

热力学第一和第二定律

严济慈 编著

热力学第一和第二定律

严济慈 编著

3.345

258

03836

高等教育出版社

热力学第一和第二定律

严 济 慈 编 著

高等教育出版社

本书系作者根据自己长期的教学经验写出的。内容主要讲解热力学第一定律和第二定律,以及这些定律的应用。可作高等学校理工科物理课程的教学参考书。

本书原由人民教育出版社出版。1983年3月9日,上级同意恢复“高等教育出版社”。本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

热力学第一和第二定律

严济慈 编著

*

高等教育出版社 出版

新华书店上海发行所发行

青浦任电印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 5.375 字数 128,000

1966年7月第1版 1984年3月第4次印刷

印数 110,001—111,500

书号 13010·0144 定价 0.49 元

所费多于所当费，或所得少于所得，
都是浪费。

——引自本书 97 页。

目 录

第一章 导言	1
1. 热力学研究的对象	1
2. 热力学研究方法的特点	3
3. 热力学系统及其状态	4
4. 机械工作	7
5. 热量交换	8
6. 温度在热力学中的特殊地位	9
第二章 热力学第一定律	11
7. 在闭合变化中的工作和热量——热功当量	11
(a)消耗工作以产生热量 (b)吸收热量以产生工作 (c)	
热功当量的意义和数值 (d)热功当量的测定 (e)用工作	
单位表示热量	
8. 在不闭合变化中热量和工作的关系又是怎样的呢?	18
(a) $W = JQ$ 这个关系在不闭合变化中不能成立 (b)($JQ -$	
W)这个量仅依初、终状态而定	
9. 内能	20
(a)内能的定义 (b)在特殊情况下用量热器测定内能变化	
(c)运动系统的内能	
10. 永动机之不可能	26
11. 流体在可逆膨胀中所产生的工作	29
12. 流体的热量系数	33
13. 状态变数的偏微商	36
(a)偏微商之间的关系 (b)偏微商的物理意义	
14. 内能的全微分表达式	39
15. 理想气体	40
(a)理想气体的状态方程 (b)理想气体的内能	
16. 理想气体的比热	45

(a) 迈尔公式 (b) 利用迈尔公式计算热功当量 (c) 迈尔公式的直接证明	
17. 绝热变化	48
(a) 理想气体的绝热变化 (b) 理想气体在绝热膨胀中所产生的工作	
18. 理想气体的等温变化	52
第三章 热力学第二定律	54
19. 第二定律的用意和说法	54
(a) 为什么要有第二定律? (b) 第二定律的说法	
20. 单热源变化	58
(a) 闭合的可逆的单热源变化 (b) 不闭合的单热源变化	
21. 双热源变化	61
(a) 热原动机 (b) 致冷和取暖 (c) 双热源原动机的效率	
22. 双热源的可逆循环——卡诺循环	65
23. 卡诺定理	66
(a) 双热源可逆循环的效率 (b) 双热源不可逆循环的效率	
24. 绝对热力学温标	68
(a) 绝对热力学温标的定义 (b) 利用流体性质表出绝对温度 (c) 绝对温度与理想气体温度计所指示的温度之间的关系 (d) 用绝对温度表示卡诺循环的效率	
25. 用绝对温度表达卡诺定理——克劳修斯不等式	77
26. 多热源的闭合变化	79
27. 熵	81
(a) 熵的定义 (b) 熵的特点 (c) 熵的性质 (d) 熵的计算 举例 (e) 温度和熵作为一对变数 (f) 热力学第二定律的基本微分方程 (g) 熵的物理意义	
第四章 可用能	95
28. 可用能的定义	95
29. 理想气体的可用能	98
30. 既不产生也不消耗工作的天然变化	100
31. 能的变质	101

32. 1 卡热的有用价值	101
33. 消耗工作以取暖与致冷	103
第五章 热力学定律的应用	108
34. 直接应用热力学定律的一般方法	108
35. 均匀流体的热力学关系	110
36. 热力学基本函数的确定	117
(a)内能函数 (b)熵函数	
37. 对于理想气体的应用	119
38. 流体在绝热压缩中的温度变化	121
39. 焦耳-汤姆孙效应	123
(a)焦耳-汤姆孙实验 (b)节流膨胀是一个等焓变化 (c)	
焦耳-汤姆孙效应表明气体的非理想性 (d)焦-汤系数及	
其转变	
40. 饱和蒸气与其液体在平衡中的性质	131
(a)气液共存状态的规定 (b)气液两态平衡比热 (c)潜	
热随温度的变化率 (d)克拉珀龙方程 (e)蒸气压公式	
(f)饱和蒸气的绝热膨胀	
41. 熔解	144
42. 三态点	146
43. 弹性固体的热力学性质	148
44. 电池的电动势	151
45. 绝热去磁以降低温度	154
46. 压电正效应和反效应	156
47. 几点补充	158

第一章 导 言

1. 热力学研究的对象

热力学是研究力的现象与热的现象两者之间的关系的科学。这个关系可以从力到热，也可以是从热到力。热力学的发展就是导源于这两方面的研究。在一方面，在焦耳(Joule, 1818—1889)以前的一些学者，于十八世纪中叶开始，研究了由于摩擦和撞击而产生热量的现象，继之，焦耳也从事此项研究；在另一方面，而且是在焦耳之前，卡诺(Carnot, 1796—1832)首先研究机器中用热以产生工作的过程。单就这个范围来说，热力学已是一种包罗很广、影响很深的科学。

力学的目的在于研究物体在空间中的位置变动。我们虽然可以举出纯粹的力学现象，例如物体在真空中的下堕，但这是少有的特殊情况。在纯粹的力学现象里，我们所观察的只是物体的位置的逐渐变更，就是所谓运动，没有别的现象搀杂其间。但在实际情形中，热的现象往往伴着力现象以俱生。物体在空气中移动，则物体的温度升高，同时它周围的空气也就热了起来。如物体下堕，与地相碰，生热更多。此外，如锯之锯木，凿之凿石，凡是两个互相接触的固体有相对运动时，没有不因摩擦而发生热量的。

这些木匠和石匠所知道的日常现象，力学创造者当无不知之理，不过认为不在他们研究的范围之内罢了。力学研究者习惯于注意物体的运动，而不注意同时发生的热的现象。对于所研究的自然现象，这样有计划地忽视其中的某一方面，实在是一件危险的事情，结果难免有时错误丛生。

一颗石子在空气中下堕，石子与空气的温度虽均有升高，但石子的质量没有变化，空气阻力的变化也是很小的；于此情形中，研究力学者不问热的现象，还是说得过去。若取气体封闭于圆筒中而压缩之，则其温度大增，弹性全变；在这里，我们再不能讨论力学问题而置热的现象于不闻不问了。有一段历史，可以为证。由实验精确测定声在空气中的传播速度，与由某种似乎可靠的理论计算而得的相差竟达百分之二十之多。这个矛盾莫能解释，垂一世纪之久。等到后来有人指出，在这个‘可靠’的理论中，不应该地忽略了空气在传声中，一伸一缩，其温度，因而其弹性，都有变化的缘故，这个问题才告解决。

这样一来，几乎整部力学全是属于热力学的范围。过去热力学作为力学的附录，现在可说力学是热力学中最简单的一篇。

从热力学建立以来，又日益扩张了范围。环绕我们周围的物体无时无刻不在变动中。纯粹的位置上的变动，即力学之所研究者，只是各种变动中最简单的一种而已。此外，有热的变动；有物质的复杂变动，如物态变化；有化学变化等等。这些变化又常同时发生，混在一起，难以分开。例如，有一个玻璃球，内盛氢和氧两种气体，于其中通过一个火花，就要爆炸。氢和氧化合而成水了，玻璃球裂成碎片而飞散了。在这个变化中，有属于化学的，有属于热力学的，也有属于力学的；我们能把它们一一分开吗？显然是不可能的，任何一种变化不能离开其它而发生。在所有这些复杂的变动中，热力学给我们指出了事物发展的方向和人类活动的可能范围。

所以，从广义来说，热力学所研究的是包括物体的一切变动。在热力学的研究中，往往考虑一组物体所成系统的种种变化，而不问这些变化应归于那一门学问。象现在这样以热力学来泛指研究一切变化的科学，热力学这个名词已嫌失之太狭；不过这个名词也有它的好处，就在于它突出了温度在这门科学中的特别重要

的地位。

2. 热力学研究方法的特点

通常设想有一个由若干物体组成的系统，在不断变动中。这个系统，在每一时刻，有一定的状态，可由几个变数表出。当这系统从某一初状态逐渐变动以抵于另一终状态时，究竟有些什么事情发生了呢？这正是我们将要考虑的。初、终两个状态通常都是平衡状态。所谓平衡状态，是指系统在不_{受外界影响的条件下能处于这个状态中而历久不变的}。介乎初、终两个状态之间的各个中间状态，自然不尽是平衡状态。很例外的，有时候这些中间状态都很接近于平衡状态，象这样的变化称为可逆变化。可逆观念极为重要，以后再_{有详细讨论}。

在变化中的系统，常有经过各个中间状态而仍回返于初状态的，换句话说，系统的终状态与初状态完全相同，这种变化称为闭合变化。闭合这两个字，是借用来作比喻的，不可死看。如果这种变化能够在图上用曲线表示的话（并非总是能够的），代表闭合变化的将是一条闭合曲线。

我们研究一个系统的变化，不能限于观察系统的内部，有时更要注意观察系统的外部世界所受的影响。这是热力学研究中所特有的方法。因此，我们把整个世界分为两部分：一部分就是该系统本身，其变化是我们所要研究的；另一部分就是围绕该系统的一切（即外部）。注意观察外部所受的影响之所以成为必要，在闭合变化中，是显而易见的。倘专从系统内部去看，则因终状态与初状态既然完全相同，除了知道曾经有过变化这回事外，将见结果毫无改变可言。其实在这个闭合变化过程中，系统对于外部世界的影响往往是非常重大的，决不能等闲视之。有时候系统内部的变化非常复杂，难于穷究，相反地从外部所受的影响来考察，则又很容易

得到简单的普遍规律。这也是不能不同时考虑外部所受影响的一个理由。

一个系统与其外部世界的联系是多种多样的。

有时候（并非老是这样）系统与其外部世界没有物质的往来，即该系统在变化中既不减少也不增加它的质量，我们称该系统处在化学的隔离中。

在许多情形中，系统与外部世界的相互作用只限于下列两种：

（一）机械工作，

（二）交换热量。

因此，一般所谓没有外界影响是指外界对系统既不作功，又不供热。

关于系统、状态、机械工作和热量交换等概念，将在下几节里进一步加以说明。

3. 热力学系统及其状态

在力学中，在每一时刻，一个系统的状态由它所包含的各个质点的位置和速度来规定。若系统包含 N 个质点，那就需要 $6N$ 个变数才能决定系统的状态。如果把力学中关于系统的状态的定义，照搬到热力学所考虑的系统，那是很不方便的，而且也是不必要的。在标准条件下，每1立方厘米气体含有 2.7×10^{19} 个分子，每个分子有三个坐标和三个动量分量，规定1立方厘米气体的状态就有 1.6×10^{20} 个变数之多。这种从组成物质分子的运动出发来微观地阐明热现象的理论，叫做气体分子运动论，成为力学的一个特殊部分，即关于数不尽的大量质点的力学。在大量质点的力学中，这些质点的确切位置和运动的详尽情况都不是重要的东西，重要的而又需要考虑的是这些质点运动的平均性质。为此，我们采用了统计方法，并建立了统计力学。

在另一方面,对于一个系统的状态及其变化,我们可以直接观测和实验,不去追究这个系统的微观结构,而是把系统中大量的微观质点作为一个整体,以研究其表现出来的各种性质. 这样一来,关于每个质点运动情况的全部细节就成为多余而不必要知道的东西了. 这就是热力学研究所用的方法. 所以热力学是热现象的宏观理论. 根据热力学而得到的结果,在很大程度上,并不依赖于统计力学所不得不做的各种简单化的假设,因而一般是高度精确和可靠的. 热力学的缺点就是,对于所得结果,往往知其然而不知其所以然,因为它没有深入到现象的运动机理中去. 对于热力学结果,补充以分子运动论的解释,这是完全必要的.

力学中的平衡状态是一个单纯的静止问题. 在热力学中的平衡状态,不但要求没有宏观的移动,而且要求所有能观察到的性质都不随时间改变. 究竟有哪些性质来标志热力学系统的平衡状态呢? 这正是我们要首先研究的问题.

我们现在来讨论如何描写一个热力学系统的平衡状态. 为简单起见,以装在一个封闭的容器里面的固定质量的气体为例. 由于气体的密度很小,我们可以忽略重力对于气体的影响. 在平衡状态中,气体的密度、压强和温度都是均匀的,这就是说,密度、压强和温度在容器里面到处都是一样的. 现在让我们把气体加热. 一个很简单的实验就可以证明,气体的体积由于封闭在容器内而没有显著的改变,但是气体的压强却增加了;而且增加的压强,对应着气体温度的每一个升高,都有确定的值. 由此可见,气体在平衡中的状态可由其压强 p 、温度 t 和体积 v 三者中任何两个变数来规定. 这三个变数中有两个已知的时候,第三个的值也就跟着确定. 因此可以写成下式来表示它们之间的关系

$$f(p, t, v) = 0,$$

这就是该气体的状态方程. 这三个变数中的任意两个可以作为独

立变数,而状态方程就是规定其余一个为这两个独立变数的函数.状态方程的具体形式,随各种物质而不同,由实验确定.

上面所说的描写均匀气体的平衡状态的方法,完全适用于均匀液体.规定均匀流体的状态只需要两个自变数,但是标志流体性质的变数并不限于上述的压强、温度和体积三者.于规定均匀流体状态的诸变数中,选择那两个作为自变数,有一定程度的任意性,可看具体情形而定.一经选定之后,状态的其它一切变数都是这两个自变数的函数.

由上所述,可见只知道系统的热力学状态远不足以决定系统的力学状态.与均匀流体的一个热力学状态——比如说,固定质量的均匀流体在一定体积和一定温度下的这个热力学状态——相对应的,由于分子不断的无规则的运动,可有无穷多个力学状态.一个热力学状态确定的系统,随着时间的推移,将先后经历着这无穷多个力学状态.因此,我们可以说,一个热力学状态是,由于分子运动,系统所迅速经历着的无穷多个力学状态的总体.当一个热力学系统处在平衡状态时,所有分子都在不停地运动着,只是运动的某一些统计平均量不随时间改变而已.这样一种平衡是动态平衡.为了与单纯静止的力学平衡区别开来,我们把热力学中的平衡叫做**热动平衡**.

例如在体积一定的容器中的气体,当它的压强全部均匀,而它的温度与其周围相同时,是在热动平衡中.

上面所举的均匀气体或均匀液体的例子,是最常见而且研究得最多的热力学系统.作为更简单的例子,可以设想一个不能压缩也不会因热而膨胀的系统.为了规定这样一个系统的状态,一个独立变数温度就够了.关于均匀固体所成的系统,除了描写均匀流体所需的两个变数外,还需要加上在各个方向上的压强或应力作为变数才能描写完全.

又如混合物所成的均匀系统,除压强、温度和体积外,还需要一种化学变数来描写系统的化学组成.例如两瓶气体,都是氮气和氧气的混合物,虽然它们的体积和压强可以完全相同,但若它们所含氮气和氧气的比例各不相同,仍然是不同的气体,必须加以区别.描写化学组成的变数是系统的化学成分,也就是系统所含各种化学组分的数量.每个组分的数量可以用它的质量来表示,也可以用它的克分子数来表示.

为了规定非均匀系统的状态,必须先把这个系统分成若干均匀部分,并给出每一均匀部分的质量、化学组成、聚集状态、压强、体积和温度等变数.显然,这些变数并不都是独立的.例如各个化学元素在各个均匀部分中的质量之和必然是一个常数,等于该元素在系统中的总质量.有一定质量和一定化学组成的每一均匀部分的体积、温度和压强之间又由它自己的状态方程联系着.

4. 机 械 工 作

一系统的变化有对外表现为机械工作的,例如系统受外界某力的推动或克服外界的某种抵抗.在说理中,不必指明何种之力,用腕力压一气筒的活塞,与用重物置于活塞上而压之,若腕力与重力相等,则结果当然相同.

设有一系统从 A 状态变化到 B 状态(在闭合变化中, $B = A$); 又为说理方便起见,设一切对外的机械作用都是经过重物的升降而表现出来的(勿忘重物属于该系统的外界).如在变化终了之时,重物上升,我们就说该系统发生变化而做出了工作;反之,如重物下降,我们就说该系统消耗了工作而发生变化

命 P 为重物的重量, h 为重物移动的垂直距离,以上升的方向为正,则

$$W = Ph,$$

W 代表该系统在变化中做出的功。若 $W > 0$, 表示该系统产生了工作; 若 $W < 0$, 表示该系统消耗了工作。

若 $W > 0$, 而变化又是闭合的, 则该系统可以周而复始地不断产生工作, 成为一个原动机了。

命

$$W' = -W,$$

则 W' 这一个量代表发生变化所需的工作。 $W' > 0$, 就表示该变化之所以能够发生是由于系统消耗了外界所供给的工作 W' 。

若系统变化时, 对于外界既不产生也不消耗工作, 即与外界无工作的交换, 则该系统称为处在力的隔离中。如在热化学中所用的热量弹或一切有坚壁而壁又不能移动的封闭器, 都是属于这类系统。这并不意味着该系统的内部不能有力的现象存在; 相反地, 系统内部可有极其剧烈的变动, 但决不能波及外界, 而外界的力也不能到达系统的内部, 使它或它的壁移动。

5. 热量交换

一系统在变化中, 对外所表现的, 也可以是发放热量于外界或从外界吸取热量。为避免关于热量符号的误解起见, 我们可以设想热量的交换全由系统外的物体来担任。担任热量交换的物体(勿忘其在系统之外), 称为热源或恒温器。担任热量交换的热源或恒温器必须既能保持自己的温度固定不变, 又能随时指出它所发放或吸收的热量数目。最简单的恒温器为一固体与其溶解而成的液体的混合物, 如冰与水相混合即是。设水与冰的混合物所成的恒温器, 只与我们所考虑的这个系统交换热量。若交换停止, 则其中水与冰的量各有一定; 若系统放热于恒温器, 则恒温器中有更多的冰溶解成水; 若系统从恒温器中吸热, 则恒温器中有更多的水凝结成冰。所以观察恒温器中冰量的增减, 就可测定系统吸热或

放热的多寡。恒温器的构造可有各种不同，在此只是举例来说明它的用途。

命 Q 为供给于系统的热量，则 $Q > 0$ 表示系统吸收热量，因此恒温器中的液体有更多的一部分凝成固体。

又命 $Q' = -Q$ ，则 Q' 代表系统发放于外界的热量；当 Q' 为正时，恒温器中的固体有更多的一部分熔为液体。

若一系统在变化中，不能与外界作热量的交换，则该系统称为处在热的隔离中。但这并不意味着该系统内的温度是不变的，也并不是说该系统内部各处的温度是相同的。系统内部不妨正有剧烈的燃烧现象。现用热量弹来说明，设热量弹不浸在量热器的水中，而用绝热物质如石棉等把它包裹起来，使其完全不能透热，则在弹的内部虽然烧到可以熔化白金的程度，而其外部仍丝毫不会感觉到热。这样一个系统就是处在热的隔离中。

前面说过，在许多情形中，系统与外部世界的相互作用只限于机械工作和热量交换。因此，若一系统为力的隔离同时又为热的隔离，换句话说，即该系统的变化与外界没有任何的交换，因而与外界没有任何的联系，我们就称这一系统为处在完全隔离中。上面所说的用绝热物质包裹的热量弹，弹内就是一个完全隔离的例子。

6. 温度在热力学中的特殊地位

温度在热力学中时常出现。温度是一个极其特别的物理量。两个物体的温度不能相加。若说一温度为其它两个温度之和是毫无意义的。某温度的几倍，以某种单位来测量温度等等说法，也都无明确的意义。两个温度之间只有相等或不相等这种关系。普通测量可有单位，而测量所得的即为该单位的倍数或小数。但对温度而言，我们做的不是测量，只是做标志而已。做温度标志用的标

度方法,又都是或多或少地随意选定的,可以设想无数个不同的式样. 设 t 和 θ 为在某两种标度中用来决定同一个温度的数目,它们之间将有下列关系

$$\theta = f(t).$$

这个函数 f 可以不拘何种形式,只要它是连续的增函数就行. 直到根据卡诺定理创立绝对温度之后,我们才能依‘比’的意义作温度的测量.