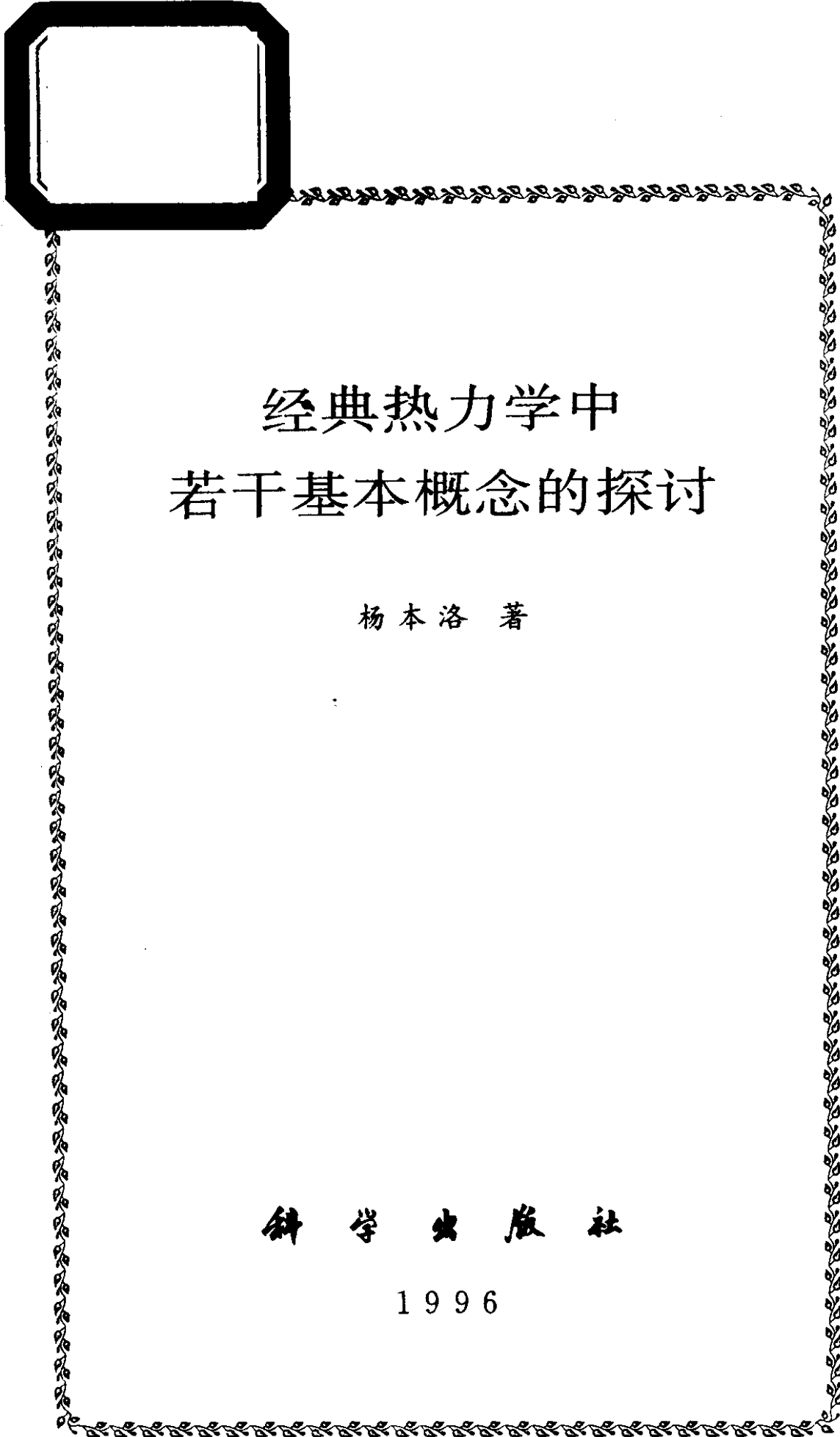


经典热力学中 若干基本概念的探讨

杨本洛 著

科学出版社



经典热力学中 若干基本概念的探讨

杨本洛 著

科学出版社

1996

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书是在经典热力学理论框架下对一些基本概念进行探讨的拓展性读物。其中包括“微过程量”的定义及数学表示；做功能力，即焘的热力学模型及普适定义；熵流、熵产在经典热力学范畴中应用的合理性分析；准静态过程和可逆过程的同一性分析，以及热力学第二定律新的数学表述形式的探讨等内容。

本书在撰写过程中数学严格推理和物理解释并重，力图澄清一些容易被混淆的概念和方法。

本书可作为理工科大学物理、力学、动力、能源、机械、化工、制冷和工程热物理等专业的本科生和研究生学习经典热力学和工程热力学等课程的参考读物，亦可供有关科研和工程技术人员参考使用。

经典热力学中 若干基本概念的探讨

杨本洛 著

责任编辑 陈文芳

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

新华公司 激光照排

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1996年3月第一版 开本：850×1168 1/32

1996年3月第一次印刷 印张：4 插页：2

印数：1 1340 字数：96 000

ISBN 7-03-005070-3/TK·20

定价：13.80元

序

经典热力学是一门古老的学科，它的形成和发展对现代科学和技术作出了重大的贡献。现在，经典热力学已经发展得十分成熟，由此容易给人们造成一个错觉，似乎经典热力学已经没有什么地方需要进一步完善的了。其实不然，正因为它的理论框架是100多年前建成的，经过一个多世纪来的科学实践证明了热力学作为一门科学所独具的优美和严谨性，但是在一些看似十分细微的地方，仍然存在需要人们认真推敲的内容。否则，不注入新的思想，一味因循守旧，学科就会衰退。近年来，国内外在经典热力学（包括工程热力学）领域内相对于其它学科来说确实比较沉闷，这种状态有待人们去改变。

此外，热力学是一门公认难学的课程。其实它的结构并不复杂，用到的数学并不高深，为什么它的一些概念使人难以捉摸和想象？除了学科自身的抽象需人们反复认识以外，一些基本观点在某些关节上没有打通也给人们学习增加了困难，特别是现在还有些提法与热力学基本理论和人们的常识发生矛盾。因此，人们需要在经典热力学构筑的理论框架下认真思考和深切理解，去澄清和理顺一些令人不易搞清的问题。

杨本洛教授在这些方面作出了有益的尝试。他富于哲学思想，在工程热物理的多个领域及应用数学方面涉猎很深，又有长期的教学经验，所以能够敏锐地提出这些问题。

从热力学微过程量的表示方法和使用限制这个细小问题开始，说明他极其严谨一步一个脚印地向前推进。不是靠一时的灵感而是靠哲学和数学的逻辑推理演绎。“微过程”问题似乎十分琐碎，正是对“微过程”加以重新认识和严格定义，使在连续介质力学中有重要应用的 Gibbs-Duhem 方程的使用条件及其它问题

得以正确解决。这些精辟的观点在他头脑中从萌发到形成一种思想孕育了10余年，一旦成熟就如泉水之涌出不可遏止。本书中所列的10多个专题，他几乎是在一周内日夜笔耕完成的。

做功能力应该归诸系统与环境所共有而不能看作系统所固有是杨本洛教授的一个基本观点。这个朴实的真理看来谁也不能否认，但是一个独立系统能量中的一个部分具有做功能力这一观点长期来统治着人们的思想，要从中解放出来却也不易。

焓这个热力学状态参数，由于它能衡量包括环境在内的复合大系统最大做功能力的特色而被现代工程界广泛应用。但到目前为止，人们还难以给出一个对焓普适的定义，从而造成理论和实用中紊乱的局面。杨本洛教授从焓作为热力学状态参数出发，提出了普遍适用的计算公式，为焓的研究和实用展示了一条新的途径。由于成书时间太短，工程应用实例还不够展开，尚待今后继续充实。

基于对焓的深入探讨，使他有可能首次提出热力学第二定律的等式表达式。这个从不等式到等式在形式上的变化，不仅使人们可以定量地评价一个实际过程，而且更深刻地揭示了一个处于不平衡的复合系统总会自发地、不可遏止地趋于均匀的自然属性在热力学第二定律中的重要意义。

杨本洛教授从朗道的模型出发，在物理论证和数学推导两方面证明了可逆过程和准静态过程两者的同一性。这是经典热力学体系中的一个重大问题。

本书内容曾在1994年秋季举办的一次研讨会上受到与会专家的重视。希望今后能在更大范围内举办多种形式的研讨会，以便抛砖引玉，使书中可能出现的错误和不足之处得到同行的帮助和指正。我们企盼百花斗妍的生动局面在这个古老学科的领地里早日出现。

孔祥谦

1995年9月于上海交通大学

前 言

物质总处于运动之中，能量则作为物质运动的一种度量。因此，对于从能量转换的观点研究物质宏观性质及能量传递和转换性质的热力学，在整个物理学中处于一个独特的地位。它适用于一切宏观现象的研究，其理论具有高度的可靠性和普适性。在研究方法上，热力学也有着明显的特点。它是在几个基本定律的基础上，通过描述物质宏观运动的状态参数，由数学方法所构造的一个严格的逻辑演绎体系。

近代科学史上最伟大的巨匠 Einstein 1949 年在他为经典热力学所写的前言中说：“一个理论，如果它的前提越简单，而且能说明的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不会被推翻的。”又指出“尽管热力学结构简单，但难以捉摸。因为热力学的许多想法和概念都难以想象，一下子不能弄清楚，需反复地认识。”

正因为如此，虽然经典热力学作为一个古老的学科，其理论体系已经十分完善，但是对经典热力学中某些基本概念认识的反复并未终结。如“微过程”是人们经常使用的一个基本概念。当经典热力学把一个热力学系统经历有限状态变化的过程抽象地区分为准静态过程和非准静态过程时，习惯上对微过程也作出类似的划分。考虑一个简单可压缩系统经历一个无穷小的状态变化对外所做功量 δW 为例，用系统的状态参量表示为

$$\delta W = PdV$$

人们往往要特别地加以说明，这个关系式仅适用于准静态的微过程。其实这一说明从逻辑上讲是错误的。对一个物质系统，如果它的某一个平衡态 (P, V) 和另一个平衡态 $(P+dP, V+dV)$ 都是确定的，且系统任一状态参量的变化都是无穷小量，则联结这

两个态之间的微过程只能是准静态的。因此，对于上述物质系统，只要存在任何一个确定的微过程，则该过程中系统对外输出的功量恒可以通过上式，即用系统的状态参量加以表述。至于一个系统，如经历一个实际变化过程，从一个热力学状态变化到另一个热力学状态，则因为除了系统的起始状态和终了状态是两个热力学的平衡态以外，变化过程中的任一时刻系统都远离平衡态，无法用热力学状态参量加以描述！所以，不是上述表示微功量的关系式不可应用的问题，而是上述关系式两侧的微过程变化量都因热力学意义下的微过程不存在而不存在的问题。这个看起来十分简单的问题，许多热力学著述都没有注意和认真考虑过。也由于这个问题没有解决，在现代连续力学中有重要应用的 Gibbs-Duhem 方程，即热力学恒等式

$$TdS = dU + PdV$$

是否为一个条件等式，不同著述的说法往往不同。其实，Gibbs-Duhem 方程是有条件的，但这个条件不是通常以为的“可逆过程”（粘性流体运动总是不可逆的），而是运动中物质的“局部平衡态”假设。只要局部平衡态假设成立，则上述关系式恒成立。这正是连续介质运动中 Gibbs-Duhem 方程得以应用的原因。不仅如此，弄清这个概念，对于弄清热力学中的许多概念都是有益的。

再比如人们熟悉的“能质”概念，即能不仅有量还有质。因此，往往将能量中可以用来做功的那个部分称为能量的有用部分。对近代物理作出过巨大贡献的 Kelvin, Maxwell, Gibbs 等人都是这一观点的提出者或认同者。这一观点至今仍极大地影响着人们。然而作者认为这一观点并不正确，具体分析请看本书内容。

任何一门称得上是科学的理论体系，在它论述的范围内必然是自洽的。因此，人们学习、认识或者随着科学的发展去进一步充实和发展一门学科时，当发现认识上的任何不自洽之处，就需要进行认真的思考。这种思考不必囿困于前代巨匠们的几个简单的结论或思维模式，而是如何逐步领会前人在这个领域中所作的总体思维结构。基于此我们的认识会从简单到复杂，从模糊到清

晰，会沿着正确的方向慢慢深化起来。

本书所录有关专题是作者在热力学教学工作中的一些体会，曾编成讲义作为学生学习工程热力学的补充教材。由于涉及经典热力学一些基本概念的不同看法，高等教育出版社和上海交通大学联名于 1994 年秋组织了国内 10 余所大学从事工程热力学教学的专家进行了研讨。今将其重新整理、付诸出版，以求更多的人深入地展开研讨，澄清一些观点，达到共识。我希望随着经典热力学中一些基本观点得以澄清，不仅有利于热力学教学及经典热力学自身的完善，而且也能对热力系统优化分析、连续介质力学等理论研究有所裨益。此外，借此机会向所有曾对这一工作给予支持帮助的前辈、同事和朋友们致以诚挚的谢意！

杨本洛

1995 年秋于上海交通大学

符 号 表

拉丁字母符号

- A 系统与外界的接触面积, m^2
B_Q 系统的热量焓, J
C 系统的热容量, J/K
c 工质的比热, J/(kg · K)
d 微分运算符号
E_Q 系统的热量焓, J
H 系统的总焓, J
h 单位质量工质的焓, J/kg
I 二阶单位张量
m 系统的质量, kg
n 在粒子迁移问题中表示某种物质系统的粒子数
P 系统的压力, Pa
Q 系统与外界交换的热量 (以系统吸入为正), J
q 单位工质的热量交换 (以工质吸入为正), J/kg
R 气体常数, J/(kg · K)
S 系统的总熵, J/K
s 单位工质的熵, 也称比熵, J/(kg · K)
T 系统的温度, K
U 系统的总内能, J
u 单位工质的内能, 也称比内能, J/kg
V 系统所占有的容积, m^3
v 工质的比容, m^3/kg
W 系统与外界交换的功量 (以输出为正), J

希腊字母符号

- δ 微量 (或差分) 符号

η 效率
 μ 化学势
 Π 粘性应力张量
 ρ 工质的密度, kg/m^3
 σ 应力张量
 τ 时间, s
 Φ 系统的焓, J
 φ 单位质量工质的焓, J/kg
 Ω 系统所占的空间域

上 角 标

· 为时间变化率 (如 $\dot{m}$ 为质量随时间的变化率)

下 角 标

C, V 控制容积
 cold 冷库
 exp 容积膨胀
 f 表示流动 (如 S_f 为熵流)
 g 表示产生 (如 S_g 为熵产; W_g 为轴功, 即热机轴上产生的功)
 ire 系统经历的是一个不可逆过程
 l 表示损失 (如 W_l 为功损)
 m 物质源系统
 max 最大值
 net 过程得到的净收益
 pay 过程付出的代价
 R 热源或热库
 re 系统经历的是一个可逆过程
 total 为全部相关物质的总体
 v 表示等容过程
 0, 1 和 2 分别表示环境, 系统的状态 1 和系统的状态 2

目 录

序

前言

符号表	(ix)
一、热力学中微过程量的表示方法和使用限制	(1)
二、热力学系统做功能力分析	(11)
三、耗散功的定义和计算	(23)
四、有热源参与时热力系统做功能力的分析	(29)
五、物质源系统做功能力分析和流动工质的焓	(35)
六、热力系统中热量传递过程的焓分析	(43)
七、热源焓定义式恰当表述的研究	(51)
八、焓方程	(56)
九、焓分析方法	(64)
十、动力循环的热力学第二定律分析方法	(70)
十一、热力学第二定律一种恰当数学表述的尝试	(76)
十二、熵流和熵产	(91)
十三、准静态过程和可逆过程的分析	(103)
参考文献	(114)

一、热力学中微过程量的表示方法 和使用限制

根据数学基本概念，重新限定热力学中微量的恰当意义，一个符合数学意义的微过程定义对热力学中的相关问题进行的讨论往往是十分重要的。

1. 引言

经典热力学的数学基础是古典数学分析中的微积分。热力学基本公式的推导、基本概念的理解都需要对数学分析的微积分有一个准确的理解。只有这样，热力学的许多基本概念才会有一个合理的定义，根据热力学基本定律所作的推衍才严格、可靠。

2. 数学中微分的意义和热力学中微量的概念

《大百科全书·数学卷》的“微积分学”条目中说：“16 世纪……数学中开始研究各种变化过程中变化着的量之间的依赖关系，引进了变量，形成数学中的转折点”。因此，在应用微积分的基本理论，对一个学科的基本量加以定义时，要深刻认识到“动”的概念是高等数学与中等数学的本质差异所在。微积分中的微量不是一个简单的小量，而是一个可以不断变化、趋于零的量。热力学中的热力学状态参数和对应的微量必须和上述定义吻合，如 δT ， δV ， δP 等等。对于一自变量，或作为自变量连续函数的因变量的线性部分（又称为主体部分），上述小量可以用微分 dT ， dV ， dP 表示。

相反，是否任何一个用数表示的物理量都可以存在上述的微

变量呢？答案是否定的。在数学上只有可以连续变化的量才谈得上微变量，两个离散量间存在有限量的差。同样，热力学中一个系统的状态参数的变化得以连续进行，或者说系统变化时，相应的状态参数是存在的且在连续变化，对该系统的这个状态参数，才谈得上能够使用微变量的概念。比如一个封闭系统，如果它的边界被固壁所包围，对它的体积使用微变量是没有意义的，即使这个物理量作为自变量使用时也不例外。

自由膨胀是热力学中讨论的一个典型问题。图 1.1 表示某气体构成的封闭系统被刚性隔板隔离在刚性容器的一侧，容积为 V_1 ，抽去隔板，气体充满整个容器，容积为 V_1+V_2 ，该过程是一个典型的不可逆过程，称为自由膨胀。由于整个过程中系统处于高度的不均匀状态中，远离经典热力学所定义的平衡态，无法用经典热力学的方法加以描述。因此，对这个过程来说，封闭系统初态的体积 V_1 和终态的体积 V_1+V_2 ，相当于数学上的两个离散量，尽管研究这一过程时经常把体积 V 作为自变量，但使用体积的微变量 dV 从数学和物理两方面看都是不正确的。

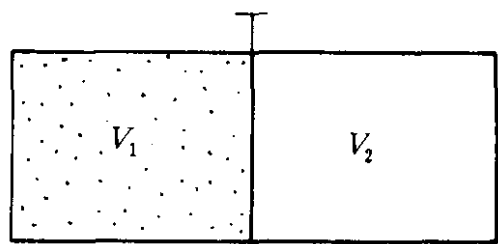


图 1.1 自由膨胀

综上所述，微变量的概念看似简单，好像处处可以使用，其实不然。热力学中的一些物理量，即使是状态参数，也不能随意使用微变量的概念。当一个热力学系统从一个状态向另一个状态变化时，对于那些在变化过程中，允许

变化且确定存在的热力学量，在满足数学上连续性要求的“点”附近，才具有确定意义的微变量存在。或者说，对于一个热力学系统，只有处于平衡态，在可以作连续变化的邻域中，热力学量的微变量才是有意义的。反之，对于热力学系统，经历一个实际过程从一个确定状态变化到另一个确定状态时，由于系统远离平衡态，无法用热力学状态量表述它的宏观统计状态。对系统经历的实际过程，在状态图中，除了始点和末点的状态对应于两个孤立

的点以外，其它时刻的热力学量已不复存在，当然也谈不上微变量了。

3. 微功量和微热量的数学表示及条件

一个热力系统和外界进行功量及热量的交换是热力系统之间能量交换的两种形式。当封闭系统处于平衡状态，系统的体积发生了 dV 的变化，相应的对外所做的功量称为该系统所做的微功量，记作 δW 。采用记号 δ 而不采用 d ，是为了表示功量 W 和经历的具体历程有关。所以，微功量不能像数学中独立变量的函数那样，表示为某一状态参数的全微分。对于简单可压缩系统，热力学通常将系统经历一个准静态变化时，对外界所做的微功量在略去高阶小量以后，表示为

$$\delta W = PdV \quad (1.1)$$

至于一个不可以视为准静态过程的实际过程，王竹溪教授在其《热力学》著述中写道“在过程进行中，物体各部分都在变化，作用于物体整个部分的力也会有一些变化，情形可能很复杂，一般上式不可以应用，除非是‘定压过程’和‘等体积过程’。”这一看法是人们普遍接受的观点。

在对这个人们业已十分习惯了的经典结论评论以前，需引用热力学中准静态过程的定义：“造成系统状态改变的不平衡势差无限小，以至该系统在任意时刻均无限接近于某个平衡态的过程称为准静态过程”。

当然，准静态过程中系统的微功量可以用式 (1.1) 表示。但提出以准静态过程为使用该式的必要条件是否恰当呢？下面就此问题进行讨论。其实只要注意到上述微量的准确数学定义，就会发现对一个处于以 P 和 V 作为表征的平衡态下的系统，当系统经历一个确定的微变化，其体积从 V 变到 $V+dV$ 时，终态 $(P+dP, V+dV)$ 只能是和原平衡态无穷接近的另一个平衡态，驱使这种微变化的势必须无穷小，否则系统状态必然经历一个有限跃变，不

再是式 (1.1) 定义时的微过程了。

因此，我们说式 (1.1) 表现的是处于确定平衡态下的封闭系统，在其无限接近邻域中宏观形式能量传递量度的普遍关系式。只要作为基准的系统热力学状态是平衡态，对应于数学上是以两独立的状态参数为坐标的坐标图上的一个确定点，则由独立参数确定变化所决定，和该点邻近的任一点依然是平衡态。当然，式 (1.1) 普遍成立。对确定的微过程，自变量的微变化是确定的。

需要提请注意的是，这里所说的普遍成立是针对从一点到邻近点所经历的过程是否可逆而言。如果说式 (1.1) 有条件，则第一，这个作为基准的热力学状态必须是平衡态，也就是状态图上必须有一确定点；第二，作为自变量的微分 dV 首先必须存在，这样式 (1.1) 右侧的小量 PdV 才存在。离散量谈不上微分，因此式 (1.1) 对“等体积过程”无条件成立，仅仅是从等式两边的量实际上都不存在而言才是成立的。至于对于一个定压的实际过程，由于实际过程中任一热力学量的变化都是有限大小的变化，不存在按微过程所要求的两个要多接近就可以多接近的确定的状态点，此时式 (1.1) 应改为用表示有限大小差别的符号 Δ 取代已经约定为无穷小量的记号 δ 。显然，两式所表现的物理学对象和数学形式都是不同的，不应混为一谈。

对数学上的一些基本的、甚至似乎十分熟悉和简单的概念的理解若有任何疏忽，不加以严格推敲，则往往会在热力学的相关问题上引起失误。如上面所说的自由膨胀过程，由于自变量 V 在整个过程的进行中是两个离散点，自变量的微分 dV 不存在，当然完全谈不上由 dV 表示的关系是否适用的问题。

显然，基于同样的理由，对系统在微过程中的传热量 δQ 也可以按照上述理解的那样，无条件地用状态参数表示为

$$\delta Q = TdS \quad (1.2)$$

只要作为基准的状态是平衡态，以及此处视为自变量 S 的微变化量 dS 与相应的微吸热量 δQ 是一对确定的量，则上述关系成立。

有人曾提出这样的问题：系统经历一个从 A 到 B 的非平衡态

过程,如图 1.2 所示,假如上述结论成立,由于系统是逐次变化的,从 A 出发的第一个邻点是平衡态,那么第二个邻点作为第一个邻点的邻点也是平衡态.依此下去,则任何一个非平衡态过程不都可以演变为准静态过程了吗?

我们说一个平衡态的任意邻近点一定是平衡态,其前提是你首先必须把邻近点确定下来.也就是说,一个平衡态的邻近点必然是平衡态,是以一个确定的邻近点为前提的.如果邻点自身不存在,又怎么对这个邻点是否是平衡态加以判断呢?对于非准静态过程,一旦初始的平衡态被破坏,

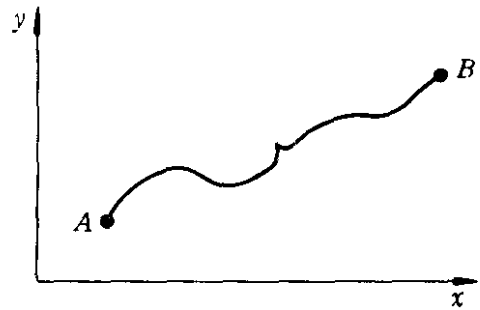


图 1.2 热力学过程

系统的行为便无从描述.作为它离开平衡态的第一个邻点都不存在,何以能找到第二、第三个邻点呢?事实上,你如能在 AB 变化过程中依次确定邻点,则这个由确定邻点构造的确定曲线必然是准静态过程,尽管这个过程像图 1.2 所示那样弯曲不规则.对非准静态过程,从过程一开始,直到终了以前,系统一直处于混乱状态,无法找到那个作为推理起点的第一个邻点,当然更谈不上以后再去确定邻点的邻点.如果邻点都确定不了,当然根本不存在这个邻点是否为平衡态的讨论了.

我们再次强调,说式 (1.1)、(1.2) 无条件成立,是针对一个确定的平衡态的邻近,对应于任一个有确定意义的自变量,该式两侧的微变量首先是一个存在的量时,则该式绝对成立.至于非准静态过程,它从离开初始状态一开始,直至达到终了状态以前,描述系统热力学宏观状态的任一物理量都不存在.自然,该过程中原来热力学意义上的全部状态参数,已经失去严格数学意义下连续变量的意义.因此,对一个实际过程,不是说上述两式的等价关系是否可以应用的问题,而是这个以微量表述的数学表达式两侧的量自身都不存在,以至讨论微功量和微热量定义是否适用已经失去意义.在实际过程中,微功量、微热量和上述两式

的形式已不复存在.

4. 澄清上述问题的意义

上述一个看似简单的问题在经典热力学中却被疏忽了 100 多年. 弄清这一概念对理顺热力学的许多基本问题都是有价值的. 下面仅举一、二例.

(1) 对热力学基本微分式的理解

热力学第一定律的数学表达式

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.3)$$

一贯被认为是普遍适用的. 但由状态参量表示, 称为基本关系式或 Gibbs 方程的形式

$$TdS = dU + PdV \quad (1.4)$$

是否普遍成立的问题, 却似乎需要讨论^[8]. 尽管许多著述都已明确指出该式普遍成立, 但这种认识大多是基于熵变等于连接始末两状态的任一可逆过程的吸热量和系统温度 T 之间的积分的定义所得, 即由

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{re}}}{T} \\ &= \int_1^2 \frac{dU + PdV}{T} \end{aligned}$$

与

$$\Delta S = \int_1^2 dS$$

脱去积分号以后所推得. 其实这个证明是错误的. 因为第一个熵变方程的右侧, 除了积分上下限分别由经历实际过程的热力学系统的终了和初始状态表示以外, 被积函数 $\frac{\delta Q_{\text{re}}}{T}$ 和 $\frac{dU + PdV}{T}$ 是和真实过程毫不相关的两个微变量. 同样, 经历一个实际过程时, 系统自离开初状态起, 至到达终了状态以前, 由于系统处于不平衡