

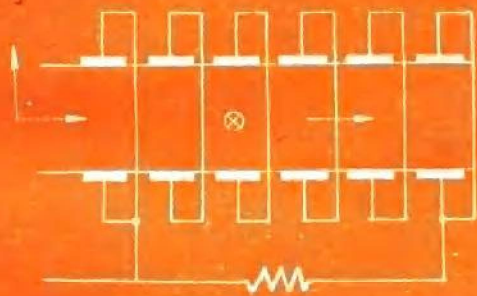
波兰] S. 威斯尼夫斯基 B. 斯坦尼斯捷夫斯基 R. 西马尼克 合著

不平衡过程热力学

陈军健 殷开泰 李鹤立 合译

高等教育出版社

715395



715395

TK123/11

7

不平衡过程热力学

[波兰] S. 威斯尼夫斯基

B. 斯坦尼斯捷夫斯基 合著

R. 西马尼克

陈军健 殷开泰 李鹤立 合译

11/29/20



C0456813

高等教育出版社

内 容 简 介

本书经高等学校工科热工编委会推荐，由南京工学院陈军健副教授等根据波兰科技出版社 1976 年出版、S. 威斯尼夫斯基(S. Wisniewski)等著《不平衡过程热力学》(英文版)一书译出。该书主要是从工程观点出发介绍不平衡热力学原理，并以热电发电机、热电制冷机、热离子发电机以及磁流体发电机等为例子介绍不平衡热力学在工程上的应用。本书可作为高等学校工科机械动力、工程热物理各专业大学生、研究生、教师的教学参考书，亦可供有关科技人员参考。

不平衡过程热力学

【波兰】 S. 威斯尼夫斯基
B. 斯坦尼斯捷夫斯基 合著
R. 西马尼克
陈军健 殷开泰 李鹤立 合译

高等教育出版社出版
新华书店上海发行所发行
上海群众印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 10.125 字数 253,000

1988年10月第1版 1988年10月第1次印刷

印数 0,001—3,090

ISBN 7-04-001131-X/TH·177

定价 3.60 元

译者前言

不平衡热力学是本世纪五十年代才诞生的一门学科。近年来，这门学科的进展很快，无论物理、化学、生物、地学、医学、农学、工程技术，甚至社会科学等，都可以应用它的研究成果。可是，目前国外出版的不平衡热力学著作，从物理、化学等方面研究的较多，而从工程技术方面研究的极少。这本不平衡过程热力学的主要特色就是从工程的需要出发，来介绍不平衡热力学的基本原理及其在工程方面的重要应用。

本书是根据波兰科技出版社 1976 年出版、S. 威斯尼夫斯基等著《不平衡过程热力学》(英文版)一书译出的。全书共分七章。前三章主要论述不平衡热力学的理论。从第四章至第六章则结合热电直接转换设备，例如热电发电机、热电制冷机、热离子发电机、磁流体发电机等等，阐述不平衡热力学在工程热物理上的应用。第七章介绍了在毛细管多孔性物体中的热质效应。

本书不仅可作为机械动力、工程热物理各专业高年级大学生、研究生、教师用的教学参考书，而且对从事这方面的工程技术和研究人员以及理科大学有关专业师生亦有参考价值。

本书第一、二、三章由陈军健翻译，第五、六、七章由殷开泰翻译，第四章由李鹤立翻译。全书由陈军健校订。由于译者水平所限，书中错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

译者

一九八三年九月

序

本书介绍了不平衡热力学的基本原理及其在工程上的主要应用。本书是作者多年来讲课经验的结晶。它可作为科技大学的教科书,可供开设不平衡热力学课程的系的学生用,也可供攻读博士的学生用。

作者确信本书还可供某些工程师应用:他们有的在工作过程中接触到与不平衡热力学有关系的问题;有的对这些问题感兴趣。

使用本书只要具有科技大学所讲授过的经典唯象热力学知识的程度,具有矢量计算与有一些张量计算的基础就足够了。作者的目的是从工程师的需要、兴趣和思想方法的角度,来介绍不平衡热力学。但是作者也希望其它领域的专家们从本书中也可以找到一些有用的资料。

本书的第一、二、三、五和七各章由 S. 威斯尼夫斯基 (S. Wisniewski) 编写,第四章由 B. 斯坦尼斯捷夫斯基 (B. Staniszewski) 编写,第六章由 R. 西马尼克 (R. Szymanik) 编写。

主要符号

- | | |
|--|--|
| <p>α 热扩散率</p> <p>A 面积; 理查森-杜什曼常数</p> <p>A_j j种反应的化学亲合势</p> <p>B 磁场强度 (过去称为磁感应)</p> <p>c_i 组元 i 的摩尔浓度</p> <p>c_p 定压比热</p> <p>c_v 定容比热</p> <p>D 扩散系数</p> <p>D 电位移</p> <p>D' 热扩散系数</p> <p>D'' 杜伏系数</p> <p>e 单位质量电荷</p> <p>e_e 单位电子数电荷</p> <p>e_t 总比能</p> <p>E 电场强度</p> <p>F 质量力</p> <p>g 重力加速度</p> <p>h 比焓; 换热系数</p> <p>\tilde{h}_e 电子的偏比焓</p> <p>\tilde{h}_i 组元 i 的偏比焓</p> <p>H 磁位移 (过去称为磁场强度)</p> <p>I 电流</p> <p>j_i 组元 i 的扩散通量</p> | <p>j_e 电子通量</p> <p>J_e 电流密度</p> <p>$J_{e,s}$ 饱和电流密度</p> <p>J_i 组元 i 的通量</p> <p>J_j j种化学反应率</p> <p>J'_e 能量平衡方程中的热通量</p> <p>J''_e 熵平衡方程中的热通量</p> <p>J_s 熵通量</p> <p>J_u 内能通量</p> <p>k 组元数; 玻耳兹曼常数</p> <p>k_r 热扩散比</p> <p>l 长度</p> <p>$l_{e,0}$ 基于熵源强度的唯象系数</p> <p>$L_{e,0}$ 基于耗散函数的唯象系数</p> <p>m 质量</p> <p>M 摩尔质量</p> <p>N_A 阿伏加得罗常数</p> <p>p 压力</p> <p>P 功率</p> <p>q 单位质量的热量</p> <p>Q 热量</p> <p>Q''_e 电子的输运热</p> |
|--|--|

- Q_i^* 组元 i 的输运热
 \dot{Q} 热流
 \dot{Q}_r 珀尔帖热流
 \dot{Q}_T 汤姆逊热流
 r 化学反应数; 半径
 R 气体常数
 R_M 普适气体常数
 s 比熵
 s_e 电子的偏比熵
 \tilde{s}_i 组元 i 的偏比熵
 s_T 索瑞系数
 S 熵
 S_e^* 电子的输运熵
 S_i^* 组元 i 的输运熵
 t 时间
 T 绝对温度
 u 比内能
 \tilde{u}_i 组元 i 的偏比内能
 U 内能
 U_e^* 电子的输运能
 v 比容
 v 质量中心速度或重心速度
 v_0 参考速度
 v_M 平均摩尔速度
 V 容积
 V_i 电离势
 V_M 摩尔容积
 \tilde{V}_M 组元 i 的偏摩尔容积
 x_i 组元 i 的质量成分
 X 热力学力
 y 普朗克函数
 y' 广义普朗克函数
 Z_i 品质因素
 z_i 组元 i 的摩尔成分
 α 热扩散因子
 δ 单位张量
 ϵ 相对发射率
 e 电荷
 ϵ_0 自由空间电容率
 ϵ_{AB} 一对导体 A 和 B 的塞贝克系数
 η 切变(或普通)粘性系数
 η_v 容积粘性系数
 λ 热传导系数
 μ_0 原子的化学势
 μ_e 电子的化学势
 μ_i 组元 i 的化学势
 μ'_i 组元 i 的总势
 ν 化学计量系数
 Π_{AB} 一对导体 A 和 B 的珀尔帖系数
 ρ 密度; 电荷密度; 电阻率
 ρ_i 组元 i 的组元密度
 σ 电导率
 σ 应力张量
 σ_T 汤姆逊系数
 τ 应力张量的粘度部分的 $1/3$ 迹; 汤姆逊系数

τ 应力张量的粘度部分

φ 电势

ϕ 功函数

Φ 熵源强度

Φ 雷利耗散函数

ψ 比势能; 静电势

Ψ 耗散函数

ω 角速度

目 录

译者前言

序

主要符号	1
第一章 经典热力学的基本概念和定律	1
1-1 经典热力学研究的范围和方法	1
1-2 热力状态的确定	4
1-3 热力学第零定律	6
1-4 热力学第一定律	7
1-5 热力学第二定律	12
1-6 热力学第三定律	15
1-7 多组元流体的性质	15
第二章 不平衡热力学的一般基础	23
2-1 不平衡热力学与经典热力学	23
2-2 局部热力平衡的假设	26
2-3 热力学第二定律的局部的表述	28
2-4 线性唯象方程式	33
2-5 昂色格倒易关系	39
2-6 热力学力与广义流的变换	41
2-7 稳定状态	50
2-8 热力平衡的稳定性	60
第三章 多组元连续介质的流动过程	68
3-1 广延量平衡方程式的一般形式	68
3-2 扩散通量	74
3-3 质量平衡方程	77
3-4 动量平衡方程	82

3-5	能量平衡方程	90
3-6	熵平衡方程	101
3-7	唯象方程	109
3-8	输运热	116
3-9	无化学反应的力学平衡中的流体热通量和扩散通量	123
3-10	无化学反应稳定态流体的热传导与扩散	136
3-11	多组元流体中熵产的变化率	141
3-12	多组元流体问题解的单值性条件	144
3-13	不平衡热力学方法在化学反应中的应用	145
第四章 热电效应和热磁效应		153
4-1	未极化介质的基本方程	153
4-2	电导体中的现象分析	160
4-3	热电效应	175
4-4	电子输运熵的绝对值	183
4-5	热电发电机	186
4-6	热电制冷机	193
4-7	研制实际热电发电机和热电制冷机中的问题	198
4-8	电磁效应	201
4-9	热磁效应和电磁效应的分类	206
4-10	能斯特效应和爱丁豪森效应在发电机和制冷机中的可能应用	211
第五章 热离子效应		217
5-1	萨哈方程	217
5-2	电离蒸气和固相之间的平衡	223
5-3	平行面之间的势分布和饱和电流密度	226
5-4	热离子二极管的不平衡热力学	234
5-5	热离子发电机	238
5-6	制造热离子发电机中的问题	248
第六章 气体中的不平衡热电磁效应		253

6-1	等离子体的形成	253
6-2	电磁场中等离子体的基本方程	263
6-3	等离子体的唯象方程	267
6-4	气体中的霍尔效应	272
6-5	磁流体发电机	277
6-6	磁流体发电机的设计问题	282
第七章	无化学反应的不连续系统中的不平衡效应	285
7-1	熵平衡方程	285
7-2	不连续多组元系统中的热量和质量输运	288
7-3	单组元流体中的热机械效应	296
附录 I	不平衡热力学中的张量符号	302
附录 II	昂色格倒易关系的统计推导	312
参考文献	318
专名英汉对照索引	322

第一章

经典热力学的基本概念和定律

1-1 经典热力学的研究范围和方法

热力学是物理学的一门分支。首先，它研究与内能有关的问题，特别是内能与其它形式能量的转换以及系统与环境之间能量转换的问题。它所研究的第二个问题是热力学所特有的，就是熵的问题。这两个问题在热力学所研究的一切问题中是直接或间接出现的。

十九世纪中叶所建立起来的经典热力学主要是论述可以被认为是一系列连续平衡态的状态变化的。因此，它与静电学或静力学相似，人们称它为热静力学。本书根据惯例把热静力学称为经典热力学。不平衡热力学，也叫做不可逆过程热力学，它研究不经历连续平衡态的现象。

经典热力学是以几个基本定律为基础的，这些定律都是许多年实际观察的结果，它们通称为热力学定律。这些定律均是被实验证明的公理。人们根据这些定律，用理论的方法导出了许多别的定律和关系式，从而形成了这门学科的广阔领域。本章中我们仅从物理的观点出发研究经典热力学的最一般基本概念、定律和关系式。为了适应专门的需要，热力学又有工程热力学、化学热力学等专有的名称。

热力学研究课题的范围是十分广泛的，而且在许多情况下已伸展到物理学的其他领域中。其中，如电磁现象热力学就已经有了显著的发展。

热力学所用的基本概念都是作者与读者应当同样明确了解的。虽然就新定律和关系式的表述而论,经典热力学的发展可以认为已经很完善了,但是,近年来大学教科书中,人们又企图对热力学的公理基础提出逻辑的论述。特别是美国热力学科学家们,如基南(Keenan)、卡伦(Callen)、特赖布斯(Tribus)、贾尔斯(Giles)和其他学者已经沿着这个方向作了尝试。如果读者想回顾或比较深刻理解经典热力学的内容,可参阅具有最新论述的教科书([1]~[8])。本章仅提出经典热力学的那些对理解不平衡热力学或阐明不平衡热力学与经典热力学的区别所必不可少的方面。由于篇幅的限制,这里不详细讨论热力学基础公理化的最近趋向,而仅对基本概念和定律作条理性论述,但这个论述与传统的论述没有什么不同。

热力学中的一个主要概念就是物质(matter),它是一个哲学名词。物质是以实物(substance)的形态和场(field)的形态出现的。实物有微粒结构,它是由许多分子、原子和构成原子的粒子,即基本粒子组成的。场物质(field matter)也以力场的各种各样的形式出现,如重力场和电磁场等。

物体是由具有严格规定边界的实物组成的,这个边界可以是真实的,或者是抽象的。空气、水和钢均是实物的例子。一间房间内的空气、一个容器中的水以及一条钢棒均是物体的例子。

在研究各种物理现象时,人们常从空间中隔离出一个区域作为研究的对象,这个隔离出来的区域称为物理系统,而在热力学中把它叫做热力系。一个热力系可以包含一个物体,或多个物体,或一个总伴随着实物的重力场。系统边界以外而且直接与系统的变化有关的其它物体统称为系统的环境。

系统与环境之间的各种相互作用可以从隔开系统与环境之间的墙穿过。这些相互作用可使系统的状态发生变化。根据系统与

环境之间在系统边界所发生的相互作用的不同，可用不同的名称来称呼不同的系统。

孤立系就是由阻止物质流过和能量透过的墙与环境隔开的系统。根据这个定义，在孤立系中能量和质量是不会变化的。

就物质能否流过系统的边界而论，系统可分为闭口系统和开口系统两类。如果有物质越过系统的边界而流入或流出，则这个系统就叫做开口系统。

如果系统的状态变化仅仅是由功的作用而引起的，则这个系统就叫做绝热系。绝热系是用绝热墙与环境分开的。一个透热墙允许有热的传导，即允许环境有不同于功的作用。

一旦热力系或物体从环境中分离出来之后，我们就可能用系统参数或能够研究系统行为的环境参数来描述它。为此目的，热力学采用两种方法：唯象方法和统计方法。因此，从研究现象所用的方法来看，热力学又有唯象热力学和统计热力学的区别。如果考虑到量子力学定律，则又有量子热力学之称。

唯象方法是对研究的系统及其所发生的现象进行宏观的描述，是利用常能察觉到的并能直接测量到的物理性质来表示，而不必考虑物质的分子和原子结构。物理唯象理论是以适于实验检验的一般基本关系式将各物理量联系起来的。由于它无法提出物质内部结构的唯象描写，因而物质的各个物性，如比热和热传导系数等必须由实验测定。对具体的工程应用来说，唯象方法是最方便的，因此本书几乎专门应用这种方法。

统计方法是把给定的系统看成许多分子的综合。为了简化微观的描写，人们把研究的空分为许多区域，使得在这些区域中的分子性质能用平均的和统计的概念，如压力、温度、内能和熵等来描述。它们均有确切的唯象意义。这样，我们就可采用宏观的唯象方法，而毋需深入研究每个分子运动的情况。运用这种方法，就可

将这两种原则上本来不同的方法结合起来。只要分子的运动完全不规则,即是说每个分子活动是独立的,而且在包含足够多分子的整个空间能用统计学原理和概率论实现平均,那么,我们就可用严密的统计分析来说明唯象的概念。同时,求平均值的空间应看为足够小,使得在宏观分析中能作为一个质点来看待,这样温度和压力等强度参数就可以确定。

唯象理论的主要优点是,诸定律是普遍的,并可由实验证明。

另一方面,统计理论的主要优点是对概念和定律提供更深刻的论述,而且它还能用分子结构的有关基本数据来计算物质的物理性质。它用计算来确定各物理常数,而用唯象方法时,这些物理常数只能由实验求得。

1-2 热力状态的确定

在热力学研究中,若某一个物体可用足够精确的方法在另一个地方以相同的性质再现,则该物体的热力状态就可以唯一地被确定。这样,为了确定一个状态,人们就毋需知道只随物质的种类和物体的几何形状而定的各个物理性质,因为这些性质对热力学来说通常是不必要的。物质、物体或系统的热力状态是由同时存在的一组物理量,即状态参数确定的,而这些参数是可以变化的。状态参数的数值与物体如何达到这个所研究的状态无关,或者说与所经历的过程无关。只要有一个状态参数发生变化,则热力状态也就发生变化。

由经验知道,任一平衡态的各参数不是独立的,而是通过数学关系式,即状态方程式彼此相互联系起来的,有了这个状态方程式就可用若干参数计算其它的参数。状态方程式的形式决定于所考虑物质的性质。因此,要确定物体或物质的状态,只要知道若干独立参数就够了。其它非独立参数有时称为状态函数。

所谓纯物体的状态可用特别简单的方法，即用两个独立参数所组成的平面坐标系中的一个点来确定它的状态。所谓纯物体就是静止、均匀(即不受场力，集中力和表面张力的影响)、各向同性并处于热力平衡中的物体。

孤立系的特点在于它与环境没有相互作用。这样的系统可以自发地达到热力平衡状态。热力平衡的种类正如力学平衡种类那样来加以区别的(图 1-1)。

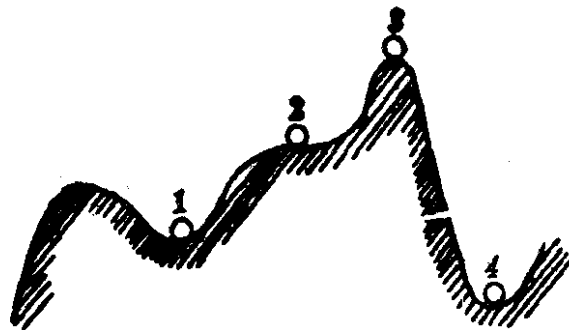


图 1-1 平衡的种类：1 亚稳平衡；2 随遇平衡；3 不稳定平衡；4 稳定平衡

处于稳定平衡态的系统，在外界任意小的作用下几乎没有任何变化。随遇平衡态系统，即使外界没有任何作用，也可以经历一个有限的变化。不稳定平衡态的系统，只要外界有任意微小的作用就会发生相当大的变化。亚稳平衡态系统，在适当小的扰动下，它与稳定平衡态相同，但当扰动大于极限值时，其性质就与不稳定平衡态一样。

广延参数(extensive parameters)是对整个系统而言的；它与系统中物质的数量有关，因而整个系统的广延参数的数值与系统各部分的数值是不相同的。容积、内能和熵都是广延参数的例子。广延参数是具有可加性的参数。整个系统广延参数的数值是等于这个系统各部分参数数值的总和。均匀系统的广延参数是与该系统物质数量成正比的。广延参数习惯上用大写字母表示。

强度参数(intensive parameters)对整个系统和系统的各部分来说都是相同的，例如温度和压力，这些参数可由系统中的任

一点来确定,从而形成各相应的场,如温度场。假如在所考虑空间中的任一点,给定参数的值不随时间改变,则称这个场为稳定场,否则就叫做不稳定场。假如系统内所有的点其强度参数的数值均相同,则这个系统称为均匀系统。强度参数常用小写字母表示。

均匀物质的比参数,特别是强度参数,是由广延参数和物质总量之比形成的。以质量为基础的比参数用小写字母表示,广延参数则用相应的大写字母表示。

参数符号的例子:容积 V , 质量 m , 比容 $v=V/m$ 。

以千摩尔为基础的比量叫做千摩尔量,用与广延量一样的符号表示,但加注脚 M 。例如千摩尔容积 $V_M=V/n=vM$, 这里 n 是千摩尔数, M 是千摩尔变成千克的换算系数,它在数值上等于分子量,其单位为 kg/kmol 。

还有不是热力参数的广延量,例如功,其比量可用类似的方法确定。

1-3 热力学第零定律

热力学是物理学的一门分支,原则上它是在力学课以后讲授的。因此,我们假定读者已很熟悉力学的概念。一切力学量都是根据基本量,如长度、时间和质量或长度、时间和力来确定的。用唯象方法变换热力学量需要引进温度或熵等辅助量。目前,热力学中的作法常是先引进熵的概念,然后根据熵给温度下定义。由于这里要尽量少地讨论热力学的基本原理,因此我们将采用经典论述的方法,在熵的概念之前引入温度的概念。

温度是说明物体冷热程度的,以使热物体与冷物体有所区别。当把温度作为一个基本概念处理时,那么它就不是靠其它物理量来确定的。

为了确定温度的性质,让我们考察两个物体 1 和 2 通过不变