



普通高等教育“十一五”规划教材
武汉大学
湖北省精品课程教材

热力学与 统计物理学

胡承正 编著



科学出版社
www.sciencep.com

普通高等教育“十一五”规划教材

武汉大学
湖北省 精品课程教材

热力学与统计物理学

胡承正 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是依据高等学校物理专业本科《热力学与统计物理学》课程教学大纲基本要求编写而成。全书共9章。前7章为平衡态热力学与统计物理学,内容包括:1. 热力学的基本规律;2. 均匀介质热力学;3. 物质的相平衡和化学平衡;4. 统计物理学的基本原理;5. 平衡态统计理论;6. 平衡态统计理论的应用;7. 涨落理论。第8章为非平衡态热力学与统计物理简介。第9章扼要阐述相对论热力学和分数统计基本内容。每章均附有习题以帮助读者加深对所学知识的理解。

本书可作为普通高等学校物理专业和相近专业热力学与统计物理学课程的教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计物理学/胡承正编著.—北京:科学出版社,2009
普通高等教育“十一五”规划教材.武汉大学精品课程教材.湖北省精品课程教材
ISBN 978-7-03-024604-2

I.热… II.胡… III.①热力学-高等学校-教材②统计物理学-高等学校-教材 IV.O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 078371 号

责任编辑:吉正霞 / 责任校对:曾 莉
责任印制:彭 超 / 封面设计:苏 波

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>

武汉市新华印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)
2009年6月第一次印刷 印张:16 1/2
印数:1—3000 字数:321 000

定价:29.80元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书是作者依据高等学校物理类本科生《热力学与统计物理学》课程教学大纲基本要求,结合在武汉大学物理科学与技术学院多年来为基地班(国家基础科学人才培养基地)本科生讲授《热力学与统计物理学》的亲身感受和对照国内外同类教科书各自特点,在原有讲义基础上加以总结、修改和扩展而成的。

(1) 本书在撰写中无意去追求内容的广博,也不打算对本学科中某些基本原理(假设)去推本溯源;相反,它将始终关注这门课程中的基本理论及其应用,力求将基本理论讲清楚,将实际应用讲明白,将计算推导讲细致;争取做到使讲授者易教,学习者易学,阅读者易懂。

(2) 从时间顺序上,创建统计力学的初期,微观粒子的运动被认为遵守经典力学的规律,这种建立在经典力学基础上的统计理论称为经典统计。随着量子力学的建立,人们也将统计方法应用于量子系统,即遵从量子力学规律的系统。这种以量子力学为基础而建立的统计理论称为量子统计。在介绍平衡态统计理论时,我们没有按照统计物理学发展历史来教学的思路,而是以玻尔兹曼关系为出发点,在对量子力学基本理论进行扼要阐释后即讲述平衡态量子统计理论,然后将经典统计理论看作它的极限情况直接推知。这样做,避免了重复,节省了学时,加深了理解。

(3) 本书将不可逆过程热力学与非平衡态统计物理集中在一章统一阐述。这样处理,可以将有关平衡态热力学和统计物理学的知识与非平衡态热力学与统计物理的知识相对分开,突出重点,把握全盘,且有利于读者对本学科发展的认识。

(4) 本书各章末均附有习题以帮助读者加深对所学知识的理解。本书还附加了外国人名索引及中英文名词对照以供读者查阅外文资料时参考。

(5) 为了配合讲授、学习和阅读本书,科学出版社即将配套出版包含本书各章重点、难点及全部习题题解的《热力学与统计物理学学习指导书》。

本书的出版是与科学出版社、武汉大学物理科学与技术学院的支持分不开的。在此,作者对为本书能得以出版做过帮助的领导和同仁致以衷心的感谢。作者特别感谢科学出版社的编辑为本书出版所付的辛劳,感谢缪灵博士在书稿的撰写与录入中所作的建议与技术性帮助。

由于个人水平有限,书中难免有不当或疏漏之处,恳请读者批评指正。

作者写于武汉珞珈山

2009年4月

目 录

绪 论	1
第 1 章 热力学的基本规律	4
1.1 热力学平衡态与状态参量	4
1.2 热力学第零定律 温度	5
1.3 热力学系统的状态方程	8
1.4 热力学过程 热量与功	11
1.5 热力学第一定律	14
1.6 热容量 热力学能与焓	15
1.7 绝热过程与多方过程	17
1.8 卡诺循环	18
1.9 热力学第二定律	20
1.10 卡诺定理和热力学温标	22
1.11 熵 熵增加原理	24
第 2 章 均匀介质热力学	32
2.1 热力学函数	32
2.2 麦克斯韦关系式	35
2.3 特性函数 吉布斯-亥姆霍兹方程	38
2.4 电介质与磁介质热力学	40
2.5 热辐射热力学	41
2.6 焦耳-汤姆孙效应与气体的液化	44
2.7 热力学第三定律	47
第 3 章 物质的相平衡和化学平衡	54
3.1 开放系的热力学基本方程	54
3.2 热力学系统热动平衡判据	56
3.3 单元复相系的平衡性质	58

3.4	气液相变	61
3.5	二级相变	65
3.6	多元系的复相平衡与化学平衡	66
第 4 章	统计物理学的基本原理	75
4.1	宏观物体的统计规律	75
4.2	微观粒子的量子属性	77
4.3	等概率原理 玻尔兹曼关系	84
4.4	相空间 刘维尔定理	86
第 5 章	平衡态统计理论	92
5.1	微正则系综 正则系综和巨正则系综	92
5.2	近独立子系及其分布	100
5.3	推导近独立子系的最概然方法	102
5.4	玻尔兹曼统计的适用范围	107
5.5	能量均分定理	109
5.6	理想气体的热力学函数及麦克斯韦速度分布律	111
5.7	实际气体的物态方程	117
第 6 章	平衡态统计理论的应用	124
6.1	气体热容的统计理论	124
6.2	固体热容的统计理论	131
6.3	顺磁物质的磁性	138
6.4	热辐射与光子气体	140
6.5	玻色气体的性质	144
6.6	费米气体的性质	148
6.7	高温、致密物体	151
6.8	相互作用系统	158
第 7 章	涨落理论	173
7.1	涨落的准热力学方法	173
7.2	涨落的空间关联与时间关联	175
7.3	布朗运动	180
7.4	仪器的灵敏度和电路中的热噪声	182
7.5	福克尔-普朗克方程	185

第 8 章 非平衡态热力学与统计物理简介	196
8.1 不可逆过程与偏离平衡态的物质	196
8.2 昂萨格关系	197
8.3 熵产生率与温差电效应	200
8.4 玻尔兹曼方程	207
8.5 H 定理和细致平衡原理	213
8.6 输运过程的弛豫时间近似法	217
8.7 输运过程的动理论	223
第 9 章 相对论热力学和分数统计	235
9.1 相对论热力学	235
9.2 分数统计	239
附录 A 常用公式	245
A1 斯特林公式	245
A2 一些有用的积分公式	246
附录 B 常用物理常数	248
附录 C 物理学中常用外国人名	249
附录 D 物理学中英文名词对照	250

绪 论

热力学与统计物理学是研究物质的热性质和物质热运动规律的科学。热力学是关于热现象的宏观理论,统计物理学是关于热现象的微观理论。

热现象是人类最早接触到的现象之一。有史以来,人类在日常生活中几乎天天都碰到热现象,但人们对热现象的了解却长期止于肤浅的程度。直到 18 世纪,蒸汽机的发明和应用引发了工业革命,热现象的研究才步入科学之途。

“热”究竟是什么?历史上有过两种看法:热质说与热动说。热质说认为,热是一种流体(热质),它没有质量,总是从较热的物体流向较冷的物体,不能脱离物体而存在,其总量在宇宙间守恒。热动说则认为,热是物质运动的一种表现形式。18 世纪,热质说由于能比较直观地说明一些有关的物理现象和实验结果一度占有统治地位。然而,热质说在解释摩擦生热、自由膨胀等问题时却陷入困境。第一个对热质说提出质疑的是英国物理学家伦福德。他在 1798 年向英国皇家学会提出的一个题为《论摩擦激起的热源》报告中指出,加工大炮的钻腔机所切削出的碎屑温度很高,应该有大量热流出。由此可见,只要不停地钻,就会有热量不断流出。这无疑是热质说不能解释的。1799 年,戴维利用实验演示了两块冰互相摩擦而能完全熔化,这同样是热质说无法解释的。这些事实虽然给热质说以沉重的打击,但由于实验比较粗糙,并未完全击破当时人们头脑中热质说的观点。这场争论一直延续到 19 世纪,直到热力学第一定律的建立,这才使热动说真正取代了热质说。

19 世纪 40 年代所建立的能量守恒与转换定律主要应归功于迈尔、焦耳和亥姆霍兹。1842 年,迈尔在一篇论文中首次提出普遍“力”(即能)的转化和守恒概念。他认为热也是一种能量,可以与机械能互相转化。在此前后,焦耳花了数十年时间,反复做了几百次实验来测定热功当量。焦耳的试验表明,热功当量是一个普适常数,与作功的方式无关。焦耳的工作为能量守恒与转换定律的建立奠定了坚实的基础。1847 年亥姆霍兹在《论力的守恒》一文中提出了能量的各种形式相互转换和总能量守恒的思想,使能量守恒原理具有更普遍的意义。由于能量守恒原理主要借助热功当量的测定而得以确立,人们时常又称其为热力学第一定律。不过,确切地说,热力学第一定律应是能量守恒与转换定律在涉及热现象的宏观过程中的具体表述。1851 年,开尔文在其《论热的动力理论》一文中第一次将热力学第一定律具体表述为:任一过程中,系统所吸收的热量等于系统热力学能(或内能)

的增加及其对外作功的总和。物理学史上,关于各类永动机的鼓噪曾喧嚣一时。有人企图设计制造一种不需任何燃料和动力资源就能作功的机器。这种机器叫第一类永动机。热力学第一定律宣告设计第一类永动机不可能。

随着蒸汽机在生产上的广泛应用,提高蒸汽机的热效率便成了紧迫问题。从1821年起,法国工程师卡诺就一直致力于提高热机效率的研究。他构想了一种理想热机(又称卡诺热机),这种热机有一个高温热源和一个低温热源;并由此证明了卡诺热机的效率只与高低温热源的温度有关。1828年,卡诺发表了一个重要定理(卡诺定理),从理论上回答了热机效率是否存在上限的问题。1848年,开尔文根据卡诺的理论制定了热力学温标。1850年和1851年,克劳修斯和开尔文分别提出了热力学第二定律的两种说法:克劳修斯表述和开尔文表述。随后,克劳修斯利用卡诺定理导出了一个著名的不等式(克劳修斯不等式),引入了熵的概念,得到了热力学第二定律的数学表示式。制造第一类永动机失败后,有些人又试图制造第二类永动机。这类永动机只用单一热源(如大气、海洋或土壤)而将热完全变成有用功并不产生其他影响。热力学第二定律表明第二类永动机同样是不可能实现的。

温度是与热现象有关的一个重要物理量。在日常生活中,人们用温度来刻画物体冷热的程度。随着热学走向定量科学成为物理学的一个领域,对冷热程度给出精确定量描绘的要求无疑显得更为紧迫。而热平衡定理则是建立温度概念的科学基础。热平衡定律是热现象的基本规律,人们对热平衡定律的了解远早于热力学第一定律和第二定律。热力学第一定律和第二定律建立后,物理学家对它的重要性有了重新的认识。此后,热平衡定律又叫热力学第零定律。物质在低温下会呈现某些与常温下不同的特性,研究这些特性具有重要的理论意义和实际价值,而低温的获得与气体的液化密切相关。18世纪末,荷兰人马伦压缩氨最先使之液化。随后,又有一些气体陆续被液化。但在19世纪上半叶人们却无法使氧、氮、氢、氦等气体液化;当时,它们被称为“永久气体”。1869年,英国物理学家安德鲁斯发现气体具有临界温度。所谓“永久气体”就是温度未能达到临界温度的气体。认识到这一事实后,人们致力于提高低温技术,结果全部气体在19世纪下半叶和20世纪初均被液化。最后一个液化的是气体氦,它是由卡末林-昂内斯于1908年实现的。1906年能斯特系统研究低温下化学反应后发现一条新的规律——能斯特定理。1912年能斯特根据他得到的定理推出了一个重要结论,即热力学第三定律。

热力学第零定律、第一定律、第二定律和第三定律组成一个系统完整的热力学。

在热力学发展的同时,分子动理论也开始迅速发展。早在1738年丹尼尔·伯努利就提出气体压强的碰撞理论,并由此导出玻意耳定律。1857年,克劳修斯在所发表的《论热运动形式》一文中,对分子动理论的基本思想作了重要发展。1859年麦克斯韦在克劳修斯工作的基础上,将概率统计的方法引入分子动理论中,确立了著名的麦克斯韦速度分布律。后来,奥地利物理学家玻尔兹曼把这一速度分布

律推广到有外场的情形,得到粒子按能量大小分布的规律。1877年玻尔兹曼用统计的方法导出有关熵的公式,给出了热力学第二定律的统计解释。1902年美国物理学家吉布斯在其著作《统计力学的基本原理》中将麦克斯韦和玻尔兹曼的统计方法加以逻辑化、条理化,提出了系综统计法。至此,统计物理学也发展成为系统完备的理论。

统计物理学是关于热现象的微观理论。在统计物理学中,物质的宏观性质是组成物质的大量微观粒子运动的平均性质。因此,物质的宏观性质必然会出现涨落现象。这种涨落现象可以在光的散射和布朗运动等现象中观察出来。1881年瑞利利用分子密度的涨落引起分子散射解释了天空呈现蓝色的原因。1827年英国植物学家布朗发现悬浮在水中的花粉(布朗粒子)在不停地做无规则运动(布朗运动)。1905年爱因斯坦和斯莫路霍夫斯基证明布朗运动是由于液体分子无规则撞击所产生的涨落不定的力作用的结果。随后,他们还提出用一种准热力学方法来计算围绕平均值的涨落。这种方法的优点是可以计算那些没有微观量对应的宏观量的涨落。

19世纪末,热力学与经典统计物理学在处理黑体辐射问题上陷入困境。为了摆脱这一困境,1900年普朗克提出量子论,引入了能量不连续的量子假说。普朗克的量子论成功解释了黑体辐射能谱曲线,并最终促成了量子力学的建立。随着量子力学的建立,人们也将统计方法应用于量子系统,即遵从量子力学规律的系统。这种以量子力学为基础而建立的统计物理学称为量子统计物理学。与经典粒子的可区分性不同,量子力学中,相同粒子是不可区分的(粒子的全同性)。自然界的微观粒子有两类:费米子和玻色子。它们遵守不同的统计规律。1924年玻色与爱因斯坦创立了适用玻色系统的统计法。1926年费米与狄拉克创立了适用费米系统的统计法。它们是近独立全同粒子组成的系统所遵从的基本统计规律。尔后,人们又把量子场论技巧移植到统计物理中,使量子统计理论更臻完备。

热力学和统计物理学都是关于热现象的科学的理论,但研究方法却截然不同。热力学不涉及物质的微观结构,只是从它的基本定律出发,通过严密的逻辑推理来研究物质的宏观热性质。统计物理学则从物质的微观结构出发,应用微观粒子运动的力学定律和统计方法研究物质的热性质。因此,热力学理论具有高度的普遍性和可靠性;统计物理学则可深入热现象本质,使热力学理论获得更深刻的意义。两者相辅相成。

热力学与统计物理学的知识来自人类的实践活动,并在实践中获得广泛的应用。热工机械和冷冻机械的合理设计,金属、半导体材料性能研究,电子仪表噪声的抑制,超导性能分析,以及化学、化工、冶金、气象、原子核反应堆等诸多方面无一不与这些知识有联系。

热力学与统计物理学是物理学专业的一门重要专业基础理论课,是物理学专业主要骨干课程即理论物理学的四大分支之一。希望通过本课程的学习,学习者学会它的基本理论、方法、技巧以及实际中的应用。

第 1 章 热力学的基本规律

1.1 热力学平衡态与状态参量

热力学与统计物理学是研究物质的热性质和物质热运动规律的科学。它们研究的对象是由大量微观粒子组成的有限宏观物体,称为热力学系统或系统。与系统发生相互作用的其他物体称为外界或环境。按系统与外界相互作用情况区分,热力学系统有孤立系、封闭系和开放系三类。与外界没有相互作用的系统称孤立系;与外界有能量交换但无物质交换的系统称封闭系或闭系;与外界既有能量交换又有物质交换的系统称开放系或开系。不过,真正孤立的系统在自然界是不存在的。实际上,只要系统与外界的相互作用能远小于系统本身的能量,这样的系统便可以视为孤立系。孤立系统(或孤立系)在热力学与统计物理学中是一个非常重要的概念,因为孤立系的性质不受外界影响。

实验表明,一个不受外界影响的系统,无论初始状态如何,经过充分长时间后,总会达到这样一种状态:它的宏观性质不再随时间改变。这样一种状态叫做热力学平衡态或平衡态。值得指出的是:系统处在平衡态时,它的宏观性质将不随时间改变;但一个宏观性质不随时间改变的系统并不一定处在平衡态。比如,两端保持恒定温差的金属棒,棒上温度分布不随时间改变,它处于稳定态但非平衡态,因为它受到外界影响。热力学平衡态是一种宏观意义上的平衡。从微观上看,组成系统的粒子仍在不停息地无规则运动,只是粒子运动的平均效果不变而已。因此,热力学中的平衡态是一种动态平衡,通常叫热动平衡。由于物质的宏观性质是微观粒子运动的平均性质,物质的宏观性质必然会出现涨落现象。一般来说,涨落非常小,在热力学中将不予考虑。

处于平衡状态的系统,宏观性质不随时间改变,系统的宏观物理量具有确定值。这些描写系统状态的宏观物理量称为状态参量。热力学系统的状态参量一般包括几何参量(如体积)、力学参量(如压强)、电磁参量(如电场、磁场)、化学参量(如浓度或组分百分比)。这些量中有的与系统总质量成正比,比如体积;有的与系统总质量无关,比如压强。前者叫广延量,后者叫强度量。虽然描写系统的状态有上述 4 类参量,但处理一个实际问题并非都需要用到这 4 类参量。比如,不存在电

磁场和不考虑电磁性质,就无须引入电磁参量。

如果系统由几个组元(元)或几个均匀部分(相)构成,那么系统达到平衡时往往还要满足一定的平衡条件。例如,装在容器中的气体被一个可移动的隔板分成两部分,达到平衡时,两部分气体的压强必须相等,此平衡叫力学平衡;水与水蒸气组成的系统有两个均匀系。在这个系统中,水可以蒸发为水蒸气,水蒸气也可以凝结成水,达到平衡时,水蒸气应达到饱和,蒸气的压强即为饱和蒸气压,此平衡叫相平衡;氧、一氧化碳和二氧化碳组成的系统有三个组元,在这个系统中,一定条件下,氧和一氧化碳可以化合成二氧化碳,二氧化碳也可以分解成氧和一氧化碳,达到平衡时,化合和分解过程互相抵消,各组分有一定比例,此平衡叫化学平衡。还有一类平衡在热力学中有着特殊的位置。考虑两个物体互相接触,其接触面(壁)或是绝热的,相互间无能量(热量)传递;或是透热的,相互间有能量(热量)传递。两个物体通过透热面或透热壁互相接触叫做热接触。在热接触情况下,热量将由热的物体传递到冷的物体。达到平衡时,两物体冷热程度一样,不再有热量传递。这种平衡叫热平衡。物体的冷热程度通常称为温度。温度是热力学所特有的一个物理量,不过物体的冷热程度跟人的感觉有关,它并不能正确地计量温度。下一节,我们将对温度的概念作一个严格的科学定义。

1.2 热力学第零定律 温度

温度概念的建立与温度的定量测量都是以热平衡现象为基础的。经验告诉我们,两个物体进行热接触,经过一定时间后,它们将达到热平衡,处于一个共同的平衡态。这时若把它们分开,它们将保持这个状态不变。

有甲、乙、丙任意三个物体,让甲与乙同时和丙进行热接触,但甲与乙之间无热接触,经过一定时间后,它们将达到热平衡,处于一个共同的平衡态。这时再让甲与乙进行热接触,我们发现,甲与乙的状态没有任何改变。大量事实表明,两个物体分别与第三个物体热平衡时,这两个物体之间也必然热平衡。这个规律叫做热力学第零定律或热平衡定律。

由热力学第零定律推知,互为热平衡的物体具有某一共同的物理性质,表征这一物理性质的量就是温度。为简单计,设甲、乙、丙三个物体的状态可以依次用两个独立的状态参量 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 、 (x_3, y_3) 确定。若甲与丙通过热接触达到热平衡,则 x_1 、 y_1 、 x_3 、 y_3 不能完全独立,而受热平衡条件约束,即有

$$F_{13}(x_1, y_1, x_3, y_3) = 0 \quad (1.2.1)$$

同样,乙与丙通过热接触达到热平衡时,也应成立类似关系式

$$F_{23}(x_2, y_2, x_3, y_3) = 0 \quad (1.2.2)$$

由式(1.2.1)和式(1.2.2)原则上可解出

$$y_3 = f_{13}(x_1, y_1, x_3) \quad y_3 = f_{23}(x_2, y_2, x_3) \quad (1.2.3)$$

从而
$$f_{13}(x_1, y_1, x_3) = f_{23}(x_2, y_2, x_3) \quad (1.2.4)$$

式(1.2.4)表示甲、乙两物体分别与丙物体热平衡时所满足的条件。根据热力学第零定律,这时甲、乙两个物体也必然热平衡,因此

$$F_{12}(x_1, y_1, x_2, y_2) = 0 \quad (1.2.5)$$

因为式(1.2.4)和式(1.2.5)都表示甲、乙两物体达到平衡时所满足的条件,所以两者是等价的。这意味着 x_3 必以同样的形式出现在式(1.2.4)两边,以致可以互相抵消。数学上只要令

$$f_{i3}(x_i, y_i, x_3) = a(x_3)[b(x_3) + \theta_i(x_i, y_i)] \quad (i = 1, 2) \quad (1.2.6)$$

即可,式中 $a(x)$ 和 $b(x)$ 是 x 的任意函数。将式(1.2.6)代入式(1.2.4),并消去 x_3 得

$$\theta_1(x_1, y_1) = \theta_2(x_2, y_2) \quad (1.2.7)$$

交换乙和丙的次序,重复以上的讨论又得

$$\theta_1(x_1, y_1) = \theta_3(x_3, y_3) \quad (1.2.8)$$

综合式(1.2.7)和式(1.2.8)有

$$\theta = \theta_1(x_1, y_1) = \theta_2(x_2, y_2) = \theta_3(x_3, y_3) \quad (1.2.9)$$

式(1.2.9)表明,一切互为热平衡的物体具有一个完全由状态参量确定的共同的函数,它表征了处于热平衡状态的物体一个共同的物理性质,这便是温度。

由热力学第零定律可知,可以选择某一适当物体作为标准,将它与待测物体热接触,达到平衡后,测量该物体的温度即知待测物体的温度。这个用作测量标准的物体就是温度计。当然,要定量地确定温度的数值,还必须引入温度的数值表示法,即温标。温标建立包含三个要素:选择某种物质(测温物质)的某种随温度变化的属性(测温属性);设立固定点与分度法;决定测温属性和温度的依赖关系。

常用的有摄氏温标($^{\circ}\text{C}$)。选取纯水在一个大气压下结冰的温度(冰点) $t_i = 0^{\circ}\text{C}$ 和沸腾的温度(沸点) $t_s = 100^{\circ}\text{C}$ 。假设测温物质的测温属性(x)与温度(t)呈线性关系,即

$$t = t_i + \frac{x - x_i}{x_s - x_i}(t_s - t_i) = \frac{x - x_i}{x_s - x_i} \times 100 \quad (1.2.10)$$

式中,对水银(酒精)温度计, x 即为水银(酒精)的体积;对电阻温度计, x 即为金属丝的电阻。

在某些国家还采用一种华氏温标,它与摄氏温标的换算关系为

$$t_{\text{F}} = \frac{9}{5}t + 32 \quad (1.2.11)$$

式中, t_{F} 为华氏温度($^{\circ}\text{F}$)。

需要指出的是,如果取某种物质的某种属性与温度呈线性关系,那么其他测温属性就不一定能够也与温度呈线性关系。其结果是,不同测温物质或测温属性制作的温度计测量同一物体的温度,除固定点外,其他读数可能相异。这种依赖测温物质或测温属性的选择而建立的温标称为经验温标。为了使温度的测量有一个统一的标准,需要建立一种标准温标(或理想温标),任何经验温标都通过这个标准温标加以校正。显然,这个标准温标应该不依赖任何物质的任何属性,这便是热力学温标。热力学温标所确定的温度叫热力学温度,记为 T ,单位称开尔文或开,用 K 表示。热力学温标属于一种理论上的理想温标,实际上,它是通过理想气体温标来实现的。

理想气体严格遵守玻意耳-马略特定律:一定质量的气体温度不变时,压强(p)与体积(V)的乘积为一常数(C),即

$$pV = C \quad (1.2.12)$$

这里 C 与温度有关。实际气体,只要它温度不太低,压强不太高,也都近似遵守这一定律。保持气体的体积不变,按气体压强的变化测量温度,这便是定容气体温度计。保持气体的压强不变,按气体的体积变化测量温度,这便是定压气体温度计。1954年以后,国际上规定只用一个固定点建立标准温标。这一固定点为纯水三相点的温度(水、水蒸气和冰三相平衡共存的温度),数值为 273.16 K (开)。设 p_i 表示定容气体温度计中气体在三相点($T = 273.16 \text{ K}$)时的压强,在线性关系的假设下,气体压强为 p 时相应的温度 $T(p)$ 为

$$T(p) = 273.16 \frac{p}{p_i} \quad (1.2.13)$$

类似地,对定压气体温度计成立

$$T(V) = 273.16 \frac{V}{V_i} \quad (1.2.14)$$

式中, V_i 表示定压气体温度计中气体在三相点($T = 273.16 \text{ K}$)时的体积; $T(V)$ 是气体体积为 V 时相应的温度。用不同的实际气体制作的气体温度计测温时,除固定点外,虽然对其他温度的读数仍有微小区别,但这种微小区别随温度计所用气体量减少逐渐消失。当气体量减少到其压强趋于零时,它们都趋于一个共同的极限温标(图 1.1)。这个极限温标便是理想气体温标,它可以表示为

$$T = \lim_{p_i \rightarrow 0} T(p) = 273.16 \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i} \quad (1.2.15)$$

$$\text{或} \quad T = \lim_{p_i \rightarrow 0} T(V) = 273.16 \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{V}{V_i} \quad (1.2.16)$$

式中, T 是与理想气体温标相对应的温度, 单位是开。

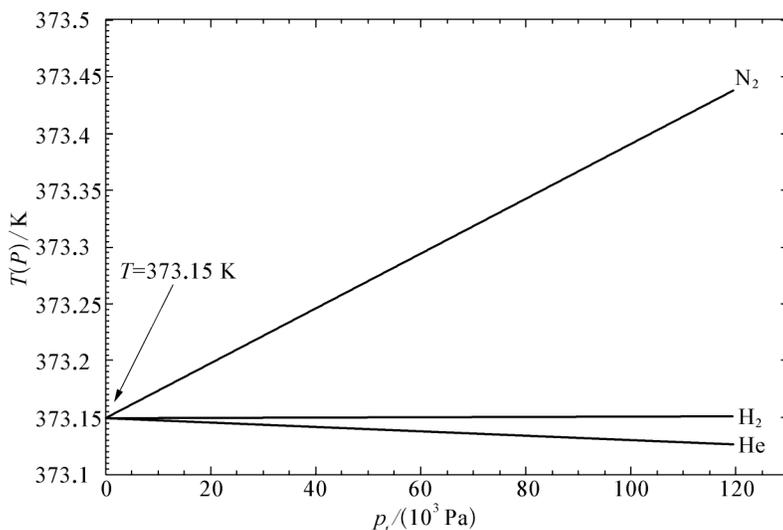


图 1.1 测定 $T=373.15 \text{ K}$ 时, 不同定容气体温度计在不同 p_i 值时的读数

理想气体温标虽不依赖气体的个性, 但仍依赖气体的共性, 对极低温度(气体液化点以下)和高温就不适用。更为理想的温标是热力学温标。不过, 热力学理论表明, 在理想气体温标适用的温度范围内, 热力学温标与理想气体温标是完全一致的, 所以理想气体温标是一种很重要的温标, 既有理论意义又有实用价值。

1.3 热力学系统的状态方程

一方面, 一个热力学系统的平衡态可以用相应的状态参量来描写; 另一方面, 在一定平衡态, 热力学系统又具有确定的温度。这意味着, 描写系统的状态参量与温度之间必然存在一定联系, 表示这一联系的数学关系式称为状态方程或物态方程。对于气体、液体和各向同性固体等简单系统, 它们的平衡态可以用两个独立的参量(体积 V 和压强 p)描写, 系统的状态方程(或物态方程)可表示为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.3.1)$$

这样的系统称 pVT 系统。实际上, 这三个量中的任意两个都可以选作自变量(独立参量), 而第三个量便是这两个参量的函数(态函数)。

数学上, 由式(1.3.1)可以得到

$$\left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_{\tau} \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_{\nu} \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_{p} = -1 \quad (1.3.2)$$

令定压膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_{p} \quad (1.3.3)$$

它表示压强不变时单位体积随温度的变化率;定容压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_{\nu} \quad (1.3.4)$$

它表示体积不变时压强随温度的相对变化率;等温压缩系数

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_{\tau} \quad (1.3.5)$$

它表示恒温下单位体积随压强的变化。结合式(1.3.2)~式(1.3.5),有

$$\alpha = \kappa \beta p \quad (1.3.6)$$

一般地,如果一个热力学系统有 n 个自由度(n 个独立的参量 x_i , $i=1, 2, \dots, n$),那么它的状态方程则为

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0 \quad (1.3.7)$$

任何物理量只要是状态参量的单值函数,便称为态函数,因此每个状态方程确定一个态函数。热力学系统的状态方程含有系统热性质的基本信息,在热力学中有着很重要的意义。系统状态方程的具体形式不能由热力学理论给出,只能由实验确定。若要从理论上推导状态方程,须研究物质的微观结构并应用统计物理学知识方能做到。下面我们介绍某些系统的状态方程。

1. 理想气体

理想气体的状态方程可以利用玻意耳-马略特定律、阿伏伽德罗定律和理想气体温标定义得到。考虑 1 mol 理想气体,由状态 (p_1, V_1, T_1) 变为状态 (p_2, V_2, T_2) 。假设这个变化由一个定容过程和一个等温过程完成,即 $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p', V_1, T_2) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$ 。

对定容过程,利用理想气体温标定义有

$$p' = p_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (1.3.8)$$

对等温过程,利用玻意耳-马略特定律有

$$p' V_1 = p_2 V_2 \quad (1.3.9)$$

由式(1.3.8)和式(1.3.9)得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1.3.10)$$

对任意 p 、 V 、 T 成立。根据阿伏伽德罗定律,在相同温度和压强下,1 mol 任何理想气体占有相同体积,因此式(1.3.10)中的比值与气体种类无关,称为普适气体常数,记为 R 。实验测得,1 mol 理想气体在标准状态 [$T_0 = 273.15 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, 余同)] 下的体积为 $v_0 = 22.41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 由此计算出

$$R = \frac{p_0 v_0}{T_0} = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

因此,对 1 mol 理想气体,状态方程为

$$pv = RT \quad (1.3.11)$$

对 n mol 理想气体,状态方程为

$$pV = nRT \quad (1.3.12)$$

反过来,我们把严格遵守状态方程(1.3.11)或(1.3.12)的气体叫做理想气体。

2. 实际气体

在通常温度与压强下,可以近似地用理想气体状态方程来处理实际气体的问题,但在低温或高压下,实际气体与理想气体有较大偏差,理想气体状态方程已不再适用。为了更精确地描写实际气体的行为,人们提出了很多经验或半经验的状态方程。这类方程中最简单、最有代表性的就是范德瓦耳斯方程。1 mol 气体的范德瓦耳斯方程可表示为

$$\left[p + \frac{a}{v} \right] (v - b) = RT \quad (1.3.13)$$

它是理想气体状态方程为基础而加以修正得到的。式中,常数 b 是考虑到气体分子固有体积而引入的修正项; a/v^2 是考虑到气体分子相互作用而引入的修正项。

更为精确的实际气体状态方程是昂尼斯方程,它有对压强 p 展开和对体积 V 展开两种形式:

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (1.3.14)$$

$$\text{或} \quad pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots \quad (1.3.15)$$

式中, A 、 $B(B')$ 、 $C(C')$ 、 $D(D')$... 分别叫第一、第二、第三、第四... 维里系数。对 1 mol 气体, $A = RT$ 。其余系数都是温度的函数,且与气体性质有关。

3. 表面薄膜

液体表面具有表面张力。液体表面薄膜的性质可以用表面张力(系数) σ 、表面积 A 及温度 t 三个参量描写,这三个参量之间的函数关系便是液体表面薄膜的状态方程。实验表明,对与其蒸气平衡的纯液体,它的表面张力与面积无关,只是温度的函数。这时,液体表面薄膜的状态方程为

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{t}{t'} \right]^n \quad (1.3.16)$$

式中, σ_0 是摄氏温度 $t=0^\circ\text{C}$ 时的表面张力; t' 是液体临界温度附近的一个特定温度,它由实验确定;常数 n 的数值在 $1\sim 2$ 之间。

4. 顺磁性固体

顺磁性固体在磁场中将发生磁化。磁化过程通常压强不变(大气压),体积变化很小可以忽略,因此顺磁性固体的状态可以用磁化强度 \mathbf{M} (单位体积的总磁矩)、磁场强度 \mathbf{H} 与绝对温度 T 三个参量描写。实验表明,顺磁性固体的状态方程遵守居里定律:

$$\mathbf{M} = C \frac{\mathbf{H}}{T} \quad (1.3.17)$$

式中, C 为居里常数。

1.4 热力学过程 热量与功

热力学系统由一个状态改变到另一个状态叫做热力学过程,简称过程。如果在一个过程中的每一步,系统均处于平衡态,则这个过程叫做准静态过程。由于系统在准静态过程中的每一步均处于平衡态,系统的宏观性质仍可以用其状态参量描写。准静态过程在热力学中具有重要意义。这是因为,首先在一个无摩擦的准静态过程中外界对系统的作用力(功)可以用系统的状态参量表示;其次一个无摩擦的准静态过程是可逆的(可逆过程是指过程的每一步都能在相反方向进行而不引起外界变化的过程)。除非特别说明,今后所提到的准静态过程都是指无摩擦的准静态过程。当然,准静态过程是一种理想过程。在实际过程中系统往往经历了一系列的非平衡态。例如,一个带活塞的圆筒中盛有气体,活塞移动时气体的体积发生改变。显然,靠近活塞处的气体与远离活塞处的气体,压强与温度都不相同,圆筒中各处气体密度不一样,没有统一的压强与温度,系统处于非平衡态。只有活塞停止移动并经过一定的时间后,系统才能达到新的平衡态。系统重新恢复平衡所需要的时间称为弛豫时间。当一个实际过程进行得非常缓慢,以致系统参量改变所经历的时间比弛豫时间长,系统有足够时间恢复平衡,这个过程便可以视为准静态过程。正如理想气体是无限稀薄气体的理想极限,准静态过程则是无限缓慢

进行过程的理想极限。

系统状态的改变可以通过作功与传递热量(传热)来实现。下面先讨论一些系统在准静态过程中所作的功。

1. 气体(液体)

如上例,一个带活塞的圆筒中盛有气体,活塞移动时气体的体积发生改变。设活塞面积为 A ,活塞移动的距离为 dx ,则气体的体积改变为 $dV = Adx$ 。气体在这一无限小过程(称元过程)中所作的微功(称元功)为

$$\delta W = pAdx = pdV \quad (1.4.1)$$

式中, δ 表示不是数学上的全微分,只是某一量的无穷小量(下同)。

2. 表面薄膜

考虑一金属矩形框上有液体薄膜,框的一边可以移动。设移动边长为 L ,移动距离为 dx ,则表面薄膜的面积改变为 $dA = 2Ldx$ 。表面张力(σ)在这一元过程中所作的元功为

$$\delta W = -\sigma 2Ldx = -\sigma dA \quad (1.4.2)$$

式中,负号表示薄膜面积减少时,表面张力对外作功。

3. 电介质

在电场作用下能产生极化现象的物质称为电介质。量度电介质极化状态(极化程度与极化方向)的物理量叫做电极化强度矢量或电极化强度(\mathbf{P})。它定义为单位体积内分子电偶极矩的矢量和。从而电位移矢量 \mathbf{D} 与位移电流密度 \mathbf{j} 分别为

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.4.3)$$

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_e + \mathbf{j}_s = \frac{d}{dt}(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \frac{d\mathbf{D}}{dt} \quad (1.4.4)$$

式中, \mathbf{E} 是电场强度; \mathbf{j}_s 、 \mathbf{j}_e 分别是由束缚电荷运动与电场变化形成的两种位移电流密度; ϵ_0 是真空的介电常数。 dt 时间内,电场对单位体积电介质作功为

$$\begin{aligned} \delta W &= \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} dt = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} = \mathbf{E} \cdot d(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\ &= d\left[\frac{1}{2} \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} \right] + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

由此可见,电场所作的功包括两部分:第一部分是激发电场所作的功,其效果是电场自身能量的变化,与电介质极化无关;第二部分才是使电介质极化所作的功。于是,单位体积电介质在极化过程中所作的元功为

$$\delta W = -\mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad (1.4.6)$$

对各向同性线性电介质, \mathbf{P} 与 \mathbf{E} 成正比,这时式(1.4.6)可写成

$$\mathrm{d}W = -EdP \quad (1.4.7)$$

4. 磁介质

物质在磁场中会发生磁化,这时我们称它们为磁介质。设一截面积为 A 、长为 L 的磁介质绕有 n 匝线圈。通电时, $\mathrm{d}t$ 时间内外界电源克服感应电动势 ϵ 做功为

$$\mathrm{d}W = \epsilon I \mathrm{d}t \quad (1.4.8)$$

这里,电流 I 产生的磁场,其强度 H 的大小可由安培定律确定,有

$$HL = nI \quad (1.4.9)$$

而感应电动势根据法拉第定律,有

$$\epsilon = n \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = n \frac{\mathrm{d}(AB)}{\mathrm{d}t} \quad (1.4.10)$$

结合式(1.4.8)~式(1.4.10)得

$$\mathrm{d}W = n \frac{\mathrm{d}(AB)}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{HL}{n} \mathrm{d}t = (AL) \mathbf{H} \cdot \mathrm{d}\mathbf{B} = V \mathbf{H} \cdot \mathrm{d}\mathbf{B} \quad (1.4.11)$$

式中, \mathbf{B} 是磁感应强度; $V = AL$ 是磁介质体积。考虑到

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.4.12)$$

因而外界对单位体积磁介质做功为

$$\mathrm{d}W = \mathrm{d} \left[\frac{\mu_0 \mathbf{H}^2}{2} \right] + \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathrm{d}\mathbf{M} \quad (1.4.13)$$

式中, μ_0 是真空磁导率; \mathbf{M} 是磁化强度。与电介质情形类似,外界所作的功包括两部分:第一部分是激发电场所作的功;第二部分是使磁介质磁化所作的功。于是,单位体积磁介质在磁化过程中所作的元功为

$$\mathrm{d}W = -\mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathrm{d}\mathbf{M} \quad (1.4.14)$$

对于比较复杂的情形,热力学系统所作的功可以同时包括几种形式,如既有体积变化对外做功,又有极化(磁化)时对外做功。这时,功的一般表示式可以写成

$$\mathrm{d}W = \sum_i X_i \mathrm{d}x_i \quad (1.4.15)$$

式中, x_i 为系统的某一状态参量,一般由外界条件决定,称为外参量; X_i 为 x_i 所对应的广义力。

上面讨论了功的表达式。做功是系统与外界相互作用而在过程中传递能量的一种方式。系统与外界通过做功方式传递能量时,系统的外参量会发生变化,因此做功是能量传递的宏观形式。除了做功方式外,系统与外界还可以通过热

交换的方式传递能量。热交换是由于系统与外界存在温度差而产生的,这种形式的能量传递是通过分子碰撞或热辐射来完成的,因此热交换和物质的微观运动紧密相连。还应该注意,功和热量都是与过程有关的量,即它们的数值与过程的路径有关。虽然功和热量是能量传递的两种形式,但它们之间有相当性,一定量的功应相当于一定量的热量。功和热量互相转化的数值关系称为热功当量 ($J=4.1840 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}$)。

1.5 热力学第一定律

能量守恒与转化定律是自然界的一个普遍规律。能量守恒与转化定律是:自然界一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式,从一个物体传递到另一个物体,在转化和传递中能量的数量不变。热力学第一定律是能量守恒与转化定律在涉及热现象的宏观过程中的具体表现,是大量实践经验的总结。历史上,迈尔、焦耳和亥姆霍兹为热力学第一定律的建立作出过重大贡献。

焦耳在一个实验中利用重物下落作功带动叶片转动,这些叶片又搅拌水摩擦生热使水温升高以测定一磅水升高一度需要作多少功。焦耳后来利用电源通过电阻器代替摩擦生热的方法使水温升高做了另一个实验。这两个实验中,盛水的容器与外界都没有热量交换。一个系统不和外界进行热交换的过程叫做绝热过程。上述两个实验是焦耳所作的两个著名的实验。结果发现,这两个过程使相同质量的水升高相同温度所需的功,在实验误差范围内,都是相等的。从 1840 年起,焦耳花费长达 20 多年时间在这方面作了大量的实验,选用了不同的工作物质,采取了不同的升温方法,结果均无一例外。焦耳的大量实验表明,系统由确定的初态改变到确定的终态,在各种不同的绝热过程中,实验测得的功的数值都相同。这意味着,绝热过程中所完成的功与其路径无关,仅由初态(状态 1)和终态(状态 2)决定。因此,可以定义一个态函数 U ,叫做热力学能,它在状态 1 和状态 2 取值之差等于由状态 1 经任一绝热过程变化到状态 2 系统所作的功 W (绝热功),即

$$U_1 - U_2 = -\Delta U = W \quad (1.5.1)$$

式中, $-\Delta U$ 表示系统热力学能的减少。这就是说,热力学系统在绝热过程中对外作功是以其热力学能减少为代价的。由式(1.5.1)还可以看出,系统从一个状态变化到另一个状态所完成的绝热功只能确定系统在此两态间的热力学能差,而不能完全确定其在某态的热力学能值。热力学能函数中包含一个任意相加常数,其值可任意选择或规定为零。这与力学中重力位能的相加常数选择情况类似。对非绝热过程,系统和外界可以交换热量(记为 Q)。若规定系统吸收的热量为正,放出的热量为负,那么根据能量守恒与转化定律有

$$Q = \Delta U + W \quad (1.5.2)$$

式(1.5.2)表明,任意过程中,系统所吸收的热量等于系统热力学能的增加与系统对外做功之和。这就是热力学第一定律。式(1.5.2)就是热力学第一定律的数学表达式,它适用于有限过程。如初态和终态的差别无限小,这样的过程称为无限小过程,这时式(1.5.2)应改写成

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (1.5.3)$$

式中各量均为微量。值得注意的是, U 是态函数, dU 是它的全微分; Q 与 W 都和过程有关,不是态函数,不能用全微分表示,这里用字母 δ 表示。

历史上,有人曾企图设计制造一种不需任何燃料和动力资源就能做功的热机,这种热机叫第一类永动机。事实上,任何一个热机完成一个循环后,工作物质回到原来状态,热力学能变化为零,根据式(1.5.2)热机要对外做功,必须有外界供给它热量,所以设计第一类永动机是不可能。正因为此,热力学第一定律又可以表述成:第一类永动机是不可能造成的。

1.6 热容量 热力学能与焓

物体吸收或放出的热量实验上是根据它的温度变化来计量的。物体温度升高1度所吸收的热量叫该物体的热容量或热容。单位质量物体的热容叫比热容。设某一过程中,质量为 m 的物体温度升高 ΔT 时所吸收的热量为 ΔQ ,则热容 C 与比热容 c 的数学表达式为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1.6.1)$$

因为热量与过程有关,所以热容与比热容也与过程有关。实际中经常用到的是定容热容和定压热容,它们分别是系统在等容过程和等压过程中的热容。若体积是系统的唯一外参量,则由式(1.4.1)和式(1.5.3)得

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V \quad (1.6.2)$$

等容过程中,系统体积不变,系统对外不作功,从而定容热容为

$$C_v = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ \Delta V = 0}} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ \Delta V = 0}} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_v \quad (1.6.3)$$

等压过程中,系统压强不变,从而定压热容为

$$C_p = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ \Delta p = 0}} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ \Delta p = 0}} \frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ \Delta p = 0}} \frac{\Delta U + \Delta(pV)}{\Delta T} \quad (1.6.4)$$

定义
$$H = U + pV \quad (1.6.5)$$

于是,式(1.6.4)可以写成

$$C_p = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ \Delta p = 0}} \frac{\Delta(U + pV)}{\Delta T} = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ \Delta p = 0}} \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p \quad (1.6.6)$$

H 称为系统的焓,它的物理意义是:在等压过程中,系统焓的增加等于它所吸收的热量。由于焓是态函数热力学能 U 与状态参量 p 、 V 乘积之和,因此它也是一个态函数。由式(1.6.3)和式(1.6.6)知,定容热容和定压热容可分别表示为态函数热力学能和态函数焓对温度的偏微商。

下面我们讨论理想气体的热力学能和焓。1845年,焦耳利用自由膨胀实验研究过气体的热力学能。焦耳的实验装置由通过一带活门的管子相连的两个容器组成,如图 1.2 所示,其中一个盛有压缩气体,另一个为真空,两个容器全部浸没在水中。将活门打开,气体由一个容器进入另一个容器,等达到新的平衡后测量水温的变化。实验所用的温度计可精确到 0.01°C ,实验结果并未观察到水温的变化。气体进入真空,由于真空压强为零,没有外界阻力,这个过程叫做自由膨胀过程。自由膨胀过程中,气体不受外界阻力,故气体不对外做功, $W = 0$ 。而水温无变化,气

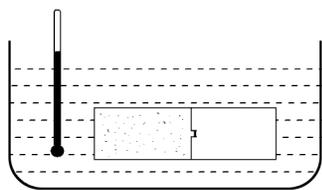


图 1.2 焦耳实验装置示意图

体与外界不存在热交换, $Q = 0$ 。根据热力学第一定律, $\Delta U = 0$ 。可见,自由膨胀过程前后气体的热力学能不变。焦耳实验的目的是观察气体膨胀前后体积的变化是否伴随温度的变化,即焦耳系数

$$\lambda = \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_U \quad (1.6.7)$$

是否为零。如果选择 (T, V) 为独立变量,利用

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T \left[\frac{\partial T}{\partial T} \right]_U \left[\frac{\partial T}{\partial U} \right]_V = -1 \quad (1.6.8)$$

可得
$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = - \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_U \quad (1.6.9)$$

实验结果表明,水温无变化,即

$$\lambda = \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_U = 0 \quad (1.6.10)$$

所以
$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = - \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_U = 0 \quad (1.6.11)$$

这就是说,气体的热力学能只是温度的函数,与体积无关。不过,由于水的热容比

气体热容大得多,水温的变化不易测出,焦耳实验结果不太可靠,气体热力学能的性质很难从这个实验确定。后来,焦耳和汤姆孙进行了另外一个实验(多孔塞实验),结果发现,实际气体的热力学能不仅与温度有关,而且与体积有关。然而,焦耳实验结果对理想气体却是正确的,即理想气体的热力学能只是温度的函数,与体积无关,这个结论叫做焦耳定律。从微观上看,分子无规则热运动的平均动能只与温度有关,但分子间相互作用能却与分子间距离有关;气体体积改变时,分子平均动能不受影响,而分子间相互作用能会随之改变。对理想气体,分子间相互作用可以忽略,故热力学能与体积无关。有鉴于此,我们把 $\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T$ 叫做内压强。

利用理想气体的状态方程(式 1.3.12)和焓的定义得

$$H = U + pV = U + nRT \quad (1.6.12)$$

由此可见,理想气体的焓也只是温度的函数而与体积无关。于是,理想气体的定容热容和定压热容可以写成

$$C_v = \frac{dU}{dT}, \quad C_p = \frac{dH}{dT} \quad (1.6.13)$$

由式(1.6.12)和式(1.6.13)知

$$C_p - C_v = nR \quad (1.6.14)$$

分别对式(1.6.13)中两个微商求积分后得到理想气体的热力学能和焓的表达式

$$U = \int C_v dT + U_0, \quad H = \int C_p dT + H_0 \quad (1.6.15)$$

1.7 绝热过程与多方过程

功和热量都是与过程有关的物理量,要计算它们的值,必须知道所经历过程的方程。绝热过程是一个重要的过程,下面我们推导理想气体的准静态绝热过程方程。根据热力学第一定律

$$dQ = dU + pdV \quad (1.7.1)$$

对绝热过程 $dQ = 0$ (1.7.2)

对理想气体 $dU = C_v dT$ (1.7.3)

所以 $C_v dT + pdV = 0$ (1.7.4)

由理想气体的状态方程 $pV = nRT$ (1.7.5)

又有

$$pdV + Vdp = nRdT = C_v(\gamma - 1)dT \quad (1.7.6)$$

其中利用了式(1.6.14)与 γ 的定义

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (1.7.7)$$

联立式(1.7.4)和式(1.7.6),并消去 $C_v dT$ 得

$$\gamma pdV + Vdp = 0 \quad (1.7.8)$$

如果 γ 可视为常数,则对上式直接积分给出

$$pV^\gamma = C \quad (1.7.9)$$

式中, C 为积分常数。式(1.7.9)便是理想气体的绝热过程方程,又叫泊松方程。如果选择 (T, V) 或 (T, p) 做自变量,则绝热过程方程相应为

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数}, \quad Tp^{\frac{1}{\gamma}-1} = \text{常数} \quad (1.7.10)$$

如果理想气体在某一过程中的热容 C 是一常数,则这一过程便叫做多方过程。仿照绝热过程方程的推导可得理想气体的多方过程方程为

$$pV^n = \text{常数} \quad (1.7.11)$$

式中, $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$ 称为多方指数。显然,绝热过程、等温过程、等压过程、等容过程都可以视为是多方过程的特殊情况。例如, $n = \gamma$, 即是绝热过程; $n = 1$, 即是等温过程; $n = 0$, 即是等压过程; $n = \infty$, 即是等容过程。

1.8 卡诺循环

热机是一种将热量转化成机械功的动力机械,应用极为广泛。为了提高热机的效率,人们做了大量工作。其中卡诺在这方面的研究尤为突出,他系统考察了热

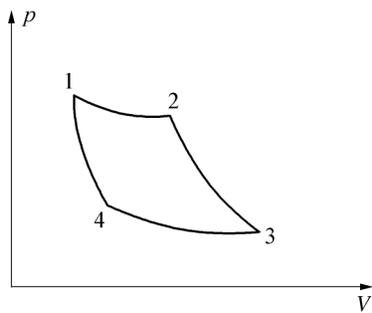


图 1.3 理想气体的可逆卡诺循环

机运行原理并建立了相关理论。为了研究热机的效率与哪些因素有关,卡诺构想了一种理想热机,这种热机只有两个恒温热源(高温热源和低温热源)。循环中,工作物质和两个热源交换热量时,这是等温过程;而当工作物质和两个热源分开时,则是绝热过程。我们将由两个等温过程和两个绝热过程组成的准静态循环过程叫做卡诺循环(图 1.3),进行卡诺循环的热机叫做卡诺热机。

下面计算工作物质为理想气体的卡诺热机的效率。

(1) 由状态 (T_1, p_1, V_1) 等温膨胀到状态 (T_1, p_2, V_2) : 等温过程, 理想气体的热力学能不变, $\Delta U_1 = 0$; 根据热力学第一定律, 系统所吸收的热量等于系统对外所作的功, 即

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.8.1)$$

(2) 由状态 (T_1, p_2, V_2) 绝热膨胀到状态 (T_2, p_3, V_3) : 绝热过程, $Q = 0$; 根据热力学第一定律, 系统热力学能的减少等于系统对外所作的功, 即

$$W_2 = -\Delta U_2 = -C_V(T_2 - T_1) \quad (1.8.2)$$

(3) 由状态 (T_2, p_3, V_3) 等温压缩到状态 (T_2, p_4, V_4) : 与(1)类似, $\Delta U_3 = 0$, 且

$$Q_2 = W_3 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \int_{V_3}^{V_4} \frac{nRT_2}{V} dV = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.8.3)$$

(4) 由状态 (T_2, p_4, V_4) 绝热压缩到状态 (T_1, p_1, V_1) : 与(2)类似, $Q = 0$, 且

$$W_4 = -\Delta U_4 = -C_V(T_1 - T_2) \quad (1.8.4)$$

经过上述4个过程后, 理想气体回到原来的状态, 热力学能不变, 整个循环所完成的功为

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = Q_1 + Q_2 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.8.5)$$

从高温热源吸收的热量

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.8.6)$$

向低温热源放出的热量

$$-Q_2 = |Q_2| = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (1.8.7)$$

对两个绝热过程分别利用绝热过程方程(式1.7.10)有

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (1.8.8)$$

从而
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.8.9)$$

于是

$$W = Q_1 - |Q_2| = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.8.10)$$

热机的效率 η 定义为热机对外所作的功 W 同它从高温热源所吸收的热量 Q_1 之比, 即

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \quad (1.8.11)$$

而卡诺热机的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.8.12)$$

卡诺循环由 4 个准静态过程组成, 每个过程都可反方向进行, 整个循环亦可反方向进行, 这样的热机叫可逆机。当卡诺机反向进行时, 外界对系统作功, 并从冷源吸收热量, 向热源放出热量。这样的循环叫制冷循环, 进行制冷循环的机器叫制冷机。制冷机从冷源吸收热量 Q_2 与外界所作功 $|W|$ 之比定义为制冷机的制冷系数 ϵ , 即

$$\epsilon = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} \quad (1.8.13)$$

式中, $|Q_1|$ 表示向高温热源放出的热量。因此, 卡诺制冷机的制冷系数为

$$\epsilon = \frac{nRT_2 \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]}{nRT_1 \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right] - nRT_2 \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (1.8.14)$$

1.9 热力学第二定律

热力学第一定律要求热力学过程必须满足能量守恒原理, 但一个满足能量守恒的过程实际上并不一定会发生。例如, 热量总是自动从高温物体传到低温物体, 却从未观察到相反的情形, 即热量能自动从低温物体传到高温物体, 尽管后者并不违背热力学第一定律。又如, 一个活动隔板将容器分成两半, 一半盛有气体, 一半是真空, 隔板抽掉后, 由于分子的运动, 气体会充满整个容器; 但人们也从未观察到, 气体会从整个容器自动地退回到容器一半的地方。像上述这类过程都不能自发地反向进行, 也就是说, 它们是不可逆的过程。热力学第一定律不可能解答有关过程进行方向的问题, 它需要有另一条独立于热力学第一定律的新定律给以解答, 这就是热力学第二定律。

历史上,热力学第二定律是在研究热机的工作原理及其效率的基础上建立和发展起来的。卡诺从理论上研究了热机的工作效率,并由此提出了著名的卡诺定理(参见 1.10 节)。根据卡诺的理论,热机的效率(或制冷机的制冷系数)取决于其循环中在低温热源放出(或吸收)的热量 Q_2 与在高温热源吸收(或放出)的热量 Q_1 之比。那么,是否存在工作物质经历循环过程后效率可达 100% 的热机(这时 $Q_2 = 0$)或制冷系数可至无穷大的制冷机(这时 $Q_1 = Q_2$, 即 $W = 0$)? 虽然这样的过程并不违背热力学第一定律,但事实表明,这种情形从未出现过。在分析和总结大量实践经验的基础上,克劳修斯和开尔文分别于 1850 年和 1851 年各自提出了一条新的普遍原理,即热力学第二定律的两种表述形式。

克劳修斯表述:不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

开尔文表述:不可能从单一热源吸取热量使之完全变为有用的功而不引起其他变化。

制冷系数为无穷大的制冷机,其循环后的唯一效果是把热量从低温物体传到了高温物体,这显然违背热力学第二定律的克劳修斯表述。而效率为 100% 的热机,其循环后的唯一效果是从单一热源吸取热量使之完全变为有用的功,这显然违背热力学第二定律的开尔文表述。利用从单一热源吸取的热量而使之完全变为有用功的热机通常称为第二类永动机,因此开尔文表述也可以说成:第二类永动机是不可能造成的。

克劳修斯表述揭示了热传导的不可逆性,开尔文表述揭示了功热转化的不可逆性。两种表述形式上虽然不同,但本质上却是一致的。下面我们利用反证法来证明它们的等效性(图 1.4)。

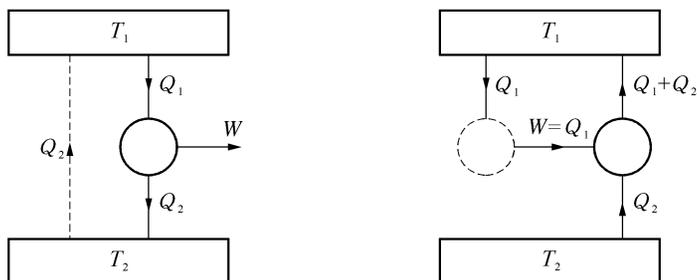


图 1.4 克劳修斯表述与开尔文表述的等效性

首先,假设克劳修斯表述不成立,热量 Q_2 能够从温度为 T_2 的低温热源自动传给温度为 T_1 的高温热源。于是,我们可以设计一个卡诺机工作在温度为 T_1 和 T_2 的两个热源间,使它传给低温热源的热量恰好等于 Q_2 ,而在高温热源则吸取热量 Q_1 。整个系统循环后的唯一结果是从单一热源(T_1)吸收热量($Q_1 - Q_2$)而全部变为有用功。这显然违背热力学第二定律的开尔文表述。

其次,假设开尔文表述不成立,存在某一热机可以从温度为 T_1 的单一热源吸

热 Q_1 使之完全变为有用的功 $W (= Q_1)$ 。于是,我们可以利用 W 带动一个卡诺制冷机从低温热源 (T_2) 吸取热量 Q_2 并在高温热源 (T_1) 放出热量 $Q_1 + Q_2$ 。整个系统循环后的唯一结果是热量 Q_2 从低温热源传给了高温热源。这显然违背热力学第二定律的克劳修斯表述。

这就证明了克劳修斯表述和开尔文表述是完全等效的。

实际上,自然界所发生的与热现象有关的过程都是不可逆过程。这些不可逆过程是相互关联的,由一个过程的不可逆性可以推断另一个过程的不可逆性。比如理想气体的自由膨胀过程,如果我们用等温压缩的方法将理想气体体积复原,则外界必须做功,而这个功转化为热量被热源所吸收。这时,理想气体虽然回到了自由膨胀前的状态,但却引起了其他变化:功转化为热量。由此可见,气体自由膨胀的不可逆性与功热转化的不可逆性是相互关联的。

1.10 卡诺定理和热力学温标

在 1.8 节我们计算了工作物质为理想气体的卡诺热机的效率(见式 1.8.11)。不过,实际热机中的工作物质并非理想气体,实际热机中的循环过程也不一定是卡诺循环。卡诺定理正是从理论上回答了实际热机效率的极限值问题。

卡诺定理 所有工作于同一高温热源和同一低温热源之间的热机,以可逆机的效率为最大(这里所说的可逆机指的是工作物质在其中完成可逆循环的热机)。

证 假设有任意两台热机(A 和 B)工作于同一高温热源和同一低温热源之间,如图 1.5 所示,分别从高温热源吸收热量 Q_1 与 Q'_1 ,向低温热源放出热量 Q_2 与 Q'_2 ,对外做功 W 与 W' ,效率为 η 与 η' 。不失一般性,可令 $Q_1 = Q'_1$ 。若热机 A 是可逆机,且 $\eta < \eta'$,则 $W < W'$, $Q_2 (= Q_1 - W) > Q'_2 (= Q'_1 - W')$ 。于是,我们可以利用热机 B 所作功 W' 的一部分 W 带动 A 反向运行。这时,热机 A 在外功 W 的驱动下,从低温热源吸收热量 Q_2 ,向高温热源放出热量 Q_1 。两台热机联合工作一个循环后,高温热源无变化,低温热源放出热量 $Q_2 - Q'_2$,对外做功 $W' - W = (Q'_1 - Q'_2) - (Q_1 - Q_2) = Q_2 - Q'_2$ 。这就是说,两台热机联合工作一个循环后的唯一结果

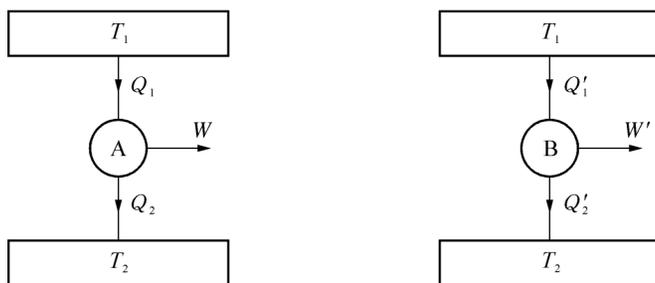


图 1.5 证明卡诺定理的示意图

为,从单一热源吸收热量 $Q_2 - Q_2'$,而且全部变成了有用功。它与热力学第二定律的开尔文表述矛盾,故假设 $\eta < \eta'$ 不成立。这就证明了卡诺定理。

由卡诺定理我们还可以得到如下**推论**:所有工作于同一高温热源和同一低温热源之间的可逆机的效率相等。

证 假设有任意两台可逆机(A和B)工作于同一高温热源和同一低温热源之间,其效率为 η 与 η' 。根据卡诺定理,对可逆机A,应有 $\eta \geq \eta'$;对可逆机B,应有 $\eta' \geq \eta$ 。所以, $\eta = \eta'$ 。

由于工作物质为理想气体的卡诺热机是可逆机,因此工作于两个热源之间的可逆热机的效率为

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.10.1)$$

式中 T 是理想气体温标所确定的温度。卡诺定理具有重要的理论和实际意义,它从理论上确定了热机效率的极限值,从实际上指出了提高热机效率的方向。根据卡诺定理,我们还可以制定一种不依赖于任何物质的具体属性的绝对温标,这就是热力学温标(参见1.2节)。

由卡诺定理的推论可知,工作于两个恒温热源之间的可逆热机的效率只与热源的温度有关,而与工作物质的任何性质无关。这就是说, η (或 Q_2/Q_1) 应是热源温度的普适函数,即

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) \quad (1.10.2)$$

这里, θ_1 和 θ_2 是两个热源在某一温标中所测定的温度。假设另有一可逆热机工作于 θ_3 和 θ_1 之间,从热源 θ_3 吸热 Q_3 ,向热源 θ_1 放热 Q_1 。应用式(1.10.2)到此热机便有

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) \quad (1.10.3)$$

将上述两个热机联合工作,其总的效果相当于一个可逆热机工作于 θ_3 和 θ_2 之间,从热源 θ_3 吸热 Q_3 ,向热源 θ_2 放热 Q_2 。应用式(1.10.2)到此联合热机又有

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2) \quad (1.10.4)$$

由式(1.10.2)~式(1.10.4)可得

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_3} \cdot \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)} \quad (1.10.5)$$

上式左端与 θ_3 无关,上式右端也应与 θ_3 无关,而由于 θ_3 的任意性,必须