

工程硕士学位课教材系列 1

高等工程热力学

上海交通大学机械与动力工程学院组织编写

童钧耕 吴孟余 王平阳 编著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书是工程热力学的扩展和延伸,共 11 章。内容以工程实用理论为主,同时兼顾热工科技的新成果。第 1 章到第 4 章是工程热力学基本概念和基本理论的拓展,并把对工质热物理性质的研究扩展到实际气体和溶液;第 5 章综合了几种对热系统的分析评价的方法;第 6 章是不可逆过程热力学基础;第 7 章到第 9 章是热力学理论在生物过程、燃料电池和太阳能工程中的应用;第 10 章和第 11 章分别对导热和对流换热过程进行较深入的讨论。

本书可作为动力机械和工程热物理类二级学科专业、反应堆技术和工程类二级学科专业、能源管理与利用专业研究生、工程硕士研究生的学位课程教材和高年级大学生选修课程教材,也可供教师、科技工作者和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高等工程热力学/童钧耕,吴孟余,王平阳编著. —北京:科学出版社, 2006

(工程硕士学位课教材系列1)

ISBN 7-03-017723-1

I. 高... II. 童... 吴... 王... III. 工程热力学 IV. TK123

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第083994号

责任编辑:林 鹏 吕 虹 赵彦超 / 责任校对:邹慧卿

责任印制:安春生 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 10 月 第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2006 年 10 月第一次印刷 印张: 23 3/4

印数: 1—3 000 字数: 452 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换 路通)

前 言

自 20 世纪下半叶以来，世界科技发展速度愈来愈快，学科之间的交叉、渗透促使新学科不断出现，高新技术加速发展，知识更新速度加快，人们认识到市场的竞争归根到底是人才的竞争，是知识的竞争，许多工作多年的业务骨干纷纷重返高校，加入硕士研究生的行列。

工程热力学是动力工程、化学工程、机械工程、电力工程等专业的一门重要的技术基础课，它不仅为学习有关专业课打下基础，而且是今后在涉及能源，特别是热能的各领域中深入研究、开发、创新的基础。据统计，我国现阶段的能源中有 95% 左右来自天然矿物燃料，通过燃烧或核裂变把储藏在燃料中的能量转换成热能，以直接利用或转换成其他形式的能量。我国政府在“中国 21 世纪议程——中国 21 世纪人口、环境与发展白皮书”中，提出了“可持续发展”的总体战略政策，指出在能源利用上必须走资源节约型道路。目前我国单位产值的能耗是发达国家的数倍，在能源利用方面具有很大的节能潜力，而且日常生活及各个技术领域中几乎任何一种形式的能量最终都是以热能的形式耗散于环境及宇宙中，可以预见在今后的年月里，工程热力学的研究仍将在高科技发展中占有重要地位。因此，在本科的基础上进一步加强工程热力学的理论学习是动力和能源工程、航空航天工程、化学工程及机械工程等专业的研究生和专业人员提高知识层次和自身素质所不可缺少的。

工程热力学涉及的范围非常广泛，在 20 世纪下半叶取得较大的进展。考虑到高等工程热力学还是基础技术类的课程，本教材在材料的取舍、编排上以工程实用理论为主，同时兼顾热工科技的新成果。教材没有列入统计热力学等理论性很强的经典内容，也没有很深入地讨论一些专题，如焓概念的环境模型等，但是引入了工程热力学前沿的一些研究成果的基本思想，如热机在输出功率最大时的热效率等。本书的第 1 章和第 2 章是本科阶段工程热力学基本概念和基本理论的延伸；第 3 章和第 4 章则是把对工质的热物理性质的研究从本科的理想气体和水蒸气扩展到实际气体和溶液；第 5 章综合了几种对热系统的分析评价的方法，其中既包括经典的第一定律分析法，也包括第二定律分析法、输出功率最大时的热效率和热经济学等较新的理论；第 6 章是不可逆过程热力学基础；第 7 章到第 9 章是热力学理论在生物过程、燃料电池和太阳能工程中的应用；第 10 章和第 11 章分别对导热和对流换热过程进行较深入的讨论，以满足读者进一步加强传热基础的需求。为避免篇幅过大，教材仅保留少量必要的推导，没有附上大量的图表，

读者需要了解这些过程和有关数据可参阅相关的资料。

本书的第 1 章到第 7 章由童钧耕教授撰写，第 8 章和第 9 章由吴孟余教授撰写，第 10 章和第 11 章由王平阳副教授和童钧耕教授一起撰写，全书由童钧耕教授最后统稿。

在本书编写过程中得到了上海交通大学的杨强生教授、浦保荣教授、洪春华教授、吴慧英教授、刘振华教授无私帮助，在此一并致谢。

鉴于学识有限，教材中难免会有疏漏甚至错误的地方，敬请拨冗赐教。

童钧耕 吴孟余 王平阳

2006 年 1 月于上海

符 号 表

a	活度；热扩散率， m^2/s
A	自由能(亥姆霍兹函数)， J ；面积， m^2
c	光速
C_f	(局部)阻力系数
c_p	比定压热容， $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
c_V	比定容热容， $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
E	物系(总)储存能， J
E_x	焵、物流焵， J
$E_{x,Q}$	热(冷)量焵， J
$E_{x,U}$	热力学能焵， J
$E_{x,H}$	焵焵， J
f	逸度， Pa
G	自由焵(吉布斯函数)， J ；
H	焵， J
h	表面换热系数， $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ；比焵， J/kg
$H_{f,m}^0$	标准摩尔生成焵， $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
J	流(单位时间内通过单位面积迁移的量)
k	玻尔兹曼常数， $1.38\times 10^{-23}\text{ J/K}$ ；紊流动能， J/kg
n	单位容积光子数
p	压力 Pa ；光子动量
P	功率， W
p_ν	频率为 ν 的光子气分压
p_r	对比压力
q	热流密度， W/m^2
q_m	质量流量， kg/s
Q	热量， J
R	通用气体常数， $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
R_g	气体常数， $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
s	比焵， $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

S	熵, J/K
S_g	熵产, J/K
S_f	熵流, J/K
T	热力学温度, K
t	国际摄氏温度,
T_r	对比温度
u	比热力学能, J/kg; 比体积热力学能, J/m ³ ; 速度矢量在 x 上的分量, m/s
u_t	剪切速度, m/s
u_∞	边界层外的主流速度, m/s
\bar{u}	紊流速度的时均值, m/s
u'	紊流速度的脉动分量, m/s
v_r	对比体积
V	体积, m ³
W	功, J
Z	压缩因子
\hbar	普朗克常数, 6.626×10^{-34} J·s
α_V	体积膨胀系数, K ⁻¹
k_T	等温压缩系数, Pa ⁻¹
F	热流量, J/s
e	光子能; 发射率; 紊流动能耗散率, W/m
e_m	紊流动量扩散率, m ² /s
	化学势
Ω	立体角
q	熵产率 J/(K·s); 过剩温度
q_V	单位体积的熵产率 J/(K·s·m ³)
J	无量纲温度;
w	偏心因子
h_T	相对内部效率
g	活度系数; 相变潜, J/kg
上角标:	
0	简单流体; 纯组元在与混合物相同的温度和压力下的参数
R	参考流体

下角标：

cr	临界
CM	控制质量
CV	控制体积
iso	孤立系统
b	黑体
s	太阳
w	壁面
<i>n</i>	单位频率间隔
∞	边界层外主流状态

目 录

第 1 章 基本概念	1
1.1 工程热力学的研究对象及其特点	1
1.2 温度	3
1.3 平衡状态	6
1.4 平衡的判据	7
1.5 准平衡(准静态)过程和可逆过程	12
1.6 热量和功	14
习题	18
第 2 章 热力学基本定律和能量的可用性	20
2.1 热力学第一定律	20
2.2 开口系统热力学第一定律表达式	25
2.3 非稳态流动过程	28
2.4 过程的方向性与热力学第二定律	36
2.5 熵与孤立系熵增原理	38
2.6 熵方程	41
2.7 能量的可用性	45
2.8 焓	48
2.9 焓平衡方程	54
习题	61
第 3 章 实际气体状态方程及热力性质	63
3.1 实际气体分子间相互作用力	63
3.2 实际气体状态方程式的一般热力学特性	66
3.3 维里方程	69
3.4 二常数方程	71
3.5 多常数半经验方程	79
3.6 对应态原理及气体对比态状态方程	81
3.7 实际气体混合物状态方程	88
3.8 湿空气的维里方程	91
3.9 热力学一般关系	93
3.10 余函数方程	99

3.11 实际气体热力过程分析方法	110
习题	115
第 4 章 溶液与相平衡	117
4.1 吉布斯方程	117
4.2 偏摩尔参数	119
4.3 多元系统的逸度	127
4.4 理想溶体的一般性质	132
4.5 稀溶液	137
4.6 非理想溶液	139
4.7 多元系统相平衡	143
4.8 单元系的克拉珀龙方程	148
4.9 蒸汽压方程	152
4.10 有弯曲分界面的相平衡	154
4.11 二元气—液系统	159
4.12 共沸混合物	164
4.13 稀溶液的沸点升高和凝固点降低及渗透压	167
习题	171
第 5 章 热系统评估与分析方法	174
5.1 热工设备或装置的焓效率和焓损失系数	175
5.2 动力车间热电合产方案的经济分析	181
5.3 热经济学概要	186
5.4 输出功率最大时内可逆热机的效率	193
5.5 输出功率最大时内可逆热机联合循环的热效率	199
习题	202
第 6 章 不可逆过程热力学基础	205
6.1 概述	205
6.2 不可逆过程热力学方程	206
6.3 昂萨格倒易关系	209
6.4 最小熵产率	212
6.5 绝热扩散	213
习题	217
第 7 章 生物热力学基础	219
7.1 能量和热力学第一定律	219
7.2 赫斯定律和基尔霍夫定律	223
7.3 绝对熵	226

7.4	自由焓和生物化学反应的平衡常数	228
7.5	代谢过程	232
7.6	ATP 的合成和膜离子梯度的建立	236
7.7	渗透	238
7.8	生物中的负熵流	240
	习题	243
第 8 章	燃料电池	245
8.1	概述	245
8.2	燃料电池工作原理	246
8.3	燃料电池熵产率	252
8.4	各类燃料电池简介	255
8.5	燃料电池运行经济分析	259
第 9 章	太阳能技术的热力学基础	263
9.1	热辐射的性质	263
9.2	辐射系统的可逆过程和循环	271
9.3	不可逆过程	272
9.4	封闭黑体辐射的最大有用功	279
9.5	集热器优化	281
9.6	对流式冷却集热器	284
第 10 章	热传导	287
10.1	导热问题的数学描述	287
10.2	导热问题的求解方法	296
10.3	导热反问题简述	298
10.4	用分离变量法求解稳态导热问题	299
10.5	用分离变量法求解非稳态导热问题	309
10.6	拉普拉斯变换法	317
10.7	导热问题的近似解法	321
10.8	集总热容系统	325
10.9	一维固液相变导热	328
	习题	331
第 11 章	对流换热理论基础	332
11.1	对流换热的基本方程组	333
11.2	边界层积分方程组	339
11.3	层流和紊流	341
11.4	紊流两方程模型($k-e$ 模型)	349

11.5 管内充分发展区的对流换热	351
11.6 外掠平壁层流换热的相似解	358
习题	362
参考文献	363
索引	365

第1章 基本概念

1.1 工程热力学的研究对象及其特点

热物理学(简称热学)是研究有关物质的热运动以及与热相联系的各种规律的科学,它渗透到自然科学的各个领域。工程热科学是热物理学在工程领域的分支和应用,工程热科学涉及的内容很多,主要有工程热力学、传热学、物质的热物理性质以及这些性质在工程领域和新技术方面的应用等等。热力学研究的是由数量很大的微观粒子所组成的系统,例如 1mol 物质中就包含有 6×10^{23} 个分子,由于数量极其庞大,即使采用计算机也无法描述实际体系中每一个气体分子的“行为”,因此我们关心的是气体的宏观性质,即相应微观量的统计平均值。正因为如此,热力学的研究方法有宏观与微观两种不同方法。

气体分子的热运动造成分子之间频繁地相互碰撞,对于个别分子来说,其运动速度的方向和大小完全是随机的,因而每个分子的动能也随时在变。但在一定宏观条件下,其整体有一定的统计规律可循。例如,在一定的温度下,气体分子的平均动能具有确定的数值。微观分子运动越剧烈,分子平均动能越大,在宏观上反映出气体的温度就越高,所以组成宏观物体的大量微观粒子的运动是杂乱无章的,但宏观整体却存在着统计相关性。这种相关性反映出由大量粒子组成的系统遵从一定的统计规律,其统计平均值就是平衡态系统的宏观可测定的物理量。系统的粒子数越多,统计规律的正确程度也越高。粒子数少的系统的统计平均值与宏观可测量之间的偏差较大,有时失去实际意义。热力学的宏观描述方法(经典热力学方法)与微观描述方法(统计物理学的方法)就是分别从不同角度去研究问题,它们自成独立体系,相互间又存在密切的联系,相互补充。宏观描述方法与微观描述方法的紧密结合,使热力学成为联系微观世界与宏观世界的一座桥梁。

热力学从对热现象的大量的直接观察和实验测量所总结出来的普适的基本定律出发,应用数学方法,通过逻辑推理及演绎,得出有关物质各种宏观性质之间的关系、宏观物理过程进行的方向和限度等结论。任何宏观的物质系统包括化学的、生物的系统,只要与热运动有关,总应遵循热力学规律。热力学基本定律是自然界中的普适规律,只要在数学推理过程中不加上其他假设,这些结论也具有同样的可靠性与普遍性。20世纪伟大的物理学家爱因斯坦(Alber Einstein, 1879—1955)说过:“一个理论,如果它的前提越简单,而且能说明各种类型的问

题越多,适用的范围越广,那么它给人的印象就越深刻。因此,经典热力学给我留下了深刻的印象。经典热力学是具有普遍内容的唯一的物理理论,我深信,在其基本概念适用的范围内是绝对不会被推翻的。”热力学是具有普遍性的一门科学,可应用于任何的宏观的物质系统。但是热力学也有它的局限性。第一,它只适用于粒子数很多的宏观系统;第二,它主要研究物质在平衡态下的性质;其三,它把物质看为连续体,不考虑物质的微观结构。它只能说明应该有怎样的关系,而不能解释为什么有这种基本关系。

统计物理学则是热力学的微观描述方法,它从物质由数量巨大的分子、原子组成的前提出发,运用统计的方法,把宏观性质看作微观粒子热运动的统计平均值,由此找出微观量与宏观量之间的关系。这种描述方法弥补了热力学方法的不足,使热力学的理论具有更深刻的意义。微观描述方法的局限性在于它需对研究的体系作出简化假设(微观模型),使得所得到的理论结果常与实验不能完全符合。

工程热力学是热力学在工程领域的分支,是研究能量(特别是热能)的性质及其转换规律的科学,所以热力学引用的概念常与能量及其转换有关。能量和物质不可分割,能量的转换有赖于物质状态的改变,而且能量具有数量和质量的双重属性。因此热力学中引入了与物质有关的概念,如理想气体、实际气体和蒸汽等;与描写状态和过程有关的概念,如平衡态、可逆过程等;又有熵、热能与机械能、热量与功量等对应的概念。另外,工程热力学是一门应用科学,围绕工程应用还引进表征能量利用经济性的概念,如热效率、焓效率等。热力学中的概念有些是建立热力学基本理论必不可少的,例如温度、平衡态、可逆过程、能量、熵、热量与功等,称为基本概念。基本概念中,温度是为研究热现象引进的物理量,平衡态与可逆过程是经典热力学的研究前提,因此这三个基本概念尤其重要。

传热学是研究由于温差而实现的热量传递规律的科学。热力学指出,凡是有温差的地方,就有热量自高温物体传向低温物体(或从物体的高温部分传向低温部分)。由于自然界到处存在温差,所以热量传递是普遍的现象。由于热量传递的推动力是温差,所以温度分布对热量传递有重大影响。采用数学的手段研究、分析热量传递过程,一般要假定研究对象是连续体,由于热科学研究对象由数量十分庞大的微观粒子所组成,所以只要被研究对象的几何尺度大于微观粒子的平均自由程,连续体的假定即可成立,温度等参数即可认为是连续函数。

本书在本科工程热力学和传热学的基础上对工程热力学(包括导热和对流换热)理论及应用作进一步的讨论。

1.2 温 度

1.2.1 温度的热力学定义

众所周知,平衡态的简单可压缩系,只有两个独立参数(如压力 p 和比体积 v)。设有定量的“冷热程度”不同的A和B两种气体分置于两个绝热刚性容器中,它们的状态分别为 p_A 、 V_A 及 p_B 、 V_B 。此时,两物系间并无热、力或其他任何作用。若用透热壁连接二容器,A和B气体间将发生热的相互作用,因是刚性容器, V_A 和 V_B 保持不变。经验指出,此时它们的压力将按一定规律改变, p_A 增加时 p_B 必然下降,反之亦然。只要时间足够长,两物系的压力最终分别变到某一确定值 p'_A 与 p'_B 后将不再改变,此时两物系达热平衡。由此可知,处于热平衡的两物系的状态间存在着一定的制约关系。若用一个状态参数作为物系间是否处于热平衡的判据,这个参数就是温度。所以,温度的热力学定义叙述为:

物系的温度是用以判别它与其他物系是否处于热平衡状态的参数。

温度的热力学定义明确给出了温度的物理意义。温度和热平衡概念直接联系,两物系只要温度相同,它们间就处于热平衡,而与其他状态参数如压力、体积等的数值是否相同无关,只有温度才是热平衡的判据。

1.2.2 热力学温标

温度测量的理论依据是据热平衡概念建立的热力学第零定律。这个定律指出:A,B两物体如分别与另一个物体C处于热平衡,则A,B物体间也处于热平衡。根据这个定律把C物体作为温度计,无需A,B直接接触,就可比较A和B的温度了。测温时先使温度计与被测物体达到热平衡,然后通过测温物质标志温度的物理量读出物体的温度。经验指出,实际测温物质标志温度的物理量(x)和温度(q)的关系,严格地讲都是非线性的,这一函数随测温物质的性质而定。

建立温标时,首先要规定温度和标志温度的物理量的函数关系 $q = f(x)$,这一关系不受具体测温物质的限制,可以任意规定。为使温度和标温物理量成正比,通常取成线性关系:

$$q(x) = ax, \quad (1.1)$$

式中, a 为一待定常数; $q(x)$ 是相应物理量; x 为尚待标定的温度。

为了确定待定常数 a ,要选定温标的标准点,并规定标准点的温度数值。确定待定常数 a 实质上就是规定温度计量单位的大小和温度的计数起点。

国际上用水的汽、液、固共存的三相点为标准点,并规定三相点的温度为273.16K。国际单位制(SI)中温度的计量单位称为“开尔文”,单位符号为K。标

定温度的公式如下：

$$\{T\}_K = 273.16 \frac{x}{x_{tp}}, \quad (1.2)$$

上式中 x_{tp} 是某种标志温度的物理量相应于三相点状态之值。

上面以水的三相点为标准点，并规定其温度为 273.16K，而建立的温标称为国际温标，用 T 表示。如标准点和温度计量单位的大小保持不变，而把标准点(三相点)的温度规定为 0.01 时，所得温标称为国际摄氏温标，温度表示为 t ，单位符号为 $^{\circ}\text{C}$ 。不难看出，国际温标与国际摄氏温标的关系是

$$\{t\}_{^{\circ}\text{C}} = \{T\}_K - 273.15。 \quad (1.3)$$

建立温标时，对标定温度的物理量仅要求它和温度的变化成线性关系，除此以外，不受其他的限制。因此，标温的物理量可以和物质的性质有关，也可以和物质的性质无关，甚至实际中是否真正有这种性质的物理量存在也无关紧要。例如理想气体体积不变时，它的压力和温度成线性变化，即

$$q(p) = ap, \quad (1.4)$$

故可将理想气体当作标温物质，而把压力作为标温物理量，如仍以水的三相点为标准点，温度规定为 273.16K，仿照式(1.2)可得

$$\{T\}_K = 273.16 \frac{p}{p_{tp}}, \quad (1.5)$$

因此可得理想气温标公式如下：

$$\{T\}_K = 273.16 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tp}}。 \quad (1.6)$$

除理想气体的压力外，还可以用与物性无关的热量 Q 作为标温的物理量。由两个可逆等温和两个可逆绝热过程组成的卡诺循环，其热效率 h_C 为

$$h_C = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{q(Q)_L}{q(Q)_H}, \quad (1.7)$$

由此可得

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{q(Q)_L}{q(Q)_H}, \quad (1.8)$$

式中，下标 H, L 代表高、低温热源， $q(Q)$ 是以热量为标温物理量尚待标定的温度。从上式可知，卡诺循环热源放出或吸入的热量与热源的温度成正比，亦即

$$q(Q) = aQ,$$

仿前可得

$$\{T\}_K = 273.16 \frac{Q}{Q_{tp}}, \quad (1.5)$$

这种应用热力学原理建立的温标称为热力学温标。但是，可逆循环难以实现，精确地测量 Q 和 Q_{tp} 也有困难，所以热力学温标无法直接实施。尽管如此，热力学温标的建立有着深远的理论价值，它是最科学、最严密的基本温标。

采用理想气体温标的气体温度计虽与采用的某种气体种类无关，但温度读数必须校正到理想气体状态 ($p = 0$) 时读数。这种测量和修正都是极为精确和繁复的工作，只有极少数实验室有此条件，因此，目前气体温度计仅作为一级标准温度计。实用的二级温度计采用国际实用温标，它所得出的温度偏离热力学温标极小，广泛用于校核科研或工业用温度计。

1990 国际温标 (ITS-90) 规定：容易复现的固定点的气体温标温度和用以检定仪器的二级参考点的温度；二级温度标准的仪器仪表的度数用于根据固定点进行内插的公式。表 1.1 列出了规定的热力学温标固定温度点。(ITS-90) 将适用于温度测量和内插的方法概括为四个分区：

- (1) 从 0.65K 到 5.0K 根据 ^3He 和 ^4He 的蒸气压测量；

表 1.1 ITS-90 的固定温度点

^3He 和 ^4He	VP	3 到 5K
e- H_2	TP	13.8033K
e- H_2 (或 He)	VP(或 CVGT)	17K
e- H_2 (或 He)	VP(或 CVGT)	20.3K
Ne	TP	24.5561K
O_2	TP	54.3584K
Ar	TP	83.8058K
Hg	TP	234.3156K
H_2O	TP	273.16K
Ga	MP	302.9146K
In	FP	429.7485K
Sn	FP	505.078K
Zn	FP	692.677K
Al	FP	933.473K
Ag	FP	1234.93K
Au	FP	1337.33K
Cu	FP	1357.77K

注：1. 除 ^3He 外，其他物质均为自然同位素成分，e- H_2 为正、仲分子态处于平衡浓度的氢。

2. VP 表示蒸气压点，CVGT 表示定容气体温度计点，TP 代表三相点，FP 和 MP 分别代表 1atm(101325 Pa) 凝固点和熔点。同位素组成是自然存在的状态。

(2) 从 3.0K 到 24.5561K 用氦气定容气体温度计测量；

(3) 从 13.8033K 到 1234.93K 按照技术规范用在表中的固定点标定的标准铅电阻温度计测量；

(4) 高于 1234.93K 通过测量可见光谱的辐射强度，与 Ag, Au 或 Cu 凝固点同波长辐射强度比较，并且根据普朗克黑体辐射方程确定温度值。

1.3 平衡状态

1.3.1 平衡状态

一个热力系统，如果在不受外界影响的条件下，系统的状态能够始终保持不变，则系统的这种状态称为平衡状态。平衡状态是研究热现象时为简化物体状态随时间变化的复杂性而引用的基本概念。热力学中的平衡是指物系的宏观状态而言，由于组成物系的粒子总在永恒不息的运动中，其微观状态，是不能不变的，如平衡态物系的温度不随时间变化，是指分子的平均移动动能为恒值。就单个分子而言，在频繁地相互碰撞下它的状态随时都在变化，所以处于热力学平衡状态下的物系，其宏观状态不随时间变化，但其分子仍可以自由地相互作用。

倘若组成热力系统的各部分之间没有热量的传递，系统就处于热的平衡；各部分之间没有相对位移，系统就处于力的平衡。同时具备了热和力的平衡，系统就处于热力平衡状态。如果系统内还存在化学反应，还应包括化学平衡。

处于热力平衡状态的系统，只要不受外界影响，它的状态就不会随时间改变，平衡也不会自发地破坏；处于不平衡状态的系统，由于各部分之间的传热和位移，其状态将随时间而改变，根据经验，改变的结果一定使传热和位移逐渐减弱，直至完全停止。故不平衡状态的系统，在没有外界影响的条件下，总会自发地趋于平衡状态。

相反地，若系统受到外界影响，则就不能保持平衡状态。例如系统和外界间因温度不平衡而产生的热量交换，因压力不平衡而产生的功的交换，都会破坏系统原来的平衡状态。经验指出，这种变化总是朝着削弱外界作用的方向进行。系统和外界间相互作用的最终结果，必然是系统和外界共同达到一个新的平衡状态。

由上可见，只有在系统内或系统与外界之间一切不平衡的势差都不存在时，系统的一切宏观变化方可停止，此时热力系统所处的状态才是平衡状态。在没有任何势差的情况下，系统的总能量保持不变，同时也不会有能量的转换或转移。不平衡势是驱使状态变化的原因，而平衡物系的状态不随时间而变是不平衡势差消失的结果。就平衡而言，没有势差是其本质，而状态不变仅是现象。物系是否处于平衡状态，应从本质而不能从现象来判别。例如稳态导热中，物系的状态也

不随时间而变，但这是在外界的作用下才能维持的，因此该物系的状态只能称之为稳态，而不是平衡状态。

另外，平衡和均匀是两种不同性质的概念。处于平衡状态物系的状态不随时间改变，平衡和时间的概念联系在一起。而均匀则指物系内部空间各点的状态参数均匀一致，均匀是相对空间而言的。不平衡系一般是不均匀系，但处于平衡态的物系未必一定是均匀的。众所周知，处于重力场中的气体或液体平衡时上部和下部的密度不同，不能称为均匀系。但若所研究物系的高度有限，重力场对气体密度的影响甚微，可以忽略不计，从而把处于平衡状态的单相物系看作均匀系。汽液两相平衡的物系，即使略去重力场的影响，两相的密度相差甚大，此时，物系虽处于复相平衡状态，但不能看作均匀系了。

1.3.2 局部平衡假设

平衡状态下，由于势差消失，所以无论是热量的传递还是其他能量的传递的速率均趋于零。为了描述实际有限势差作用过程，常引用局部平衡假设。局部平衡假设是把处在不平衡状态的体系，分割成许多小部分(这些宏观上“小”的部分，在微观上仍包含有大量的粒子)，假设每小部分各自近似地处于平衡状态。这样，每一子体系，就可用状态参数来描述。对于像热力学能、熵等这样的广延参数，将各部分的数值相加，即可得整个体系的值，而温度和压力这类强度参数，可以看作连续分布，形成所谓的“场”的概念。温度场就是物体中温度随时间和空间坐标的分布，即

$$t = f(x, y, z, t)。$$
 (1.6)

物体各点的温度随时间改变时，称为非稳态温度场。系统在加热和冷却的过程中都具有非稳态温度场，物体各点温度不随时间变动时，温度场为稳态温度场，温度场表达式简化为

$$t = f(x, y, z) ，$$
 (1.7)

物体内温度处处相等时，系统就处于热平衡。

1.4 平衡的判据

如前所述，系统内部温度不等时，将有高温部分向低温部分传热的自发变化，因此系统具有热平衡是实现平衡的条件之一。当系统内部各处的压力不等时，高压部分将自发地压缩低压部分而产生能量的转移，因此系统具有力平衡是实现平衡的另一条件。一个热和力平衡的两相系统，仍有自发相变的可能，如可以认为

凝汽器中乏汽处于热力平衡状态，但水蒸气在不断转变为液态水。显然，相变的结果会改变系统的状态，所以相平衡是实现平衡的第三个条件。最后，处于热、力平衡下的化学反应系统，反应物与生成物的互变也会使系统的状态产生变化，只有反应物和生成物的数量都不变时，系统的宏观状态才停止变化，因此，化学平衡是实现平衡的第四个条件。如果把处于不同相的纯物质看作不同的物质，例如把水和水蒸气视为两种物质，那么相变和化学反应都属物质的变化，可把相变作为化学反应的特例看待。因此，实现平衡的条件最后可以归结为热平衡、力平衡和化学平衡等三条。

1.4.1 平衡判据

在没有外界影响的条件下，一个系统是否平衡，完全由其本身的状态确定，所以可以用系统的某种状态函数作为平衡的判据。同时，可以想象平衡判据应随系统的约束条件而异。另外在导出平衡判据时应注意，系统可能发生化学反应或相变，一个总质量恒定的化学系统在达到化学平衡前各组分的质量并非恒量，因而系统的热力学能、焓及体积等性质也随各组分质量变化而变化。

下面分析孤立系可能发生的自发变化，从而得出实现平衡的条件。孤立系熵增原理可以表达为

$$ds_{\text{iso}} \geq 0。 \quad (1.8)$$

上式指出：孤立系的熵只能增大而不会减少，未达平衡前系统必定向着熵增加的方向变化；当熵为最大值时，系统的状态不再改变而达到平衡态。孤立系统熵增原理指出了孤立系自发变化的方向($ds_{\text{iso}} > 0$)和实现平衡的条件($ds_{\text{iso}} = 0$)。

孤立系和外界既无质量又无能量的交换，变化过程中系统的能量 E 为定值，因而 $E = \text{常数}$ 是孤立系变化的约束条件。此时上式也可写成

$$ds_E \geq 0。 \quad (1.9)$$

对于只有体积变化功一种模式的功交换的简单可压缩系统，和外界没有功交换时系统的体积不应改变。如又无热交换，系统的热力学能也不变。因此，孤立系的状态只能在 $V = \text{常数}$ 及 $U = \text{常数}$ 两约束条件下变化，从而上式又可写成

$$ds_{U,V} \geq 0。 \quad (1.10)$$

孤立系统熵增原理具有极大的概括性，在热力学中占有重要的地位。但孤立系的熵增原理需把所有发生变化的有关物体联合，组成孤立系，有时实际应用不方便。尤其是大量化学反应常常在定温定压或定温定容下进行，需要导出定温定压和定温定容下的平衡判据。

第二定律的表达式用于非孤立系时为

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_r}, \quad (1.11)$$

式中, dS 是系统的微元熵变, T_r 是与系统进行热量交换的外界热源温度。 δQ 是微元过程中系统和外界交换的热量。据热力学第一定律, 无论过程是否可逆

$$\delta Q = dU + \delta W_{\text{tot}},$$

式中, δW_{tot} 是包括膨胀功在内的系统对外做功的总和。简单可压缩系统仅与外界交换膨胀功, $\delta W_{\text{tot}} = \delta W$, 代入式(1.11), 得

$$dS \geq \frac{dU + \delta W}{T_r}, \quad (1.12)$$

若系统变化过程中温度 T 为常数, 考虑到系统与外热源保持热平衡, 则二者温度相等, $T = T_r = \text{常数}$ 。此时

$$dS \geq \frac{dU + \delta W}{T}。$$

因此, 把 $T = \text{常数}$ 作为约束条件后, 就可以从系统的变化得出过程进行的方向和实现平衡的条件。上式移项后可写成

$$dU - d(TS) = d(U - TS) \leq -\delta W。 \quad (1.13)$$

将自由能, 又称亥姆霍兹函数(Helmholtz function) $A = U - TS$ 代入上式, 有

$$dA_r \leq -\delta W。 \quad (1.14)$$

若系统另一约束条件为 $V = \text{常数}$, 则 $\delta W = 0$, 可得

$$dA_{r,V} \leq 0。 \quad (1.15)$$

因而定温定容系统过程进行的方向是 $dA_{r,V} < 0$; 实现平衡的条件为 $dA_{r,V} = 0$ 。

如约束条件改为 $T = \text{常数}$ 及 $p = \text{常数}$, 此时 $\delta W = pdV = d(pV)$, 代入式(1.13)移项后得到

$$dU + d(pV) - d(TS) = d(U + pV - TS) \leq 0。$$

以自由焓，又称吉布斯函数(Gibbs function) $G = H - TS$ 代入上式，可得

$$dG_{T,p} \leq 0, \quad (1.16)$$

因此，定温定压系统可用自由焓变化指出过程的方向($dG_{T,p} < 0$)及平衡的条件($dG_{T,p} = 0$)。

闭口系总质量是不变的，但达到热力平衡后可因其内部有化学反应而使各组成的质量改变从而改变其状态。驱使物质改变的势称为化学势 m ，只有在系统内部所有的化学势差都消失时，热力平衡下的系统才能实现完全平衡。下面从自由焓导出化学势。

一个由 r 种物质组成的化学系统，它的自由焓函数应是

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_r),$$

上式的全微分是

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i, \quad j \neq i,$$

上式等号右边前两项的下标 n ，表示 T 或 p 变化时任何组分的物质的量都不变，这两项是系统热力不平衡所产生的 G 的变化；第三项的下标 $n_j (j \neq i)$ 表示除第 i 种组分外，其余所有组分物质的量均为常数值，这一项是因化学不平衡而产生的 G 的变化。对于一个热力平衡系统前两项均为零。此时

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i, \quad j \neq i,$$

其中 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} (j \neq i)$ 是驱使第 i 种组分变化的势，即第 i 种组分的化学势 m_i ：

$$m_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}, \quad j \neq i, \quad (1.17)$$

同样，可由自由能得出 m_i ：

$$m_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}, \quad j \neq i. \quad (1.18)$$

以后可看到，改变约束条件， \mathbf{m}_j 还可能有其他的表达式、但是无论如何表示，其实质都相同，故

$$\mathbf{m}_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}, \quad j \neq i. \quad (1.19)$$

采用化学势后，式(1.15)、(1.16)也可写成

$$dA_{T,V} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} dn_i \leq 0, \quad j \neq i,$$

$$dG_{T,p} = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i \leq 0, \quad j \neq i.$$

温度是热量传递的驱动力，压力是功传递的驱动力，化学势则是在各相之间或者在某给定相的各部分之间质量传递的驱动力。化学势在化学平衡中所起的作用与温度在热平衡中所起的作用和压力在力平衡中所起的作用是相类似的。

1.4.2 稳定平衡判据

孤立系处于平衡时熵值为极大值，平衡态的定温定压系统和定温定容系统所具有的自由焓和自由能分别为极小值，说明在给定的约束条件下，相应的平衡判据有极大值或极小值。如何判别系统是否处于平衡状态？因为已处于平衡态的物系的状态是不会改变的，故可以假想系统偏离原有状态发生虚变化，考察其一阶虚变化和二阶虚变化。如孤立系已处于平衡状态，发生此虚变化后系统熵的一阶变化应为零($\delta^1 S_{U,V} = 0$)。但是，一阶变化是零仅说明此时系统的熵值为极值，为了保证它是极大值，其二阶变化应为负($\delta^2 S_{U,V} < 0$)。因此，孤立系实现平衡的必要与充分条件应是

$$\delta^1 S_{U,V} = 0, \quad (1.20)$$

$$\delta^2 S_{U,V} < 0, \quad (1.21)$$

式(1.20)只能说明平衡的必要条件。在满足式(1.20)的平衡态中，只有符合式(1.21)的平衡态才是可以观察到的，因此可以说，式(1.20)是平衡的条件，式(1.21)是稳定平衡的条件。前者用以判别是平衡或是非平衡，后者用以确定平衡是否稳定。

难以观察到的平衡态($\delta^1 S_{U,V} = 0$, $\delta^2 S_{U,V} > 0$)叫做不稳定平衡,能观察到的称为稳定平衡($\delta^1 S_{U,V} = 0$, $\delta^2 S_{U,V} < 0$)。经验指出,稳定平衡又有稳定与亚稳定平衡之分。例如,纯质饱和状态的饱和蒸汽和饱和液体属稳定平衡态,但是温度高于饱和温度的液体(过热液)和低于饱和温度的蒸汽(过冷蒸汽)只有在实验中方可观察到。如有凝结核心形成,过冷蒸汽会迅速消失而成饱和液体。过热液和过冷蒸汽都是亚稳定平衡态。

与此相似,定温定容系统,平衡与稳定的条件应是

$$\delta^1 A_{T,V} = 0 , \quad (1.22)$$

$$\delta^2 A_{T,V} > 0。 \quad (1.23)$$

定温定压系统,平衡与稳定的条件是

$$\delta^1 G_{T,p} = 0 , \quad (1.24)$$

$$\delta^2 G_{T,p} > 0。 \quad (1.25)$$

1.5 准平衡(准静态)过程和可逆过程

1.5.1 准平衡过程

不同形式能量之间的转换必须通过工质的状态变化过程才能完成,在实际设备中进行的这些过程都是很复杂的。一切过程都是平衡被破坏的结果,工质和外界有了热的、力的或化学的不平衡才促使工质向新的状态变化,故实际过程都是不平衡的。若过程进行得相对缓慢,工质在平衡被破坏后自动回复平衡所需的时间,即所谓的弛豫时间又很短,工质有足够的时间来恢复平衡,随时都不致显著偏离平衡状态,这样的过程叫做准平衡过程。下面以气体在压力差下进行的过程为例说明。

考察汽缸内的气体(图 1.1),初始处于平衡状态(点 1),内部各处的压力均匀一致为 p_1 , 并与外界的压力 p_{out1} 相同,如将外界压力减小一个有限量 Δp , 而且保持 $p_{out2'} = p_{out1} - \Delta p$ 不变。此时平衡被破坏,活塞向右移动,邻近活塞的气体先膨胀,压力低于其他部分,压力波由右向左传播。当活塞停止移动,两侧的压力最终相等时,气体在另一不变的外界条件下建立了新的平衡(点 2')。应指出,这里新平衡的建立是有条件的,即外界压力保持在 $p_{out2'}$ 不变。若在新平衡得以建立之前,外界条件又变了,新平衡就无法建立。物系由平衡被破坏到建立新平衡

所需时间就是弛豫时间。如平衡的恢复速度远大于外界条件的变化率，平衡一旦被破坏，新平衡随即建立，过程中将有为时极短的非平衡态出现，但仍可认为物系近似地按平衡态作连续变化，此时物系的状态变化称为准平衡过程。相对于弛豫时间来说，准平衡过程是进行得无限缓慢的过程，所以准平衡过程又叫做准静态过程。

准平衡过程中，物系随时处于完全平衡中，因而状态变化的轨迹可用热力性质图上的过程曲线表示，如图 1.1 上曲线 1-2 所示。过程曲线上各点的

压力都能根据状态方程写成其他两个独立变量的函数，如 $p = p(T, v)$ 。应该指出 $p-v$ 图上准静态过程曲线下的面积 $\int_1^2 p dv$ 并不一定代表系统输出的功。用这块面积代表功，则仅有准静态过程的条件是不充分的，下面对此将作进一步讨论。

1.5.2 可逆过程

当物系完成了某一过程之后，如果有可能使它沿相同的路径逆行而回复到原来状态，并使相互作用中所涉及到的外界亦回复到原来状态，而不留下任何改变，则这一过程叫做可逆过程。不满足上述条件的过程为不可逆过程。

物系进行了一个不平衡过程后必将产生一些不可回复的后遗效果。例如热量自高温热源自发转移到低温热源后，使热量自低温热源返回高温热源，要付出一定的代价，如冰箱需消耗电能，不可能使过程所牵涉到的整个系统全部都回复到原来状态。所以这样的不平衡过程必定是不可逆过程。

物系内部有化学不平衡势差存在时，将有化学组成、密度等自发变化。一切化学反应，包括不同气体或液体的混合、过热液体或过冷蒸汽的突然汽化或凝结，以及渗透和溶解中的物质迁移等等，都是化学不平衡的自发过程。物系原本可以利用化学不平衡释出可用能对外做功，但在自发过程中这部分可用能并未释出，使这些过程逆向进行，必然要消耗可用能，留下不可逆复的影响。

总之，系统内的不平衡势在自发过程中自然消失就有损失，平衡的物系是没有非平衡损失的。准静态过程中，系统的状态都认为是平衡态，因此就没有非平衡损失。

另一类损失是与物性有关的耗散损失，耗散损失是因为机械摩擦阻力、流体的黏性阻力以及电阻、磁阻等的作用而产生的不可逆损失。对于热能和机械能的

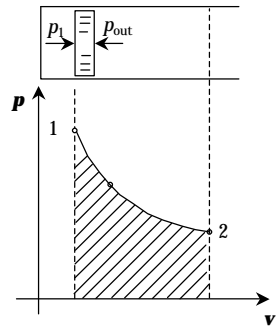


图 1.1 准静态过程

转换而言，最重要的不可逆损失是物系宏观运动时产生的黏性摩擦生热。气体在喷管内作绝热稳定流动时，垂直于流动方向的各截面上气体的压力与温度可近似认为均匀一致，过程中气体状态随时处于平衡，此时流动是准静态过程，不会有非平衡损失出现。但是，同一截面上气体的流速并不相等，中心的流速大于邻近管壁处的流速，因而会有宏观相对运动。由于流体的黏性作用，将使气体的宏观动能的一部分变为热能。这种损失和流态(层流、紊流)及流体的性质(黏性)有关。耗散损失是一种和物质的性质有关的不可逆损失。

综上所述，一个可逆过程，首先应是准平衡过程，同时在过程中不应有任何耗散效应，这是可逆过程的基本特征。准平衡过程和可逆过程的区别在于：准平衡过程着眼于系统内部的平衡，有无外部机械摩擦对工质内部的平衡并无关系，准平衡过程进行时可能发生能量耗散；可逆过程则是分析系统与外界作用所产生的总效果，不仅要求系统内部平衡，而且要求过程进行时不存在任何能量的耗散。可见，可逆过程必然是准平衡过程，而准平衡过程只是可逆过程的必要条件。

实际热力设备中所进行的一切热力过程，或多或少地存在着各种不可逆因素，因此实际过程都是不可逆的。引用可逆过程概念的原因是在分析过程外部条件对能量转换的影响时，把与物性有关的耗散损失孤立起来，使问题简化。要撇开与物性有关的耗散损失的影响就必须按可逆过程进行分析，可逆过程是不引起任何热力学损失的理想过程。

和准平衡过程一样，可逆过程可用状态参数图上连续实线表示。准平衡过程可能存在耗散效应，这会造成的功损失，因此， $p-v$ 图上过程曲线下的面积 $\int_1^2 p dv$ 并不表示过程功，只有在物系内部没有不可逆损失的可逆过程时， $\int_1^2 p dv$ 计算所得，才是系统与外界交换的体积变化功， $w = \int_1^2 p dv$ 只有对可逆过程才能成立。

1.6 热量和功

1.6.1 热量

工程热力学把热量定义为：仅仅由于两个系统之间温度不同而引起的从一个系统向另一个系统传递的能量。按照这个定义，热量是在能量传递过程中的一种能的传递量，只有当热量越过系统的边界时，才能被确认为产生传热现象。所以，热量是在传送过程中的能量，不是存贮在系统中的能量，热量一旦传入系统，便转变为系统的分子、原子等粒子的微观动能或位能。虽然在系统与外界的能量相

互作用的过程中可以区别为热量、各种形式的功量和其他能量，但一旦进入系统的边界，就无法再区分了。存储在系统中只有能量而区分不出哪些能量是通过传热、作功或其他方式传进来的。因此热量不是系统的状态参数，说物体有多少热量是错误的，只能说物体有多少能量。

系统与外界交换的热量除与系统初、终态有关外，还决定于系统初、终态之间过程所经历的路径，即热量是过程的函数，故不能用全微分符号来表示微元过程中所传递的热量，而只能用符号 δQ 来表示微元过程中所传递的微小热量。

按照符号的惯例，传入系统的热量为正，传出系统的热量为负。热量可通过比热容来计算

$$\begin{aligned}\delta Q &= mcdT, \\ Q &= \int_1^2 mcdT, \end{aligned} \quad (1.26)$$

式中， c 为质量热容(比热容)，对应于不同的过程而有不同的比热容数值。

在可逆过程中热量还可根据系统熵的变化来计算，即

$$\delta Q = TdS, \quad (1.27)$$

$$Q = \int_1^2 TdS. \quad (1.28)$$

1.6.2 功量

力学中把力和力方向位移的乘积定义为功。若在力 F 作用下物体发生微小位移 dx ，则力 F 所做的微元功为

$$\delta W = Fdx, \quad (1.29)$$

过程的功

$$W_{1-2} = \int_1^2 Fdx. \quad (1.30)$$

在热力学里，研究范围较广，功可以看成是由温差以外的原因所引起的系统与外界之间相互作用所传递的能量。热力学中功的定义是：功是热力系统通过边界而传递的能量，且其全部效果可表现为举起重物。这里“举起重物”是指过程产生的效果相当于举起重物，并不要求真的举起重物。显然，和热量一样，功是热力系通过边界与外界交换的能量，不是状态的函数，所以与系统本身具有的宏

观运动动能和宏观位能不同。

按照符号惯例，系统对外做功为正，外界对系统做功为负。

在热力学中，由于所研究的系统可以是简单可压缩系统、液体、固体、电介质等各种类型，因此可以产生各种形式的功。这种能量传递不是由于温度差所引起的，而且由于某一种力所引起的能量传递。根据不同的热力系统，功的计算是多种多样的。下面介绍几种常见的热力系统及计算它的功量的公式。

(1) 气体的膨胀功和压缩功(或统称体积功)

$$\delta W = p dV, \quad (1.31)$$

$$W = \int_1^2 p dV, \quad (1.32)$$

$$w = \int_1^2 p dv. \quad (1.33)$$

上述各式不仅对气体适用，不论是固体和液体只要是可压缩性物质都是适用的。

(2) 拉伸弹性杆或金属丝所耗的功

设弹性构件在等温条件下拉伸(参见图 1.2)，其初始长度为 L_0 ，其拉应力为 s ，应变量为 e ，弹性模量为 E ，构件的断面积为 A ，按材料力学中有关应力与应变的胡克定律，可写出下式：

$$s = \frac{F}{A} = E \cdot e, \quad \text{即 } F = AE \cdot e. \quad (1.34)$$

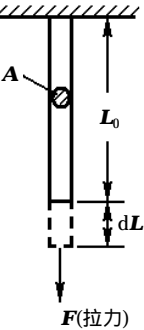


图 1.2 拉伸功

再根据应变的定义

$$de = \frac{dL}{L_0}, \quad \text{即 } dL = L_0 de. \quad (1.35)$$

把弹性杆或金属丝作为热力系统，则外界所耗的功为

$$\delta W = -FdL, \quad (1.36)$$

上式中的负号是表示外界对系统做功，如将式(1.34)，(1.35)代入式(1.36)可得弹性构件功为

$$W = \int_0^e -AE L_0 e de = -\frac{AE L_0}{2} e^2.$$

(3) 改变液体表面薄膜的功

设有液体表面薄膜张于金属线框上, 线框的一侧为可以移动的金属线, 如图 1.3 所示。把液体薄膜当作一个热力系统来研究, 将液体薄膜向右拉大面积 dA , 而液体薄膜的表面张力为 s , 表面张力即扩大液膜单位面积时外界对它所做的功, 则扩大液膜面积 dA 时, 外界对它所做的功为

$$\delta W = -s dA,$$

$$\text{则} \quad W = -\int_1^2 s dA, \quad (1.37)$$

式中, δW 为表面张力功。这里要注意到液膜有两个表面, 即 $dA = 2l dx$ 。

(4) 可逆电池充电所耗的功

$$\delta W = -E dQ_e, \quad (1.38)$$

$$\text{或} \quad \delta W = -E I dt,$$

式中, t 表示时间, 电流 $I = \frac{dQ_e}{dt}$; Q_e 是电量。可逆电池对外电路放电作功为正。

综合以上讨论, 可将热力系统功的广义表达式写成

$$\delta W_{\text{tot}} = F_i dx_i, \quad (1.39)$$

式中, F_i 是广义力; dx_i 是广义位移的微分量, 前者是强度参数, 后者是广延参数, 一个热力系统做功的方式, 不一定只有一种, 也可能同时包括多种做功方式, 见表 1.2, 此时 δW 可以用下式表达:

$$\delta W_{\text{tot}} = p dV - F dL - s dA - E dQ_e + \dots = \sum F_i dx_i. \quad (1.40)$$

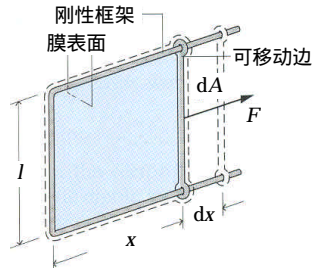


图 1.3 表面张力功

表 1.2 各种热力系统的功

系统	广义力	广义位移	δW
气体膨胀系统	压力 p	体积 dV	$p dV$
弹性构件系统	拉力 F	拉伸长度 dL	$-F dL$
表面张力系统	表面张力 s	面积 dA	$-s dA$
电容器系统	电位差 V	电荷 dQ_e	$-V dQ_e$
可逆电池系统	电动势 E	电荷 dQ_e	$-E dQ_e$

例 1.1 质量为 10kg 的铜块,在某温度下进行等温压缩,初压 $p_1 = 0.1\text{MPa}$, 终压 $p_2 = 100\text{MPa}$, 已知该温度下铜的等温压缩系数 $k_T = 0.725 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$, 铜的密度可取定值, $r = 8930 \text{kg/m}^3$, 求过程 W 。

解 根据热力学微分方程

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT,$$

因是等温压缩, 上式可简化为

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

据等温压缩系数 k_T 的定义

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \text{即} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -k_T V,$$

代入 dV 的微分式得

$$dV = -k_T V dp,$$

$$W = \int p dV = \int -p k_T V dp = -\frac{1}{2} k_T V (p_2^2 - p_1^2).$$

由于体积 $V = m/r$, 代入上式, 可得

$$\begin{aligned} W &= -\frac{m k_T}{2r} (p_2^2 - p_1^2) = -\frac{10\text{kg} \times 0.725 \times 10^{-11} \text{1/Pa}}{2 \times 8930\text{kg/m}^3} (100^2 - 0.1^2) \times 10^{12} \text{Pa}^2 \\ &= -40.59\text{J}. \end{aligned}$$

习 题

- 1.1 试扼要说明准静态过程与可逆过程的区别。
- 1.2 试举一个实例说明热力系统在进行状态变化时对外所做的功的不同方式。
- 1.3 对某种理想气体加热 100kJ,使其由状态 1 沿途径 A 可逆变化到状态 2,