

第一章 概 论

1.1 热 力 学

1.1.1 热力学发展史¹⁾

1824年法国军事工程师卡诺(Carnot)²⁾发表了“论火的动力及能够发展这种动力的机器”，这是他唯一的、闻名于世的一篇论文，可以认为是热力学这门新兴科学的基础。远在这以前，人们就已经在研究热的现象，甚至还积累了制造热力发动机、主要是蒸汽机的实践经验。然而卡诺第一个以普遍的形式阐述了热转化为功的问题。作为理论分析的辅助方法，他引入了“理想机器”和“可逆循环过程”的概念。他从一定的机器结构和具体工质中所抽象出来的结论，导致发现了现在称为热力学第二定律的那种规律性。

卡诺在他的论文中引用了当时流行的学说，按照这种学说，热是一种在整个过程中数量不变的实体(热质)。然而在卡诺的札记中却已包含了热功相互转化时所依循的热功当量原理的最初说法，只不过这是在他不幸早死后过了40年才被公布。到了1842年，迈尔



图 1.1 卡诺(S. Carnot, 17岁)



图 1.2 迈尔(J. R. Mayer)

1) 参阅 J. H. Keenan; A. H. Shapiro: History and Exposition of the Laws of Thermodynamics, Mech. Engineering, 69, 915—921(1947); Plank, R.: Geschichte der Kälteerzeugung und Kälteanwendung, Handb. d. Kältetechnik, Bd. 1. S.5—42. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1954; D.S. L. Cardwell, From Watt to Clausius, The Rise of Thermodynamics in the Early Industrial Age., Cornell University Press, N. Y. Ithaca, 1971. (热力学发展史在 A. C. Ястржембский «Термодинамика и история ее развития», изд-во «Энергия», М., 1966. 一书中有详细叙述。——俄译本校者注。)

2) 卡诺[Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796—1832)]1813年自巴黎工科学学校毕业后，当了几年军事工程师。不久即辞职。此后，在巴黎生活并致力于科学研究。1832年8月24日死于霍乱。

(Mayer)¹⁾阐述了热功当量原理,后来(1845年)被定义为能量守恒的普遍规律。因此,迈尔创立了热力学第一定律和能量守恒定律,现在这已被公认为最重要的基本物理规律,虽然当初和迈尔同时代的人并不承认它的正确性。

焦耳(Joule)²⁾于1843年至1848年期间,在与迈尔的理论研究毫无联系的情况下,通过大量的实验证实了热力学第一定律。他测定了所谓的热功当量值,虽然他测得的值现已失掉价值,但在当时却由于“热”³⁾这个概念没有明确的定义而起着重要作用。六十多年以后,这些实验成了确定内能的基础,而内能作为一个状态参量是用来表征热力学第一定律的。

1850年,克劳修斯(Clausius)⁴⁾在卡诺、迈尔和焦耳的思想基础上,确切地阐述了热力学两个基本定律。正是他第一个给出了热力学第一定律的数量公式,建立了热量、功与内能之间相互联系的方程式。在阐述热力学第二定律时,他引入了一个新的参量,这个参量起初被称为“转化当量”,后来(1865年)就称为熵。克劳修斯引入的熵概念,在热力学中占有重要地位。热力学第二定律关于一切自然过程方向性的论述,意义透彻地表现在熵增原理之中。现在熵的概念已应用于诸如信息理论等其他科学领域。

汤姆逊(Thomson,后名开尔文 Kelvin)⁵⁾,在与克劳修斯没有联系的情况下,几乎同



图 1.3 克劳修斯(R. Clausius)



图 1.4 汤姆逊(W. Thomson, 1846年)

1) 迈尔[Julius Robert Mayer (1814—1878)]是德国海尔布隆的一个医生,业余时间进行科学研究。他在1842年到1848年间所发表的关于能量守恒定律方面的论文,长期没有得到物理学界的承认。只是在后来关于他与焦耳谁取得优先发表权的争议中,迈尔获得了一致公认。他活到63岁,在故乡海尔布隆逝世。

2) 焦耳[James Prescott Joule (1818—1889)]在英国曼彻斯特致力于科学研究。除了实验测定“热功当量”外,还应提到他所进行的导线通电发热实验(焦耳热)以及他与汤姆逊一起进行的气体节流实验(焦耳-汤姆逊效应)。

3) Baehr, H. D.: Der Begriff der Wärme im historischen Wandel und im axiomatischen Aufbau der Thermodynamik, BWK, 15, 1—7 (1963).

4) 克劳修斯[Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822—1888)]在柏林求学。为了支付妹妹的学费,他在学习期间已开始工作。1850年被聘请为讲师,从1855年起他成为苏黎世高等工业学校的教授。1867年迁居符次堡,1869年后一直住在波恩。克劳修斯是当时杰出的物理学家。他是一个具有出色数学才能的理论学者。除了他著名的热力学的研究外,还应提到他在气体动力理论方面的工作。

5) 汤姆逊[William Thomson (1824—1907)自1892年起改名为 Kelvin 勋爵]是格拉斯哥大学的自然哲学和理论物理方面的教授(1846—1899)。他致力于热力学的基础研究以及电工问题的研究(从1854年起);在设计第一条逾越大西洋的海底电缆中起了决定性作用(1856—1865)。他设计了许多物理学的测量仪表,其中包括反射式检流计和象限静电仪。他改进了船用罗盘以及测量海洋深度和方位的方法,他还设计了潮汐预报器。

时(1851年)给出了热力学第二定律的另一种表述。根据他所建立的十分著名的能量散逸或贬值原理(能量耗散),在一切自然过程中所转化的能量储存量(具有作功能力的能量)被降低。在更早的时候(1848年),汤姆逊证明了由卡诺的结论即由热力学第二定律可以引出通用温标,这种温标与测温物质的性质无关。他同时还论证了实现绝对温标所必需的热力学关系式。为了纪念他,这种温标称为开尔文温标。汤姆逊还将热力学运用于电的现象,在1856年首先建立了热电理论。

由于克劳修斯和汤姆逊卓越的研究工作,到十九世纪末,热力学在其发展进程中达到了相当完善的程度。在这个进程中,理论与实际的紧密结合起了重要作用。蒸汽机内由热转化为功的技术问题的探讨,导致物理学新的领域的诞生;工程师、医师和物理学家对此都同样地作出了自己的贡献。而新的热力学知识也在技术上得到应用。

对于热力学发展作出重要贡献的工程师中,应该提到郎肯(Rankine)¹⁾,他与克劳修斯和汤姆逊是同时代的人。与他们一样,郎肯研究了热力学的基本原理,但他的科学论文(可能、不公正地)比起这两位同代杰出人物的论文显得有些逊色²⁾。

克劳修斯所引入的熵,促使形成一些物理概念,即由热力学基本定律有可能得到各种集态下物性方面的大批新的规律。这些研究已被推广到混合物、化学反应以及电化学过程方面,并且导致在十九世纪末诞生了一门新的学科——物理化学。它的形成首先与吉布斯(Gibbs)³⁾有关,吉布斯发现了相律,并建立了热力学势的概念。

如果将热力学定律应用于化学反应,则可以确定反应结束时反应物和生成物之间建立的化学平衡。但是依据热力学的和量热学的数据计算化学平衡还是不可能的,因为这种计算所必需的各种物质的焓值中,包括了任意的熵常数。

1906年纳斯特(Nernst)⁴⁾所建立的新的“热定理”消除了这个缺陷。1911年由普朗克(Planck)⁵⁾发展的纳斯特热定理包含有关于绝对零度附近熵性质的论述,而且还能确定任

1) 郎肯[William John Mac Quorn Rankine (1820—1872)]是苏格兰的工程师,致力于研究各种工程实际问题(铁路建设以及船舶和蒸汽机的制造)。从1855年起直到去世,他一直是格拉斯哥大学工程系的教授。他写过许多教科书,多次再版。郎肯还写诗,并由自己谱成乐曲,在钢琴伴奏下为朋友们演出。

2) 苏格兰牧师史透林[Robert Stirling (1790—1878)]对热力学的发展也作出了工程方面的重要贡献。他第一个提出和制造了空气热力发动机(在1816年,比卡诺的论文早八年)。他把回热原则引入热工领域;他所研究的循环被广泛地用于发动机和低温系统中,这种循环后来以他的名字命名,称为史透林循环(Stirling Cycle)。(有关史透林的文献已列入《Двигатели Стирлинга», изд-во «Мир», М., 1975,一书中。——俄译本校者注)

3) 吉布斯[Josiah Willard Gibbs (1839—1903)]除了三年大学生活(巴黎、柏林和海德耳堡)外,他的一生都是在纽黑文(美国康涅狄格州)的大学里渡过的。他在这里上学,并从1871年起成为数学物理教授。他是单身汉,孤独地住在妹妹家里。在“论多相物质平衡”的论文中(1876年),阐明了他主要的热力学研究工作。因为这篇论文发表在销路不广的杂志上,所以开始时并不引人注目。吉布斯还写了很多统计力学方面的著作,他是现代量子统计力学的奠基人。

4) 纳斯特[Walther Nernst (1864—1941)]从1891年到1905年在葛廷根任教授,1906年到1933年在柏林任教授,其中有几年主持物理技术学院的工作。纳斯特是物理化学方面的奠基人之一。在他用特殊技巧进行的试验工作中,首先值得提出的是电化学和热化学方面的问题。他因建立热定理于1920年被授予诺贝尔化学奖金。纳斯特还致力于工业研究;他有许多发明。他还设计了电子钢琴(纳斯特-柏赫斯特捷钢琴),可以认为他是电子乐器方面的先驱者。

5) 普朗克[Max Planck (1858—1947)]早在上学期间由于克劳修斯的著作使他对热力学的问题发生了兴趣。他的学位论文(1879年)、在大学担任代课教员时的应征论文以及后来的著作对热力学作出了宝贵的贡献。1885年他在基尔成为教授。1889年到1926年在柏林担任理论物理教授。普朗克从辐射过程熵的热力学讨论中得出了他的著名的辐射定律。在1900年,他提出了能量量子变迁的假说,后来又论证了量子理论。由于这些科学成就,在1918年普朗克获得了诺贝尔物理奖金。

意的熵常数.这个定理不只是对于评价化学平衡是重要的,它通常被称为热力学第三定律.

十九世纪末,各方面的学者致力于更加明确地阐述热力学基本原理的工作.在此之前,热的概念一直是非常不清楚的,而关于物质分子结构的辅助假说倒可以从“热的机械理论”的角度来解释热现象.1888年,普恩凯莱(Poincaré)¹⁾和普朗克提出了新的论证,认为热力学是以能量原理和热力学第二定律为基础的关于物理系统宏观测量性质的一种学说;普朗克在他的著名的教科书²⁾中,总结了1879年到1896年间他在热力学方面的研究工作.这些学者坚决摒弃了“热的机械理论”,而把热力学建立在单值确定的系统宏观测量值的基础上.

在1909年,喀喇氏(Caratheodory)³⁾发表了热力学的公理论证,证明了“不引入热量——不同于一般机械量的物理量——的概念,可以建立整个理论”⁴⁾.作为一种直观的辅助方法,喀喇氏取绝热壁为系统的边界,这种方法在现代热力学中已得到广泛运用.他用新的假设论证了热力学第二定律.

然而,遗憾的是,在“工程”热力学的进一步发展中,热力学普遍理论的这些新的发展方向未能得到及时反映⁵⁾.只是到了1941年,基南(Keenan)⁶⁾在普恩凯莱和吉布斯思想



图 1.5 纳斯特(W. Nernst)



图 1.6 喀喇氏(C. Carathéodory)

1) 普恩凯莱[Jules Henri Poincaré(1854—1912)]曾短期做过工程师,之后在不同的学校里当教员.1886年到1912年,他在索尔邦涅(巴黎)任教授,其中自1904年至1908年是巴黎综合性工业学校的教员.他研究过数学、数学物理以及自然科学哲学方面的问题.

2) Planck, M.: Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl., Leipzig, 1897; 11. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1964.

3) 喀喇氏[Constantin Carathéodory (1873—1950)]诞生在柏林一个希腊人的家庭里.在比利时军事学校(布鲁塞尔)学习了四年后,他作为军事工程师在埃及服务.不久放弃了工程师的业务活动,而从1900年起在柏林和葛廷根开始了数学教学活动.在汉诺威和布列斯劳的高等技术学校以及葛廷根、柏林、雅典和慕尼黑的大学里担任数学教授.他的科学论文主要与极值运算和函数理论问题有关.

4) Carathéodory, C.: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik, Math. Ann. 67, 355—386 (1909).

5) 这里应该指出,喀喇氏的思想在Афанасьевой-Эренфест Т. А.的著作中得到发展和详细阐述(参看Журнал прикладной физики, Т. 5. 1928).还应指出,基辅大学的Шиллер Н. Н.教授在更早以前(1900年)就提出了与喀喇氏相似的思想(参看基辅大学物理数学学会1900年的报告和记录,基辅,1901年,Отчет и протоколы физико-математического общества Киевского университета за 1900г., Киев, 1901).这些问题在 А. А. Гухмана «Об основных термодинамики», Алма-Ата, 1943.一书中详细的叙述.——俄译本校者注

6) 基南(Joseph Henry Keenan)是美国坎布里奇马萨诸塞理工学院的教授.

的基础上,对热力学作了合乎逻辑的严密的阐述.在说英语的国家里,他的这本书¹⁾对工程热力学的结构体系有着重要的影响.目前,又重新出现了将热力学结构体系组织得更加明确和合乎逻辑的兴趣,许多文献²⁾证实了这一点.

1.1.2 什么是热力学?

单一而比较详尽地确定具体学科的范围并且把它从相近学科中严格地划分出来,这是很困难的.这一点也适用于热力学,它一方面为适应工程技术的需要而建立并发展起来,另一方面又以普遍的基本物理定律为基础.

由对热现象的研究诞生了热力学,然而在其发展进程中又早已超越了热的范围.最通常的是把热力学定义为关于能量的普遍学说.热力学研究能量形式的差异,按照第一定律的能量平衡关系建立它们之间的相互联系,并且在第二定律基础上阐明自然现象和技术过程中各种能量形式相互转化的条件及其限度.

作为能量普遍学说的热力学是一门基本的、普遍的技术科学.能量转化是称之为动力工程这个广阔的技术领域的主要任务,但在其他的技术领域中,能量转化和传递过程也是极为重要的.

对于物理学家和化学家来说,热力学关于物质在不同集态下的性质的基本原理以及关于化学过程中物质变化的基本原理有着重大的意义.作为物理化学基础的热力学确立了平衡态下纯物质和混合物的宏观性质(状态参量或特性)之间的普遍关系.因此热力学也可以定义为关于物理系统平衡态的普遍学说.

热力学原理的普遍性乃是这两种说法——能量学说和平衡学说——的特征,其原理是与具体系统的性质无关,或者与物质的分子或原子结构的特征无关.

上述特点是以热力学原理只应用于平衡态以及那些比分子尺寸大得多,因而包含着大量粒子的系统为前提的,这样,表象宏观理论就成为可能.

热力学建立了对于所有系统都是正确的普遍关系式,但是要在具体情况下应用这些关系式,如果没有补充的说明是不可能的.这也就是说,热力学关系式有可能在一些个别场合下通过测试所建立的热状态方程的基础上得出新的资料.

上面所说的都属于通常称为经典的或唯象的热力学,与统计热力学相反,它只适用于宏观量.十九世纪末,统计热力学从气体动力理论的基础上发展起来,特别是玻耳兹曼(Boltzmann)³⁾和吉布斯的努力促进了这种发展.与经典热力学不同,统计热力学是以物

1) J. H. Keenan, *Thermodynamics* 1 Ed. J. Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1941.

2) 其中应该指出的有: Landsberg, P. T.: *Thermodynamics*, Interscience Publ., New York-London, 1961; Falk, G.: *Die Rolle der Axiomatik in der Physik, Erläutert am Beispiel der Thermodynamik*, Naturwiss, 46, 481—487 (1959); G. N. Hatsopoulos, J. H. Keenan, *Principles of General Thermodynamics*, J. Wiley and Sons, Inc., New York-London-Sidney, 1965; R. Giles, *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Pergamon Press, Oxford-London-New York-Paris, 1964; L. Tisza, *Generalized Thermodynamics*, The MIT Press, Cambridge (Mass.), London, 1966; E. B. Stuart, B. Gal-Or, A. J. Brainard, *A Critical Review of Thermodynamics*, Mono Book Corp., Baltimore, 1970; IUPAC, Proc. Intern. Conference on Thermodynamics held in Cardiff, 1970, Butterworths, London, 1970.

3) 玻耳兹曼[Ludwig Boltzmann(1844—1906)]在格拉茨、慕尼黑、维也纳和莱比锡当教授.他根据麦克斯韦(Maxwell)光理论和热力学原理,从理论上论证了史蒂芬(Stefan)通过试验得出的辐射定律.利用统计方法,玻耳兹曼确立了熵与状态的“热力学或然率”之间的本质联系.

质的原子结构为出发点的。经典力学或量子力学的定律在这里被推广运用于微观粒子(原子、分子),并且利用统计方法建立微观粒子性质与系统宏观性质之间的相互联系,而这些系统是由大量微观粒子组成的。统计热力学,如同经典热力学一样,也是一种普遍的基础理论,只是在补充了具体系统的原子或分子结构的确定模型之后,它才能在普遍方程式的基础上得出这种系统的数据。

今后的讨论将局限于作为基本技术科学的经典热力学,能量概念是它的中心环节。因此,我们将讨论与技术过程中的能量形式以及它们之间转化有关的热力学原理。根据讨论能量转换的需要,以后还将介绍关于物质宏观性质方面的经典热力学普遍关系式。

1.2 系统和状态

1.2.1 系统和系统边界

热力学的研究首先要在空间划出需要讨论的有限范围。这个范围内的对象称为热力学系统。系统外的一切称为外界。外界中的某一部分同样又能划出来作为另一个系统。

系统通过真实的或假想的分界面——系统边界——与外界隔开;选择边界时要使系统具有明确的(单值性的)含义。通常认为边界具有理想化的性质,特别是从边界可以透过物质和传递能量的角度来说是如此。

封闭系统的边界不能透过物质。因此,封闭系统包含着固定数量的物质;假如系统的边界可以移动,那么它的体积就能够改变。例如,气缸内气体组成的封闭系统(图 1.7),当紧贴着气缸壁的活塞移动时,系统的边界以及与之相应的气体体积能够改变,可是气体的数量却保持不变。

如果系统的边界能够透过物质,则这种系统称为开口系统。在热力学工程应用方面遇到的开口系统具有确定的空间边界,边界上有一股或几股介质流透过。按照普朗特(Prandtl)¹⁾的意见,这种开口系统称为控制空间。由确定的清晰边界或平衡轮廓线所围绕的换热器(图 1.8)可以作为开口系统的一个例子。

如果系统的边界不仅不能透过物质,而且还阻止系统与外界之间的其他相互作用(例如能量交换),则称为孤立系统。孤立系统必然是封闭的,反之则不然。

如果把一个与其外界发生相互作用的系统,与外界一起加入到一个扩大的孤立系统

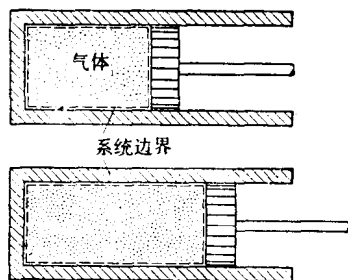


图 1.7 封闭系统——气缸内的气体。
容积改变时气体数量保持不变

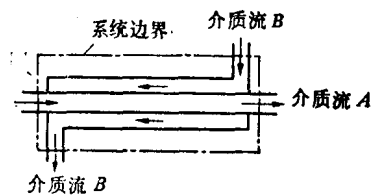


图 1.8 开口系统(控制空间)——
有介质流 A 和 B 的换热器

1) 普朗特[Ludwig Prandtl (1875-1953)]是葛廷根大学的教授和流体力学研究所所长。由于他多方面的研究工作,普朗特成为现代流体力学的创始人(普朗特边界层理论)。

中,而这个系统的边界又不允许有任何一点点明显可感觉的、或是可以测出的作用的话,那么这样的系统可以看作是孤立系统.系统的边界实际上是任意(自由)选择的.许多系统类似地结合成一个孤立系统便是这种例子.同样,两个系统既可以看作是总系统中的两个部分,也可以看作是两个独立的系统.从大的系统中划出一部分作为单独的系统,以便研究这个较小的系统与大的系统中其余部分之间的相互作用,这样做通常也是合适的.

1.2.2 状态和状态参量

确定系统与外界之间的边界,仅仅是描述系统所必需的一部分工作.除此之外,系统要用一系列变量,即表征系统性质的物理量来描述.因为经典热力学只限于宏观尺寸的系统,所以系统性质可以用少数几个变量确定.例如,对于定量气体所组成的系统,为了描写它的性质,不必知道所有气体分子的位置和它们的速度或动量,而只需几个宏观变量——容积 V 、压强 p 和质量 m .

如果变量具有稳定的值,则可以认为系统处于确定的状态.由此可见,“状态”的概念要通过系统的变量来表征;如果它们具有稳定的值,那么就确定了状态.因此,系统的变量称为它的状态参量.

系统在空间的位置和相对于观察者的速度称为外部状态参量,它们表征系统的“外部”(力学)状态.“内部”(热力)状态要用内部状态参量来描述,例如压强 p 和密度 ρ (质量 m 与容积 V 的比值):

$$\rho = m/V.$$

在不受外界影响¹⁾的条件下,如果系统的状态参量不随时间变化,则此系统处于平衡态(热动平衡).运用这个准则,譬如,就容易确定湍流运动的液体并不处于平衡态.这种情况下,如果液体与外界隔绝,运动将停止,系统的状态参量就要发生变化.假如只是为了描述平衡态,有几个能表征系统状态的参量就足够了.因此在经典热力学中只限于描述平衡态以及系统由一个平衡态向另一个平衡态的转化.

假如系统边界范围内的化学成分和物理性质到处都相同时,则称为均匀系.化学成分的均匀性不仅在单一的纯物质系统中能够实现,而且甚至在不同物质的混合物中只要整个系统内的混合物成分相同,同样能够实现.根据吉布斯的意见,系统中每个均匀部分称为相.所以,均匀系是由单相组成的.

由两个或两个以上的相(均匀部分)所组成的系统称为非均匀系.在相界上系统的性质发生突变.例如,充满水和水蒸汽的容器就是一个非均匀的两相系.虽然整个系统内的化学成分相同,但是水(液相)的密度和其他物理性质却与水蒸汽有着显著的区别.

在大多数情况下,处于热动平衡态的系统必须是均匀的.一个与外界隔绝的系统,假如内部压强、温度或密度不同,就会使相应的参量值拉平,因而就会观察到状态参量的改变.

非均匀系在一定条件下也能处于平衡态.例如,水、水蒸汽和冰这三相组成的系统就存在着一个唯一的平衡态,这叫做水的三相点.在第 4.1.1 节和第 4.1.4 节中我们将讨

1) 但是,固定的外力场(例如重力场)的影响不属于这种情况(参阅第 27 页).

论两个相或几个相建立热动平衡系统的条件¹⁾。

当研究处在外部固定力场作用下的系统时,必须考虑到所发生的特殊情况,重力场可以作为它的一个重要例子。

例如,在重力作用下,垂直的气柱或液柱中的压强和其他与压强有关的状态参量沿高度而变化;但却保持着热动平衡态的条件。这种系统称为状态参量连续变化的系统,或者简称为连续系统,可以认为它是由无穷多的相组成的。

例 1.1 高度 ΔZ_B 为 6.5[米]的容器内充满氮气。用 U 形管压强计测量容器顶部的压强(图 1.9), U 形管采用水作测量液体。水柱高度 ΔZ 为 875[毫米]。求容器顶部氮的压强 p 和底部压强 $p + \Delta p$ 。大气压强 p_{am} 为 1020[毫巴],外界温度²⁾为 20°C。

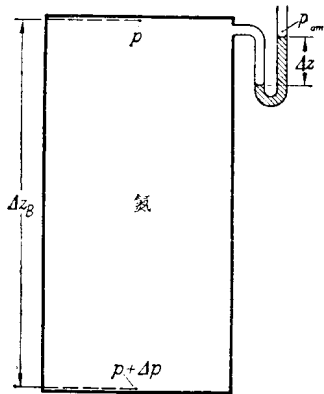


图1.9 充氮的容器(例题 1.1)

[解] 未知的压强 p 可以由大气压强和压强计的水柱压强来确定

$$p = p_{am} + g\rho\Delta Z.$$

取重力加速度 g 的值为 9.81[米/秒²],根据表 10.10(第 233 页) 20°C 下水的密度 ρ 为 998.2[公斤/米³],因此,得到

$$p = 1020 + 9.81 \times 998.2 \times 0.875 \times 10^{-2} = 1106 \text{ [毫巴]}$$

为了确定压强沿容器高度的变化,利用压强变化 dp 与高度变化 dZ 的关系:

$$dp = -g\rho dZ.$$

在常温和低压下,氮的密度与压强 p 成正比。

$$\rho = Cp.$$

将此式代入上面的关系式中,得

$$\frac{dp}{p} = -gCdZ.$$

积分后,得

$$\int_{p+\Delta p}^p \frac{dp}{p} = -gC\Delta Z_B = \ln \frac{p}{p+\Delta p},$$

或

$$\frac{p+\Delta p}{p} = \exp(gC\Delta Z_B)$$

当氮的温度为 20°C 时, $C = 1.149$ [公斤/(米³·巴)] = 1.149×10^{-5} [秒²/米²],那么,当 $g = 9.81$ [米/秒²] 和 $\Delta Z_B = 6.5$ [米]时,可求得

$$\frac{p+\Delta p}{p} = 1.00073$$

由此可见,即使容器高度 ΔZ_B 很大,容器内的压强变化仍可忽略不计。因此,对于气体来说,如果计算时整个系统取相同的压强 p 值,实际上可以得到可靠的结果。只是当高度相差达几公里时(如大气层),压强变化才能起重要的作用。

1.2.3 强度量、广延量、比状态参量和摩尔状态参量

如果一个系统可以分为若干部分,由这些组成部分状态参量之总和所确定的状态参

1) 对热动平衡态来说,系统要均匀或者系统由几个均匀部分所组成这样一个条件,是不充分的。铁-湿空气系统是由几个相组成的,但是它并不平衡,因为即使当它完全与外界隔离时,由于铁的氧化(生锈)作用,系统的状态还会变化。这是由于没有达到化学平衡的缘故。在完全的热动平衡时化学成分也不应该变化。

2) 温度的概念将在第 1.3.2 节中详细讨论;本例中用通常的温度概念即可。

量称为**广延量**。容积 V 、质量 m 和物质的量 n 都是大家熟知的广延量。如果我们研究均匀系统，当它被划分为若干部分时，容积的分割是与质量或物质的量成正比的，而且这不仅对于容积是正确的，对于所有其他广延量也都是正确的。因此广延量又能确定该系统的大小；用物质质量这个广延量表示系统的大小是特别方便的。

在均匀系统的各个部分中，数值保持不变的状态参量称为**强度量**。强度量与系统的大小无关，如压强 p 和密度 ρ 都是强度量。

强度量数值相同的系统，具有相同的**强度状态**。它们之间只是在系统大小及其所包含的物质数量上有所不同。在热力学的很多研究中，物质的量的多少并无意义，而感兴趣的只是强度状态。这时就用比状态参量代替广延量。譬如说，系统容积 V 除以它的质量 m 即得比容

$$v \equiv \frac{V}{m}.$$

当均匀系统被划分为若干个部分时，各部分的比容都相同，而且等于总系统的比容。比状态参量本身就是一种强度量，因为当系统被划分时，它们依旧保持不变。所以系统的强度状态也可用比状态参量来描述。

一般情况下，任意一个广延量 E 除以质量 m 后，便成为相应的比状态参量

$$e \equiv \frac{E}{m}.$$

当广延量以大写字母表示时¹⁾，一切比状态参量则以小写字母表示。在以后的课文里，如果从比值关系或从公式中小写字母的符号上能够清楚地看出所指的就是比状态参量²⁾的话，那么一般就不再予以说明了。

还可以用物质的量 n ³⁾ 代替质量作为基本量。这时所得到的参量称为**摩尔状态参量**，例如摩尔容积为

$$V_M \equiv \frac{V}{n}.$$

今后一切摩尔状态参量都以下标 M 表示。这些量主要在以后研究化学反应(第八章)时要用到。质量 m 和物质的量 n 之间有如下关系

$$m = Mn,$$

其中， M 是物质的摩尔质量(第 10.1.2 节)。因此摩尔状态参量与比状态参量间的关系为

$$e \equiv \frac{E}{m} = \frac{E}{Mn} = \frac{E_M}{M},$$

* 物质的量 n 即摩尔数，详见第 10.1.2 节。——中译本译者注

1) 对于质量则例外，虽然它是广延量，但用小写字母 m 表示。物质的量 n 也一样。

2) 对于比状态参量常常可遇到下列说法：比容——单位质量(1 公斤)的容积或者单位质量的系统的容积。这两种说法并不正确。比容决不是容积，而是具有容积除以质量的因次的另外属性的量。比容也不是被单位质量相除后的容积。否则它就不是强度量了。例如， $V=3$ [米³]和 $m=5$ [公斤]时，比容等于

$$v = \frac{3}{1} = 3[\text{米}^3/\text{公斤}] \quad (\text{错误!})$$

正确的应是

$$v = \frac{3}{5} = 0.6[\text{米}^3/\text{公斤}]$$

3) 除质量 m 外，物质的量 n 也表征作为物质客体的系统的大小。这个概念将在第 10.1.2 节详细讨论。

和

$$E_M \equiv \frac{E}{n} = Me.$$

例 1.2 已知氮的密度 $\rho = 0.875$ [公斤/米³], 求相应的摩尔容积.

[解] 对于摩尔容积, 当摩尔质量为 M 时下述表达式是正确的

$$V_M = Mv = M/\rho.$$

由表 10.6 查得氮的摩尔质量 $M = 4.003$ [公斤/摩尔]. 因此,

$$V_M = \frac{4.003}{0.875} = 4.575 \text{ [米}^3\text{/摩尔]}$$

1.2.4 简单系统

单值地确定系统平衡态所需要的状态参量的数目, 与系统的类型有关; 系统结构越复杂, 则所需要的状态参量的数目也就越多. 在热力学的大多数应用中, 都只研究相对简单的系统——气体和液体, 对它们的电和磁的性质可以不予考虑. 表面效应(毛细作用)也只在研究液滴或汽泡这类热力学系统时才有重要意义.

除了少数例外, 我们在以后的讨论中, 只局限于简单系统; 在这些系统中, 表面现象、电和磁的效应都不呈现出来. 此外, 我们还假定没有外力场的作用; 只是在个别情况下才考虑重力场的作用.

简单均匀系统的内部状态单值地取决于两个独立的强度量. 例如, 可以用压强 p 和比容 v (但不能用比容 v 和密度 ρ , 因为密度直接与 v 有关, $\rho = 1/v$).

倘若要表示系统的大小, 则还必须有一个广延量——质量 m 或物质的量 n . 当化学成分变化时(在化学反应中), 为了确定系统, 必须要有一些描述混合物每种化学组元浓度的补充参量, 这种系统将在第八章中讨论.

例 1.3 纯物质的两个状态具有下列参量: $p_1 = 1.50$ [标准大气压], $\rho_1 = 0.75$ [公斤/米³], $p_2 = 1140$ [毫米汞柱], $V_2 = 6.0$ [米³], $m_2 = 4.5$ [公斤], 试确定这两个状态是否相同.

[解] 物质在状态 2 时的密度等于

$$\rho_2 = \frac{m_2}{V_2} = \frac{4.5}{6.0} = 0.75 \text{ [公斤/米}^3\text{]},$$

与 ρ_1 值相吻合, 而压强 p_2 为

$$p_2 = 1140 \times \frac{1}{760} = 1.50 \text{ [标准大气压]},$$

也与 p_1 值相同. 由此可见, 这两个强度状态 1 和 2 相同. 由于状态 1 没有物质的量的数据, 所以不能确定它们的物质的量是否相同, 因而也就不能确定 1 和 2 的广延性状态是否相同.

1.3 温 度

系统热状态的定性概念, 是与“热”或“冷”的感觉联系在一起的. 人们也用同样的方法近似地定义系统的“温度”. 下面讨论的目的是要详细阐明温度的概念, 确定温度是一种状态参量, 并且讨论测量它的方法.

1.3.1 热平衡

我们来讨论 A 和 B 两个系统, 开始时它们各自处于平衡态. 随后我们将这两个系统互相接触, 使它们能够通过隔板相互作用, 但与外界完全隔绝(图 1.10). 将系统 A 和 B

隔开的隔板,如果阻碍两个系统间的质量交换以及力的、电的和磁的相互作用时,则称为透热板。

虽说这两个系统是隔开的,但是由于它们之间有相互作用,而且又因整个系统在开始时并不平衡,因而它们的状态将发生变化。由于透热板的性质,系统 A 和 B 之间发生特殊性质的相互作用;这种作用与质量交换或力的作用无关。我们称它为热的相互作用,以后将说明这是能量交换的一种特殊形式——系统 A 和 B 之间的热量交换。

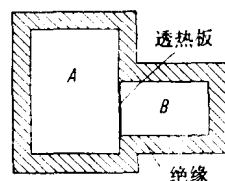


图 1.10 系统 A 和 B 之间的热平衡

经过一段时间后建立起来的整个系统平衡态称为系统 A 和 B 之间的热平衡。由实验表明,两个系统达到热平衡时它们的状态参量相互有联系,即存在着函数关系,对于简单系统来说,可以把这种关系写成如下形式

$$F_{AB}(p_A, v_A, p_B, v_B) = 0 \quad (1.1)$$

这四个参量中每一个状态参量是其余三个参量的函数。函数 F_{AB} 的形式仅与系统 A 和 B 的特性有关。我们可以通过实验的方法,观察这两个系统在不同初始状态下建立热平衡的情况来确定这种函数关系。

1.3.2 热力学第零定律和温度

建立热平衡的事实表明,存在着一个新的状态参量——温度,而且该参量可以用测量方法确定;这时就要用到由热平衡实验研究确定的所谓热力学第零定律。长期以来这个定律的内容是不证自明的,它被规定为基本的实验定律时,是在第一定律这个名称已经另有所用之后。

现在我们来讨论 A 、 B 、 C 三个系统之间的热平衡。系统 A 与 C 处于热平衡;系统 B 与 C 也处于热平衡。在不改变它们状态的情况下把系统 A 和 B 与系统 C 隔开,然后再将 A 和 B 通过透热板相互接触。经验表明,这时系统 A 和 B 之间保持热平衡。这就是热力学第零定律的内容,它可以阐述如下:

两个系统分别和第三个系统处于热平衡,则它们彼此之间也必然处于热平衡。

为了说明新的状态参量——温度——的意义,我们来研究系统 A 和 B 之间的热平衡,其中系统 B 的状态参量 (p_B 和 v_B) 保持不变。我们在使系统 A 和 B 保持热平衡的前提下来改变压强 p_A 和比容 v_A 。但是按照式(1.1),这时能够任意改变的只能是 p_A 或者是 v_A 一个量。因而, p_A 和 v_A 之间存在着确定的关系,这种关系能够表示为曲线 a 的形式(图 1.11)。曲线 a 称为等温线;它是系统 A 的一些状态的集合,在这些状态上系统 A 与给定状态的系统 B 成热平衡。

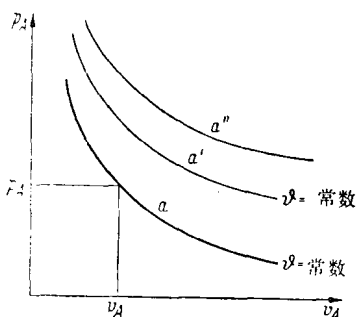


图 1.11 系统 A 的等温线

这种等温线的形式取决于系统 A 的性质,而与 B 无关。由热力学第零定律可以证实这一点。我们用系统 C 替代系统 B ,而系统 C 与 B 处于热平衡;则根据第零定律,系统 A 在等温线 a 上的一切状态也和新的系统 C 处于热平衡。

因此,借用系统 C 也能与上述情况相类似地得到同样的一条等温线 a 。由此可见,等

温线 a 与系统 B (或 C) 的性质无关, 而仅取决于系统 A 的性质.

在系统 B 的其他状态 (p'_B, v'_B) 下重复这种实验, 可以得出系统 A 的另一条等温线 a' . 照此类推, 可以得到一簇等温线 a', a'', \dots (图 1.11). 每一条等温线可以用一个定值 ϑ 来表征

$$\vartheta = f_A(p_A, v_A). \quad (1.2)$$

我们把量 ϑ 称为系统 A 的温度, 它只与系统 A 的性质有关, 是该系统的状态参量. 温度属于强度量, 因为在热平衡时均匀系统内部的温度具有相同的值, 而与系统的大小 (物质的量) 无关.

在同一条等温线上系统 A 的一切状态的温度相同. 因为这些状态, 而且也只有这些状态才与给定状态的系统 B 符合热平衡的要求, 所以在一般情况下我们可以认为:

互相处于热平衡的两个系统, 具有相同的温度; 彼此不处于热平衡的系统则有不同的温度.

由此可见, 如果按照式 (1.2) 建立了系统 A 的温度函数 ϑ , 那么另一个系统 B 的温度就不能任意选择了. 当系统 A 和 B 彼此处于热平衡时, 这两个系统的温度值应该到处都是相同的.

对于简单系统所得到的结果, 可以在没有重大变化的情况下推广到复杂系统, 例如推广到存在着电的和磁的状态参量的那些系统. 这时, 等温线将由除了 p 和 v 以外还包括其他状态参量的关系式来确定.

1.3.3 温度计和经验温度

能按照一定规律建立状态函数 ϑ^* 的标准系统, 称为温度计. 一般地说, 由于这种规律性和标准系统的选择具有随意性, 因此人们把 ϑ 叫做经验温度.

为了用经验温标测量某一个系统的温度, 就要使温度计与该系统之间建立起热平衡. 同时认为, 只有温度计的状态发生变化, 而待测系统的状态在测量精度范围内保持不变.

温度计是这样一种系统, 它具有方便而精确的测量性质, 而且这种性质随温度单值地变化. 大家熟知的液体温度计, 是以毛细管内的液柱高度 l 来表征测温特性的. 除此以外, 还经常采用气体温度计、电阻温度计和热电偶温度计. 在气体温度计中, 或是利用压强 (假定定量气体容积不变) 或是利用容积 (假定气体压强维持不变) 作为测温特性的. 利用电阻温度计测量温度的基本原理是金属的电阻与温度有关. 热电偶是由两种不同的、端点被焊住的金属丝所组成, 并在其中形成电的回路. 当它的两端处于不同温度时, 那么, 在回路中就会产生热电势, 这种热电势可以度量端点间的温度差.

如果对测温特性的观测值赋予一定的温度数值后, 就可以用温度计来建立经验温度了. 例如, 液体温度计规定了两个基准 (水准) 点, 其液柱的测量长度 l_0 和 l_1 相应于温度 ϑ_0 和 ϑ_1 , 这样, 经验温度就可以由下式来确定

$$\vartheta = \vartheta_0 + \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{l_1 - l_0} (l - l_0)$$

对于其他温度计, 原则上也可作类似地处理. 这样就可以得到各种随意规定的温度函数. 所有这些经验温度的缺点在于, 即使基准点选得相同, 它们彼此之间也不可能一致. 众所

* 状态函数 ϑ , 即平衡态的状态参量的函数 $\vartheta = f_A(p_A, v_A)$. ——中译本译者注

周知,在基准点相同,并使其与同一个待测系统(其温度与基准点的不同)达到热平衡时,装有不同液体的液体温度计显示不同的温度读数.因此,应该或者选择一种确定的经验温度作为标准,或者研究一种绝对(通用)温度,使其对同一状态可以给出相同的温度,而与采用什么样的温度计无关.在这种绝对温度的定义中,不应当把所采用的温度计的任何个别性质包括进去.第3.1.3节将阐明,在热力学第二定律的基础上能够建立这种温度.1848年,汤姆逊(开尔文勋爵)论证了这一点,为了纪念他,人们把绝对温度称为开尔文温度.它可以用理想气体温度计来复现,这也可以从热力学第二定律得到证明.所以我们将详细讨论气体温度计的温度;开始时把它作为一个人为选择的量来讨论,然后再确定它的通用意义.

1.3.4 理想气体温度计温度.摄氏温度

定容气体温度计的示意图示于图1.12.在汞柱高度 Δz 变化时,也就是说与大气压强和汞柱压强相平衡的气体压强 p 变化时, B 罐内的气体容积保持不变.气体的压强用来测量经验温度:

$$\vartheta = \vartheta_0 \frac{p}{p_0},$$

式中, p_0 ——气体温度计在温度为 ϑ_0 的基准点时所显示的压强.

首先,应该确定基准点 ϑ_0 .1954年以后,按照国际协议用水的三相点作为基准点.在这个唯一的状态点上,三相——水蒸汽、水和冰——能够平衡共存(参阅第4.1.2节).只要三相共存,这个系统的压强和温度就保持不变,而与各个相的数量无关.考虑到测温学的发展历史,对于水的三相点温度,其精确值规定为273.16 K.其次,用气体温度计确定气体与水的三相点热平衡时的压强 p_0 .然后,根据气体温度计所测得的压强 p 由下式计算出温度

$$\vartheta = 273.16 \frac{p}{p_0} \text{ K} \quad (1.3)$$

假定需要测量某一个确定的温度,例如一个标准大气压下水沸腾时的温度(我们称这个状态为水的正常沸点).令气体温度计与沸水热平衡,该温度计便标示出一定的压强 p ,根据这个值按照式(1.3)就能算出温度 ϑ .在 B 罐内气体数量较少时,用气体温度计重复这个试验.这时温度计标示出在三相点时被降低的压强 p_0 ,而在与沸水热平衡时则相应地标示出更低的压强 p ,这样,现在由式(1.3)得到了新的 ϑ 值.如果用作图来表示 ϑ 与 p_0 的关系,则得到图1.13中的曲线.温度计采用其他气体时,用类似的方法也可以得到另一条曲线,但是当这些曲线外推到 $p_0=0$ 时,所有的曲线全都与纵坐标交于一点(图1.14).由此可见,虽然在压强 p_0 为有限值时,不同工质的各种气体温度计的温度读数与气体种类有关,但是在 $p_0=0$ 的极端情况下,这些差别就完全消失.

因此,如果按照方程式

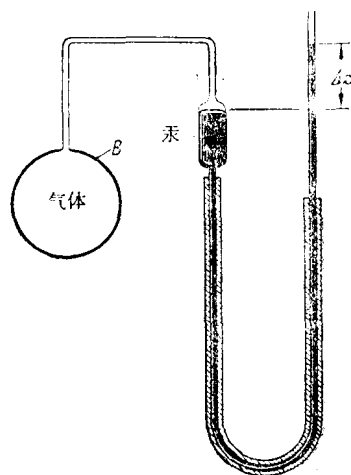


图1.12 气体温度计示意图,
罐 B 内的气体容积保持不变

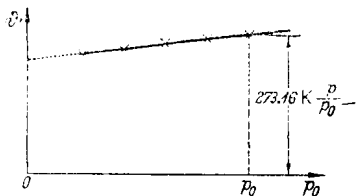


图 1.13 气体质量变化时, 气体温度计的温度 θ 与水的三相点压强 p_0 的关系

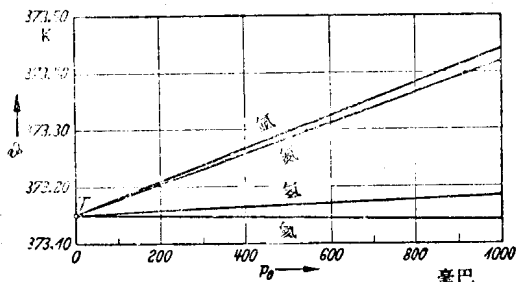


图 1.14 采用不同气体时, 气体温度计的温度 θ

$$T = 273.16 \lim_{p_0 \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

所确定的温度, 就与作为测温工质的气体性质无关。

我们称这个量为理想气体温度计的温度, 在第 3.1.3 节中将阐明, 它与热力学第二定律确定的绝对温度或热力学温度相同。热力学温度 T 用开尔文温标度(K)计量。这个计量单位定义为

$$1 \text{ K} = \frac{T_{\text{tr}}}{273.16}$$

式中, T_{tr} 为水的三相点的热力学温度, 开尔文温标度同样可以作为温度差的计量单位¹⁾。

除了绝对零度($T=0$)是由热力学第二定律直接得出的热力学温度(第 3.1.3 节)外, 实际上还采用人为选择零点的温度, 即(热力学的)摄氏(Celsius)温度, 它的定义为

$$t = T - 273.15 \text{ K}^* \quad (1.4)$$

273.15 的值是按照国际协议精确规定的。由此可见, 摄氏温度 t 是相对于规定温度 $T_0 = 273.15 \text{ K}$ 的温度差值。与此相应, 开尔文温标度同样也是 t 的计量单位: $[t] = \text{K}$, 而对于摄氏温度通常采用特殊符号 $^{\circ}\text{C}$ (摄氏温标度)。

这时 $1^{\circ}\text{C} = 1 \text{ K}$, 因为在用摄氏温标表示温度值时, 摄氏温标只是开尔文温标的一种特殊名称。通常把“按照摄氏温标温度等于 20 K ”说成“温度等于 20°C ”。

1954 年以前, 摄氏温度由两个固定点所确定: 一个标准大气压下水的冰点(0°C)和沸点(100°C)。后来为了采用式(1.4)这种比较完善的定义而放弃了这个规定。但是在新的定义下, 在测量精度的范围内水的冰点和沸点依旧相应地等于 0°C 和 100°C ^{2), **}。

用气体温度计测量温度的精确变化是复杂而困难的。只有少数实验室装备有进行这种测量所必需的设备。因此建立了所谓的国际温标, 这在实用上比较简单。它应该尽量比较精确地复现热力学温度。为此, 规定了一系列容易复现的固定点, 并且还规定了这些固定点的范围内用电阻温度计和热偶温度计测量温度的方法。目前, 1968 年的国际实用温标(IPTS-68)在复现热力学温度方面是最好的³⁾。

1) 1967 年第 13 届国际度量衡大会通过采用字母 K 表示“开尔文”温度计量单位。在此之前, 采用度开尔文(简称 $^{\circ}\text{K}$)表示; 为了测量温度差, 以前曾利用一个补充的特殊单位——度($^{\circ}$)。

* 俄文版此处误为 $t = T - 273.16 \text{ K}$ 。1968 年国际实用温标中使用的国际实用摄氏温度的符号为 t_{68} , 单位为摄氏度, 代号为 $^{\circ}\text{C}$, 并定义 $t^{\circ}\text{C} = T \text{ K} - 273.15$, 即摄氏温度 0°C 相当于开尔文温度 273.15 K , 而 0 K 相当于 -273.15°C 。——中译本译者注

2) 1742 年引进的摄氏温标中, 冰点等于 100°C , 而水的沸点为 0°C 。现行的摄氏温标是什特列麦尔(Штрелмер)所提出的。1750 年他交换了这些数字的位置, 从而将温标倒转过来。——俄译本校者注

** 值得注意的是, 在新的定义下, 摄氏温度的零点与冰点并不严格相等, 但根据目前的实验结果两者在万分之一度内是一致的。沸点也并不严格地等于 100°C , 但差别不超过百分之一度。——中译本译者注

3) 参阅 Bekanntmachung über Temperatur Skalen vom 1. Dezember 1970, PTB-Mitt., 81, 31—43(1971)。

在一些盎格鲁撒克逊民族的国家里,除了开尔文温标度外,还采用其他的温度计量单位——郎肯温标度(R)。对于这种温标度,规定 $1\text{ R} = \frac{5}{9}\text{ K}$ 。

在这些国家里,除了热力学温度外,还采用一种移去零点的温度——华氏(Fahrenheit)温度,计量单位为华氏温标度($^{\circ}\text{F}$),它的定义为

$$1^{\circ}\text{F} = 1\text{ R} = \frac{5}{9}\text{ K}.$$

按照华氏温标正常冰点(精确地)等于 32°F 。用符号 t^{F} 表示华氏温度。当冰点的热力学温度为 T_0 时,式

$$t^{\text{F}} - 32^{\circ}\text{F} = T_{\text{R}} - T_{0,\text{R}}$$

是正确的。因此,

$$t^{\text{F}} = T_{\text{R}} - T_{0,\text{R}} + 32^{\circ}\text{F} = T_{\text{R}} - 273.15 \times \frac{9}{5}\text{ R} + 32.00\text{ R}$$

或

$$t^{\text{F}} = T_{\text{R}} - 459.67\text{ R} = T_{\text{R}} - 159.67^{\circ}\text{F}$$

例 1.4 求出华氏温度 t^{F} 与摄氏温度 t 之间的换算关系。说明是否存在一个温度,它的摄氏温标度和华氏温标度数值相同。

[解] 根据上面列出的摄氏温度表达式,考虑到等式 $1^{\circ}\text{F} = 5/9\text{ K}$,得

$$t = T - T_0 = (t^{\text{F}} - 32^{\circ}\text{F}) \times \frac{5}{9},$$

由此直接得到所求的关系式

$$t = \frac{5}{9}(t^{\text{F}} - 32).$$

对于摄氏温度和华氏温度的相同值

$$x = t = t^{\text{F}}$$

应该满足下面的条件

$$x = \frac{5}{9}(x - 32)$$

当 $x = -40$ 时成立。所以,温度 $t = -40^{\circ}\text{C}$ 和 $t^{\text{F}} = -40^{\circ}\text{F}$ 在数值上相同。

1.3.5 热状态方程

处于任意一个平衡态的简单均匀系统的特性是其状态参量 v 、 p 和 T 为确定值,而且它们在整个系统中到处都相同¹⁾。然而当已知这些参量中的两个参量时,系统的状态就被完全确定了,所以对每个平衡态来说,第三个参量是另外两个参量的函数。根据热力学第零定律,存在如下关系式

$$F(p, v, T) = 0,$$

这个关系式表示了相的热状态方程。相应地, p 、 T 和 v 被称为热状态参量。

一个相的一切平衡态,在几何上都能够用 p 、 T 和 v 空间的状态面上的点来表示。为了得到这种关系的平面图形,将状态面投影到坐标平面上。这样可以得到具有曲线簇的热力学图,这些曲线代表了热状态方程的几何图形。

在 p 、 v 图上,得到温度为常数($T = \text{常数}$)的曲线簇,称为等温线;每一条等温线把温度相同的状态连结在一起。 p 、 T 图上能够得到比容为常数($v = \text{常数}$)的曲线,称为等容线。最后,在 v 、 T 图上,有压强为常数($p = \text{常数}$)的曲线,称为等压线。

每一种物质都有固有的热状态方程,以反映它的特殊性质。但是,只限于讨论物质普

1) 这里和今后,我们都忽略重力场的作用,这种重力场会引起压强沿系统高度的变化。

遍性质的热力学并不能给出这些状态方程。所以，热状态方程不得不作为一种关于物性的补充资料而引入热力学；这些物性资料或者由实验测得，或者根据物质分子理论求得。在缺乏令人满意的分子理论时，热状态方程不得不由实验测定。对于工程上一系列重要的物质，特别是对于水和水蒸汽，这已经实现。看来，要求得在广阔的范围精确描写 p 、 v 和 T 之间联系的状态方程数学表达式是极其复杂的。我们将在第 4.1.3 节中再来讨论这个问题。

如第 1.3.4 节所指出的，低压下的一切气体都具有可以作为测温物质的特性。在很低的压强下，气体热状态方程具有简单的表达式：如果根据 p 、 v 和 T 的测量值计算 pv/T 值，则有

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pv}{T} = R = \text{常数}, \quad (1.5)$$

即这个量是常数，而与压强和温度无关。它被称为气体常数 R 。对于各种气体， R 都有它自己的值(表 10.6, 第 279 页)。对于空气，这个量的变动趋势示于图 1.15 中。由图可以看出，极限条件式(1.5)，不仅在 $p=0$ 时正确，而且甚至在空气压强不是太高时，它仍有足够好的精度。因此，在这些压强下能够利用简单的关系式

$$pv = RT \quad (1.6)$$

作为气体的热状态方程。

严格遵守方程式(1.6)的气体称为理想气体或完全气体。这些气体实际上并不存在，因为方程式(1.6)只是在 $p \rightarrow 0$ 时作为一种极限的规律性才是正确的。但是毕竟有很多实际气体甚至在足够高的压强下还能按理想气体处理，并且可以按式(1.6)计算它们的性质。当然不应忘记，这个关系式并不是一种普遍规律，而仅仅是在极低的压强下气体热状态方程的一种极限表达式而已。

例 1.5 质量 m 为 3.750 [公斤] 的氮在 $p=1.000$ [标准大气压] 和 $T=300.0$ K 时占有容积 $V=3.294$ [米³]，假设在该压强下理想气体的热状态方程对于氮来说是正确的，求氮的气体常数。

[解] 由方程式(1.6)求得气体常数

$$R = \frac{pv}{T} = \frac{pV}{Tm} = \frac{1.000 \times 101325 \times 3.294}{300.0 \times 3.750} = 296.7 [\text{焦耳}/(\text{公斤} \cdot \text{K})]$$

或 $R=0.2967$ [千焦耳/(公斤·K)]。此值与表 10.6 中氮的气体常数相符，表中的 $R=296.8$ [焦耳/(公斤·K)]。这里，两者的偏差小于 0.5%，虽然实际上这并不重要，但毕竟还是表明：在压强 $p=1$ [标准大气压] 时，理想气体状态方程已经不够精确。

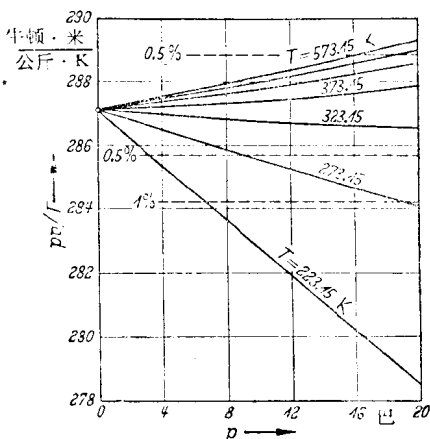


图 1.15 空气的等温线。水平虚线标出了 pv/T 偏离式(1.5)的极限值 R 的范围

1.4 热力过程

1.4.1 过程和状态变化

如果一个热力学系统处于平衡态，那么它只有在外界的作用下才能发生变化；由于外界作用的结果，譬如使系统的容积增加或者通过系统的边界得到或放出能量。系统状态

发生变化的这种过程称为热力过程。由此可见,在任何热力过程中,系统的状态都要发生变化。

虽然过程与系统的状态变化有着密切的联系,但是应当严格区别这两个概念。为了描写状态变化,只说明系统所经历的状态即可。例如,用已知的初态和系统温度的恒定不变就能规定系统的状态变化(状态的等温变化)。为了描写过程就不仅要求状态变化的数据,而且还要求其他更加详细的、关于状态变化进程的特征。因此,“过程”的概念比“状态变化”的概念更为广泛和完全。

任意一个热力过程都会引起系统的状态变化。如果在过程开始时系统处于平衡态,一般说来,过程的变化将经历着一系列不平衡态,这些不平衡态用少数几个热力学参量加以描述已经不够了,因为这时在整个系统内质量虽然不变,却不具有单一的温度或密度了。经历不平衡态的这类变化称为非静态变化(非静态过程)。

我们把图 1.16 所示的孤立系统作为例子来进行研究。起初,在左边容器中贮有压强为 p_1 和比容为 v_1 的气体,而右边容器内为真空($p \approx 0$)。如果打开阀门,则气体流向右边容器。这时气体内产生漩涡,而且造成压强、密度和温度的不均匀。这样的系统不能用 p 、 T 和 v 的确定值来描写,因为气体的初始平衡态发生了变化,并且经历了一系列非平衡态。要描写这些非平衡态,热力学参量是不够用的。

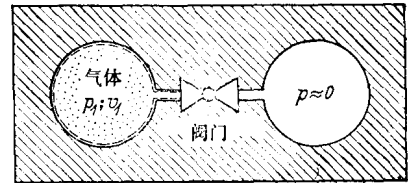


图 1.16 气体流动过程开始前的孤立系统

热状态方程只对平衡态才正确,不能用于非静态变化。因此,不能在热力学图上描绘非静态变化。这里要注意的是,对于所研究的气体流动过程,在 p v 图中可以表示它的初始平衡态。只有当经过气体流动后达到了压强 p_2 较低、比容 v_2 较大的新的平衡态时,才能用状态方程计算与 p_2 和 v_2 相应的终态温度 T_2 。这个平衡态 2 可在 p v 图上画出,而中间的状态却无法表示。但是为了表明这两个平衡态 1 和 2 之间是由非静态变化所联系的,可以在 p v 图上人为地用虚线把它们连结起来(图 1.17)。

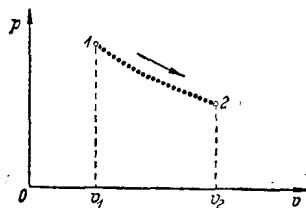


图 1.17 非静态变化在 p v 图上的一种假想表示

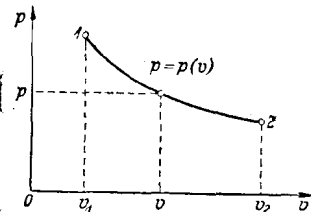


图 1.18 准静态变化在 p v 图上的表示

与非静态变化相反,我们把平衡态连续的状态变化称为准静态变化。严格地说,准静态变化是不存在的。因为状态变化一般只有在平衡态被破坏时才能发生。这时,系统就成为非平衡态,特别是如果状态变化的起因是压强或温度的有限变化时更是如此。为了保证在状态变化时可以用系统整体的参量来表征所有的中间状态,应当使破坏平衡的力的或热的作用无限的小。从这个意义上讲,可以认为准静态变化是一种理想的极端情况,此时系统随时处于平衡态附近,于是系统的所有状态都可以用系统的一般参量来表征,而且具有足够的精确度。