 陈贵堂

2013 年 4 月于吉林大学

目 录

绪 论	1
0.1 热力学的研究对象及研究方法	1
0.2 经典热力学理论体系的逻辑结构	2
0.3 SAM 体系的逻辑结构及主要特点	5
0.3.1 SAM 体系的逻辑结构	5
0.3.2 SAM 体系的主要特点	6
0.3.3 SAM 体系的范畴及方法	9
0.3.4 SAM 体系的基本公式	10
思考题	12
第 1 章 基本概念及定义	13
1.1 热力学模型	13
1.2 热力系统的状态	16
1.2.1 状态的描述	16
1.2.2 状态的性质	19
1.2.3 状态的确定	20
1.3 热力过程及热力循环	23
1.3.1 系统发生状态变化的原因	23
1.3.2 自发过程及非自发过程	23
1.3.3 准静态过程及可逆过程	24
1.3.4 热力循环	25
思考题	26
习题	26
第 2 章 热力学第一定律	28
2.1 热力学第一定律的实质	28
2.2 系统的能量	29
2.2.1 系统的热力学能	29
2.2.2 热力学能的性质	30
2.2.3 系统的能容量	31
2.3 功量与热量	32

2.3.1	功量	32
2.3.2	热量	36
2.4	作用量的能流	38
2.4.1	功量的能流	38
2.4.2	热量的能流	38
2.4.3	质量流的能流	38
2.5	热力学第一定律的普遍表达式	42
2.5.1	基本思路及普遍表达式	42
2.5.2	几个重要结论	42
2.6	热力学第一定律的应用实例	44
	思考题	47
	习题	48
第3章	理想气体的性质及其热力过程	51
3.1	理想气体的性质	51
3.1.1	理想气体的定义	51
3.1.2	理想气体的热力学能及焓	51
3.1.3	气体的比热容	52
3.1.4	理想气体 Δu 、 Δh 及 Δs 的计算	56
3.2	理想气体混合物	60
3.3	理想气体的热力过程	64
3.3.1	基本热力过程	64
3.3.2	多变过程	72
	思考题	79
	习题	80
第4章	热力学第二定律	83
4.1	热力学第二定律的实质及说法	83
4.1.1	热力学第二定律的实质	83
4.1.2	热力学第二定律的说法	85
4.2	有关“能质”的基本概念	86
4.3	热力学第二定律的普遍表达式	89
4.3.1	熵方程	90
4.3.2	焓方程	91
4.4	能量的可用性分析	91
4.4.1	系统能量的可用性	91
4.4.2	热量的可用性	95
4.4.3	功量的可用性	102
4.4.4	质量流能容量的可用性	104

4.4.5	周围环境中能量的可用性	105
4.5	热力学第二定律的几个重要结论	106
4.6	热力学基本定律普遍表达式间的关系及焓效率	108
4.6.1	能量方程、熵方程及焓方程之间的内在联系	108
4.6.2	焓效率	109
4.7	热力学第二定律的应用	111
	思考题	119
	习题	120
第5章	实际气体	125
5.1	实际气体的状态变化	125
5.1.1	实际气体的状态变化	125
5.1.2	压缩因子	126
5.2	实际气体状态方程	127
5.3	纯质的热力学基本方程	132
5.3.1	吉布斯方程组	132
5.3.2	特性函数	133
5.3.3	麦克斯韦关系	134
5.4	热力学能、焓及熵的一般关系式	135
5.4.1	从特性函数得到的启示	135
5.4.2	以 (T, p) 为独立变量确定焓函数 $h(T, p)$ 及熵函数 $s(T, p)$	136
5.4.3	以 (T, v) 为独立变量确定热力学能函数 $u(T, v)$ 及熵函数 $s(T, v)$	138
5.5	有关比热容的热力学关系式	139
5.5.1	定压比热容的一般关系式	139
5.5.2	定容比热容的一般关系式	140
5.5.3	比热容差的一般关系式	140
5.6	焦耳-汤姆孙系数	142
5.6.1	绝热节流过程的基本性质	142
5.6.2	绝热节流的温度效应	142
5.6.3	焦汤系数的一般关系式	143
5.7	克拉贝龙方程及饱和蒸气压方程	144
5.7.1	克拉贝龙方程	144
5.7.2	饱和蒸气压方程	145
5.8	工质的通用热力性质	146
5.8.1	对比态方程	146
5.8.2	通用压缩因子图	148
5.8.3	凯氏定则	149
5.8.4	焓偏差及熵偏差	150
	思考题	159

习题	160
第 6 章 定组元变成分的多元系统	162
6.1 多元系统的热力学基本关系式	162
6.1.1 吉布斯方程组	163
6.1.2 齐次函数及欧拉定理	165
6.1.3 吉布斯-杜亥姆方程	166
6.2 分摩尔参数	168
6.2.1 分摩尔参数的定义	168
6.2.2 分摩尔参数的积加定理	169
6.2.3 分摩尔参数之间的关系	169
6.2.4 分摩尔参数的确定	170
6.3 逸度	171
6.3.1 纯物质的逸度	171
6.3.2 多元系统中组元的逸度	173
6.3.3 组元逸度与其他参数之间的关系	174
6.4 理想溶液与实际溶液	177
6.4.1 理想溶液	177
6.4.2 实际溶液、活度及活度系数	184
6.5 多元系统相平衡	186
6.5.1 复相系统相平衡	186
6.5.2 吉布斯相律	191
思考题	193
习题	194
第 7 章 化学反应过程的热力分析	195
7.1 质量守恒定律在化学反应过程中的应用	195
7.1.1 当量方程	195
7.1.2 化学反应方程	196
7.2 热力学第一定律在化学反应过程中的应用	198
7.2.1 生成焓及显焓变化	199
7.2.2 反应焓及反应热力学能	201
7.2.3 理论燃烧温度	205
7.3 热力学第二定律在化学反应过程中的应用	206
7.3.1 基准问题	206
7.3.2 化学反应过程的方向、条件及限度	211
7.3.3 平衡常数及其应用	215
7.4 扩散焓、反应焓及化学焓	220
7.4.1 物理焓及化学焓	221

7.4.2 扩散焓及反应焓	223
思考题	228
习题	229
附录	231
附表	231
附表 1 常用气体的热力性质表	231
附表 2 理想气体定压摩尔热容与温度的关系式	231
附表 3 理想气体平均定压比热容 $c_p _0^t$	232
附表 4 理想气体平均定容比热容 $c_v _0^t$	233
附表 5 空气的热力性质表	234
附表 6 常用气体的热力性质表	235
附表 6-1 氧(O ₂)的热力性质表	235
附表 6-2 氮(N ₂)的热力性质表	236
附表 6-3 氢(H ₂)的热力性质表	237
附表 6-4 二氧化碳(CO ₂)的热力性质表	238
附表 6-5 一氧化碳(CO)的热力性质表	239
附表 6-6 水蒸气(理想气体状态)的热力性质表	240
附表 7 几种物质的临界参数	241
附表 8 物质的生成焓、生成吉布斯函数及化学标准状态下的绝对熵	242
附表 9 常用碳氢化合物的标准定压热值	243
附表 10 几种化学反应的平衡常数的自然对数值 $\ln K_p$	244
附图	245
附图 1 通用压缩因子图($Z_c=0.270$)	245
附图 2 通用压缩因子图($Z_c=0.2901$)	245
附图 3 有因次通用焓偏差图($Z_c=0.270$)	246
附图 4 无因次通用焓偏差图($Z_c=0.2901$)	246
附图 5 有因次通用熵偏差图($Z_c=0.270$)	247
附图 6 无因次通用熵偏差图($Z_c=0.2901$)	247
附图 7 通用逸度系数图($Z_c=0.270$)	248
附图 8 通用逸度系数图($Z_c=0.2901$)	248
参考文献	249

绪 论

0.1 热力学的研究对象及研究方法

人类对自然界能源的利用促进了社会的进步和发展。随着社会生产力和科学技术的发展,人类对能源的需求不断地增长,合理用能的水平也在不断地提高。如今,能源开发利用的程度及水平已经成为衡量社会物质文明和科技进步的重要标志。

热力学是研究能量属性及其转换规律以及物质热力性质及其变化规律的科学,其研究的目的是为了掌握和应用这些规律,充分、合理地利用能量。

对热力学的研究,有宏观的方法和微观的方法,分别称为经典热力学及统计热力学。

经典热力学把物质看作连续体,它以宏观的物理量来描述大量粒子的群体行为,并用宏观的唯象方法进行研究。通过对大量的热力现象的观察和实验,从中总结归纳出热力学的基本定律,并用严密的逻辑推理及数学论证的方法,进一步演绎出热力学的一系列重要结论。热力学基本定律不能从其他的基本定律来导得,它是直接从长期的、大量的实践经验中总结出来的,本身就是最基本的定律。热力学基本定律的正确性已经被无一例外的违背实例所证实。建立在这些基本定律基础上的热力学重要结论同样具有高度的可靠性和普遍性。

统计热力学则从物质的微观结构出发,根据有关物质内部微观结构的基本假设,利用量子力学关于微粒运动规律的有关结论以及统计力学的分析方法,来研究物质的热力性质及能量转换的客观规律。由于统计热力学深入到物质内部的微观结构,它可以说明宏观物理量的微观机理,也能够说明热力学基本定律及宏观热力现象的物理本质。但是,由于对微观结构假设条件的近似性,使统计热力学的结果有时与实际不尽相符。

经典热力学与统计热力学是关系非常密切而又各自独立的两门学科,它们之间不能互相替代,都有独立存在的价值。在对热力现象的研究上,它们能起到相辅相成、殊途同归的作用。实际上,在一定宏观条件下大量粒子的群体行为(如压力、温度、能量及熵等宏观参数)就是物质内部粒子微观运动状态的统计平均值。因此,如果将这两种不同的研究方法应用于同一个系统,应当得出相同的结论。经典热力学得出的普遍而可靠的结果可以用来检验微观理论的正确性;统计热力学的分析则可以深入剖析热现象的本质,使宏观的理论获得更为深刻的物理意义。

工程热力学及高等工程热力学是将经典热力学的基本原理与工程的实际应用结合起来而发展成的一门基础性的应用学科。由于热现象的普遍性及能量对社会发展的重要性,使热力学理论的应用领域日益广阔,并已经在许多科技领域中发挥着积极的作用。长期

以来,工程热力学及高等工程热力学作为重要的基础技术课程,在各类专业人才的培养中发挥了重要的作用。

高等工程热力学的基本内容,按照其性质可分为基本原理与基本定义、实际气体、定组元变成分的多元系统及化学反应过程的热力学分析等四大部分,基础理论与工程实际有机地结合在一起。应当联系工程实例来理解基础理论,还应当为解决工程实际问题时体验基础理论的指导作用。加强工程观念、理论联系实际是学习高等工程热力学的基本方法。

0.2 经典热力学理论体系的逻辑结构

热力学基本定律的表述是人们对客观规律认识程度的反映,而概念又是科学的最高成果。热力学第零定律的建立证实了“温度”这个状态参数的存在,形成了“热平衡”的概念。热力学第一定律揭示了能量转换过程中能量在数量上守恒的客观规律,证实了状态参数“内能”的存在,建立了“热量”的正确概念。热力学第二定律揭示了能量转换过程中能质衰贬的客观规律,证实了状态参数“熵”的存在,建立了“熵”的概念,并应用“熵”和“熵”来判断宏观过程的方向、条件及限度。热力学第三定律揭示了在温度趋近绝对零度时物质的极限性质,建立了“绝对熵”的概念。按一定的逻辑结构和范畴把热力学中一系列互相联系、互相隶属或包容的基本概念有机地联系起来,就构建成一种理论体系。同一门学科可以同时并存几种理论体系。

经典热力学可粗略地归纳为五种特色明显的有代表性的理论体系(如表 0-1 所示):①建立在热力循环基础上的 CJKCP 体系;②建立在绝热过程基础上的喀喇氏(Caratheodory)体系;③以稳定平衡态定律(the law of stable equilibrium, LSE)为基础的单一公理法体系(the single-axiom approach);④从分析非耦合系统(the uncoupled systems)着手的 MIT 体系;⑤适用于任何系统、任何过程的 SAM(the surrounding analysis method)体系。由于热力学第零定律及热力学第三定律具有相对的独立性,并不受理论体系不同的影响。不同理论体系在逻辑结构上的差别主要体现在对热力学第一定律及热力学第二定律的表述上。它们分别在不同的范畴内、按不同的逻辑结构、用不同的论证方法,论证了“内能”及“熵”的存在,并用它们的定义表达式作为基本定律的表述式。这些体系的逻辑结构及论证方法都不相同,但每个体系所形成的概念及范畴的总和都能概括地反映本学科的面貌,它们的正确性是毋庸置疑的。

表 0-1 经典热力学理论体系的逻辑结构

理论体系	逻辑结构	范畴
CJKCP 体系 (1824—1897)	热力学第一定律: 功量→热功当量→热量→内能 $\oint \delta Q = \oint \delta W \rightarrow \oint \delta Q - \delta W = 0 \rightarrow du = \delta q - \delta w$ 热力学第二定律: 卡诺原理→热力学温度→克劳修斯不等式→熵变定义→熵增原理 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \oint \frac{\delta q}{T} = 0 \rightarrow ds$ $= \left(\frac{\delta q}{T} \right)_{\text{rev}} \rightarrow \oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \rightarrow dS^{\text{isol}} \geq 0$	闭口系统 热力循环 功量→热量

续表

理论体系	逻辑结构	范畴
喀喇氏体系 (1909—1979)	热力学第一定律： 功量→绝热功→内能变化→热量 $dU = -\delta W_{ad} \rightarrow \delta Q = dU + \delta W$ 热力学第二定律： Piffian 方程可积因子→ $F \cdot \text{curl}F = 0$ →热力学温度→定熵线(定熵面)的存在 → $ds = \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{rev}$ →熵增原理(不可达原理)	闭口系统 绝热过程 内能变化→功量
单一公理法 (SAA)体系 (1965—1980)	热力学第一定律： LSE→内能→ $dU = -\delta W_{ad}$ → $Q = (\Delta U)_{\text{纯热}} \rightarrow \Delta U = Q - W$ 热力学第二定律： LSE→PMM2→可逆功原理→热力学温度 → $ds = \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{rev}$ →熵增原理→焓 →熵变新定义→热力学谱系树	孤立系统 趋向平衡的过程 $\Delta U^{isol} = 0$ $\Delta S^{isol} = 0$
MIT 体系(1981)	非耦合系统及耦合系统	独立作用原理
外界分析法(SAM)体系 陈贵堂(1998)	见 SAM 体系的逻辑结构图	任意系统 任何过程

CJKCP: Carnot(1824) Joule(1840's) Kelvin(1848) Clausius(1850,1865) Planck(1897)
 CBBZK: Caratheodory(1909) Born(1949) Baehr(1962) Zemansky(1968) Kestin(1979)
 H-K-H: Hatsopoulos-Keenan(1965) Haywood(1980)
 MIT: Massachusetts Institute of Technology Cravalho-Smith(1981)

下面对前四种理论体系进行简单介绍。

1. CJKCP 体系

1824 年的卡诺(Carnot)原理是个重要的里程碑,它标志着热科学进入一个新的历史时期。1840 年焦耳(Joule)等人的热功当量彻底摆脱了“热质说”的束缚。1848 年开尔文(Kelvin)根据卡诺原理建立了与工质性质无关的热力学温标。1850 年克劳修斯(Clausius)首先阐明了卡诺原理与焦耳原理的差别,指出它们是两条互相独立的定律。1865 年克劳修斯在分析循环的基础上命名状态参数“内能”及“熵”。1897 年普朗克(Planck)的《热力学专论》(《Treatise on Thermodynamics》)一书代表了 CJKCP 经典热力学体系的形成。

CJKCP 体系是在研究热力循环的基础上形成的,它只是从热功转换这样一个侧面来揭示热功转换规律。其逻辑结构是

$$\text{功量} \rightarrow \text{热功当量} \rightarrow \text{热量} \rightarrow \oint \delta Q = \oint \delta W \rightarrow du = \delta q - \delta w \rightarrow \text{内能}$$

$$\text{卡诺原理} \rightarrow \text{热力学温度} \rightarrow \oint \frac{\delta q}{T} = 0 \rightarrow ds = \left(\frac{\delta q}{T}\right)_{rev} \rightarrow \text{熵} \rightarrow \text{熵增原理}$$

CJKCP 理论体系的逻辑结构是最早形成的,它与客观事物发展的历史顺序是一致的,其正确性毋庸置疑。CJKCP 体系的建立不仅推动了热机理论的发展,也为热力学本身的发展奠定了基础。在教学上 CJKCP 理论体系一直处于主导地位。

2. 喀喇氏体系

1909年喀喇氏(C. Caratheodory)首先突破了热力循环的框框,在绝热过程的基础上论证了状态参数“内能”及“熵”的存在,使热力学原理建立在更为普遍的“过程”的基础上。喀喇氏体系的热力学第一定律可表述为:“系统存在一个容度参数,它的增量等于系统在绝热(被绝热墙围起来)的条件下所接受的功量。”这里的容度参数是指内能,因此这种表述也称为内能定理。

喀喇氏体系的热力学第二定律可表述为:“在一个任意给定的初始状态附近,总是存在着一些经绝热过程不能达到的状态。”

喀喇氏体系是在绝热过程的基础上建立的,两个基本定律的表述中完全排除了“热量”的影响。因此,喀喇氏体系是从功量与内能之间的相互转换这一侧面来揭示热力学基本定律的。喀喇氏体系的逻辑结构是

功量 \rightarrow 绝热墙 \rightarrow 绝热功 $\rightarrow \Delta E = -W_{ad} \rightarrow$ 内能 \rightarrow 热量

喀喇氏数学公理 \rightarrow 普法夫(Pfaffian)微分方程 \rightarrow 存在可积因子的充要条件

\rightarrow 可逆绝热($F \cdot \text{curl} F = 0$) \rightarrow 热力学温度

\rightarrow 熵 \rightarrow 熵增原理

该体系是在喀喇氏数学公理的基础上用比较抽象的数学方法来论证的,虽然比较严谨,但用来解释物理现象并不方便,因此,不太适合于教学和工程应用。尽管如此,喀喇氏体系仍不失为对经典热力学体系的一次成功的改革。

3. 单一公理法体系

以稳定平衡态定律为基础的单一公理法是哈特索普洛斯-基南(Hatsopoulos-Keenan)在1965年首先提出来的。1980年海伍德(R. W. Haywood)在此基础上对经典热力学体系进行了全面的改造。他详尽地阐述了稳定平衡态定律,提出了一系列新的概念、范畴,并用热力学谱系树(the thermodynamic family tree)形象完整地表达了单一公理法理论体系的逻辑结构。该体系将稳定平衡态定律作为最基本的定律,而把状态公理、热力学第一定律及热力学第二定律作为稳定平衡态定律的三个推论。对于热力学可用性的概念也作了详尽的论述,焓概念的建立成为稳定平衡态定律的很自然的逻辑结果。单一公理法体系结构严密、逻辑性强,在热力学概念及原理的提出和应用上都以“趋向平衡”这样一个普遍的、典型的不可逆过程为基础,因此,更符合实际,具有更普遍的意义。这次改造使经典热力学的面目焕然一新,对学科的发展有促进作用。

约束系统可以从一个初始的允许状态经过一系列的中间允许状态变化到最终唯一确定的稳定平衡状态,而不会在外界产生任何影响。这就是稳定平衡态定律的内涵及实质。这类“趋向平衡”的自发过程是典型的不可逆过程。过程总是朝着单一的方向进行(单向性),每个中间允许状态只能经历一次(演进性),过程的终态是唯一确定的,当系统达到稳定平衡态时过程就结束(局限性)。过程中系统的能量保持不变(常住性),但是,系统能量的做功能力(能质)是下降的(衰贬性)。该过程对外界不会产生任何影响(孤立性)。由此可见,这类“趋向平衡”的自发过程不仅满足稳定平衡态定律,而且还必须同时遵循热力学第零、第一和第二定律及状态公理,是这些规律同时起作用的结果。

值得指出,单一公理法体系以普遍的“趋向平衡”的自发过程为基础,所得到的热力学基本概念及原理具有更普遍的意义,这是值得肯定的。但是,该体系把热力学第一、第二定律及状态公理都看作是稳定平衡态的推论是欠妥的。人们的实践活动是多方面的,可以从不同的角度来总结客观规律。因此,热力学基本定律可以有多种说法,这些说法都是等效的,违反任何一种说法,必定违反其他说法。如果以某一种说法作为最基本的公设,则其他说法都可看作是它的推论,但被选作原始公设的说法不可能从任何其他定律导出。“趋向平衡”过程是多种规律同时起作用的结果,过程的性质包含了这些规律各自的特定内涵,这是可以把其他几个定律同时看作稳定平衡态定律的推论的根本原因。这种从属关系正是等效性的一种体现,如果过分强调在这种条件下的从属关系,而忽略了基本定律各种说法的等效性,从理论上讲是不妥当的,从应用上讲是不方便的。实际上,对于各种不同的热现象都从稳定平衡态定律出发来加以处理往往是很烦琐的,不如直接应用相应的基本定律来解决问题更加确切、更直截了当。从教学及工程应用的角度来看,单一公理法体系也是不太适用的。

4. MIT 体系

MIT 体系是 1981 年由 Cravalho Smith 建立的。MIT 体系从分析一种作用量单独作用的各种非耦合系统着手,然后再研究几种作用量同时作用的耦合系统。MIT 体系也是颇有特色的,它对于每种作用量的分析比较细致,有一定的参考价值。从教学及工程应用的角度来看,MIT 体系也是不太适用的。

0.3 SAM 体系的逻辑结构及主要特点

0.3.1 SAM 体系的逻辑结构

普遍性寓于特殊性之中,上述几种理论体系分别在不同的范畴(热力循环、绝热过程、趋向平衡的过程)内解释了热力学基本定律的实质,它们的正确性、可靠性及等效性是早已被实践所证明的。但由于范畴上的局限性,使得这些体系都缺乏高度概括的功能,总有不能覆盖和包容的地方。对于基本定律的表述及基本概念的定义也比较狭窄,缺乏普遍的指导作用。

随着时间的推移,认识运动是无止境的,也是不断提高的。任何理论体系总有一定的历史标记,当时认为是特别重要的关键问题,在认识水平提高之后就显得不那么重要了,而新的特别重要的关键问题又提了出来。就是这样,人类认识的不断提高推动着学科的发展。“提高学科的起点,充实学科的内容,学科的重点向后转移”是学科发展的必然趋势。教学过程是传授“已知的”、“成熟的”知识的过程,可以不必完全重复前人对“未知”的思辨探索过程,应当而且可以在现代认识水平的基础上重新组织教学内容,使课程体系更全面地反映学科的全貌。学时数是有限的,新的课程体系必须建立在新的教学起点上,把重点后移,才有可能把学科近期发展的新成果充实到教学内容中去。

外界分析法(the surrounding analysis method, SAM)最初是作为一种教学方法提出来的,用以强调“外界”的作用。后来,在陈贵堂教授长期努力研究经典热力学各种理论体系的基础上,加强教学实践,认真总结经验,逐步形成了一个全新的具有鲜明特色的课程理论体

系,并将其命名为 SAM 体系。

外界分析法是建立在对事物属性及能量转换规律的现代认识的基础上,从系统发生状态变化的根本原因(内因和外因)出发来研究系统的平衡性质及状态变化过程。即通过对系统本身的特性及对各种作用量的性质及效果的分析,从整体上、从系统与外界之间的相互联系上对系统所发生的状态变化过程进行全面的分析,并在此基础上建立热力学基本定律的普遍表达式。运用外界分析法的基本思路所构筑成的理论体系称为 SAM 体系。

0.3.2 SAM 体系的主要特点

下面结合 SAM 体系的逻辑结构图(图 0-1)说明 SAM 体系的主要特点。

1. 起点提高、重点后移

1) 将“热力学能”作为最原始的非限定定义

非限定定义是指人们已经普遍接受的、无须加以证明的,但又是难以用简单扼要的语言来说明的、并不完全确定的定义。从首选的若干个非限定定义出发,通过观察、实践或论证,像滚雪球一样,可以形成一套由一系列可运算定义及概念所组成的、能反映学科全貌的网络系统,这样就可构筑成一定逻辑结构的理论体系。

如图 0-1 所示,SAM 体系选用时间、长度、质量、物质的量、温度及热力学能(内能)等六个物理量作为热力学最原始的非限定定义。显然,这些物理量的存在是人们所公认的,不需要任何证明的,但又都是不能用几句简单的语言就可以把它们含义表达清楚的。这些非

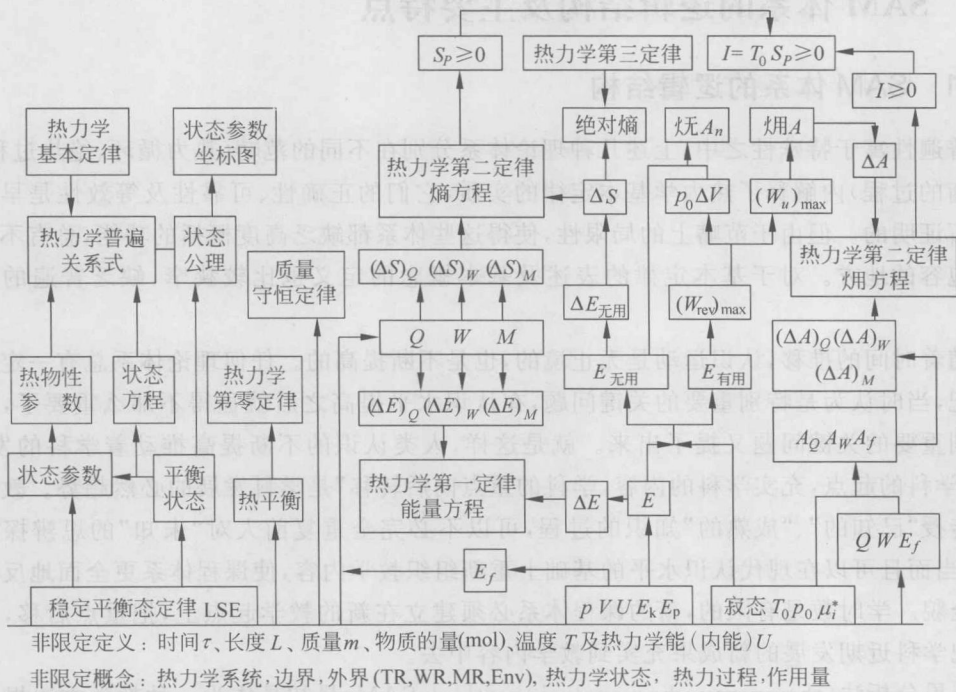


图 0-1 SAM 体系的逻辑结构图

限定定义的绝对值都是不可测的,只有在“共同约定”基准的基础上才能定量地进行计算。在目前高科技的基础上,对于这些有关时间、空间及物质基本属性的非限定定义的基准都已经有了非常精确的“共同约定”。因此,热力学建立在非常精确的初始条件的基础上,这保证了热力计算的精确度。

把“热力学能”作为一个原始的非限定定义是 SAM 体系的一个特点。有物质就有能量,“内能”是物质的一种基本属性,这是辩证唯物论的基本观点。正因为存在“内能”,克劳修斯才能通过“热力循环”的研究首先证实了它的存在;喀喇氏才能通过对“绝热功”的研究提出“内能定理”;单一公理法体系才能通过“纯热量交换”的研究证实“内能”的存在;爱因斯坦的相对论则进一步揭示了质量也是能量的一种存在形式。热科学的发展进程已经充分地反映了人们从不同的角度及深度发现和认识了“内能”,同时也说明这种认识运动并没有完结。

在 1994 年公布的国标(GB 3102.4)中明确地规定用“热力学能”来代替“内能”。该规定的意义是深远的,标志着对“内能”的认识又提高到了一个新的高度。根据目前的认识水平,对于“内能是否存在”以及“如何论证内能的存在”都已经不是什么重要的问题了。现在完全有理由把“热力学能”作为一个最原始的非限定定义来处理,使热力学的起点从“探索内能的存在”提高到承认它的定义的基点上来;把重点从“如何论证内能的存在”后移到如何建立和应用能量方程上来。

2) 妥善地处理熵和焓

论证“熵的存在”曾经是热力学发展中的一个关键问题。目前,熵的概念已经被广泛地应用,熵的存在也被人们普遍地接受。因此,对于“熵的存在”以及“如何证实熵的存在”已经不是很重要的问题了。应当在认识熵的物理意义的基础上把重点后移到如何建立和应用焓方程上来。

各个学派都在“闭口可逆”的条件下论证“熵的存在”,尽管证明的方法各不相同,其结论必然是相同的,即有 $ds = (\delta q/T)_{\text{rev}}$ 。因为在“闭口可逆”的条件下使系统发生熵值变化的唯一原因就是热量交换。实质上,各个学派都是用“闭口可逆条件下的热熵流”来定义“熵变”的。

采用“闭口可逆”这样一个简单的热力学模型来论证熵的存在,在方法论上是正确的、合理的。在“闭口可逆”的条件下,热熵流 $(\delta q/T)_{\text{rev}}$ 具有全微分的性质,因此,将 $ds \equiv (\delta q/T)_{\text{rev}}$ 作为计算熵变的可运算定义也是正确的、合理的。但是,热熵流(过程量)与熵变(状态量)毕竟是两个不同的概念,利用特定条件下(闭口可逆)两者相等的特殊结论作为含义更为普遍的“熵变”的定义表达式,不仅容易混淆这两个概念,并且必然会掩盖熵参数的某些物理本质。长期以来,人们感到熵概念抽象、神秘、难以理解,甚至种种模糊认识和错误观点至今仍在广泛流传,这与“熵变”定义上的缺陷是有关系的。

如果在克劳修斯熵变定义的基础上再引申一步,就不难得出

$$dS = \frac{dE_{\text{有用}}}{T_0}, \quad (dS)_Q = \frac{\delta Q}{T}$$

SAM 体系将以上两式分别作为熵变及热熵流的定义表达式,把这两个概念明确地区分开来,前者是状态量,后者是过程量。不论可逆与否,也不论开口与闭口, $\delta Q/T$ 就是热熵流;只有在“闭口可逆”的特殊条件下它才等于系统的熵变。同时,熵变用状态量来定义更为合