



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

普通物理学

第二分册

热 学

(第三版)

梁绍荣 刘昌年 盛正华 主编 梁绍荣 管 靖 修订



高等教育出版社

普通物理学

第二分册

物

学

第2分册

普通物理学 第2分册 第2版 清华大学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

普通物理学

第二分册 热学

(第三版)

梁绍荣 刘昌年 盛正华 主编
梁绍荣 管 靖 修订



高等教育出版社

内容提要

本书是在原《普通物理学》(第二版)的基础上修订而成的,原书是针对师专编写的,本次修订在保留原书特色的基础上,根据2003年教育部制定的普通高中物理课程标准中对中学物理教师的要求和近年来高等教育大众化的发展情况,按照高等师范院校和理工类高校物理专业本科普通物理学的教学标准,在保持原书主干内容的基础上,新增了部分拓展内容,使本书在适合本科少学时使用的同时,兼顾了师专院校的物理教学。

本书分力学、热学、电磁学、光学和量子物理学基础等五册。本册为第二分册热学,内容包括热力学平衡态和气体物态方程、气体分子的统计分布律、气体内的输运过程、热力学第一定律、热力学第二定律、固体和液体的性质、相变。

这次修订在基本保持原有结构和特色的基础上,重点加强了统计规律的思想 and 热力学第二定律的讲授,使之成为本书最主要的重点之一,同时增加了与熵相关的若干热学进展的介绍。

本书可作为师范类、理工类高等学校物理类专业本科的教材,去掉加*和**号的章节后并不影响知识结构的完整性,可作为师专、教育学院、函授等物理专业的教材,也可作为中学教师的培训参考书。

图书在版编目(CIP)数据

普通物理学. 第二分册,热学/梁绍荣,刘昌年,盛
正华主编. —3版. —北京:高等教育出版社,2006. 11
ISBN 7-04-020056-2

I. 普... II. ①梁...②刘...③盛... III. ①普通
物理学-高等学校-教材②热学-高等学校-教材
IV. 04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 116079 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	涿州市星河印刷有限公司		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	1987 年 7 月第 1 版
印 张	15.5		2006 年 11 月第 3 版
字 数	280 000	印 次	2006 年 11 月第 1 次印刷
		定 价	16.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 20056-00

目 录

引言	1
第一章 热力学平衡态和气体物态方程	3
§ 2-1-1 温度和热量的测量	3
§ 2-1-2 热力学平衡态 热力学第零定律	9
§ 2-1-3 理想气体物态方程	12
§ 2-1-4 分子动理论的实验基础	14
§ 2-1-5 分子力和分子势能	18
§ 2-1-6 理想气体的微观机制	20
§ 2-1-7 理想气体的压强公式	23
§ 2-1-8 能量公式和温度的微观解释	25
§ 2-1-9 基本公式的验证	27
§ 2-1-10 范德瓦耳斯方程	29
思考题	30
习题	31
第二章 气体分子的统计分布律	34
§ 2-2-1 统计方法简介	34
§ 2-2-2 气体分子速率的测定	39
§ 2-2-3 麦克斯韦气体分子速率分布律	43
§ 2-2-4 玻耳兹曼分布律 等温气压公式	49
§ 2-2-5 分子能量按自由度均分定理	52
§ 2-2-6 理想气体的内能和摩尔定容热容	55
思考题	58
习题	59
第三章 气体内的输运过程	62
§ 2-3-1 气体分子的自由程	62
§ 2-3-2 气体内输运过程的宏观规律	65
§ 2-3-3 粘滞现象的微观机制	69
§ 2-3-4 热传导和扩散的微观机制	72
§ 2-3-5 稀薄气体	75
思考题	80
习题	80

第四章 热力学第一定律	82
§2-4-1 热力学过程 功和热	82
§2-4-2 状态函数内能 热力学第一定律	87
§2-4-3 气体的内能 焦耳定律 焦耳-汤姆孙效应	88
§2-4-4 热容	91
§2-4-5 热力学第一定律应用于理想气体	93
§2-4-6 循环过程与卡诺循环	100
§2-4-7 热机和制冷机	106
思考题	113
习题	115
第五章 热力学第二定律	120
§2-5-1 热力学第二定律	120
§2-5-2 热现象过程的不可逆性	123
§2-5-3 卡诺定理	126
§2-5-4 热力学温标	128
§2-5-5 熵 熵增加原理	130
* §2-5-6 熵的统计意义	141
** §2-5-7 信息熵简介	146
§2-5-8 拓展与评述	149
思考题	155
习题	157
第六章 固体和液体的性质	160
§2-6-1 物质的热学性质	160
§2-6-2 液体的分子现象	166
§2-6-3 固体和液体的微观结构	179
思考题	189
习题	190
第七章 相变	192
§2-7-1 相变 一级相变的普遍特征	192
§2-7-2 气液相变	196
§2-7-3 固液相变	202
§2-7-4 实际气体的等温线 物质的临界状态	203
§2-7-5 克拉珀龙方程	209
§2-7-6 固气相变 三相图	213
* §2-7-7 大气中的含水	214
思考题	219
习题	219
附录 Matlab 在热学中的应用举例	221

习题参考答案	225
常用物理常量及换算关系表	229
主要参考文献	230

引 言

热运动是物质世界的一种基本运动形式,是构成宏观物体的大量微观粒子的永不停息的无规则运动。**热现象**是构成宏观物体的大量微观粒子热运动的集体表现。热学研究物质热运动的规律,研究对象是由大量微观粒子所组成的宏观物体。热学中的研究对象称为**热力学系统**(简称**系统**),系统可以是气体、液体、固体等,微观粒子可以是分子、原子、电子等。与系统相互作用着的周围环境称为**系统的外界**(简称**外界**)。

要研究系统的性质和变化规律,首先要描述系统的状态。在热学中对系统状态的描述有两种方法:**宏观描述**和**微观描述**。

对一个系统从整体上加以描述的方法叫**宏观描述**,这时表征系统状态的物理量叫**宏观量**。宏观量是可以直接测量的,是反映大量粒子的集体特征的物理量。如描述气体整体特征时所用的物质的量、压强、体积、温度等都是宏观量。

任何宏观物体都由大量的、不连续的微观粒子(分子或原子等)组成。粒子都以不同形式做永不停息的无规则热运动,它们之间还存在着或强或弱的相互作用力。我们可以用每个粒子的位置和动量(或速度)等来描述系统的状态。这种通过对粒子运动状态的说明来描述系统状态的方法叫**微观描述**。描述一个粒子的运动状态的物理量叫**微观量**。如分子的质量、位置、速度、动量、动能、势能等是微观量,微观量一般是不能直接测量的。

宏观描述和微观描述是对同一类物理现象的两种描述方法,它们之间必定有一定的内在联系。系统的宏观现象是它所包含的大量微观粒子热运动的集体表现,宏观量总与相应微观量的统计平均值相联系。统计的方法是物理学的一个重要方法,而且其重要性和应用不只局限于物理学范畴之内,读者领悟和学习这个方法是学习热学的一个的重要内容。

由于对热现象的研究方法不同,热学又分为**宏观理论与微观理论**。热学的宏观理论叫做**热力学**,热力学采用宏观描述,以实验总结出来的热力学基本定律为基础,通过逻辑推理来研究宏观物体热现象的规律,具有普遍性和可靠性。热力学随18世纪工业革命开始发展,基本理论主要形成于19世纪上半叶,焦耳(1818—1889)、卡诺(1796—1832)、克劳修斯(1822—1888)、开尔文(即威廉·汤姆孙,1824—1907)等作出了重要贡献。热学的微观理论叫**统计物理学**,它从物质的微观结构出发,依据每个粒子遵循的力学规律,用统计的方法探求系统的宏

观热学规律. 统计物理学从 19 世纪由麦克斯韦 (1831—1879) 等对**气体分子动理论**的研究开始, 后经玻耳兹曼 (1844—1906)、吉布斯 (1839—1903) 等在经典力学的基础上建立了经典统计物理学. 20 世纪量子力学建立以后, 在量子力学的基础上, 爱因斯坦 (1879—1955)、狄拉克、玻色、费米等建立了量子统计物理学. 统计物理是从物质的微观结构出发, 对宏观热现象和热力学规律作出微观解释, 揭示了热现象和热力学规律的本质, 使人们对自然界的认识深入了一大步.

作为普通物理的热学, 只讨论热力学的一些最基本的概念和规律, 对统计物理学主要讨论其中的分子动理论部分, 并对统计物理学的基本出发点和工作模式作初步介绍. 最后探讨一些物质的热学性质.

第一章 热力学平衡态和气体物态方程

§ 2-1-1 温度和热量的测量

研究系统的热现象必涉及系统的温度和系统在状态变化过程中与外界能量的交换——做功和传热. 为此, 我们应该了解温度和热量的测定方法. 温度和热量的严格定义则将在以后的章节中给出.

(一) 温度和温标

我们已知温度是表示物体冷热程度的物理量, 下面首先探索定量测定温度的方法和建立温标, 再逐步深化对温度的认识.

在许多简单系统中, 有一个表征系统性质的物理量, 它随着系统的冷热程度而变化. 例如, 如图 2-1-1 所示, 在内径均匀的玻璃管和中空玻璃球的连接体中装着汞. 球部的汞会因受热体积增大而使管内的汞柱上升; 也会因遇冷而使管内汞柱下降. 又如, 如图 2-1-2 所示, 泡体 B 中充满气体, 泡体 B 和开管压强计 G 相连. 当对泡体加热时, 调节压强计右管高度可使泡体 B 中的气体体积保持不变, 即压强计 G 左管中汞柱高保持在标记 M 处. 此时, 压强计右、左两管中汞柱高度差发生了变化, 说明 B 中气体保持体积不变则受热压强增大, 受冷压强减小. 在前一例中汞的体积随冷热而变化, 并反映在汞柱的高度上; 在后一例中气体保持体积不变时, 它的压强随冷热而变化 (可用压强计测量出压强的变化). 还有其他一些例子, 如导体的电阻随冷热程度而变化, 炉内发光的颜色随炉温而变化等. 我们选一个系统作为测温物质系统, 选定系统的一种随系统冷热程度变化的性质 (可以测量的物理量) 为测温属性, 测量这个性质便可以比较物体的冷热程度.

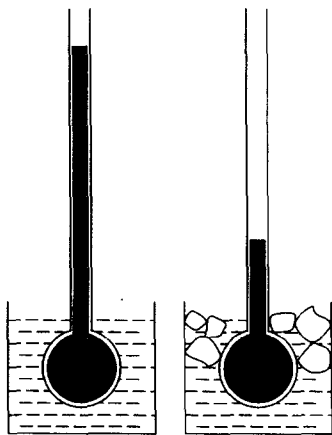


图 2-1-1

只比较两个物体的冷热程度还不能使一个物体的冷热程度定量化,也就不能在任何时间和任何地点再显示出它的冷热程度来. 因此要制定一个公认的标准,就如同对于质量测量需要一个千克标准器一样. 最早使用的温度计是如图 2-1-3 所示的汞温度计,不过为避免汞的蒸发和外流而在高温下驱除管内空气后将上端封死. 令这个装置处于一个标准大气压($1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)下纯水沸腾的环境中,在管侧刻线标记水的汽点(定义为纯水与水蒸气在蒸气压为一个标准大气压下达达到平衡时的温度);再令它处于一个标准大气压下纯水和冰长时间共存的环境中,在管侧刻线标记水的冰点(定义为纯水与纯冰在一个标准大气压下达达到平衡时的温度).

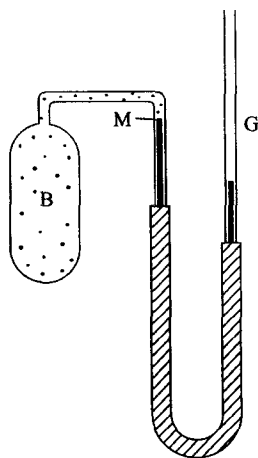


图 2-1-2

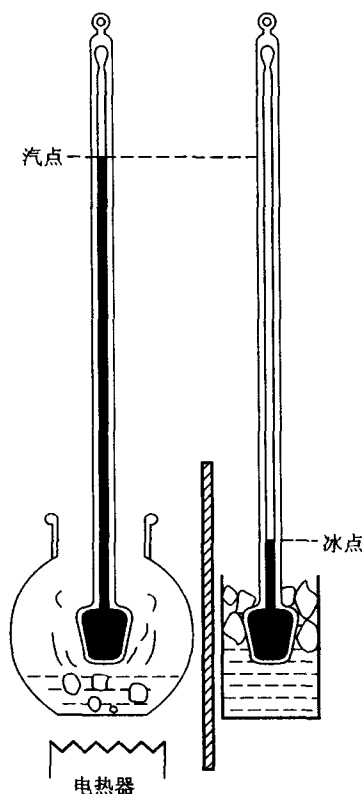


图 2-1-3

1724 年华伦海特将上述冰点定为 32°F , 上述汽点定为 212°F , 两点间长度等分为 180 个间隔, 每一间隔称 1 华氏度($^\circ\text{F}$). 这就是华氏温标, 在科学技术中已不使用. 1742 年摄耳修斯将冰点定为 100° , 汽点定为 0° , 其间等分为 100 个摄

氏度. 8 年后, 他的同事斯托墨把这个规定反了过来, 以冰点为 0°C , 汽点为 100°C , 这就是摄氏温标. 因为使用方便, 在科学技术上已使用了 200 多年.

温度的数值表示方法叫温标.

建立一种温标, 需要包含三个要素: 选择某种物质(测量物质)的某一随温度变化的性质(测温属性)来测量温度; 选定固定点; 对测温属性随温度的变化关系作出规定(即如何为温度计刻度). 例如, 采用摄氏温标的汞温度计是以汞为测温物质, 以汞的体积随温度变化(由细管内汞柱的高度变化来测量)的性质为测温属性. 取水的冰点为 0°C , 汽点为 100°C . 将管壁上这两点间的线段均匀划分为 100 等份, 每份即代表 1 摄氏度(1°C). 这种刻度方法还可以外推到 0°C 以下和 100°C 以上.

利用特定物质的一种随温度变化的属性来建立的温标叫做经验温标. 摄氏温标是一种经验温标.

(二) 定容气体温度计 理想气体温标

上述摄氏温标除依赖于测温物质的测温属性外, 还依赖于固定点的选定. 选择水的汽点和冰点分别为两个固定点, 在测定中, 外界压强的任何微小变化都将影响固定点的精确程度. 下面我们介绍另一种温标.

如图 2-1-2 所示的装置可以作温度计使用, 叫定容气体温度计. 它是以氮、氢等气体(在所测温度不很低的情况下, 也使用氮气、氧气或空气)为测温物质. 规定水的三相点 $T_{tr} = 273.16\text{ K}$ ①(固定点); 规定测温泡内气体的压强与温度成正比(为温度计刻度), 并以 T 表示在此规定下的温度, 以 K 为温度的单位符号. 1 K 等于水的三相点的 $1/273.16$ ②. 即

$$T = T_{tr} \frac{p}{p_{tr}} = 273.16\text{ K} \cdot \frac{p}{p_{tr}}$$

式中, p_{tr} 、 p 分别表示测温泡内气体在水的三相点(273.16 K)和在温度 T 时的压强. 对于一个准备妥当可以进行测温的温度计装置, 测温泡内气体温度为 273.16 K 时, 测出 p_{tr} ; 当测定某一系统的温度 T 时, 测出 p , 即可得出待测温度 T .

用定容气体温度计测得水的汽点为 $T_b = 373.15\text{ K}$, 冰点为 $T_0 = 273.15\text{ K}$. 由此得知

$$0^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}$$

和

① 水的三相点是纯水、纯冰和蒸汽共存于容器(三相点管)中达到动态平衡时的温度, 详见本书第七章.

② 实际意义是: 由于泡内气体温度升高, 它的压强增加. 如压强增加 p_{tr} 的 $1/273.16$, 则温度升高 1 K .

$$\frac{t}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15$$

式中, t 表示摄氏温度, 从温度间隔的线性划分得出单位温度间隔

$$1^{\circ}\text{C} = \frac{100^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}}{100} = \frac{373.15\text{ K} - 273.15\text{ K}}{100} = 1\text{ K}$$

以理想气体(稀薄气体是它的近似)为测温物质, 以它在定容条件下压强随温度变化的性质为测温属性, 并规定压强与温度成正比; 以水的三相点为标准固定点, 并规定它等于 273.16 K . 这样规定的温标叫做**理想气体温标**.

自从选定水的三相点为温标固定点后, 摄氏温标也废除了以水的汽点和冰点为固定点, 而代之以水的三相点为固定点, 并规定为 $t_{tr} = 0.01^{\circ}\text{C}$. 规定温度间隔 $1^{\circ}\text{C} = 1\text{ K}$, 从而建立摄氏温标.

(三) 热力学温标

在(一)中介绍的汞温度计是以汞在管内的高度来进行刻度的. 如果以另一种液体代替汞, 并进行同样的等分刻度时, 所测温度除两固定点外几乎都不与汞温度计所测的一致. 而利用物质的其他性质, 如导体电阻随温度变化的性质作等分刻度时, 所测温度和按上述摄氏温标测得的有更大的差异. 对测温物质的依赖是经验温标的缺点. 在(二)中介绍的理想气体温标摆脱了对某种特定物质的依赖, 但是它还依赖于稀薄气体的共性. 在本书第五章中, 在热力学第二定律的基础上建立起**热力学温标**. 这种温标摆脱了对测温物质及其性质的依赖, 因而它是最合理的温标. 理论证明, 在气体温度计能适用的温度范围内, 理想气体温标与热力学温标一致. 在上述温度范围内, 可以用定容气体温度计给出热力学温度 T .

(四) 国际温标

我国政府决定从 1991 年 7 月 1 日起采用 1990 国际温标.

ITS-90 规定摄氏温度由公式

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$$

导出.

现在的摄氏温度($^{\circ}\text{C}$)为导出单位, 不再有独立的摄氏温标.

* (五) 热量的测定

焦耳等人的工作使人们认识到, 和功一样, 热也是传递着的能, 只不过它是由于系统间存在着温度差而引起这种传递的. 我们把由于存在温度差而产生的能量传递叫**热传递**. 只有在做功过程中才能测量功; 也只有在热传递过程中才能测量热(或称**热量**). 说一个系统含有多少热和说一个系统含有多少功一样是没有意义的.

热传递有三种方式:**热传导**、**热对流**和**热辐射**.

热传导是指温度不同的各部分物质仅仅由于直接接触, 没有相对宏观位移时所发生的能量传递现象.

由于流体各部分温度不同, 致使压强不同或密度不同; 或由于流体处于外场作用下, 各部

分间发生的宏观相对运动叫热对流. 热对流能将一部分流体获得的热量传递到另外的地方去. 重要的例子有用火焰加热物体, 火焰本身就是热对流的炽热气体, 热对流在气象学、海洋学和现代航空航天技术中有重要的意义和应用.

物体在任何温度下都向外界以电磁波的形式发射能量. 这种由温度决定的电磁波发射叫做热辐射. 温度越高, 热辐射越强.

在热传递过程中, 三种方式一般同时进行. 不过在温度不很高时, 热辐射虽进行但不显著. 在高温时热辐射可以成为主要的传热方式, 主要的例子就是太阳能的利用.

常用的测定热量的方法就是在绝热良好的容器(量热器)中使传热的物质系统接触, 一些系统放出热量的总和必等于其余系统吸收热量的总和. 建立起来的关系叫热平衡方程. 下面介绍几例.

(1) 物质比热容的测定

例题 1 铜量热器内筒及搅杆的质量为 0.2 kg, 盛有 0.4 kg 水, 初温 $t_1 = 5.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 将用沸水隔离加热到 $t_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的铅粒 0.5 kg 迅速倒入内筒并盖好, 轻轻搅拌后, 终温为 $8.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 求铅的比热容.

解: 根据热平衡方程, 内筒和水吸收的热量应等于铅粒放出的热量:

$$(m_1 c_1 + m_2 c_2)(t_3 - t_1) = m_3 c_3(t_2 - t_3)$$

式中, m_1 、 m_2 、 m_3 各表示水、内筒和搅杆、铅粒的质量, c_1 、 c_2 、 c_3 各表示水、铜、铅的比热容. 已知 $c_1 = 4186\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $c_2 = 390\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 将数值代入热平衡方程, 则

$$c_3 = \frac{(m_1 c_1 + m_2 c_2)(t_3 - t_1)}{m_3(t_2 - t_3)} = 126\text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

测铅的比热容要用到水的比热容和铜的比热容, 水的比热容在焦耳热功当量测定中已经确定. 铜的比热容可以在上例中将铅粒换成铜粒就可以求得. 用其他液体代替水, 类似的实验可测液体的比热容.

表 2-1-1 所示为一些物质的比热容.

表 2-1-1 一些物质的比热容 c

物质	$c/$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	物质	$c/$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$
铝	921	20 ~ 100	锡	227	18
铜	390	15 ~ 100	钨	142	20 ~ 100
铸铁	498	20 ~ 100	锌	387	20
锻铁	481	15 ~ 100	黄铜	384	20 ~ 100
纯铁(钢)	448	20	金刚石	502	20
铅	128	20	石墨	712	20
汞	139	20	硅	758	18.2 ~ 99.1
铂	136	20	硫(单斜)	758	0 ~ 52
银	234	20	大理石	879	0 ~ 100

续表

物质	$c/$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	物质	$c/$ ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$
石英	787	12 ~ 100	干土	921	20 ~ 100
玻璃	832	19 ~ 100	冰	2110	-20 ~ 0
石蜡	2910	0 ~ 20	水	4186	-6 ~ 140
陶瓷	1090	15 ~ 950	乙醇	2430	25
糖	1150	20	甘油	2260	0
木	1760	—	煤油	2140	21 ~ 58

(2) 物质相变潜热的测定

例题 2 在例题 1 的铜量热器中, 内筒放入水 0.10 kg, 初温 $t_1 = 20.0^{\circ}\text{C}$. 将 0°C 碎冰块用布擦去表面附有的水后迅速投入内筒, 轻轻搅拌, 见水温下降. 不断观察直到温度不再下降, 终温为 $t_3 = 5.6^{\circ}\text{C}$, 再称内筒、搅杆及水的质量为 $m' = 0.32 \text{ kg}$, 求冰的熔解热 l .

解: 内筒、搅杆及水放出热量

$$(c_1 m_1 + c_2 m_2)(t_1 - t_3)$$

0°C 冰熔为 t_3 的水吸收热量

$$m_3 l + c_1 m_3 t_3$$

式中, $m_3 = m' - (m_1 + m_2)$ 为未熔前冰的质量.

热平衡方程

$$m_3 l + c_1 m_3 t_3 = (c_1 m_1 + c_2 m_2)(t_1 - t_3),$$

$$l = \frac{(c_1 m_1 + c_2 m_2)(t_1 - t_3) - c_1 m_3 t_3}{m_3}$$

代入数值 $m_3 = m' - (m_1 + m_2) = 0.02 \text{ kg}$ 后, 得

$$l = 3.3 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

如将 100°C 水蒸气通入量热器内筒, 可由水蒸气质量和水温的升高求出水的汽化热. 在一个标准大气压下冰的熔点为 0°C , 熔解热 $l_m = 3.335 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$. 在一个标准大气压下水的汽点为 100°C , 汽化热 $l_b = 2.257 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

(3) 燃烧值的测定

如果在上述的量热器中预先放入干燥的冰就可以测一些水蒸气凝结时放出的热量. 同样, 如果令一定量的燃料在其中燃烧就能够测定它的燃烧值, 即完全燃烧 1 kg 燃料所放出的热量. 一些物质的燃烧值如下: 煤油为 $4.6 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 汽油为 $4.8 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 乙醇为 $2.7 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 烟煤为 $3.3 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 无烟煤为 $2.7 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 焦炭为 $3.4 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 木柴约为 $1.7 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

§2-1-2 热力学平衡态 热力学第零定律

(一) 热力学系统和状态

在热学中我们研究的对象叫热力学系统,简称系统.一个系统是客观存在的实体.它究竟是以什么形式存在着的?要回答这个问题就必须从多方面描述它的性质.对于一个简单的力学系统,如刚体,我们不关心它的颜色、硬度、材料等,而以坐标和动量(广义地包括角坐标和角动量)来表示它的存在形式.这种存在形式就叫做这一力学系统的状态,坐标和动量就是描述它的力学状态的参量.对于一个简单的热力学系统,例如一定质量的气体,只要给定它的体积和压强,就能够表示它的存在形式了.体积和压强就是描述气体这个简单系统的状态参量,它们的一组数值就对应系统的一个状态.不论是自发的还是由于外界的影响,只要这些参量发生变化,我们就说系统发生了状态变化.

我们根据系统和外界的关系可以把系统分成三类.如果系统不会受到外界的任何影响,它叫做孤立系统.我们经常遇到的是受着外界的某种影响,但与外界不会发生物质交换的系统,它叫做封闭系统.我们常讨论的一定质量的某种气体、某种物质等都属于封闭系统.另外一类系统是开放系统,它允许物质穿过它的界面,从而能够和外界交换物质.例如在封闭容器中装半容器的水,水和大气构成封闭系统,而水是开放系统.又如,从室内空气中想像隔离出来的一部分作为系统也是开放系统.今后除非特别指明,我们所说的系统都指封闭系统,外界影响是指外界有不平衡的力作用于系统,或在和外界接触中具有一定的温度差.

(二) 热力学平衡态 热力学第零定律

若系统内部无不平衡的力作用于某一部分,同时它和外界之间也没有不平衡的力作用着,系统就处于力学平衡状态.如上述条件不满足,系统本身或系统及外界就要发生状态变化,这种变化一直进行到力学平衡建立起来为止.

若处于力学平衡的系统没有任何趋势自动发生内部结构的变化,如化学反应或物质由系统的一部分向另一部分迁移(例如扩散或溶解),系统就处于化学平衡状态.一系统若不处于化学平衡,它将发生状态变化,直到化学平衡建立为止.

系统如果和外界由透热壁^①隔开时会达到热平衡.已达到热平衡时,通过透热壁系统和外界无宏观的能量交换;如未达到热平衡则通过透热壁交换能量,系统和外界将发生状态变化直到建立起热平衡为止.

^① 透热壁是这样一种壁,当两个系统隔着它相接触时,相互间极易传热而不做功.

如三种平衡条件均已满足,称系统处于**热力学平衡态**,简称**平衡态**.此时,不存在系统或外界状态发生任何宏观变化的趋势.一定**的热力学平衡态**可以用宏观状态参量的一组数值来描述.这些参量就叫**热力学参量**.在平衡态,热力学参量不随时间变化.

上面所说的三种平衡条件中,力学平衡的条件是无不平衡的力作用于系统;化学平衡的条件是系统内部无结构的变化或组分的变化;热平衡的条件是什么?实验证明:若系统 A 与系统 B 保持热平衡;系统 A 同时又与系统 C 保持热平衡,则系统 B 与系统 C 保持热平衡.这个由实验总结出来的规律叫做**热力学第零定律**.由热力学第零定律可知,两系统若保持热平衡则必有一个共同的性质, A 和 B 有此共同性质, A 和 C 有此共同性质,实验证明 B 和 C 也有此共同性质.决定两系统热平衡性质的物理量就是它们的温度.现在可以回答上面提出的问题,系统和外界达到热平衡的条件就是它们的温度相同.

(三) 热力学平衡态的性质

根据热力学平衡态的定义,可以进一步认识它的如下性质:

① 任何系统总是自发地趋于平衡态,已达平衡态的系统将停留在这个状态,除非外界影响破坏它,使它发生状态变化.

② 和力学平衡不同,热力学平衡态是动态平衡.处于平衡态的系统内部可以有分子迁移,但不影响各处的宏观性质;在可逆化学反应的平衡点可以进行两个方向的反应,但不改变系统的组分.

③ 和热平衡不同,热力学平衡态还要求力学平衡和化学平衡.

④ 可以用以下的条件判定平衡态:

(a) 系统内部各处性质不随时间变化,这叫**稳定状态**.稳定状态是平衡态的必要条件而不是充分条件.

(b) 系统和外界没有物质交换,也没有能量交换.

例如,用温度计测一系统的温度,必须令温度计的探测部分和待测系统达到热平衡.冬季室温高于室外气温,窗玻璃里面温度保持 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不变,窗玻璃外面温度保持 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不变.窗玻璃作为讨论的系统处于稳定状态,因为它的表面和内部的温度都不随时间变化.但是,它未达到热平衡,因为它不断和外界交换热量.在封闭容器内的空气柱,虽密度不均匀,各处压强不完全相同,但是,空气柱处于平衡力作用下,外界并不做功,它满足力学平衡条件.

(四) 非平衡态和状态参量

如图 2-1-4 所示,棒 AB 的 A 端保持恒温 t_1 , B 端保持恒温 t_2 .保持恒温的办法是令 A 端和一个热容极大的系统相接触,这个系统能在实验的过程中保持温度 t_1 不变.这样的系统叫**恒温热源**.同样,令 B 端和一个温度为 t_2 的恒温热源保持接触.例如,可以令一个标准大气压下沸水作为 $t_1 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热源,令一个