

高等学校交流讲义

热 力 学

RELIXUE

武汉大学物理系 編
热力学、统计物理教学小组

人民教育出版社

53.212
313

高等学校交流讲义



热 力 学

RELIXUE

武汉大学物理系 編
热力学、统计物理教学小组



101466

本书是武汉大学物理系热力学统计物理教学小组编写的。内容包括緒論、溫度和物态方程、热力学第一定律、热力学第二定律、热力学函数、气体的液化和低温的获得、单元系的复相平衡、多元系的复相平衡及化学平衡、热力学第三定律、不可逆过程热力学等。

本书可作为综合大学和高等师范学校物理各专业热力学与统计物理課程中热力学部分的教材，也可供高等工业学校相近专业选用。

簡裝本說明

目前 850×1163 毫米規格紙張較少，本书暫以 787×1092 毫米規格紙張印刷，定价相应減少 20%。希鑒諒。

热 力 学

武汉大学物理系編
热力学、统计物理教学小組

人民教育出版社出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第 2 号

京华印书局印裝
新华书店科技发行所发行
各地新华书店經售

統一書号 13010·860 开本 787×1092 1/32 印張 8 1/16

字數 161,000 印數 16001—14000 定价(6) 0.55

1961年6月第1版 1961年8月第2次印刷

.....203

.....206

.....208

目 录

緒論	1
§ 1. 热力学的发展簡史	1
§ 2. 热力学研究的对象和方法以及它在生产技术中的功用	4
第一章 温度	7
§ 1. 热力学系统的平衡态及描述平衡态的参量	7
§ 2. 温度的概念	11
§ 3. 标准温度——理想气体温标	13
§ 4. 实用温度计	17
§ 5. 物态方程	21
习题	25
第二章 热力学第一定律	27
§ 1. 热力学系统状态的变化·热量和功	27
§ 2. 热力学第一定律	29
§ 3. 功的表述·准静态过程和非静态过程	33
§ 4. 热容量·内能和焓	38
§ 5. 理想气体的内能	42
§ 6. 绝热过程和多方过程	44
§ 7. 理想气体在准静态过程中所作的功·卡诺循环	48
§ 8. 热工技术中的循环	51
习题	61
第三章 热力学第二定律	63
§ 1. 热力学第二定律	63
§ 2. 卡诺定理	67
§ 3. 绝对热力学温标	70
§ 4. 熵和热力学第二定律的数学表达式	73
§ 5. 理想气体的熵	83
§ 6. $T-S$ 图及其应用	86
§ 7. 不可逆过程熵增加的计算	88
§ 8. 对热寂說的批判	91
习题	93
热力学函数及其应用	95
能	95

§2. 吉布斯函数	98
§3. 麦克斯韦关系式及其应用	100
§4. 吉布斯-亥姆霍兹方程	104
§5. 液体的表面张力与温度的关系	106
§6. 可逆电池的电动势	107
§7. 电介质和磁介质的热力学性质	108
§8. 热辐射的热力学理论	110
§9. 最大功定理	116
习题	118
第五章 气体的液化和低温的获得	120
§1. 焦耳-汤姆孙效应	120
§2. 绝对温度冰点的测定	125
§3. 液化气体的另一方法——气体的绝热膨胀	127
§4. 低温的测量	130
§5. 绝热去磁致冷法	131
习题	134
第六章 单元系的复相平衡	135
§1. 热力学系统的热动平衡的普遍条件	135
§2. 单元复相系的平衡性质	139
§3. 蒸汽压方程	146
§4. 汽液两相的转变	150
§5. 凝结成滴的成核理论	154
§6. 结晶成核的理论	162
§7. 二级相变	165
习题	170
第七章 多元系的复相平衡及化学平衡·热力学第三定律	172
§1. 多元系的热力学方程	172
§2. 多元系复相平衡的条件·相律	175
§3. 二元系的相图	178
§4. 混合理想气体的性质	185
§5. 理想气体的化学反应平衡	188
§6. 热力学第三定律	19
习题	201
第八章 不可逆过程热力学	203
§1. 不可逆过程热力学方程与“嫡产生率”	
§2. 昂扎格理论	
§3. 温差电效应	

緒 論

§ 1. 热力学的发展簡史

热力学是研究物质的热性质和物质热运动的規律的科学。这門科学是从研究热和机械功的相互轉化問題而产生的。在讲述这門科学的具体內容之前，我們先简单地介紹一下热力学的发展史。

热現象是人类生活中最早接触到的現象之一。我国远古时代就有燧人氏钻木取火的傳說，这个傳說虽未必是事实，但由此可以推想到，我国人民在很久以前就已經知道了摩擦生热的現象。有史以来，人类在日常生活中几乎天天都碰到热現象，但是，在古代奴隶制社会里乃至封建社会里，社会生产水平很低，人們在生产中和生活中对热的利用，只限于取暖，煮熟食物，最多也不过利用热来制造一些简单的金屬工具。由于生产上没有对热学提出进一步的要求，所以人們也就没有对热現象进行深入的探討。因此一直到 18 世紀，人类对热現象还只有粗略的了解。

18 世紀初，正是資本主义发展的初期，社会生产已有很大的发展，生产中遇到的热現象增多了，因而提供了不少的关于热現象的知識。当时生产上需要动力，因而产生了利用热而获得机械功的企图，这样一来，对热現象进行比較广泛的研究也就开始了。1714 年，法倫海脫改良了水銀溫度計并制定了华氏温标，热学的研究从此走上实验科学的道路。到 18 世紀中期，俄国人包尔苏諾夫和英国人瓦特先后制成了蒸汽机，人們多年来想利用热而获得机械功的愿望实现了。随着蒸汽机在生产上被广泛地利用，提高蒸汽机的效率便成了一个迫切的問題。这种情况不仅使得有关蒸

汽机的技术问题的研究加强了，而且促使人们对热的本质进行进一步的研究。

关于热的本质的问题，在古希腊时代就已出现了两种对立的学说。一种学说认为热是一种元素，另一种学说则认为热是物质运动的一种表现。当时人们对热现象的了解还很少，因而不能科学地判断这两种学说的正确与错误。热学科学的实验发展以后，一些学者根据片面的实验事实，将热为元素的学说发展成为热质说。热质说的主要内容是：热是一种无重的流体，名为热质，它可透入一切的物体中，不生不灭，较热的物体含有较多的热质，较冷的物体含有较少的热质。冷热不同的两个物体接触时，热质便从较热的物体流入较冷的物体。热质说是一种错误的学说，它不能解释众所周知的摩擦生热现象。热质说本质上是一种形而上学的观点，因为热质说者不了解各种自然现象之间的相互联系，具体说来，就是不了解热现象与机械运动的联系，而把热现象孤立起来，因此对热现象无法理解，只好求助于一种莫须有的热流质。在科学进一步的发展下，这种形而上学的观点终被抛弃。

与热质说相对立的学说认为热是物质运动的一种表现。培根很早就根据摩擦生热的事实提出了这种学说。罗蒙诺索夫在他的论文“论热和冷的原因”（1744—1748）里，批判了当时流行的热质说，认为热是分子运动的表现。罗蒙诺索夫建立了现代分子运动论的许多基本概念，他已经指出了温度是分子运动强度的量度，并根据这点提出了绝对零度的概念。但是热质说在当时占统治地位，罗蒙诺索夫的工作没有受到重视。后来，在1798年，伦福德发现制造枪炮时所切下的碎屑有很高的温度，而且在继续不断工作之下这种高温碎屑不断发生。1799年，戴维将两块冰互相摩擦而使之完全熔化。这些事实使热质说受到重大的打击，但热质说还没有因此而被粉碎。1842年，德国医生迈尔发表一篇论文，提出

能量守恒的学说，他认为热是一种能量，能够与机械能互相转化，并从空气的定压比热与定容比热之差算出了热和机械功的当量。在此前后，焦耳进行了许多实验来测定热功当量，焦耳所做的实验是多种多样的，但得到的结果都是一致的。焦耳的实验最后确立了能量守恒与转化定律，即热力学第一定律。这个定律是自然现象最普遍的规律。焦耳的实验彻底粉碎了热质说这一错误的学说，并为分子运动论在以后的飞跃发展打下了基础。

热力学第一定律确立了热和机械功相互转化的数量关系，但如何提高热机效率的问题仍未解决。在热力学第一定律最后确立以前，卡诺就发表了关于热机效率的定理。但卡诺还是抱着热质说的观点，所以卡诺定理本身虽是正确的，但卡诺的证明方法却是错误的。1848年，开耳芬根据卡诺定理制定了绝对温标。后来，1850年和1851年，克劳修斯和开尔芬又对卡诺定理进行了分析，他们得出结论，要论证卡诺定理，必须根据一个新的原理，这个原理就是热力学第二定律。按照克劳修斯的说法，热力学第二定律是：热量不能自动从低温物体传到高温物体。热力学第一定律和第二定律组成一个系统完整的热力学。

热力学进一步的发展远远地超出了研究热和机械功相互转化这一问题的范围，现在，热力学理论不仅被广泛地应用在物理学各部门中，并且被广泛地应用在化学中。1912年，能斯特根据低温下化学反应的许多实验事实总结出一个新定律，这个定律说，绝对零度是不能达到的，这就是热力学第三定律。这个定律的建立，使热力学理论更臻完善。

在热力学发展的同时，即19世纪中期，分子运动论也开始飞跃地发展。为了改进热机的设计，对热机的工作物质——气体——的性质进行了广泛的研究，分子运动论便是围绕着重气体性质的研究发展起来的。克劳修斯首先从分子运动论的观点导出了玻义耳

定律。麦克斯韦最初应用統計概念研究分子的运动，得到了分子运动的速度分布定律。玻尔兹曼認識到統計概念有原則性的意义，他給出了热力学第二定律的統計解釋。后来吉布斯进一步发展了麦克斯韦和玻尔兹曼的理論，建立了系綜統計法，統計物理学至此也发展成为完整的理論了。

新中国成立十多年以来，工农业生产取得了偉大的成績。随着生产的发展，科学事业也有很大的发展，在热力学統計物理方面也开展了研究。在党的领导下，在辯証唯物主义思想指导下，科学技术与生产实践相结合，毫无疑问，我国科学事业在短期内一定会取得輝煌的成就。

§ 2. 热力学的对象和方法以及它在 生产技术中的功用

从上节中所讲的热力学发展史可以知道，热力学是从研究热和机械功的相互轉化这一問題产生的。热力学发展的結果，已远远超出了原来的范围，現在热力学已成为研究物质的一般热性质和热运动規律的科学。所謂热运动就是物质中的分子和原子的无規則的运动，物质的热性质与物质的分子运动有着不可分割的联系。但是热力学并不深入具体地研究分子的热运动，它只研究热运动在宏观現象上表現出来的一些規律。热运动在宏观現象上的表現是：物体处于一定状态下有一定的溫度，物体之間能以热交换的形式傳遞能量。热力学就是从能量轉化的观点来研究物质的热性质的，热力学的两个主要定律所揭示的都是能量轉化所必須遵从的規律。热力学的的方法是宏观方法，它以实验事实为基础，它的三个基本定律是大量实验事实的总结，因此具有高度的普遍性和可靠性。热力学的一切結論都是从三个基本定律出发通过严密的邏輯推理而得到的，因此也具有高度的普遍性和可靠性。但是热

力学没有牵涉到物质的微观结构，所以热力学理论有一定的局限性。对于物质的许多性质（如比热）不能提供它们的理论，对于物质宏观性质的涨落现象，热力学不能给出任何解释。

因此，热力学理论只是热现象理论的一个方面，即宏观方面，它对热现象的研究还是不够深入的。热现象理论的微观方面是统计物理学理论。统计物理学从物质的微观结构出发，应用微观粒子运动的力学定律和统计方法来研究物质的热性质。由于统计物理学更深入了宏观现象的本质，所以从统计物理学的基本原理可以导出热力学的三个定律，并使热力学定律获得更深刻的意义。此外，统计物理学还能解决热力学所不能解决的问题，如物质的比热理论及涨落现象等。

但是，我们绝不能从上面所讲而得出结论说，有了完善的统计物理学理论以后，热力学便失去了独立的意义。事实上，热力学和统计物理学是相辅相成的，学习了这两门科学的具体内容以后，便可以明了这一点。同时，还必须注意到，统计物理学也有局限性，统计物理学对物质结构采用一些模型，这些模型只是物质的实际结构的近似代表，所以统计物理的结果与实际不能完全符合，而只是接近于实际。当然，随着我们对物质结构的认识的深入，统计物理的结果也逐步更接近实际。

热力学与统计物理学在生产技术中有广泛的应用。

我们知道，测量温度的问题是生产中的一个重要问题。任何温度计都是根据物质的某一性质来测定温度的。热力学与统计物理学对物质热性质的研究，对于温度计的改善及设计新温度计都有指导的意义。

热力学是热工学的基础。一切热机的设计以及热机效率如何提高，都要以热力学定律为依据。同时，在热工机械的设计中，对工作物质的某些性质，如比热、熵、焓等，必须掌握充分的数据，而

这些数据的精确数值是根据对物质进行光谱分析的结果再利用统计物理理论算得的。

热力学理论在冶金工业中也有重要的应用。冶炼过程中的一些化学反应数据,需要通过热力学理论进行计算。此外,热力学的关于相平衡的理论告诉我们如何分析合金的相图,了解了合金相图的性质,我们便可能制备具有一定性能的合金。

在尖端科学技术中,热力学和统计物理也有重要的地位。在设计原子核反应堆时,必须对反应堆里面的中子运动的规律进行详细的研究,而这方面的研究大部分属于统计物理学的范围。在半导体物理学中,统计理论也占重要的地位。

本书中只讲宏观的热力学理论和应用。统计物理学另有专书讲述。

第一章 溫度

§ 1. 热力学系统的平衡态及描述平衡态的参量

在我們想要研究一个物质系统的某种性质或这个物质系统内所发生的某种过程的规律性时，首先一个问题就是要选择适当的量来描述物质系统的状态。确定物质系统状态的量叫做状态参量。例如，在力学中，我們所研究的是物体在空間的位置随着时间的变化，我們用来描述物体状态的量便是物体在空間的位置和它运动的速度。位置和速度是物体的力学参量。力学中所研究的物体系统的状态只須用力学参量来确定，这样的物体系统叫做力学系统。

在热力学中，我們所研究的是物质的热性质，我們也必須选择相应的参量来描述所研究的物质系统的状态。物质的热性质和物质的微观结构有着紧密的联系。任何物体都是由分子、原子组成的，而物质的热性质就是分子运动的表现，然而，在热力学中，我們主要是研究物体在宏观平衡态的性质，进行这种研究的时候，可以不必牵涉到物体的微观结构，而用几个宏观参量来描述物体的状态，这样的物体系统叫做热力学系统。在具体讲到这种描述之前，我們先阐明热力学平衡态这个概念。

一个系统处在不变的外界条件下时，即当系统不受外力作用或处在不变的外力場中时，則經過一定的時間后，系统将达到一个宏观性质不随時間变化的状态，这样的状态就是热力学平衡态。达到了平衡态的系统，将长久地保持着这个状态，只有受到外界的作用时，平衡态才会受到破坏。

應該注意，热力学平衡态是热运动的一种特殊形式，处于平衡

态的物质系統，它們的分子和原子仍处在不断的运动中，但分子和原子运动的平均效果不变，而这种平均效果不变就表现为系統达到了宏观平衡态。因此，热力学平衡态是一种动态平衡，和力学中的平衡有区别，为此我們把热力学中的平衡称为热动平衡。另外还应该注意，热力学平衡态是宏观的平衡，系統达到了平衡态以后，仍可能发生离开平衡态的微小偏差，这种现象叫做涨落。关于热动平衡的問題，我們在本节后面还要进行一些定性的阐述，在統計物理学中，才能对这个問題进行深入的討論。

現在我从几个具体的例子來說明描述平衡态的方法。

假使我們所研究的物质系統是一种化学純的气体，它的质量是一定的。如果将此气体封閉于一定体积的容器中，并对它加热，則可以发现，气体对容器的压强增加了。反之，若将此气体在一定压强下加热，則它的体积将会膨胀。因此气体的体积和压强可以独立地变化，我們便需要用两个参量来描述气体的状态，体积描述气体的几何性质，叫做几何参量，压强描述气体的力学性质，叫做力学参量。同样，对于液体和各向同性固体；我們也可以用体积和压强来描述它的状态。

假設我們所研究的物质系統是混合气体，例如氧和氮的混合物，則仅用体积和压强两个参量还不足以完全描述它的状态，因为在一定的体积和压强下，氧和氮所占的百分比不同，即濃度不同时，其状态便不相同，于是在这种情况下，还要添加濃度这一个参量来描述它的状态，这个参量表征物质系統的化学成分，叫做化学参量。

假使我們所研究的物质系統是一种电介质，处在电場中，此时，除了体积和压强以外，还必须添加一些参量来描述它的电的状态，例如，我們可用外电場强度和物质的电极化强度来描述它的电的状态。同样，磁介质处于磁場中时，还須用磁場强度和磁化强度

来描述它的磁的状态。这一类参量叫做电磁参量。

总的说来,在一般情况下,我們需用几何参量、力学参量、化学参量及电磁参量四类参量来描述热力学系统的状态。然而必須注意,这四类参量还不能直接表达物体的冷热程度,因此,在热力学中,还必须引进一个新的量来担当这个任务,这个物理量就是温度。下一节中,我們將闡明温度的概念,并指出温度可表为上述四类参量的函数。

当一个物体的各部分是完全一律的时候,我們便称它为均匀系,或单相系。当物体的各部分有所差别的时候,我們便称它为复相系。例如气体便是一个单相系。一个复相系可以分为若干个均匀的部分,每一个均匀的部分叫做一个相。例如,液体和它的蒸汽組成一个复相系,液体为一个相,蒸汽为另一个相。对于复相系,其中每一个相都要用上述四类参量描写。但是在整个复相系达到平衡的条件下,描述各相的状态参量不是完全独立的,它們之間要滿足一些关系,这些关系叫做平衡条件。下面我們简单地讲一讲平衡条件,并对热动平衡概念进行一些闡述。

平衡条件有四种;即热平衡条件,力学平衡条件,相平衡条件及化学平衡条件。先討論后三种。为簡單起见,假設复相系是两个均匀系組成的。力学平衡条件是这两个均匀系在相互的力的作用下达到平衡条件。当两个均匀系沒有容器隔开而互相直接接触或有一活动的容器壁隔开时,两个均匀系的压强必須相等,才能达到力学平衡。但是两个均匀系被一固定的容器壁隔开时,若它們压强不等仍能够保持力学平衡,这时便不必考虑力学平衡条件。

相平衡是物质在两个均匀系之間相互轉变的平衡。例如水与水蒸汽接触时,水可以蒸发为水蒸汽,水蒸汽也可以凝結为水,当水蒸汽的压强达到饱和时,这种轉变过程虽然仍繼續进行,但水蒸发为水蒸汽的质量与水蒸汽凝結为水的质量彼此抵消,两个均匀

系达到了相平衡。由此可见相平衡是动态平衡。但是，如果两个均匀系有容器壁隔开，则物质不能在两相间转变，这时便不必考虑相平衡条件。

化学平衡是各种化学成分的物质之间有化学反应时的平衡。例如，当我们所研究的系统是氧、一氧化碳和二氧化碳三种气体组成时，则在一定条件下，氧和一氧化碳可以化合为二氧化碳，二氧化碳也可以分解为氧和一氧化碳，如果化合过程和分解过程适相抵消，则系统便达到了化学平衡。因此化学平衡也是动态平衡。假若两个均匀系有器壁隔开，则两个均匀系之间不能产生化学反应，但每个均匀系内部仍能产生化学反应，在平衡时各种化学成分的物质有一定的比例，因而化学参量不能独立地改变。

综合以上所讲，当两个均匀系有器壁隔开时，则两个均匀系之间的力学平衡条件、相平衡条件和化学平衡条件都不必考虑。但是实验指出，在这种情况下，两个均匀系要达到平衡仍须满足一定的条件，这种平衡便是热平衡。热平衡是两个均匀系之间通过分子碰撞交换能量时的平衡，也是动态平衡。如果两个均匀系之间是用一种特殊的器壁隔开，使它们不能交换能量，则两个均匀系不能达到热平衡，这种器壁叫做绝热壁。不绝热的器壁叫透热壁。今后我们把物体之间没有绝热壁隔开的互相接触叫做热接触。

以上所讲的用四类参量来描述热力学系统状态的方法是宏观方法，只能用来研究物质系统在宏观平衡态的一些性质和规律。当物质处在非平衡态时，由于它的各部分具有各不相同的性质，上面的描述方法便不适用，例如，气体处在非平衡态时，它的各部分的压强具有不同的数值，显然不能够用一个压强来描述它的状态。对于处于非平衡的物体，原则上可以将它分为许多小部分，而对每一个小部都用上述四类参量描写。另外，当我们不仅要研究物质系统的性质和规律，还要进一步揭示这些性质和规律的本质时，则

必須深入到物質的微观結構，因而對物質系統的狀態便須用微观方法來描述。這種微观的描述方法要在統計物理學中講述。

§ 2. 溫度的概念

溫度表征着物體冷熱的程度。凭借我們的直接感覺，可以感知物體的冷熱，但是，只凭我們的直接感覺，不但不能夠定量地表示出物體的溫度，而且有時還會得出錯誤的結果。因此，要正確地定量地表示出物體的溫度，必須對溫度概念作出一個嚴格的科學的定義。

溫度概念的建立以及溫度的定量測量都是以熱平衡現象為基礎的。假使有兩個物體，它們各自達到了一定的平衡態，今將這兩個物體互相接觸，使它們之間能夠發生熱交換，則一般說來，兩個物體的平衡態都將受到破壞，它們的狀態將發生變化。但是，實驗証明，經過一定的時間後，兩個物體的狀態便不再發生變化，就是說，這兩個物體將達到一個共同的平衡態。當兩個互相熱接觸的物體達到了它們共同的平衡態之後，若將它們分開，則它們仍將保持這個狀態而不發生變化。

現在研究甲、乙、丙三個物體。如果甲物體和乙物體熱接觸時，我們發現它們處在一個共同的平衡態，甲物體和丙物體熱接觸時也處在同一个共同的平衡態，則實驗表明：此時若將乙物體和丙物體熱接觸，它們也必處於同一个平衡態。因此，兩個物體同時和第三個物體熱平衡時，這兩個物體彼此之間也必熱平衡，這是熱力學中的一個基本的實驗事實，叫做熱平衡定律。

由熱平衡定律得知，處在同一个熱平衡狀態的物體必定擁有某一個共同的物理性質，表征這個物理性質的量就是溫度。熱平衡定律不僅給出了溫度的概念，並且指明了比較溫度的方法。因為處在同一个平衡態的一切物體都有相同的溫度，所以我們比較

各个物体的温度时,不需要将各物体直接接触,只须将一个取作为标准的物体分别与各个物体接触,这个作为标准的物体被称为温度计。

然而,热平衡定律只是从原则上给出了测量温度的方法,若要定量地确定温度的数值,则必须对作为温度计的物质的某些性质进行研究。

我们知道,液体和气体的体积、金属丝的电阻以及其他物质的一些性质都随温度而变。但在一定的温度下,表征这些性质的量都具有一定的数值。因此,我们可以根据这些量在不同温度下的数值来计量温度。测温中所使用的物质叫做测温质。如果在一定温度下对测温质的性质测出了它的数值,则要想从测得的数值算出相应的温度时,还必须预先完成两项工作:第一,必须把一定间隔的冷热程度分为若干度,并把一个一定的冷热程度作为参考点;第二,必须决定测温质的性质和温度成什么样的依赖关系。前者称为温度计的分度法,和后者结合便成为温度计的温标。

温度的分度法一般是选取纯水在一个大气压下结冰的温度 θ_i 和沸腾的温度 θ_s 为两个固定点,并给这两个温度以一定的数值。科学上用摄氏分度法,取 $\theta_i = 0^\circ\text{C}$, $\theta_s = 100^\circ\text{C}$ 。

在我们还不能测定温度以前,我们没有任何根据来决定测温质的性质和温度的依赖关系;因此必须对这个依赖作出一定的假设,并从这个假设的关系来确定温度的数值。通常假设测温质的性质与温度成最简单的线性关系。假定代表测温质的性质的量为 x ,在冰水混合物平衡的温度下测得其值为 x_i ,在纯水沸腾的温度下测得其值为 x_s ,则在某一温度 θ 时,若测得其值为 x ,根据假设的线性关系便有:

$$\frac{x - x_i}{\theta - \theta_i} = \frac{x_s - x_i}{\theta_s - \theta_i},$$