

热物理学教程

Rewulixuejiaocheng

周薇 李德华 编著

山东大学出版社

0551/22

2010

热物理学教程

周 薇 李德华 编著

山东大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

热物理学教程/周薇,李德华编著. —济南:山东大学出版社,2010.1
ISBN 978-7-5607-4033-1

- I. ①热…
- II. ①周…②李…
- III. ①热学—高等学校—教材
- IV. ①0551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 011327 号

山东大学出版社出版发行

(山东省济南市山大南路 27 号 邮政编码:250100)

山东省新华书店经销

山东华鑫天成印刷有限公司印刷

787×1092 毫米 1/16 16 印张 370 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

定价: 32.00 元

版权所有,盗印必究

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社营销部负责调换

内容简介

本书是对应用物理专业“热学”及“热力学与统计物理学”等热物理学系列课程教学内容和课程体系改革的研究成果。适用于将“热学”及“热力学与统计物理学”两门课程整合为一门课程的应用物理专业或近物理专业学生使用。

全书共分为 10 章，其中热力学部分(宏观理论)占 6 章，统计物理部分(微观理论)占 4 章。内容包括：热力学系统的平衡态和物态方程；热力学第一定律及其应用；热力学第二定律与熵；均匀物质的热力学性质；相变；输运现象与非平衡态理论；近独立粒子的最概然分布；玻耳兹曼统计；玻色统计和费米统计；系综理论。

本书附有习题和部分参考答案。

本书可作为高等学校应用物理或近物理(电子类、天文学等)专业热物理课程教材。

前 言

本教材的内容由传统的《热学》和《热力学与统计物理》两门课程内容优化整合而成。教材编写的前提是我们对应用物理专业课程的改革，由原来的两门课程合并为一门课程——热物理学。

目前，国内大部分应用物理学专业的《热学》和《热力学与统计物理》课程仍然沿用传统的教学计划，在大学一年级开设《热学》，三年级开设《热力学与统计物理》。我们知道，《热学》和《热力学与统计物理》都把物体内部热运动的规律性以及热运动对物体性质的影响作为研究对象。传统的课程体系将《热学》和《热力学与统计物理》分属两个不同层次开设，《热学》中因数学和物理基础太薄弱，又受到学时的限制，不能完全展开讲授而显得系统性不强，感觉《热学》教学内容稍显零散；而《热力学与统计物理》中又有相当部分内容与《热学》大致相同，特别是热力学基本概念和基本定律、麦克斯韦速率分布与速度分布律、玻耳兹曼分布律、能量按自由度均分定理等。在学时有限的情况下，如果把二者整合则可以使整个热物理学研究内容显得更紧凑，有利于帮助学生建立一个清晰的热物理学理论体系，教学过程中更便于把握好教学深度，提高教学效率。由于《热学》和《热力学与统计物理》与物理学前面其他课程联系不甚密切，开课时间上的调整不会影响其他课程的教学，而这两门课之间却连贯性很强，因此，整合划一更有利该课程教学本身。

从应用物理专业的培养目标来看，该专业的基础理论课程应该更注重学生应用研究、科技开发能力的培养，因此，课程的深度和难度可以比培养基础性人才的一般物理系的要求适当降低。教学改革的意图旨在利用有限的学时，传授给学生最基本的热物理学理论和最基本的研究方法，减少不必要的重复，降低理论难度，注重理论联系实际，以适应对应用型人才培养的需要。教材努力做到基本概念正确、明白，基础理论简明、清晰，不刻意追求深度，注意与实际结合但不陷入技术细节。

本教材编写的基本原则是，使整合后的课程体系结构完整，逻辑上合理自洽，内容的递进与延伸能承前启后。教学内容的选取要简明扼要，保证基础知识。其次，课程的内容与体系要符合教学规律，将学生认知能力的阶段性、渐进性和层次性与热物理的逻辑特征结合起来，按照认知规律的特点科学构建课程体系、合理地安排各知识点的顺序。

本教材共10章，主要包括以下内容：热力学系统的平衡态和物态方程；热力学第一定律及其应用；热力学第二定律；均匀物质的热力学性质；相变；近平衡态弛豫和运输过程；近独立粒子的最概然分布；玻耳兹曼统计；玻色统计和费米统计；系综理论等。其中“分子

动理论”中学阶段已经涉及，不再单独讲授，只在第一章简单介绍物质微观模型；“相变”一章的开头简介物态和相、液体和固体的简单性质。课程主要讨论平衡态理论。本课程安排在力学、电磁学、光学和原子物理后开设，前面课程用到热物理学的概念不多，把它放在后面开设不会影响到前述课程的讲授，相反在热物理学中用到的有关电磁学、原子物理的知识，前面已经做好了准备，这样就更有利于热物理学的教学。

在教材整合及编写过程中，我们注意了内容上一方面理论与实际的结合，另一方面将与热物理学有关的前沿课题引入课堂，如玻色—爱因斯坦凝聚、连续相变、低温技术及低温下物质的超导与超流特性、白矮星的简并费米模型……这些课题我们采取着重介绍其所属的理论领域和所用的研究方法，介绍成果及其应用，而不作深入的理论分析，不感兴趣的的同学点到为止，感兴趣的同学通过进一步查阅资料，参与同老师的讨论，或选作毕业设计课题而达到深入了解。目的在于培养学生的科学素养和应用能力，使学生有更开阔的视野和宽广的知识背景。

本教材是配合我校对应用物理学专业的培养方案和课程改革编写的。课程改革和教材改革是一个永无止境的课题，随着信息时代、知识经济时代和新世纪的到来，这个问题变得尤为突出，本教材的编写是一个尝试。教材编写过程中参阅了国内外专家、学者的大量书籍和教材，均放在参考书目中列出。

教材编写过程中得到山东科技大学应用物理系申庆徽、梁敏、刘启鑫、赵兴华等很多教师的大力协助和支持，在此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，教材中错误、缺点在所难免，敬请专家、学者和读者不吝赐教。

编 者
2009年10月于青岛

目 录

绪 论	(1)
第一章 热力学系统的平衡态和物态方程	(3)
§ 1.1 热力学系统的平衡态及其描述	(3)
§ 1.2 温度和温标	(5)
§ 1.3 物态方程	(10)
§ 1.4 物质的微观模型	(13)
§ 1.5 理想气体压强与温度的微观意义	(17)
§ 1.6 真实气体的物态方程	(19)
习 题	(22)
第二章 热力学第一定律	(25)
§ 2.1 功和热量	(25)
§ 2.2 热力学第一定律	(29)
§ 2.3 热容量和焓	(31)
§ 2.4 焦耳定律	(32)
§ 2.5 理想气体的准静态过程	(34)
§ 2.6 循环过程和卡诺循环	(43)
习 题	(47)
第三章 热力学第二定律与熵	(50)
§ 3.1 热力学第二定律的表述及其实质	(50)
§ 3.2 卡诺定理与热力学温标	(53)
§ 3.3 克劳修斯等式和不等式	(56)
§ 3.4 熵和热力学基本方程	(58)
§ 3.5 熵增加原理	(61)
习 题	(65)

第四章 均匀物质的热力学性质	(68)
§ 4.1 自由能 吉布斯函数	(68)
§ 4.2 麦氏关系及其简单应用	(69)
§ 4.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程	(73)
§ 4.4 基本热力学函数 特性函数	(75)
§ 4.5 平衡辐射的热力学性质	(79)
§ 4.6 磁介质的热力学性质	(81)
习 题	(83)
第五章 相 变	(86)
§ 5.1 物态和相	(86)
§ 5.2 热动平衡判据	(88)
§ 5.3 开系的热力学基本方程	(92)
§ 5.4 单元系的复相平衡	(93)
§ 5.5 临界点和气液两相的转变	(98)
§ 5.6 表面相对相变的影响	(102)
§ 5.7 相变的分类	(105)
习 题	(107)
第六章 输运现象与非平衡态理论	(109)
§ 6.1 非平衡态与非平衡过程	(109)
§ 6.2 气体的热传导过程与能量输运	(113)
§ 6.3 流体的黏滞性与动量输运	(118)
§ 6.4 气体扩散现象与物质输运	(122)
习 题	(127)
第七章 近独立粒子的最概然分布	(129)
§ 7.1 粒子运动状态的描述	(129)
§ 7.2 系统微观运动状态的描述	(136)
§ 7.3 分布和微观状态	(139)
§ 7.4 玻耳兹曼分布	(143)
§ 7.5 玻色分布和费米分布	(146)
§ 7.6 三种分布的关系	(148)
习 题	(149)
第八章 玻耳兹曼统计	(150)
§ 8.1 热力学量的统计表达式	(150)

目 录

§ 8.2 理想气体的物态方程	(154)
§ 8.3 麦克斯韦速度分布律	(156)
§ 8.4 能量均分定理	(159)
§ 8.5 理想气体内能和热容量的量子理论	(163)
§ 8.6 理想气体的熵	(168)
§ 8.7 固体热容量的量子理论	(169)
§ 8.8 顺磁性固体	(170)
§ 8.9 负温度状态	(172)
习 题	(174)
第九章 玻色统计和费米统计	(177)
§ 9.1 热力学量的统计表达式	(177)
§ 9.2 弱简并理想玻色气体和费米气体	(179)
§ 9.3 理想玻色气体的玻色—爱因斯坦凝聚	(181)
§ 9.4 光子气体	(185)
§ 9.5 金属中的自由电子气体	(189)
§ 9.6 白矮星的质量极限	(193)
习 题	(195)
第十章 系综理论	(197)
§ 10.1 相空间 刘维尔定理	(197)
§ 10.2 微正则分布	(200)
§ 10.3 微正则分布的热力学公式	(203)
§ 10.4 正则分布	(208)
§ 10.5 正则分布的热力学公式	(209)
§ 10.6 实际气体的物态方程	(212)
§ 10.7 固体的热容量	(217)
§ 10.8 巨正则分布	(221)
§ 10.9 巨正则分布的热力学公式	(223)
§ 10.10 液 ⁴ He 的性质和朗道超流理论	(228)
习 题	(235)
附录一 常用常数表	(236)
附录二 常用积分公式	(237)
习题答案	(239)
参考文献	(244)

绪 论

热物理学是研究物质的热运动规律、与热运动有关的物性及宏观物质系统的演化的一门学科。

我们知道，温度发生变化时，物质的很多性质会随之改变。例如，热胀冷缩、物态变化、导体的电阻率受热时增加、淬火可以提高钢的硬度等等。物质的性质及状态与温度有关称为热现象。热现象从本质上与热运动密切相关，热运动从微观上指微观粒子永不停息的无规运动。

热物理学的研究对象是由大量微观粒子组成的热力学系统。这一研究对象的特点决定了它有宏观的和微观的两种研究方法。

宏观方法就是从系统热现象的大量观测事实出发，通过逻辑推理和演绎，归纳总结出关于物质各种宏观性质（力学性质、热学性质、电磁性质、聚集状态等）之间的关系以及宏观过程进行的方向、限度的规律，即热力学定律，这种方法又称为热力学方法。由于这一方法的基础是大量实验事实，因此所得出的结论是可靠的、普遍的。普遍性是热力学最突出的优点。我们可以应用热力学方法研究一切宏观物质系统（化学的、天文的、生物的……）的一切热运动规律。但是由于从热力学方法得出的结论与物质的具体结构无关，因此不可能导出具体物质的特性。在实际应用上必须结合实验观测数据，才能得到具体的结果。此外，热力学方法不考虑物质的微观结构，把物质看作连续体，用连续函数表达物质的性质，因此不能解释涨落现象。这是热力学的局限性。

微观方法也称为统计物理方法。是从宏观物质系统由大量微观粒子构成这一事实出发，认为物质的宏观性质是大量微观粒子性质的集体表现，宏观物理量是微观物理量的统计平均值。由于统计物理方法深入到热运动的本质，因此能把原本相互独立的热力学基本定律归结于一个基本的统计原理，阐明热力学定律的统计意义，并能解释涨落现象。此外，在对物质的微观结构作出某些假设之后，应用统计物理方法还可以求得具体物质的特性，并解释产生这些特性的微观机理。当然，统计物理学也有它的局限性。由于统计物理学依赖于对物质微观结构模型的认识，而这些模型往往是简化的假设，所得的结论也往往是近似的。随着对物质结构认识的深入和理论方法的发展，统计物理学的理论结果也更加接近于实际。

需要说明，统计物理理论中最早建立起来的部分是气体分子动理论，气体分子动理论是统计物理的前身和重要部分。虽然两者都是微观理论，但在研究方法上是有区别的。

气体分子动理论要提出具体的物质结构模型,对分子间的相互作用作假设,把经典力学定律用于分子运动,然后用统计方法推导宏观量与微观量的关系;统计物理则不考虑分子力学性质细节,只考虑分子运动能量和普遍的统计原理。本教材对气体分子动理论讨论较少,而主要讨论统计物理理论。

热力学与统计物理的基础理论是在 19 世纪中期到 20 世纪 20 年代建立起来的。之后在概念、理论方法和实际应用上都有许多进展,不仅研究系统的平衡态性质,也用于研究非平衡态性质(线性和非线性)。鉴于本教材所设定的阅读对象为应用物理专业和其他少学时专业学生,教材内容上以平衡态理论为主,对于非平衡态理论感兴趣的读者可以参考相关的参考书。

热力学是研究物体在热现象中的宏观性质和它们之间的定量关系的科学。热力学的研究对象是宏观热现象,即与大量微观粒子的运动有关的宏观性质,如温度、压强、体积等。热力学的研究方法是实验方法,通过观察和测量来确定宏观性质的数值,并根据这些数值找出它们之间的定量关系。热力学的研究范围很广,包括固体、液体、气体、等离子体、核聚变、宇宙学等领域的热现象。热力学的基本概念有:系统、环境、状态、过程、功、热量、内能、熵等。热力学的基本定律有:第一定律(能量守恒和转化定律)、第二定律(熵增原理)、第三定律(绝对零度不可达到)。热力学的应用广泛,在工程、物理、化学、生物、医学等领域都有重要应用。例如,热力学在工程中的应用包括蒸汽机、内燃机、制冷、空调、热能利用等方面;在物理中的应用包括统计力学、凝聚态物理、核物理、宇宙学等方面;在化学中的应用包括化学平衡、反应速率、配位化学等方面;在生物中的应用包括细胞生物学、分子生物学、生物化学等方面;在医学中的应用包括体温调节、血液循环、呼吸系统等方面。

第一章 热力学系统的平衡态和物态方程

§ 1.1 热力学系统的平衡态及其描述

1.1.1 热力学系统

热力学研究的对象是由大量微观粒子组成的宏观物质系统,称为热力学系统,简称系统。热力学系统的范围极其广泛,如气体、液体、各种固体、热辐射场等。需要强调的是,热力学系统必须是宏观物体,有大量微观粒子所组成(粒子数量级约为 10^{23})。

与系统发生相互作用的其他物体称为外界。系统和外界之间的分界面称为系统边界。例如,当研究置于大气中的气缸内的气体时,气缸内的气体就是“系统”,容器壁、活塞以及周围的大气(可以通过器壁对气体发生影响的那部分)归为“外界”。边界可能是固定的如容器壁,也可能是运动的如活塞,系统和外界之间可以通过边界传热和作功。

在研究系统与系统之间或者系统与外界之间的相互作用时,常用到以下几个术语:(1)绝热壁与导热壁:绝热壁不允许它两边的物体发生任何形式的热交换,反之称为导热壁。(2)刚性壁:刚性壁不允许物体发生位移,用刚性壁包围的固体也不可能发生形变。因此,外界对物体不可能作机械功。(3)热接触:由刚性、导热壁分开的两个物体,彼此只允许发生传热,而不允许发生力的或电磁的相互作用,当然也不可能发生物质交换,这时称为两边的物体彼此处于热接触。

根据系统与外界发生相互作用的情况不同,可以将系统作如下分类:与外界既没有物质交换也没有能量交换的系统称为孤立系统;与外界有能量交换,但没有物质交换的系统称为封闭系统;与外界既有物质交换也有能量交换的系统称为开放系统。绝对意义上的孤立系统是不存在的,实际中当系统与外界的相互作用十分微弱,以至于在讨论中可以忽略不计时,我们就把系统看作孤立系统。所以孤立系统是一个理想概念,这一理想概念在热物理学中是十分重要的。

1.1.2 平衡态

经验告诉我们,一个不与外界进行物质和能量交换的孤立系统,不管其初始状态如何,经过足够长的时间后,系统的各种宏观性质将不再随时间变化,并有确定的值,这种在

不受外界条件影响下,系统各部分的宏观性质长时间不发生变化的状态称为平衡态。应当特别注意“不受外界条件影响”这一前提。在有外界条件影响下,系统的宏观性质长时间不发生变化的状态称为稳定态。例如,将一根均匀的金属棒的一端置于很大容器内的冰水混合物中,另一端置于酒精灯上加热,则开始时金属棒上各处的冷热程度会发生变化,经足够长时间后,金属棒上各处的冷热程度尽管不同,但不再发生变化,即系统的各部分分别具有各自确定的温度。这一宏观状态虽然可以长时间不变,但由于有外界影响,这种状态不是平衡态,而是稳定态,两者的区别在于是否有外界影响。

热力学系统处于平衡态的本质是在系统的内部不存在热流和粒子流。因此,系统处于平衡态的一个必要条件是要满足热学平衡条件,即系统内部温度处处相等,否则会在系统内部出现热流,导致系统内各处热状态发生变化;系统处于平衡态的另一个必要条件是要满足力学平衡条件,即系统内部压强处处相等,否则会在系统内部出现成群粒子的定向流动,也导致系统内各处热状态发生变化;系统处于平衡态的第三个必要条件是要满足化学平衡条件,即系统各部分的化学组分也处处相等,否则会在系统内部出现另一种粒子流,即扩散,同样导致系统内各处热状态发生变化;此外,对于复相(“相”是指物理性质均匀的部分,如气相、液相、固相等)系统,除满足以上条件外,还必须满足相平衡条件。我们将在第五章详细讨论这个问题。

系统由其初始状态达到平衡态所经历的时间称为弛豫时间。弛豫时间的长短由趋向平衡的过程的性质确定,可能很长也可能很短。例如,在气体中压强趋于均匀是气体分子通过碰撞交换动量的结果,大约需要 10^{-6} s。在扩散现象中,要求分子作宏观距离的位移,浓度的均匀化在气体中仅需几分钟,而在固体中则可能需要几小时、几星期甚至更长的时间。平衡态要求系统的各种宏观性质不随时间而变化,因此应取其中最长的弛豫时间作为系统的弛豫时间。

应当指出,当系统处于平衡态时,虽然它的宏观性质不随时间变化,但在微观上,组成系统的大量分子仍在不停地热运动,致使大量分子热运动的平均效果不随时间变化。因此热力学平衡态是一种动态平衡,常称为热动平衡。

前面提到孤立系统是一个理想概念,完全不受外界影响的孤立系是不存在的,实际系统总是或多或少要同外界有能量或物质的交换,因此,实际系统总是处于非平衡态,平衡态只是系统受外界影响小,其宏观性质随时间变化极为缓慢的情况下又一理想概念。但在很多实际问题的处理中,借用平衡态的概念可以使问题大为简化,更重要的是通过平衡态理论的研究,为非平衡态理论的研究提供了基础。

1.1.3 状态参量

如何描述一个热力学系统的平衡态呢?前面已经指出,在平衡状态下,描述系统各种宏观性质的物理量都具有确定值。热力学系统所处的平衡态就是由其宏观物理量的数值确定的。由于系统的各宏观量之间有一定的内在联系,表现为数学上存在一定的函数关系,我们只需要选择其中几个相互独立的物理量就可以了。这些用来描述系统平衡态的相互独立的物理量称为状态参量。其他的宏观物理量则可以表达为状态参量的函数,称为状态函数。至于选择多少个状态参量才能把系统的平衡态完全确定下来,要根据系统

的复杂程度而定。下面通过几个例子加以说明。

我们研究一个储在气缸中的一定质量的化学纯气体系统,如果在等压下对气体加热,气体的体积会膨胀;若使气体的体积不变,加热时气体的压强会增大。由此可见,气体系统的压强和体积是相互独立的两个物理量。实验表明,一定质量的化学纯气体系统,当它的压强 p 和体积 V 一旦确定后,系统的其他宏观物理量也就都确定了,系统的状态也就完全确定了。因此,一定质量的化学纯气体系统,可以用压强和体积两个状态参量来描述系统的状态。体积描述系统的几何性质,称为几何参量;而压强是描述系统力学性质的量,称为力学参量。液体和各向同性固体也可以用压强和体积两个状态参量来描述他们的状态。这样的系统我们称为简单系统。简单系统的平衡态可以用 p - V 图上的一个点来表示。

对于较复杂的系统,只用几何参量和力学参量是不能把系统的状态完全确定下来的。假如我们研究的是一个一定量的混合气体系统, p 、 V 一定,若系统中各种化学组分的含量不同,则系统的某些性质还是不同,系统的状态还是不能完全确定,还需要给出系统的每种化学组分的质量或摩尔数作为状态参量,称为化学参量。若讨论电磁场中的系统,除上述三类参量外,还需要增加电磁参量,如电场强度、磁场强度、电极化强度等,才能对系统的平衡状态作出完全的描述。在热力学中需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类参量来描述热力学系统的平衡态。这四类参量都不是热力学所特有的参量,它们的测量分别属于力学、电磁学和化学的范围。我们将会看到,热力学所研究的全部宏观物理量都可以表达为这四类参量的函数。

对状态参量的另一种分类方法是把状态参量分为强度量和广延量。将一个处于平衡态的系统划分为几个子系统,原系统和子系统值相同的宏观量称为强度量;原系统的值等于各子系统值之和的宏观量称为广延量。例如,压强和温度是强度量,体积是广延量。也可以简单地说,与系统总质量成正比的量为广延量,与系统质量无关的量为强度量。

§ 1.2 温度和温标

温度是热物理学中一个特有的物理量。生活中,它表征物体的冷热程度。但人的冷热感觉范围是有限的,且靠感觉判断物体的冷热程度既不精确也不完全可靠。因此表征物体冷热程度的温度,从概念的引入到定量测量,都不能建立在人们的主观感觉上,而应该建立在热学实验事实基础上。这一基础就是热力学第零定律。

1.2.1 热力学第零定律和温度

将两个物体用一固定的间壁隔开,使两物体之间不发生物质交换和力的相互作用(假设没有电磁作用)。前面说过,如果间壁具有这样的性质,当两个物体通过间壁相互接触时,两物体的状态可以完全独立的改变,彼此互不影响,这个间壁称为绝热壁。与此相反的情况是透热壁。一般来说,两个物体进行热接触时,它们各自的平衡将被破坏,它们的状态将会改变。但是经过足够长的时间以后,它们的状态便不再发生变化,而达到一个共同的平衡态,我们称这两个物体达到热平衡。

如果把 A、B 物体用绝热壁隔开,但各自通过透热壁与第三个物体 C 热接触,整个装置用绝热壁包围起来[见图 1.1(a)(b)]。于是 A 和 B 两物体都将与 C 达到热平衡。然后将隔开 A、B 的绝热壁换成透热壁,而与物体 C 之间换成绝热壁隔开。实验结果表明,A 和 B 也处于热平衡。这一结论可以表述为:与第三个物体处于热平衡的两个物体,彼此也一定处于热平衡,这个实验规律称为热力学第零定律。热力学第零定律是实验经验的总结,不是逻辑推理的结果,不能被认为是理所当然或显而易见的,正如甲、乙都认识丙,而甲、乙不一定相互认识一样。

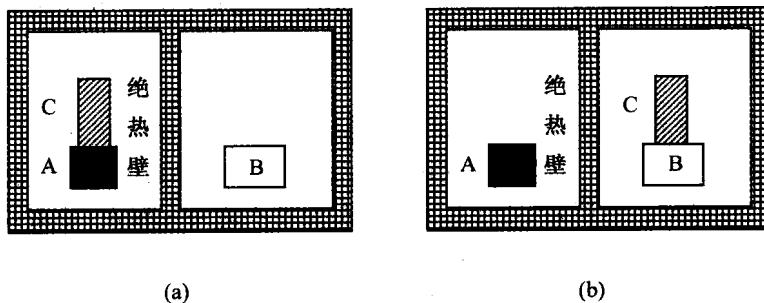


图 1.1

热力学第零定律告诉我们,互为热平衡的物体之间必存在一个相同的特征,或者说它们必定具有一个数值相等的态函数。为讨论方便起见,我们考虑简单系统。简单系统的状态可由压强和体积两个参量完全确定。设系统 C 处在平衡状态,体积为 V_C ,压强为 p_C 。以 p_A 表示系统 A 的压强。如前所述,如果 A 与 C 达到热平衡,A 的体积 V_A 就不是任意的。这就是说,在 V_A, p_A, V_C, p_C 四个变量之间必然存在一个函数关系:

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0 \quad (1.2.1)$$

由式(1.2.1)原则上可以解出

$$p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C) \quad (1.2.2)$$

同理,如果系统 B 与系统 C 达到热平衡,他们的状态参量也必然存在函数关系

$$f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0 \quad (1.2.3)$$

或

$$p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (1.2.4)$$

如果 A、B 都与 C 达到热平衡,式(1.2.2)和式(1.2.4)应同时成立,即有

$$F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (1.2.5)$$

但根据热平衡定律,如果 A、B 都与 C 达到热平衡,则 A、B 也必达到热平衡,亦即 A、B 的状态参量间应存在下述关系

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \quad (1.2.6)$$

式(1.2.6)是式(1.2.5)的直接结果。式(1.2.6)既然与变量 V_C 无关,式(1.2.5)中所含的变量 V_C 在等式两边应可以消去,亦即式(1.2.5)应可简化为

$$g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B) \quad (1.2.7)$$

式(1.2.7)指出,互为热平衡的系统 A 和 B,分别存在一个状态函数 $g_A(p_A, V_A)$ 和 $g_B(p_B, V_B)$,

而且两个函数的数值相等。经验表明,两个物体达到热平衡时具有相同的冷热程度——温度。所以函数 $g(p, V)$ 就是系统的温度。这样我们便根据热力学第零定律证明了,处在平衡态的系统态函数温度的存在。

第零定律不仅给出了温度的概念,而且指出了比较温度的方法。由于互为热平衡的物体具有相同的温度,在比较两个物体的温度时,不需要两个物体直接热接触,只需取一个标准的物体分别与这两个物体进行热接触就可以了。这个作为标准的物体就是温度计。

应当指出,热接触仅仅为热平衡建立创造了条件,每个系统热平衡时的温度完全取决于系统内部热运动的状态。在 § 1.5 将会看到,温度实际上是表征系统内部分子热运动剧烈程度的物理量。

1.2.2 温标

热力学第零定律指出了利用温度计来判别温度是否相同的方法。但要定量地确定温度的数值,还必须给出温度的数值表示法——温标。下面介绍几种常用温标。

(1) 经验温标

建立一种经验温标需要包含三个要素:首先,要选择某种测温物质,并确定它的测温属性(应是随温度变化明显的状态参量)来标志温度,例如水银的体积随温度变化;其次,要选定固定点,对于水银温度计,摄氏温标以冰的正常熔点定为 0°C,水的正常沸点定为 100°C;第三,要进行分度(或定标),即对测温属性随温度的变化关系作出规定,一般规定为线性关系,摄氏温标规定,0°C 到 100°C 之间等分为 100 小格,每一小格为 1°C。显然,选择不同的测温物质或不同的测温属性所确定的经验温标并不严格一致。

摄氏温标是瑞典天文学家摄尔修斯(Celsius, 1701~1744)于 1742 年建立的,是我国通用的经验温标,也是国际通用温标,以 t 表示。在英、美等英语国家较为通用的经验温标还有华氏温标和兰氏温标等,由于它们的固定点和分度法规定不同,对同一温度的温标数值也不同。

(2) 理想气体温标

以气体为测温物质,利用理想气体状态方程中体积(或压强)不变时压强(或体积)与温度成正比的关系所确定的温标称为理想气体温标。理想气体温标是根据气体在极低压强下所遵从的普遍规律来确定的,是利用气体温度计来定标的。气体温度计分为定体和定压两种。实际采用的一般是定体气体温度计。图 1.2 是定体气体温度计的示意图。这种温度计结构简单,只要将装在小玻璃泡内的一定质量气体,和一个可调整水银面高度的水银 U 形压强计相连即可。

测温时将装气体的小玻璃泡与待测系统热接触,待热平衡后

调整压强计水银面高度以保持气体体积不变,测出气体压强 p 。温度不同时,气体压强不同,测温泡内气体的压强就是测温属性,用 $T(p)$ 表示定体气体温度计与待测系统达到热平衡时的温度数值;定体气体温度计采用水的三相点(纯水气、液、冰三相共存的唯一状

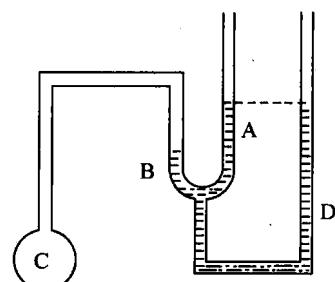


图 1.2

态,国际上规定水的三相点温度为 273.16K)作为固定点;定体气体温度计还规定温度与压强成正比,这样就有

$$T(p) = 273.16 \frac{p}{p_t} (\text{K}) \quad (1.2.8)$$

式中 p_t 是气体温度计测温气泡内的气体在水的三相点温度时的压强。由式(1.2.8)即可得待测的温度 T 。

同样,定压气体温度计的温度可由下式求出

$$T(V) = 273.16 \frac{V}{V_t} \quad (1.2.9)$$

其中 V_t 是气体温度计测温气泡内的气体在水的三相点温度时的体积。

图 1.3 是用五种不同气体制成的定体气体温度计测量水的沸点温度所得的结果。从这一实验测量结果看,各种不同的气体作为测温物质,所测得的温度只有微小差别,并且随着气体压强的降低,这种差别将进一步减小,当气体压强趋于零时,这种差别将消失。实验还发现定压气体温度计测得的温度,与不同性质的气体作测温物质产生的差别也很小,并且当气体压强趋于零时,不管什么气体作测温物质,也不管是定体气体温度计还是定压气体温度计,所测得的温度值差别完全消失。即有

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(p) = \lim_{p \rightarrow 0} T(V) \quad (1.2.10)$$

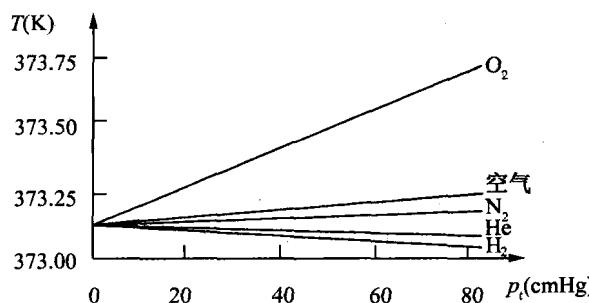


图 1.3

这种压强非常小(而温度远高于其液化温度)的气体称为理想气体。以理想气体为测温物质的温标为理想气体温标。理想气体温标测得的温度与测温气体物质的种类无关,它只依赖于各种气体所共有的共性。实际上,我们现在都取理想气体温标作为标准,其他所有的温度计都用它进行校准。

(3) 热力学温标

理想气体温标虽然与使用的气体种类无关,但它毕竟还依赖于气体的共性。我们将在 § 3.2 介绍这样一种温标,是在热力学第二定律的基础上引入的,这种温标与任何具体的测温物质无关,称为热力学温标。热力学温标是国际上规定的基本温标,也是热力学理论和近代科学上使用的标准温标。理论上可以证明,在理想气体可以实现的范围内,理想气体温标与热力学温标是完全一致的,因此,热力学温标实际上是通过理想气体温标来实现的。

热力学温标与其他实用温标之间的关系如表 1.1 所示。