第六章大气热力学基础

参考教材：沈春康，大气热力学. 北京:气象出版社, 1983.

第一节 热力学基本方程

一、预备知识

二、热力学第一定律

三、热流量方程

一、预备知识

1、开放系和封闭系

系统与外界间互相影响方式：作功、热传递、交换质量三种方式。

1）系统与外界：‘系统’即指所研究的给定质量和成分的任何物质，而其余与这个系统可能发生相互作用的物质环境称之为‘外界’或‘环境’。

2）大气热力学中所讨论的系统主要有两类：

a) 未饱和湿空气系统。可当作由干空气和水汽组成的二元单相系。

b) 含液态水（或固态水）的饱和湿空气系统。是指由水滴或（和）固态水质粒组成的云雾系统，是含有干空气和水物质的二元多相系。

3）开放系与封闭系

依据系统与外界是否交换物质分为开放系和封闭系

2、准静态过程和准静力条件

1）准静态过程

一个封闭系统若其经历的某过程进行得无限缓慢，以至于系统在此过程中的每一步都处于平衡态，则称此过程为准静态过程。

2）准静力条件：

$$p = p_e$$

p 代表系统内部压强，p_e 代表外界压强。

3、气块（微团）模型

1）定义：是指宏观上足够小而微观上又大到含有大量分子的封闭空气团，其内部可包含水汽、液态水或固态水。

2）规定（使用气模型时的约定）

a）此气块内 T、P、湿度等都呈均匀分布，各物理量服从热力学定律和状态方程。

b） 气块运动时是绝热的，遵从准静力条件，环境大气处于静力平衡状态。

$$p = p_e \qquad \frac{dp_e}{dz} = -\rho_e g$$

3）缺陷

a）气块是封闭系统的假定不合实际情况。

b） 环境大气静力平衡的假定实际上未考虑气块移动造成的环境大气的运动，与实际不符。

二、热力学第一定律

1、无限小过程中热力学第一定律的表达式

设某系统（质量为1）经历一个无限小过程，

内能改变量 $+\mathrm{d}U$：正号表示系统内能增加；

从外界吸热 $+\delta Q$：正号表示系统从外界吸热；

外界作功 $+\delta A$：正号表示外界对系统作功。

$$dU = \delta Q + \delta A$$

式中dU代表在无限靠近的初、终两态内能值的微量差。由于热量Q和功A并不是态函数，只是与过程有关的无限小量，故用δQ和δA表示，以和态函数的微量差相区别。

三、热流量方程

常温常压下空气块可看作理想气体，对于单位质量的空气块，根据焦耳内能定律，有

$$dU = c_v dT$$

假设仅考虑体胀功，

$$\delta A = -pdV$$

又气块满足准静力条件，即

$$p = p_e$$

负号表示 δV 与 δA符号相反，系统膨胀时，$\mathrm{d}V>0$，外界作负功。
热力学第一定律的表示式：

$$dU = \delta Q - pdV \qquad 6.1.2$$

常温常压下的大气可以看成是理想气体，内能仅是温度T的函数。
对于单位质量的湿空气系统，第一定律就成为

$$dQ = c_v dT + pd\alpha \qquad 6.1.3$$

c_V 是湿空气的比定容热容，α 为比体积，Q为单位质量空气的热量。

由于空气体积不是直接测量的气象要素，上式不便应用。根据湿空气状态方程，以及比定压热容c_p和比定容热容c_V的关系

利用关系式 $p\alpha = RT$ and $c_p - c_v = R$

可得到 $$\delta Q = (c_v + R)dT - \alpha dp$$

$$= c_p \, \mathrm{d}T - RT\frac{\mathrm{d}\,p}{p}$$

$$\delta Q = c_p dT - \alpha dp = c_p dT - \frac{1}{\rho} dp$$

第二节　态函数和克拉柏龙－克劳修斯方程

一、态函数

对于 $P-V$ 系统态函数包括温度、内能、熵、焓、吉布斯函数、自由能等

1、熵

态函数熵 S 的定义为 $S - S_0 = \int_{x_0}^{x} \frac{\delta Q_s}{T}$

其中，δQ_s 表示无穷小可逆过程中，系统所吸收的热量

(x_0)和(x)是系统给定的两个平衡态，积分路线沿（$x0$）到（x）的任意可逆过程进行，S_0是初态时的熵，S是终态时的熵。上式表示两平衡态的熵之差与积分路径无关，只由初、终两个平衡态确定。

无穷小可逆过程中，$dS = \frac{\delta Q_s}{T}$

即：熵的微分dS等于可逆过程中系统吸收的热量与绝对温度之比。

2、焓

1）定义 $H = U + pV$

2）物理意义：在等压过程中，系统焓的增量值等于它所吸收的热量。

3）定压比热c_p

$$C_p = \frac{(\delta Q)_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

热容量和焓

- 热量是在过程中传递的一种能量，是与过程有关的。一个系统在某一过程中温度升高1K所吸收的热量，称作系统在该过程的热容量。
- 对于等容过程，外界对系统不做功，$Q=\Delta U$，所以

$$C_V=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

- 对于等压过程，外界对系统做功为$W=-p\Delta V$，
- $Q=\Delta U+p\Delta V$，所以

$$C_p=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V=\lim_{\Delta T\to 0}\left(\frac{\Delta U+p\Delta V}{\Delta T}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

- 根据焓的定义可知， 而且可将上面的公式表示为

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

- 在等压过程中系统从外界吸收的热量等于态函数焓的增加量。
- 这是焓的重要特性。
- 对于理想气体，有，

$$C_V = \frac{dU}{dT} \qquad C_p = \frac{dH}{dT}$$

- 根据焓的定义和理想气体状态方程，有，

$$H = U + pV = U + nRT$$

- 结合以上三式可得，

$$C_p - C_V = nR$$

n是物质的量

3、吉布斯函数

1）定义 $G = H - TS = U + pV - TS$

2）吉布斯函数判据：

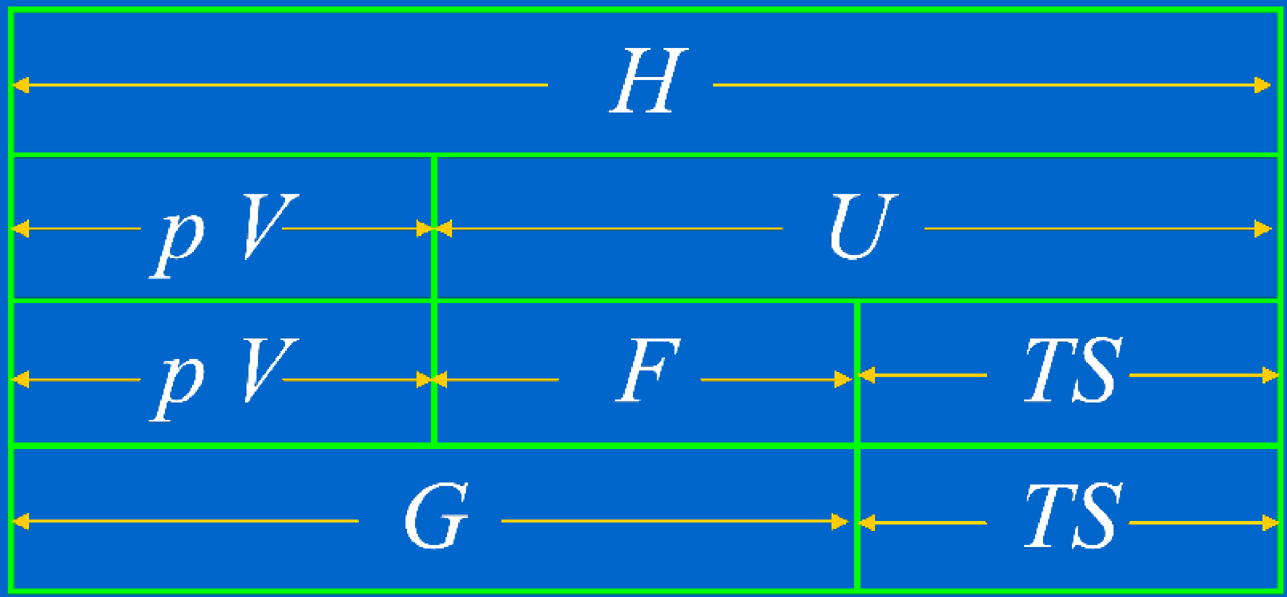
把热力学第一、二定律一并考虑，可得判据

$$dG \le -SdT + Vdp$$

若过程是等温、等压的，则有 $dG \le 0$

在等温、等压下，系统的吉布斯函数永不增加，系统吉布斯函数的变化可以作为过程方向和限度的判断依据，尤其是在相平衡及化学平衡的热力学研究中

态函数的全微分形式



$$dU = TdS - pdV \qquad dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV \qquad dG = -SdT + Vdp$$

4.单相系熵和焓

熵和焓都是广延量，总熵和总焓与系统的质量或摩尔数成正比。对于某种物质质量为m的单相系，有总熵$S=ms$及总焓 $H = m\,h$，其中s和h是单位质量的焓和熵，分别称为比熵和比焓。

比熵和比焓的计算通常以p、T为自变量，因此将它们写成以下的全微分形式，

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp \qquad 6.1.22$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp \qquad 6.1.23$$

二、相变潜热与比焓

有一系统质量为1，假设相变过程中由1相变化到同温同压的2相，根据热力学第一定律，所吸收的热量，即相变潜热L应等于比内能的增量加上系统对外所做的功，即

$$L = u_2 - u_1 + p(\alpha_2 - \alpha_1) = h_2 - h_1$$

所以在定温定压的封闭系中，相变潜热可由比焓的变化来度量。

三、克拉柏龙－克劳修斯方程

$1mol$（或$1g$）物质的吉布斯函数通常称为化学势，用μ来表示：

$$\mu = u + p\alpha - Ts \qquad 6.1.35$$

$$d\mu = -sdT + \alpha dp \qquad 6.1.36$$

根据热力学理论，当水和水汽两相平衡时，必须满足热平衡条件、力学平衡条件和相变平衡条件：

$$T_1 = T_2 = T$$

$$p_1 = p_2 = p \qquad 6.1.37$$

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

下面将利用相平衡曲线上两相化学势相等的性质来推导克拉柏龙－克劳修斯方程，当沿着相平衡曲线由（T, p)变到（$T+dT$, $p+dp$)时，两相的化学势变化应相等，即

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

$$-s_1 dT + \alpha_1 dp = -s_2 dT + \alpha_2 dp$$

即
$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{\alpha_2 - \alpha_1} \qquad (6.1.38)$$

应用化学势的定义式（6.1.35），由相变平衡条件，可得

$$\mu_1 + p\alpha_1 - s_1 T = \mu_2 + p\alpha_2 - s_2 T$$

于是有

$$s_2 - s_1 = \frac{(\mu_2 + p\alpha_2) - (\mu_1 + p\alpha_1)}{T} = \frac{h_2 - h_1}{T} = \frac{L}{T} \qquad 6.1.39$$

代入（6. 1. 38）中，有 $$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(\alpha_2 - \alpha_1)} \qquad 6.1.40a$$

上式给出了相平衡曲线的斜率，下标1和2分别代表水和水汽。因为讨论的是水的相变，液态水的比容和水汽的比容相比较可以忽略，有$\alpha_1 \ll \alpha_2$，所以上式可简化成

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T\alpha_2} \qquad 6.1.41$$

把压强p换成习惯上使用的饱和水汽压符号e_s，利用水汽状态方程，则得

$$\frac{de_s}{dT} = \frac{L_v e_s}{R_v T^2} \qquad 6.1.42$$

- 它是由Clapeyron首先得到, 并由Clausius用热力学理论导出的, 所以叫克拉珀龙－克劳修斯（Clapeyron – Clausius ）方程。
- 应指出，此方程适用于平液面，而在讨论云、雨滴等的相变过程时必须考虑曲液面的影响。

大气能量的基本形式

（1）内能 $u = c_V T$

式中u是单位质量空气的内能

（2）位能 $\Phi = gz$

单位质量空气的位能就是重力位能，即重力位势

（3）动能 $E_{\mathrm{k}} = \frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2) = \frac{1}{2}V^2$

单位质量空气的动能

（4）潜热能 $E_L = Lq$

令L为相变潜热，则单位质量空气的潜热能

大气能量的组合形式

- （1）显热能（感热）
- （2）温湿能（湿焓）
- （3）静力能
- （4）全势能

第三节　　大气中的干绝热过程

绝热过程：

系统与外界无热量交换的过程叫绝热过程。

干绝热过程：

是指没有相变发生的绝热过程。例如，干空气块升降，未饱和湿空气块的升降过程

一、干绝热方程

在热流量方程 $$dQ = c_p dT - \frac{R_m T}{p} dp$$

中令 $dQ=0$，然后两边积分后整理，得

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{R_m}{c_p}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\kappa} \qquad (6.2.2)$$

公式（6.2.2）就是干空气或未饱和湿空气的绝热方程，即干绝热方程，也称为泊松方程。

有时也使用泊松方程的近似式：

Q (6.2.2)中，

$$\kappa = \frac{R_m}{c_p} = \frac{R_d(1+0.608q)}{c_{pd}(1+0.86q)} = \kappa_d \frac{1+0.608q}{1+0.86q}$$

考虑到实际大气中的比湿$q<0.04\text{kg/kg}$,

$$\therefore \frac{1+0.608q}{1+0.86q} \approx 1$$

$$\therefore \kappa = \kappa_d = \frac{R_d}{c_{pd}} = \frac{287}{1004} = 0.286$$

∴（6.2.2）式可近似表示为

$$\frac{T}{T_0}=\left(\frac{p}{p_0}\right)^{0.286} \qquad (6.2.4)$$

二、干绝热递减率

1、定义：

作干绝热升降运动的气块温度随高度的变化率，

$$\Gamma_d = -\frac{dT}{dz}$$

称为干绝热递减率。

2、Γ_d的数值

在热流量方程中令$dQ=0$, 并整理得

$$dT=\frac{R_m T}{c_p}\cdot\frac{dp}{p}$$

把准静力条件、大气静力方程、环境空气的状态方程代入，有

$$dT=\frac{R_m T}{c_p}\cdot\frac{-\rho_e g dz}{\rho_e R_e T_e}$$

由于 $T \approx T_e, R_m \approx R_e, C_p \approx C_{pd}$

∴近似为 $dT \approx -\dfrac{g}{c_{pd}} \cdot dz$

$$\therefore \Gamma_d = -\frac{dT}{dz} \approx \frac{g}{c_{pd}} = 9.8/1004 \approx 0.98K/100m$$

三、位温

1、定义

气块经过干绝热过程气压变为1000hPa时，气块所具有的温度。用 θ 表示，其定义式为

$$\theta = T\left(\frac{1000}{p}\right)^{\kappa}$$

在精度要求不高的计算中常用k_d代k计算θ。

2、θ的守恒性

(6.2.8)两边取对数然后微分，可得

$$\frac{d\theta}{\theta}=\frac{dT}{T}-\kappa\frac{dp}{p} \qquad (6.2.12)$$

对热流量方程 $dQ=c_p dT-\frac{R_m T}{p}dp$ 两边同除以$c_p T$, 则有

$$\frac{dQ}{c_p T}=\frac{dT}{T}-\frac{R_m}{c_p}\cdot\frac{dp}{p}$$

比较上两式，可得

$$\boxed{\frac{d\theta}{\theta}=\frac{dQ}{c_p T} \qquad (6.2.14)}$$

因为在干绝热过程中， $dQ=0$, 所以$d\theta=0$, 即干绝热过程中位温 θ 是守恒量。

3、应用

1）可用于追溯气块或气流的源地以及研究它们以后的演变

2）用于判断气层静力稳定度

四、位温垂直梯度

（6.2.8）式两边取对数再对z求导，得

$$\frac{1}{\theta}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z}=\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial T}{\partial z}-\kappa\cdot\frac{1}{p}\cdot\frac{\partial p}{\partial z}$$

利用准静力条件，周围大气静力平衡，周围大气状态方程，上式化为

$$\frac{1}{\theta}\cdot\frac{\partial\theta}{\partial z}=\frac{1}{T}\cdot\frac{\partial T}{\partial z}+\kappa\cdot\frac{\rho_e g}{\rho_e R_e T_e}$$

由于 $T \approx T_e, R_m \approx R_e$

，

所以上式可化为

$$\frac{\partial\theta}{\partial z}=\frac{\theta}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial z}+\frac{g}{c_p}\right)\approx\frac{\theta}{T}(\Gamma_d-\Gamma) \qquad (6.2.15a)$$

其中 $\Gamma=-\frac{\partial T}{\partial z}$ 称为大气温度直减率。

因此，位温的垂直变化率是和 $(\gamma_d-\gamma)$ 成正比的。如果某一层大气的减温率 $\Gamma=\gamma_d$，则整层大气位温必然相等。在对流层内，一般情况下大气垂直减温率 $\Gamma<\gamma_d$，所以有 $\frac{\partial\theta}{\partial z}>0$ 。

五、抬升凝结高度

1、定义：未饱和湿空气块因绝热抬升而达到饱和的高度称为抬升凝结高度（Lifting Condensation Level),简称LCL

2、求露点随高度变化

在克拉柏龙—克劳修斯方程 $\dfrac{dp}{dT}=\dfrac{L}{T(\alpha_2-\alpha_1)}$

中以e、T_d、L_v分别代替p、T、L，

且考虑到$\alpha_2>>\alpha_1$

$$\therefore \frac{de}{dT_d}=\frac{L_v}{T_d\cdot\alpha_2}=\frac{L_v}{T_d\cdot\dfrac{R_vT_d}{e}}=\frac{eL_v}{R_vT_d^{\,2}} \quad --(6.2.18)$$

又由 $q = 0.622\dfrac{e}{p}$ 可得，

$$\frac{1}{e}\frac{de}{dz} = \frac{1}{p}\frac{dp}{dz} -- (6.2.19)$$

$$\frac{dT_d}{dz} = \frac{dT_d}{de}\cdot\frac{de}{dz} = \frac{e}{p}\cdot\frac{dp}{dz} \Big/ \frac{eL_v}{R_v T_d^{\,2}} = -\frac{g}{L_v}\cdot\frac{R_v}{R_e}\cdot\frac{T_d^{\,2}}{T_e}$$

$$\approx -6.3\times10^{-6}\cdot\frac{T_d^{\,2}}{T_e}$$