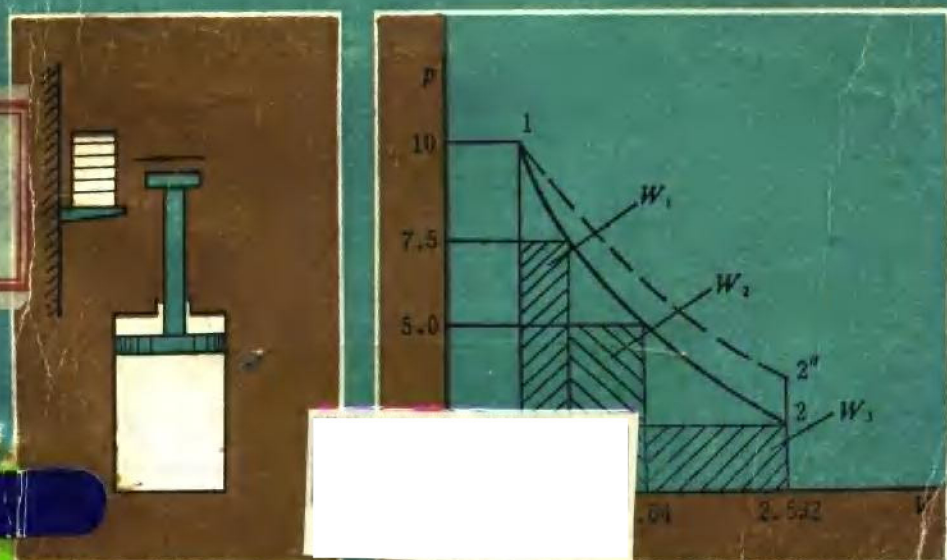


# 热力学原理及应用

蒋汉文 邱信立 编著

同济大学出版社



# 热力学原理及应用

蒋汉文 邱信立 编著

同济大学出版社

# 前 言

编者从1980年起为研究生讲授热力学，曾编有《热力学讲义》一书，先后油印三次。在第一二次油印之后，兄弟院校前来索取作为研究生教材或作为教师自学进修的，为数不少。每一次付印时，在内容上均有增删。这次铅印，公开发行，我们将原定书名《热力学讲义》改为《热力学原理及应用》，以别于理科的《热力学》。本书是综合各有关书刊中的材料编辑而成的；各章所需图表，分散列入相应各章之内，以避免前后反复查阅，因此在书尾附录中的图表，为数不多。

凡是当前大学用《工程热力学》教材中所共同的内容，在本教材中尽量避免重复，但为了叙述上的前呼后应，在部分内容上也有必要的重复。本书最初的编写宗旨在于提供我校工程热物理和热能利用等专业研究生作教材。全书文字力求浅显明了，以利研究生及高年级大学生自学。通过多年的教学实践，本教材可满足3学分左右的教学内容。采用的教学方法，可以用讨论班的方式进行，由学生提问，然后师生共同一起讨论；也可以先由教师启发提示，由学生在教室里自学一段时间，然后进行讨论。总之，研究生和高年级大学生的学习主要靠他们自学，而不宜靠教师讲授。

本课程的任务是使研究生和大学生在学习大学初级课程《工程热力学》的基础上，对热力学的基本原理，在内容上有所加深拓宽，但仍然是从工程观点出发，为有效地利用热能和节能技术服务，为开展科学研究增添后劲。

全书共分十二章，第一章的重点内容在于加深热力学的基本概念，注意阐明准静态过程的物理本质。第二章是从微观方法简

介理想气体分子运动论，从而得到物质热力学特性的统计的和平均的数值，特别是气体分子的平均自由行程。从第三章起至第五章以及第十章，都是拓宽热力学第一、二、三定律的内容。第六章综述了常用的八个工质状态方程，比较各个方程的准确性、适用性和方程的繁简程度。第七章湿空气热力学是以维里状态方程出发来处理二元混合气体的性质，为了详细阐明热力学湿球温度，在本章中引进了热湿交换理论。第八、九两章内容均属以经典热力学原理应用于单元系统的复相平衡以及可压缩流体在喷管中流动的计算，也兼涉到正激波的发生及其不可逆性。第十一章内容不属于经典热力学范畴，重点研究不可逆过程的熵产率和昂色格理论。第十二章论及热力学个别问题如能量的直接转换、气体的输运性质、负开尔文温度等。此外由于热力学已有200余年的历史，体系完整，以致有些学者认为热力学内容已经完美无缺，近代没有什么新内容可供研究发展，从而使部分教师感到困惑，但事实不然，为此，在本章之末特别指出热力学还是大有发展余地和前景的。

本书第二章至第七章由邱信立编写，第一章和第七章以后的五章均由蒋汉文编写，并对全书做了统稿工作。书中例题、习题和图表，除第六章部分内容外，均采用我国的法定计量单位制。为了培养研究生和大学生加深理解课程内容，培养他们分析问题和阅读参考文献的能力，为此，各章均有一定数量的习题，也列出一些主要参考文献。为了使研究生和大学生们的电算不断线，书中部分习题和例题可以利用微机进行计算。在本书的附录5中，附有计算第六章六个状态方程中 $p$ ， $v$ ， $T$ 的程序，此程序是按通用的FORTRAN语言编写的，可供读者采用。

书稿改写完成后，由上海机械学院蔡祖恢教授精心审阅，提出了许多宝贵意见，对提高书稿质量，作出了贡献；同济大学热工教研室郑万烈副教授和吴国联博士也提出了不少有益的见解，编者在此一并表示衷心感谢。

由于编者学识有限，理论水平不高，教学改革的实践经验不多，书中错误之处，在所难免，竭诚希望读者及兄弟院校采用本书的师生指出，以便在今后作出改正。

蒋汉文 邱信立

1988年5月于同济大学

# 主要符号表

## 拉丁文符号

|       |                                   |
|-------|-----------------------------------|
| $A$   | 截面积                               |
| $a$   | 音速; 加速度                           |
| $b_q$ | 热量焓                               |
| $C$   | 电容量                               |
| $c$   | 流速; 比热                            |
| $D$   | 自扩散系数                             |
| $E$   | 总能量; 电动势; 电压; 弹性模量                |
| $e$   | 应变变量; 单位质量能量                      |
| $e_b$ | 黑体辐射力                             |
| $e_p$ | 宏观位能                              |
| $ex$  | 单位质量工质焓                           |
| $F$   | 力; 自由能; 截面积                       |
| $F_i$ | 广义力                               |
| $f$   | 自由度数目; 单位质量自由能; 逸度; 力             |
| $G$   | 自由焓; 流量                           |
| $g$   | 单位质量自由焓; 重力加速度                    |
| $H$   | 焓                                 |
| $h$   | 单位质量焓; 普朗克常数                      |
| $I$   | 电流                                |
| $J$   | 流                                 |
| $K$   | 玻尔兹曼常数; 动能; 弹簧系数                  |
| $k$   | 单位质量动能; 导热系数                      |
| $L$   | 唯象系数; 长度                          |
| $l$   | 分子平均自由行程 (或用希腊文 $\bar{\lambda}$ ) |
| $M$   | 质量; 分子量; 马赫数                      |

|           |                 |
|-----------|-----------------|
| $M_0$     | 摩尔质量            |
| $m$       | 质量；分子质量         |
| $\dot{m}$ | 质量流率            |
| $N$       | 分子数             |
| $N_0$     | 阿佛加德罗数          |
| $n$       | 分子浓度；分子密度；分子流   |
| $n_0$     | 总分子密度；粒子密度      |
| $P$       | 位能              |
| $p$       | 单位质量位能；压力；热力学概率 |
| $Q$       | 热量；热流量          |
| $\dot{Q}$ | 热流率             |
| $q$       | 比热流             |
| $R$       | 气体常数；电阻         |
| $R_0$     | 通用气体常数          |
| $r$       | 汽化潜热            |
| $S$       | 熵               |
| $s$       | 单位质量熵（也称比熵）     |
| $T$       | 热力学温度           |
| $t$       | 摄氏温度            |
| $U$       | 内能              |
| $u$       | 单位质量内能（也称比内能）   |
| $u_b$     | 黑体辐射密度          |
| $V$       | 容积；电压           |
| $v$       | 比容              |
| $W$       | 功；膨胀功（也称体积功）    |
| $\dot{W}$ | 功率              |
| $w$       | 单位工质质量功         |
| $X$       | 力               |
| $X_1$     | 广义位移            |
| $Z$       | 高度；压缩因子         |

### 希腊文符号

|                |                           |
|----------------|---------------------------|
| $\alpha$       | 定容压力系数                    |
| $\beta$        | 定压膨胀系数                    |
| $\varepsilon$  | 发射率(也称黑率)                 |
| $\epsilon$     | 塞贝克系数; 原子能级               |
| $\epsilon_k$   | 微观动能                      |
| $\epsilon_p$   | 微观位能                      |
| $\eta$         | 效率                        |
| $\eta_D$       | 扩压管效率                     |
| $\eta_N$       | 喷管效率                      |
| $\theta$       | 爱因斯坦温度; 分子碰撞频率; 单位容积熵产率   |
| $\kappa$       | 比热比                       |
| $\lambda$      | 分子平均自由行程(或用拉丁文 <i>l</i> ) |
| $\mu$          | 定温压缩系数; 化学势; 粘度系数         |
| $\mu_j$        | 焦耳-汤姆生系数                  |
| $\nu$          | 振动频率                      |
| $\pi$          | 珀耳帖系数                     |
| $\rho$         | 密度; 汽泡半径; 材料电阻率           |
| $\sigma$       | 应力; 表面张力; 汤姆生系数; 黑体辐射常数   |
| $\tau$         | 时间; 剪应力; 负倒温标             |
| $\omega$       | 分子速度; 立体角                 |
| $\bar{\omega}$ | 平均速度                      |
| $\omega_{mp}$  | 最可几速度                     |
| $\omega_{rms}$ | 均方根速度                     |

### 下角标

|       |     |
|-------|-----|
| $a$   | 有用  |
| $adi$ | 绝热  |
| $b$   | 黑体  |
| $c$   | 临界  |
| $cv$  | 控制体 |
| $e$   | 出   |
| $ex$  | 焗   |



|             |            |
|-------------|------------|
| <i>ext</i>  | 外部         |
| <i>f</i>    | 流；生成       |
| <i>g</i>    | 产生         |
| <i>HR</i>   | 热源         |
| <i>i</i>    | 进          |
| <i>int</i>  | 内部         |
| <i>irr</i>  | 不可逆        |
| <i>isol</i> | 孤立         |
| <i>k</i>    | 动压；动能      |
| <i>l</i>    | 损失         |
| <i>m</i>    | 机械的        |
| <i>n</i>    | 法线方向       |
| <i>o</i>    | 滞止参数       |
| <i>p</i>    | 定压；内压；位能   |
| <i>r</i>    | 对比态        |
| <i>rev</i>  | 可逆         |
| <i>s</i>    | 轴，系统；饱和；定熵 |
| <i>T</i>    | 喉部参数       |
| <i>v</i>    | 定容         |
| <i>wl</i>   | 作功能力损失     |

### 上角标

|          |  |
|----------|--|
| '        | 液相   |
| "        | 汽相   |
| <i>f</i> | 表面相  |
| *        | 对比参数   |
| •        | 标准态(指 $p=1\text{atm}$ , $t=25^\circ\text{C}$ ) |

# 目 录

|            |                           |        |
|------------|---------------------------|--------|
| <b>第一章</b> | <b>基本概念</b> .....         | ( 1 )  |
| 1-1        | 热力学研究对象及研究方法.....         | ( 1 )  |
| 1-2        | 热力平衡状态.....               | ( 2 )  |
| 1-3        | 准静态过程与非准静态过程.....         | ( 5 )  |
| 1-4        | 可逆过程与不可逆过程.....           | ( 6 )  |
| 1-5        | 温度的热力学定义式.....            | ( 16 ) |
| 1-6        | 温度的测量与修正.....             | ( 19 ) |
| 1-7        | 工质的广延参数、强度参数和状态公理.....    | ( 23 ) |
| 1-8        | 热量和功量.....                | ( 25 ) |
| <b>第二章</b> | <b>气体分子运动论</b> .....      | ( 33 ) |
| 2-1        | 概述.....                   | ( 33 ) |
| 2-2        | 理想气体压力的微观推导及其温度的微观解释..... | ( 34 ) |
| 2-3        | 能量均分原理.....               | ( 38 ) |
| 2-4        | 大气压方程.....                | ( 45 ) |
| 2-5        | 气体分子速度分布律.....            | ( 47 ) |
| 2-6        | 平均速度、均方根速度、最可几速度.....     | ( 53 ) |
| 2-7        | 分子平均自由行程.....             | ( 56 ) |
| <b>第三章</b> | <b>热力学第一定律</b> .....      | ( 61 ) |
| 3-1        | 系统的能量.....                | ( 61 ) |
| 3-2        | 闭口系统热力学第一定律表达式.....       | ( 62 ) |
| 3-3        | 变质量系统基本方程.....            | ( 65 ) |
| 3-4        | 开口系统热力学第一定律表达式.....       | ( 67 ) |
| 3-5        | 典型变质量系统热力过程分析.....        | ( 69 ) |
| <b>第四章</b> | <b>热力学第二定律</b> .....      | ( 82 ) |
| 4-1        | 过程的方向性与热力学第二定律.....       | ( 82 ) |

|            |                               |                |
|------------|-------------------------------|----------------|
| 4-2        | 熵与孤立系统熵增原理.....               | ( 84 )         |
| 4-3        | 熵方程.....                      | ( 86 )         |
| 4-4        | 热力学第二定律用于能量转换, 焓和熵.....       | ( 91 )         |
| 4-5        | 热力学第二定律喀喇氏的说法.....            | ( 99 )         |
| 4-6        | 非平衡状态下气体分子速度分布——玻耳兹曼函数简介..... | ( 100 )        |
| 4-7        | 熵与概率的关系——熵的物理意义.....          | ( 104 )        |
| <b>第五章</b> | <b>热力学一般关系式及其应用.....</b>      | <b>( 110 )</b> |
| 5-1        | 概述.....                       | ( 110 )        |
| 5-2        | 偏导数基础.....                    | ( 111 )        |
| 5-3        | 简单可压缩系统的重要关系式.....            | ( 112 )        |
| 5-4        | 熵, 焓及内能的热力学关系式.....           | ( 117 )        |
| 5-5        | 比热关系式.....                    | ( 121 )        |
| 5-6        | 焦耳-汤姆生系数.....                 | ( 123 )        |
| 5-7        | 自由能, 自由焓与最大功定理.....           | ( 126 )        |
| 5-8        | 特性函数.....                     | ( 129 )        |
| 5-9        | 表面张力与表面能的关系.....              | ( 131 )        |
| <b>第六章</b> | <b>实际气体状态方程及对比态原理.....</b>    | <b>( 135 )</b> |
| 6-1        | 范得瓦耳斯方程.....                  | ( 135 )        |
| 6-2        | 贝蒂-布里治曼方程.....                | ( 139 )        |
| 6-3        | 其它形式的状态方程.....                | ( 142 )        |
| 6-4        | 维里状态方程.....                   | ( 151 )        |
| 6-5        | 根据状态方程计算热力学参数.....            | ( 154 )        |
| 6-6        | 对比态原理及热相似.....                | ( 156 )        |
| 6-7        | 严家驷对比态方程.....                 | ( 160 )        |
| 6-8        | 实际气体状态方程的一般特性.....            | ( 161 )        |
| 6-9        | 实际气体余焓及余熵的计算.....             | ( 165 )        |
| 6-10       | 逸度和逸度系数.....                  | ( 172 )        |
| <b>第七章</b> | <b>湿空气热力学.....</b>            | <b>( 179 )</b> |
| 7-1        | 湿空气性质.....                    | ( 179 )        |
| 7-2        | 热湿交换原理.....                   | ( 188 )        |

|             |                                      |         |
|-------------|--------------------------------------|---------|
| 7-3         | 用干、湿球温度计测量湿度.....                    | ( 191 ) |
| 7-4         | 湿球温度与热力学湿球温度的关系.....                 | ( 200 ) |
| <b>第八章</b>  | <b>单元系统复相平衡</b> .....                | ( 205 ) |
| 8-1         | 系统平衡态判据及单元系统热力学平衡态条件.....            | ( 205 ) |
| 8-2         | 平衡的稳定性条件——四种平衡及其稳定性条件.....           | ( 210 ) |
| 8-3         | 从相平衡导出克劳修斯-克拉珀龙方程.....               | ( 212 ) |
| 8-4         | 潜热随温度的变化率.....                       | ( 213 ) |
| 8-5         | 蒸汽压方程.....                           | ( 216 ) |
| 8-6         | 有弯曲分界面的相平衡.....                      | ( 219 ) |
| 8-7         | 临界点及液汽两相的转变.....                     | ( 226 ) |
| 8-8         | 潜热的测定方法及计算公式.....                    | ( 230 ) |
| <b>第九章</b>  | <b>可压缩流体在管道中的流动</b> .....            | ( 235 ) |
| 9-1         | 一维绝热流动.....                          | ( 235 ) |
| 9-2         | 一维绝热流动的滞止参数.....                     | ( 242 ) |
| 9-3         | 理想气体的音速.....                         | ( 245 ) |
| 9-4         | 理想工况下的喷管及计算公式.....                   | ( 247 ) |
| 9-5         | 利用对比态参数进行喷管计算.....                   | ( 250 ) |
| 9-6         | 定熵流动的壅塞现象.....                       | ( 257 ) |
| 9-7         | 渐缩渐扩喷管中的定熵流动.....                    | ( 258 ) |
| 9-8         | 喷管中的正击波, 瑞利线和范诺线.....                | ( 260 ) |
| 9-9         | 正击波的计算公式及其函数表.....                   | ( 263 ) |
| 9-10        | 正击波的理论分析.....                        | ( 265 ) |
| 9-11        | 喷管及扩压管的工况系数.....                     | ( 272 ) |
| <b>第十章</b>  | <b>热力学第三定律</b> .....                 | ( 277 ) |
| 10-1        | 绝热去磁致冷原理.....                        | ( 277 ) |
| 10-2        | 热力学第三定律的表述和讨论.....                   | ( 280 ) |
| 10-3        | 热力学第三定律的推论.....                      | ( 284 ) |
| 10-4        | 绝对熵的计算.....                          | ( 286 ) |
| 10-5        | 在1860~1979年一百余年内走向绝对零度K的时间表<br>..... | ( 288 ) |
| <b>第十一章</b> | <b>不可逆过程热力学</b> .....                | ( 292 ) |

|   |                       |         |
|---|-----------------------|---------|
| 11-1  | 概述                    | ( 292 ) |
| 11-2  | 不可逆过程的唯象定律            | ( 293 ) |
| 11-3  | 昂色格理论——倒易关系           | ( 295 ) |
| 11-4  | 流与力的适当选择              | ( 296 ) |
| 11-5  | 不可逆过程系统中的熵产率          | ( 297 ) |
| 11-6  | 在粘性流、电流、热流和物质流过程中的熵产率 | ( 301 ) |
| 11-7  | 热电现象                  | ( 306 ) |
| 11-8  | 热电偶的热电效应              | ( 309 ) |
| 11-9  | 热电直接制冷——珀耳帖效应的应用      | ( 319 ) |
| 11-10   | 半导体制冷组件的性能分析和设计       | ( 320 ) |
| <b>第十二章 热力学的个别问题</b>  |                       | ( 327 ) |
| 12-1  | 能量的直接转换               | ( 327 ) |
| 12-2  | 黑体热辐射四次方定律            | ( 336 ) |
| 12-3  | 气体的输运现象与输运系数          | ( 340 ) |
| 12-4  | 负开尔文温度及热力学第一、二、三定律    | ( 348 ) |
| 12-5  | 热力学近代新发展的信息           | ( 356 ) |
| <b>附录</b>   |                       | ( 362 ) |
| 附录表1 常用物理常数表  |                       | ( 362 ) |
| 附录表2 中华人民共和国法定计量单位表   |                       | ( 363 ) |
| 附录表3 在标准状态下( $p=1\text{atm}$ , $t=25^\circ\text{C}$ )的生成焓、<br>生成自由焓和绝对熵 |                       | ( 366 ) |
| 附录4 几种半导体材料的物性图   |                       | ( 367 ) |
| 附录5 计算六个状态方程 $p, v, T$ 的电算程序框图  |                       | ( 370 ) |
| 附录6 六个状态方程 $p, v, T$ 三个状态参数的电算程序  |                       | ( 371 ) |
| 习题答案  |                       | ( 379 ) |
| 外文人名对照表   |                       | ( 381 ) |
| 索引  |                       | ( 384 ) |

# 第一章 基本概念

## 1-1 热力学研究对象及研究方法

热力学是研究热能和其他形式的能量之间的转换、以及能量与物质性质之间的关系的一门基础科学。能量是物质运动的量度，因此，也可以说热力学是研究物质运动和其他各种运动形态之间相互转换的规律、以及热运动对物质性质的影响的一门科学。

研究物质热力性质有两种不同的方法：一种是宏观热力学方法，即经典热力学方法；另一种是统计热力学方法。

宏观热力学方法是以宏观观点研究物质的性质，把物质看作是连续的整体，它的着眼点是物质平均的、总的、全局的效果。具体来讲，它是从宏观现象出发，按直接观察和实验而总结出的自然界的一些普遍的、基本的规律作为基础，据此然后进行演绎、推论而得到具有高度普遍性的结论。因此，宏观方法是建立在大量观察及实验的基础上，是人类通过长期观察自然界的经验总结，它的正确性为无数经验所证明，是可靠的和具有普遍意义的。另一方面，宏观热力学方法不要求对所研究的物质的原子模型及物质微粒运动规律作出任何假定。因此，它的结论不会随着物质性质的新知识被发现而改变。但正因为它不涉及物质的微观结构，因而宏观方法也有其缺点，它无法解释热现象的本质，不能解释微观物质结构中个别分子的个别行为，从而也不能求得物质的具体性质。

统计热力学方法是以微观观点研究物质的性质，是从物质内部微观结构出发，借助物质的原子模型及描述物质微粒行为的量

子力学，利用统计方法去研究随机运动的分子，从而得到物质的统计平均性质，最后得出描述物质热现象的基本规律。微观方法能从物质内部分子运动的微观机理来更深刻地解释热现象的本质，从而进一步解释物质的宏观性质。统计热力学方法还能在对物质的微观结构作出某些假定，建立模型后求得具体物质的各种热力学性质以及深刻解释熵的物理意义等物理现象的本质。但微观方法也有其局限性，其原因是所选用的物质结构的物理模型只是物质实际结构的近似，因而统计计算结果与实际的难以完全一致，所以它的结论不及宏观方法可靠而且有一定的局限性。

从上面的两种热力学研究方法的简单介绍可知：通常所谓的热力学均采用宏观方法，属于经典热力学范畴。由于热力学只研究热运动的特殊形式——热力学平衡状态(简称平衡态)或几乎平衡的准静态，因而，实际上就是热静力学。热力学所研究的热力系统的热力过程都是由一系列平衡状态或准静态所组成的连续变化过程，而这种过程的进行和这种状态的达到，从理论上讲需要相对无限长的时间。因此，热力学中不牵涉时间这一变量，也不涉及过程的速率。由于热力学只研究热力系统的平衡性质，因而也可称为平衡态热力学。

研究不平衡状态的非平衡态热力学，也称为不可逆过程热力学，或相应地称为热动力学。不可逆过程的规律一般不属于热力学研究的范畴，热力学只能对其特性作一定说明。本书着重介绍平衡态热力学理论和应用，对不可逆过程热力学仅作为扩大知识面作一些适当的介绍。

## 1-2 热力学平衡状态

热力学是以平衡状态为基础的。平衡状态是热运动的一种特殊形式，系统平衡状态的定义是：一个系统在除了恒定的外力场(如重力场)外，不受其它外界影响的条件下，经过一定时间后，系统的宏观状态参数将不再随时间而变化，此时，系统就处于平

衡状态。当系统处于平衡状态时，必然不存在促使状态改变的任何不平衡位势，不平衡位势可以是力的、热的、化学的、电的，也可以是上述位势的组合形式。当系统内不存在不平衡力时，则系统处于力平衡状态，如果忽略由于重力引起的压力随高度的变化，则系统内部具有均匀一致的压力。当系统内部没有温度梯度时，则系统处于热平衡状态而具有均匀一致的温度。当系统内既无化学反应也无扩散或溶解这类过程时，则系统处于化学平衡状态。当系统没有电位梯度时，则系统处于电平衡状态。如果系统内部不存在任何不平衡位势，包括力的、热的、化学的、电的，则系统处于热力平衡状态。在一般的热力过程中，没有化学反应，也没有电位梯度，则系统达到平衡状态的条件是：力平衡、热平衡和相平衡。这种平衡状态就称为热力平衡状态，简称平衡态。<sup>[1]</sup>

热力平衡状态具有下列特点：

(1) 平衡态的热力系统在无新的外界不平衡位势作用下，一切宏观的变化停止，表达热力系统的宏观参数如压力、温度、比容、比熵、比焓等都将不随时间而变化，而且一般来讲，纯物质单相的热力系统当略去其重力场的影响时，将在整个热力系统中具有均匀参数值的性质。

(2) 热力系统有新的外界不平衡位势作用时，热力系统平衡态被破坏(均匀态变为非均匀态)，因为热力系统由于新的外界作用，如外界的压力和温度发生变动而产生内外压力差  $\Delta p$  和内外温度差  $\Delta T$ ，从而不断地由平衡态转向不平衡态，而在不平衡态下的热力系统又由于有趋向平衡态的自发倾向而力图恢复其平衡态。由不平衡态开始出现而最后又达到新的平衡态所经历的时间称为弛豫时间。

(3) 弛豫时间的长短与过程的性质有关，可以相差很远，如气体的压力由不平衡态转向平衡态的弛豫时间极短，一般可略而不计，但气体中不同浓度的均匀化，则可以长到几秒钟或更长一



些时间。

(4) 在(2)的条件下, 气体离开平衡态的距离主要决定于外界作用的大小与快慢和所需弛豫时间的长短。假如弛豫时间极短而外界作用又比较小而慢, 如一般的  $\Delta p$  并不大而且是相对缓慢地变化, 气体的状态变化可以认为是在接近于连续的平衡状态下进行的。反之, 则离平衡态就较远。

(5) 宏观参数的平衡并不意味着微观分子的平衡, 每个分子的位置和能量在不断地、无序地变化, 但它们的宏观统计数值不变或起伏甚微。

(6) 宏观参数的起伏与热力系统中所含分子数有关, 如所取体积太小, 分子数不多, 可能有的起伏幅度就比较大, 这样, 宏观热力学平衡就失去其意义。

影响热力系统热力平衡的外界作用最常遇到的有两种: 一种是与外界作功的交换, 另一种是与外界热量的交换, 两种都是系统与外界的能量交换作用, 前者是单向而齐整的宏观的分子协力推动的结果, 后者则是微观分子无序地碰撞的结果。热力系统在以分子的推动和无序碰撞对外界作功与热量的交换时, 它的本身状态可以是平衡的和不平衡的。具体说来, 当与外界进行功交换时, 如存在于气缸与活塞之间的气体对外作功, 外界的输功机构必然有阻力, 即气体的内部压力必须比外界压力大一个  $\Delta p$ , 才能推动活塞对外作功。若在绝热条件下, 当活塞被推动前进时, 气体就将膨胀, 由于膨胀, 气体在靠近活塞这一层先要有些微压降(首先膨胀), 产生气体内部压力的不均匀, 然后再由不均匀转到均匀, 获得新的平衡。如内外压力差  $\Delta p$ , 继续地被维持着, 则气体的压力将不断地往复于均匀与不均匀之间, 即内部平衡与不平衡之间。此时因为压力参数由不均匀或不平衡趋向于均匀或平衡的时间极短(气体内压力波传播速度等于音速), 故气体内部的压力可以认为是极接近于均匀或平衡态的。但因为气体是在继续地降压膨胀, 故气体内部的平衡态不等于压力参数的固定