



华东师范大学
函授教材

分子物理学与热力学讲义

华东师范大学物理系师生合編

(第二册)

华东师范大学出版社

分子物理学与热力学讲义

(第二册)

华东师范大学物理学系师生合编

(内部读物 凭证发行)

*

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路3663号)

上海市书刊出版业营业许可登出〇八八号

商务印书馆上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 及 1/27 印张 2 10/27 字数 52,000

1959年2月第一版

1959年2月第一次印刷

印数 1—6083

统一书号：13185·17

定价：(五) 0.32 元

目 录

第三章 热力学基本概念..... 1

3-1 热力系	1
3-2 平衡态与不平衡态, 热动平衡的概念	4
3-3 热平衡和温度	6
3-4 态式	9
3-5 热力学过程, 似静态过程与非静态过程	11
3-6 功的概念	13
3-7 功在各种物理过程中的表示式	14
3-8 功的图示法	16
3-9 最简单的热力系的例子	18
习题	

第四章 热力学第一定律..... 26

4-1 引言	26
4-2 能量守恒和转变定律及其哲学意义	26
4-3 内能和热量	28
4-4 热力学第一定律	30
4-5 内能是体系的态函数	31
4-6 第一定律对简单热力系的应用	33
4-7 热容量	34
4-8 焓的定义及性质	37
4-9 理想气体的态式及能量	40
4-10 理想气体的 C_p 和 C_v 之间的关系	42
4-11 似静态等温过程和绝热过程	44
4-12 等温压缩系数及绝热压缩系数	49
4-13 γ 的实验测定	50
4-14 多方过程	52
4-15 循环, 卡诺循环, 卡诺循环的效率	53
习题	

第三章 热力学基本概念

3-1 热力系 我們在研究物質由于相互作用所引起的运动(变化)問題时,总是把某一物体或某一組物体作为研究的对象。在力学問題中,我們討論的仅限于物体組的宏观机械运动,即整个物体組或其各部份間动能和势能的变化,假定它們的温度都是常定不变的,而且不發生任何化学变化,电磁性質的变化,以及其他一切非机械运动的变化,这样的物体組,可称为力学体系。

現在我們要进一步研究物体組在作机械运动的同时也可能發生温度变化,化学变化,电磁性質的变化等。在研究到这些問題时,显然不是力学所能包括的。我們把物体組整体的运动的动能和势能的問題,归之于力学所研究的范围。除此之外,要研究物体組在运动变化中,考虑到它的冷热的性質,电磁的性質以及化学变化时,把这个物体組作为研究的对象。我們称之为热力学体系,或簡称为热力系。所以我們在热力学中研究热力系的性質时,就不考虑体系的宏观运动动能和势能。(这是屬於力学研究的范围的。)

在热力学中無論研究什么問題时,都要首先适当地选定热力系,認清那些物体是屬於热力系之內的。那么凡是不包括在热力系之內的物体我們都称之为外界物体或周圍物体。很清楚地分別出热力系与周圍物体是很重要的。正如在力学中我們所采用的隔离体法。我們必須先認清某物体为隔离体(也就是說力学体系)然后研究其他物体与它的相互作用。才能得到这物体的运动的規律。現在在热力学中我們先認清了热力系,然后研究周圍物体与它的相互作用,才能得到在相互作用下热力系的性質的变化。

那么我們怎样来采取热力系呢?那要看研究的問題来决定。选取的热力系不同,也将使問題的性質和处理問題的方法不同。以下

我們將举簡單的例子來說明這一問題。

在說明這一問題之前我們先討論一下热力系与周圍物体的相互作用，在热力系与周圍物体的相互作用下，体系的状态可能發生变化。在热力学中体系的状态的变化有两种原則上不同的方式。我們分別地討論一下。

为了直觀起見，讓我們考察气体或液体在具有可动的活塞的圓筒中，移动活塞，可以改变体系的状态。体系也能和其他物体起相互作用，例如和磁鉄、电荷等。作用于体系上的外力場的变化，也引导到体系的状态变化。

容易看出，以上所述的体系状态的改变方式有一共同的特点。这些方式总是和作用于体系的外界物体的宏观位移有关，或是有关于其它宏观过程而这些过程在原則上可被归納为这种位移。在用移动活塞的方法来改变体系的状态时，这是很显然的（活塞属于与体系相互作用的外界物体）。如果体系位于电磁鉄的磁場中，我們可改变电磁鉄綫圈中的电流，以改变作用于体系的磁場。但是，同样的結果也可以用改变体系与电磁鉄的相对位置获得。类似的情形也在其他情况中成立。

由此推出，在这样性質的状态变化中，外界物体作用在体系上的力必作功。这功須用此功字在力学中的慣常意义去了解，而我們將称它为宏观功。

状态的变化可能有另一原則上不同的方式，在此方式中，体系与它相互作用的外界物体的相对位置并无变化，因而在此方式中，体系不作宏观功。例如，当把活塞固定，以燃燒爐接近容有气体的圓筒时，將發生这种方式。气体的状态將变化，例如它的压力將加增。虽則因活塞停留不动气体在此情形下將不作宏观功。同样，設我們使两个冷热不同的物体相接触，則它們的状态起变化，虽在这里並沒有宏观的功。

在这样情况下，我們說体系与外界物体之間有热交換作用。我們注意，热交換不仅可能發生于物体之間有直接接触的时候。由于

电磁辐射,在沒有接触时热交换也是可能的。

对于以热交换方式互相作用的物体,我們称它們之間建立了热接触。有时热接触也可能有其他相互作用陪随着。例如,当两个物体直接接触时,在接触的边界上可能發生这种或他种化学过程,影响此两物体的状态。我們当暂时避免考察类似的复杂化情形,而在以后再考虑,那时我們將見这种性質的陪随現象,不改变热交换过程的基本規律性。

热交换的物理本質是物体之間的相互作用中並沒有任何宏觀位移而只是相互作用着的物体內的分子热运动状态有所改变,因而使体系的宏觀状态变生变化。

我們已經討論了热交换和作功。以上我們說过热力系与周圍物体的相互作用不外乎热交换与作功。为了使以后在說明热力系的性質时可以簡便些,不必要作深長的描述。我們把热力系按它与周圍的相互作用的性質而給以适当的名称。如果热力系与周圍物体間沒有热交换作用,这样的热力系称为絕热隔离的体系。如果热力系与周圍物体之間有热交换,但是对热力系并无压缩或膨胀所做的功。那么这样的热力系称为机械隔离的体系,如果热力系根本不与外界物体發生任何相互作用,那么这热力系称为完全隔离体系或簡称为隔离体系。

以下我們举一个簡單的例子說明选取的热力系不同,則热力系的性質也不同,例如在蒸汽鍋爐中的气体受热时将活塞外推以带动机器的运动,如果再把这全部装置放在一絕热良好的室內,鍋爐的四壁及活塞都是用絕热材料制成,只有底部用导热的金屬以接受爐火的热,如果我們采取鍋爐中的水汽为热力系,那么这热力系与外界有热交换,并且还有对外作功,因此是非隔离体系。如果我們采取蒸汽与活塞及其外面相速的机器合起来为一个热力系,那么这个热力系对外界只有热交换作用,(汽对活塞作功是热力系內部的相互作用而不是对外界物体的了)因此这是机械隔离体系。如果我們采取蒸汽及爐火为热力系。則这个热力系只有对外作功,而沒有热交换,因此

这是絕热隔离体系。最后如果我们把这全部的装置机构为热力系。因为它们是在一个完全絕热包围的有固定牆壁的室内。因此这热力系是一个完全隔离的体系。

以上这簡單例子只說明了选取不同的热力系,則热力系的性質不同。我們对各种不同性質的热力系以后还将詳細討論。由于热力系的性質不同,其中的問題也就根本不同,处理的方法也不同了,这些在以后講述过程中都可以見到的,我們不能在此作具体討論。

另外还有一点要指出的是平常在討論中常常是以气体为例,或是常常談到热机。但是不可以因此而誤会只有气体和热机等才可以作为热力系。事实上不論是气体,液体,固体,不論是何組織結構簡單的或复杂的各什各样物体都可以作为热力系的。一塊金屬,一部分液体,一个小水点,一个电池,一个綫圈,一部复杂的机器等等都可以做为热力系的。不过这里还要声明一点,这里的任意性是有限体积的宏观物体范围内的。我們不能采取一个无限的体系,不能以宇宙为热力系。因为热力学的建立是以实验事实为基础的。我們不能进行一个对全宇宙的实验,也还没有可能了解到全宇宙内各地方的情况。同样的,作为热力系的必須是宏观物体,是包含有大量的分子原子的物体,那么个别的分子原子等微观粒子也就不能作为热力学研究的对象的,也就不能被采取作为热力系。

3-2 平衡态与不平衡态,热动平衡的概念 我們在第一章已經講过要描写出气体的状态可以用質量、体积压强和温度来描写,我們称之为气体的状态参数。事实上任何物体(無論它是气体、液体固体)就可以用某些物理量来描写物体的状态。也不限于用以上四个物理量,除了这四个物理量之外还可以用更多的物理量来描写物体所处的状态,因为物質的性質是多种多样多方面的。有力学性質、热学性質、电磁性質、和化学性質等,我們要描写出物体的这些性質,就要用到更多的物理量,例如体积、張力、压强、温度、电场强度、磁场强度、極化强度、磁化强度化学成分等等。所有的这些用来描写一个体系的状态的物理量都可称为体系的状态参数。

在自然界中,在我們的日常生活以及生产实际中我們經常观察到各种物質都在运动变化中。但是有时可能观察到一些物体在某一状态。而沒有任何宏观的变化。例如封閉在瓶中的气体,如果外面温度不变的話,它就始終保持着一定的体积压强和温度。也就是說它保持着原来的态(我們以后都将状态簡称为态)但是当体系与外界相互作用的条件發生变化时,也将使体系的态改变的。所以在体系与外界的相互作用的条件完全不变的情况下物体可以保持在一定的态而不發生任何宏观上可觉察的变化。也就是說一切表征物体的态的参数都維持不变。物体或体系所处的这样的态狀我們称为平衡态。

但是在某些情況下,体系的态又将是繼續不断要發生改变的。一般來說这常是在体系内部的压力是不均匀的,温度也是到处不够均匀的。或是体系与外界物体之間的相互作用力的不平衡,它們的温度的不相等,电磁場的变化或是有化学作用發生,等等的情況下發生的,这样的态称为不平衡态。

如果体系是处在不平衡态,由于物質的分子热运动的本質,將發生扩散,热傳导等現象,將力求使体系的压强和温度达到均衡为止。由于物質的电磁性質的变化,使体系达到适当的極化与磁化以达到平衡。由于在化学反应中物質的化学性質發生而最后也将达到化学平衡。总之在不平衡态的物質如果它与外界的相互作用的条件不再改变,則經過相当時間或迟或早的总达到平衡态。

如果体系已是处在平衡态。那么只有当它与外界相互作用的条件發生变化时,体系的平衡态才遭到破坏。但是如果外界条件不再(做更进一步的)变化时,那么体系在相当時間后又将达到另一新的平衡态。体系从原来的平衡态被破坏后,重新达到新的平衡态的过程称为弛豫过程。而弛豫过程所需的全部時間叫做弛豫時間。弛豫時間的(長短)可以很短,也可以很長。例如在气体中压力的趋于均等的弛豫時間大約在 10^{-10} 秒的時間間隔內。反之,当扩散时濃度的趋于均等在气体中約可达几分鐘之久,而在液体的扩散需要時間更多了。可达几小时甚至几天。

我們应当注意,热力系的平衡态,只是宏观上的平衡。从微观方面来说,体系内部经常存在着起伏,就是存在着与平衡状态不同的微小偏差,但是这种偏差并不使体系的宏观平衡态受到可以觉察的变化,所以在热力学中通常是略去的。在统计物理学中才能讨论到这种偏差。

另一方面在平衡态时,物质的分子都在不停运动着。平衡态只表示这种运动的某一些统计平均量不随时间改变,这样的平衡的性质并不像平常力学中所说的平衡。为了区别它们的性质的不同我们特别称热力学中的这种平衡态为热动平衡状态。

3-3 热平衡和温度 如果把两个各自处于平衡态的热力学系互相热接触,使它们能够互相发生热交换,那么可能发生两种情形。在一种情形中,它们虽能够发生热交换而并不发生热交换,因此这两个热力系的平衡态都不破坏,我们说它们互相处于热平衡,或者我们说它们的热程度相等。在另一种情形中,它们真的发生热交换,因而两个热力系的平衡态都被破坏。这时我们说,它们不互相处于热平衡,或者说它们的热程度不等。但是,在第二情形中,如果使两个热力学系互相接触经过足够长的时间(弛豫时间),它们最后还是达到互相平衡。在达到互相平衡后,把它们拆开和再接触都不会破坏它们的平衡,因此,我们说它们的热程度又达到相等。由此可见,只有热程度相等的热力学系才能互相处于热平衡。

在引言中已经说过,如果体系 A 分别与体系 B 和体系 C 互相热平衡,那么体系 B 也与体系 C 互相热平衡。这是人类早已在未有科学以前发现的事实。这就是说,如果 A 和 B 的热程度相等, A 和 C 的热程度相等,那么 B 和 C 的热程度也相等。因此,热程度有肯定的意义。我们可以用肯定的数字来量度它,这就是温度。上述的事实,看起来虽很浅显,然而它对于热力学十分重要。因为就是为了这个缘故,才能有温度的概念。为了说明这点,我们试想如果体系 A 分别与体系 B 和体系 C 处于热平衡状态,而体系 B 与体系 C 却不互相热平衡的话,那么我们将得 B 与 C 的温度不等,而 A 的温度却既等于 B 的

温度又等于 C 的温度。由此可見，物体 A 在同一平衡态下将有两个不同的温度，这将使温度沒有單值的意义。但是上面所述的事实指出，温度确实由体系状态單值地确定，由此我們得到了温度的概念。

由体系状态單值确定的量，当然只随着体系状态的变化而变化。因此，凡是由体系状态單值确定的量，称之为态函数，同时这种量也可以用来作为确定体系状态的参数。温度既然是由体系的状态單值的确定，也就是說体系在某一定状态有一定温度。温度是个态函数。同时温度也可以用来描写体系的状态了。例如在气体的体系情况下，除体积，压力外我們还有温度来描写气体的状态，这是在第一章已經講过的气体的状态参数。

温度是要表示出物体的冷热程度的。冷热程度簡單的由人的感觉来描述是不够可靠的，也不够精細的。我們必須要用数值来表示出来。那么我們如何来确定温度的数值呢？我們对于温度的量度也是根据以上所講的热平衡来确定的。我們选取某一体系，将用它来比較其他各物体的冷热程度。也就是作为温度计了。我們首先要考察随冷热程度而变化的一个表征这体系的状态参数，例如体积，电阻以及其他类似这样的物理量都可以采用的。采取了体系的这参数在某状态下的数值为标准值。例如平常是采取体系与在标准大气压下的純水与冰的混合物达到平衡时（冰点），設这时这参数之值为 l_0 。和当体系与在标准大气压下沸騰的純水处于热平衡时（汽点），設这参数之值为 l_{100} 。我們規定这参数为 l_0 时的温度为 0 度，而当它为 l_{100} 时为 100 度則此体系处于某一任意状态时，如果它的这参数值为 l 則在此状态中体系所处的温度为

$$t = 100 \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0}.$$

这样就把温度计实行分度了。这样分度的温标称为攝氏温标。

一般我們最常用来确定温度的数值的，是利用物質热脹冷縮的性质。平常的水銀温度计，酒精温度计，定压气体温度计等都是这样的。除此之外我們还可以利用金屬电阻随温度变化的关系来制訂温

度計,这称为电阻溫度計。还有温差电动势的变化,热物体發光的顏色等等性質也都可以利用来制訂溫标的,这几种溫度計称为温差电偶溫度計,光測高溫計。

在这里我們可以注意到我們所选的这种物理性質必須是随物体冷热程度而單值变化的。否則溫度值也将得不到确定数值了。我們以上規定冰点为 0 度,汽点为 100 度也是完全任意选择的。但是一經选定之后,溫标也就确定了。不过因为規定了冰点与汽点之后,其他的溫度的数值是由作为溫度标志的那个参数的变化来确定。那么,由于所选用作为溫度計的那个体系的物質的性質的不同,所选用的那个参数不同,所定的溫标除了在冰点与汽点相同外,在其他溫度往往有微小的差別。为了避免这种差別。提高溫度测量的精确度我們选用理想气体溫标作为标准,一切其他溫度計必須用它校正才能得到可靠的溫度。

那么什么是理想气体溫标呢?气体溫度計有两种:定压气体溫度計与定容气体溫度計。定压气体溫度計的压力不变而用气体体积的改变作为溫度的标志,这样的溫标用 t_p 表示。 t_p 与气体的体积的关系为

$$t_p = 100 \frac{V - V_0}{V_1 - V_0}$$

式中 V 为气体在 t_p 时的气体的体积。 V_0 为在冰点时气体的体积, V_1 为在汽点时气体的体积。

定容溫度計是气体的体积保持不变,而用气体的压强作为溫度的标志,这样所定的溫标用 t_v 表示。 t_v 与气体压强的关系为

$$t_v = 100 \frac{p - p_0}{p_1 - p_0}$$

式中 p 为气体在 t_v 时的压强。 p_0 为在冰点时气体的压强, p_1 为在汽点时气体的压强,实验証明,各种不同的气体的 t_p 和 t_v 都差不多相等。只有微小的差別,而且这些微小的差別在压强極低时逐漸消失。因此在压力趋于零的極限情形下, t_p 和 t_v 都趋近于一个共同

的極限温标 t , 这个極限温标叫做理想气体温标, 上述結果可用公式表示:

$$t = \lim_{p_0 \rightarrow 0} t_p = \lim_{p_0 \rightarrow 0} t_v$$

在热力学理論上所用的标准温标是絕對热力学温标。簡称为絕對温标用符号 T 表示。 T 与 t 的关系为

$$T = t + T_0.$$

式中 T_0 是一个常数 $T_0 = 273.16$ 。这絕對温度也就是我們在第一 chapter 所講过的, 关于这一温标我們在热力学第二定律之后还要詳細講的。

3-4 态式 上文曾指出体系的态可以用一些体系的状态参数来描述, 我們也曾举出过很多的体系的状态参数。它們可用来描述体系的力学性質、热学性質、电磁性質和化学性質等。但是由实验的結果知道我們, 对描述某一定体系的某种热力学状态來說, 它的这些参数并不是都可以是任一值的。其中只有几个参数可以任意选取它的数值, 而其余的参数将要由以上几个参数而确定。也就是說这几个参数的数值如果确定了, 体系的态也就确定了。例如一定質量气体的体系, 如果它的体积为容器所确定了, 而且設法保持它在某一定温度, 那么它的压力将不可能是任意的, 而是由气体的体积和温度而确定。因此对一定質量的气体的体积, 温度和压力之間存在有某一定关系。一般可以用方程式表示之:

$$f(V, p, T, m) = 0 \quad (3-1)$$

这种方程式称为物态方程式, 式簡称为态式。

我們在第一章中已經講过的理想气体的态式

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \quad (3-2)$$

或

$$pV = \nu RT. \quad (3-3)$$

也就是对 m 克(或 ν 克分子)理想气体的态式。

如果我們取 1 克分子气体, 則态式为:

$$pV = RT. \quad (3-4)$$

一般的可用

$$f(V, p, T) = 0 \quad (3-5)$$

表示。

体系的状态参数中可以采取任意值的参数我們称之为独立参数那么其余的参数就要依赖于独立参数的值而确定。对某一定热力系的独立参数的数目是有一定的。例如以上对于一克分子气体的体系来说,就只有两个独立参数,如果这两个参数值确定了,体系的态也确定了。如以上举例中就是 V, T 为独立参数,而压力 p 是随 V, T 而改变的,也就是说 p 将为 V, T 的函数,可以写为

$$p = f(V, T) \quad (3-6)$$

体系的独立参数的数目虽有一定,但是我們究竟以那个参数为独立参数,那是沒有原則上的规定的。例如我們如果以 p 和 V 为独立参数,则温度 T 将为 p 和 V 的函数,即 $T = f(p, V)$ 。在表示出气体的态时 p, V, T 三者之中任意两个都可以做为独立参数的,但是独立参数的数目必定只有两个。

态式在热力学中是十分重要的,因为在应用热力学规律到热力系时只有在已知了态式之后才能作出实际的计算。但是态式本身不是由热力学定律所能推导的,只可以由实验而确定。但是在分子物理学中我們已见到首先对理想气体的分子間相互作用作某些假定而出發可以推出理想气体的态式。(見第二章)以后在统计物理学中我們見到如果对某种物質的粒子間相互作用做些假定,也可以得到这物質的态式。但是这态式与实际情况是否符合,仍要將它与实验結果比較才能判断它的正确性和适用范围。这将来我們到统计物理中再作討論。而在热力学中的态式都是以实验为根据而确定的。

对于稀薄的气体,一般都能符合理想气体的态式:

$$pV = RT。$$

对于一般气体(不遵循理想气体的)現在已有很多种态式。都是人們由实验而得到的經驗方程式。这些方程式有的是相当复杂的。其中有一个比較簡單而且常用的是范德瓦耳斯态式:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \nu RT. \quad (3-7)$$

式中 a, b 是两个依赖于气体的性质而决定的常数。实际气体的性质近似的符合范德瓦耳斯态式，这态式在相当程度上反映了实际气体的一些实验事实。但是在数量关系上还有些不甚符合之处，我们是第七章中还要详细讲解与推证的。

对于描写体系的其他的与热力学有关的性质例如电磁性质，物体受力后应力与应变的关系等，当我们也考虑到与温度有关时，那么也可以用热力系态式表示的，在以后的讲述与习题中再作介绍。

对于比较复杂的体系就要比较多的参数才能确定体系的态，一般态式可写作

$$f(T, x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0. \quad (3-8)$$

式中 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 都是体系的状态参数。

不过我们还要注意一点，以上所说的态都指的是平衡态而言，一般不平衡态是不能用态式表示的。

3-5 热力学过程，似静态过程与非静态过程 以上讨论了热力系在平衡态时的性质，现在我们将说明有关热力系从一个平衡态转变到另一个平衡态的经过问题。严格地说，经典热力学只能讨论热力系在平衡态下的性质。因为经典热力学实际只是热的静力学，而热力系的状态变化要依靠热的动力学来研究的。在不平衡态，单靠温度，体积，压强等参数来表征热力系的状态是不够的。虽然，如果外界条件的参数的变化过程进行得十分慢，那么热力系在每一时刻所受到对平衡态的破坏很小，因此，可以近似地认为在变化过程的进行中，热力系在每一时刻处于它在变化过程中所经过的临时平衡状态，凡是变化过程进行这样慢，使任何时刻可以略去平衡态的破坏，那么这样的变化过程叫做似静态过程。如果外参数的变化太快，使热力系在变化过程中不可能被认为在每一时刻外于临时的平衡态，那么这种变化过程叫做非静态过程。

我们讨论下面的例子。想像有理想气体由活塞封闭在贮器中，

令这个热力系的体积为 V 并且与外界絕热隔离。这个热力系现在处于平衡态。我們先作出假定, 如果使理想气体的体积由 V 变到了 $V + \Delta V$, 那么气体的压力和温度須要經過時間 τ 然后达到新的平衡状态, 因此 τ 就是弛豫時間, 現在改察两种不同的变化过程。在第一情形中, 我們很快地提高活塞, 使气体的体积增加 ΔV 。提高活塞所用的時間远小于弛豫時間 τ 。这时气体的膨胀来不及随活塞的运动, 所以气体的状态实际上是在外界参数 V 的变化結束后才变化而重新趋于平衡的。这样的变化过程是非靜态过程。在第二情况中, 我們足够慢地提高活塞, 使提高活塞所用的時間远大于弛豫時間 τ 。那么靠近活塞內表面的气体層好像和活塞一起运动, 随着外界参数的变化, 气体的平衡态能够随时地建立起来, 这样的变化过程是似靜态过程。

由此观之, 我們可以作出似靜态过程和非靜态过程的一般性定义。令 Δt 表示外参数变化所用的時間, τ 表示热力系因这种外参数变化而引起的弛豫过程所需的弛豫時間。那么, 如果 $\Delta t \gg \tau$, 过程就是似靜态的, 如果 $\Delta t < \tau$ 或 $\Delta t \approx \tau$, 过程就是非靜态的。在上面的例子中, 外界参数是 V , 那么 $\Delta t \gg \tau$ 的条件也可以写为

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} \ll \frac{\Delta V}{\tau}。$$

在普遍情形中, 以 x_i 代表任何一个外界条件的参数, 那么作为似靜态过程的定义, 須要

$$\frac{\Delta x_i}{\Delta t} \ll \frac{\Delta x_i}{\tau} \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (3-9)$$

在此式中我們假定热力系的变化过程是由 n 个外界条件参数 ($i=1, 2, \dots, n$) 的变化而引起的, 而 Δt 表示在这些外界条件参数变化中所用的最短時間。

因为在似靜态过程中, 热力系随时处于临时平衡态, 所以显然須要体系的压力和温度与外界压力和温度随时相等, 过程可以向正反两方向进行, 因此, 似靜态过程是可逆过程而非靜态过程, 是不可逆

过程。关于可逆过程和不可逆过程的严格定义，将在后文再行讨论。

3-6 功的概念 热力系在它的状态变化过程中所作的宏观功，在热力学上具有重要的意义。思格斯在自然辩证法中写道：“功是运动形态在数量方面的变化”。功只有当热力系与外界物体发生相互作用时，才能定量地确定。热力系只有当外界物体发生位移或相当于位移的宏观变化（如电场和磁场的变化或化学变化）时，才能作不等于零的功。

实验指出，各个体系当它们之间发生相互作用的时候，要互相传递一些能量，就是说在状态的变化过程中有些体系将增加能量，而另一些体系将减少能量，而在数量上那些体系增加的能量与另一些体系减少的能量相等，这就是能量守恒定律在数量方面的表示。这时，我们说，那些能量减少的体系对那些能量增加的体系作了功，而功的数量恰等于减少或增加的能量。但是在这里我们用了功的广义定义，由热力学观点来说，一个体系能量减少时可能有热交换也可能作功，也可能同时有热交换和作功。因此，我们应当把热交换过程理解为作微观功的过程而把通常在力学意义上的功理为宏观功。

由上述功的概念可见，功并非由热力系的状态决定而是与热力系从一个平衡态转变到另一个平衡态有关的。因此，例如说热力系在某一平衡态中有多少功是根本没有物理意义的。而且因为热力系当从一个平衡态转变到另一个平衡态时，除了作宏观功外还可能有热交换，所以在这个转变过程中热力系究竟作多少宏观功也不一定。由此可见，功不能由体系的状态单值地确定，就是说功不是态函数；如果用 A 标志功，则不可能像(3-1)式那样把 A 表示为

$$A = f(p, V) \text{ 或 } A = f(T, V)$$

的形式。因此功的微分也不是全微式。为了避免误会起见，我们以 δA (不用 dA) 标志功的微分，而把热力系所作的无限小的宏观功写为

$$\delta A = \sum X_i dx_i, \quad (3-10)$$

此外 Y_i 代表广义力（例如压强 p ，磁场强度 H ，电场强度 E 等等）

而 x_i 代表广义坐标(例如体积 V , 磁化矢量 M , 电极化矢量 P 等等)。我們并且规定如果 δA 的数值为正, 那么它表示热力系输出的功。

3-7 功在各种物理过程中的表示式 現在我們举几个在具体物理过程中表示宏观功的例子。

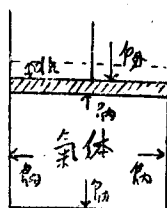


圖 1

1. 假定有压力在各方面相等的气体热力系, 并設气体由活塞封閉在貯器中(圖 1); 那么当气体膨胀而使活塞移动 dh 时, 热力系对外输出的功等于

$$Fdh = p_{g1} Sdh,$$

此处 S 是活塞的面积。但因 Sdh 等于气体的体积变化 dV , 所以

$$\delta A = p_{g1} Sdh = p_{g1} dV. \quad (3-11)$$

在似静态过程的情形中, 外压力与气体的内压力相等。

$$p_{g1} = p_{g2} = P.$$

所以热力系在膨胀或压缩的似静态过程中所作的无限小的功是

$$\delta A = p dV, \quad (3-12)$$

此处 p 是气体的压力。

2. 設有粗细均匀的杆, 一端固定在牆壁上而在另一端受有一定的拉力 f (圖 2), 并假定力 f 在数量上位于杆的弹性限度之内。那么在力 f 的作用下, 体系将在杆的长度变化 dl 下作功

$$\delta A = -f dl, \quad (3-13)$$

此处的負号是由于 $f dl$ 系外力对杆所作的功。如果拉力 f 常常維持与杆的彈力相等, 那么变化过程就是似静态的过程。

3. 如果圖 2 中的杆在端受有扭轉力矩 I , 而杆的下端被扭轉角 $d\varphi$, 那么热力系所作的功是

$$\delta A = -I d\varphi.$$

4. 如果热力系是电势为 φ 的带电体, 那么把

电荷 de 从电势为 0 的地方移到热力系所在处所須作的功是 φde , 因而热力系在此情形中所能作的功是

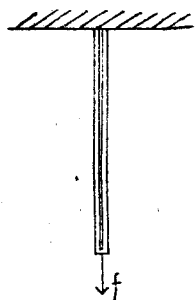


圖 2