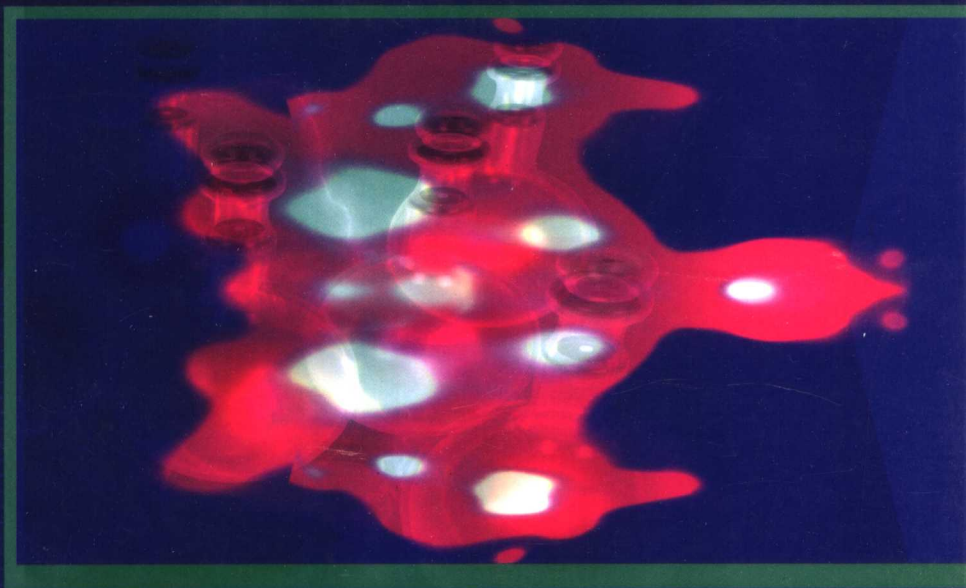




普通高等教育“十一五”国家级规划教材

热学教程

包科达 编著



科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书在编写过程中除保持了我国现行教材注意基础,由浅入深,不拘泥于宏观、微观两种方法的界限等特点外,着重在加强熵的教学,加强概率、统计方法和统计规律性的教学方面作了改革.全书包括平衡态和状态方程、气体分子动理论的基本概念、气体分子热运动速度及其能量的统计分布律、气体内的输运现象、热力学第一定律、热力学第二定律、固体、液体、单元系的复相平衡和相变共9章.

本书可作为普通高等院校物理类专业、理科类有关专业的热学课程教材,也适合有关课程教师教学参考之用.

图书在版编目(CIP)数据

热学教程/包科达编著. —北京:科学出版社,2007

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-03-019144-1

I. 热… II. 包… III. 热学-高等学校-教材 IV. O551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 114885 号

责任编辑:吕 盛 贾 杨 杨 然 / 责任校对:陈丽珠
责任印制:张克忠 / 封面设计:卢秋红

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年8月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年8月第一次印刷 印张:16

印数:1—4 000

字数:301 000

定价:22.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(路通))

前 言

本书是一本按“少而精”原则编写的热学课程教材，适合于讲授周学时为 3 或小于 3 的热学课程使用。作者在北京大学为物理系和理科其他系的本科生讲授《热学》课程多年，本书就是在课程讲义的基础上，吸取国内外有关教材的长处编撰而成的。

在编写过程中作者在保持我国现行教材注重基础，由浅入深，不拘泥于宏观、微观两种方法的界限等优点的同时，着重在以下三方面作了改革：

(1) 加强“熵”的教学。首先把熵概念的引入提前，在热力学第一定律之后就宏观上对单相均匀系引入熵的概念。其次介绍了两种宏观上定义单相均匀系熵的方法，它们是类比法(5.7.1 节)和在理想气体温标基础上的乘子法(5.7.1 节)。在微观上可从系统无序度的量度(6.5 节)解释熵函数，得到著名的玻尔兹曼熵公式。

(2) 加强了概率、统计方法和统计规律性的教学。热学是研究大量粒子组成的系统热运动规律的学科，这就决定了概率论和统计规律性在热学教学中的重要性。实际上，概率论和统计方法在现代科学技术发展的其他领域中的作用也越来越重要，不容忽视。

(3) 结合有关章节的内容，适当编写了一些可供学生阅读的材料和专题介绍。例如，90 国际实用温标、应用分子涨落解释光的散射和临界乳光现象、月球和行星大气的逃逸问题、利用泻流技术分离同位素、离心技术和大气环流、热力学定律与宇宙论、液晶、材料的弹性和强度、应用自由能和自由焓判据分析范氏气体的汽液相变、超导体及其应用等。目的是使学生感受到所学基础知识与科学技术发展前沿的关系，既扩展知识面，又提高学习兴趣。

为了更好地配合使用本教程的老师讲授热学，科学出版社已将包含本书所附全部习题题解的《热学习题集》列入出版计划。此外，由高等教育出版社于 1994 年出版的《计算机辅助(大学物理教学系列)软件 1.0 版》中，有 6 个配合热学教学的多媒体软件，可供授课老师选择使用。

此外，由于各校校历的不同，同是周学时 3 的热学课程，整学期的总学时仍可能有 48、51 或 54 学时的不同。再加上专业和学生情况的不同，在落实具体教学计划时，授课老师仍需对编入本教程的教材内容作适当的选择。如需对本教程的部分内容作增加和扩充，建议参阅文献[10]。对于讲授周学时 2 的热学课程老师，在一般情况下作者建议，可以首先考虑从 1.3.3、3.2.5、3.5.4、4.1.4、

5.6、5.7、6.4.2、6.5.2 节中的熵增加原理，第 7 章，8.1、9.1 和 9.6 节等章节中挑选需舍掉的内容。

作者对关心和支持本书编写出版的科学出版社、北京大学物理学院和有关领导以及有关院校的同行表示衷心感谢。对曾讲授过热学并关心本书编写的北京大学刘玉鑫、王稼军、欧阳昕、刘川、莫良柱等老师，以及四川大学的吴瑞贤教授、兰州大学的高崇伊教授致以深切的谢意。

虽然本书基本保持了现行热学教材的叙述顺序和章节，但在体系、结构和内容方面都有相当的改革，这些变化是否恰当可行，有待于同行和有关专家的评说指正。还恳请广大教师和读者在阅读和使用本教程后，不吝赐教宝贵的批评建议。

作者于北京博雅西园

2007 年春

目 录

前言

绪言	1
0.1 热学研究对象	1
0.2 热学研究的方法	1
0.2.1 宏观方法	2
0.2.2 微观方法	2
0.3 热学研究的特点	2
第1章 平衡态和状态方程	4
1.1 平衡态 状态参量	4
1.2 温度和温标	7
1.2.1 温度	7
1.2.2 热力学第零定律和温标	7
1.2.3 国际实用温标 (IPST) 和 90 国际温标	11
1.3 状态方程	13
1.3.1 单元均匀系的状态方程	13
1.3.2 纯物质的 p - V 图	14
1.3.3 纯物质的 p - V - T 图	17
1.3.4 理想气体状态方程	19
1.3.5 气体常数 R	21
1.3.6 状态方程的普遍形式	23
1.4 膨胀系数和压缩系数	24
思考题	26
习题	27
第2章 气体分子动理论的基本概念	32
2.1 物质分子动理论的基本图像	32
2.1.1 物质结构的分子、原子学说	32
2.1.2 分子处于不停顿的无规则热运动之中	33
2.1.3 分子之间存在着相互作用力——分子力	35
2.1.4 讨论	38
2.2 理想气体的压强公式	39

2.2.1 理想气体的微观模型	39
2.2.2 平衡态和细致平衡原理	40
2.2.3 理想气体的压强公式	41
2.3 温度的统计解释	43
2.3.1 理想气体微观模型中的温度概念	43
2.4 道尔顿分压定律和混合气体的状态方程	46
2.5 范德瓦耳斯状态方程	47
思考题	51
习题	52
第3章 气体分子热运动速度及其能量的统计分布律	56
3.1 概率的基础知识	56
3.1.1 概率和统计规律性	56
3.1.2 概率分布及其相关矩	58
3.1.3 连续的随机变量和概率分布函数	59
3.2 麦克斯韦速度分布律和速率分布律	61
3.2.1 速度空间和气体分子的速度分布	61
3.2.2 麦克斯韦的速度分布律和速率分布律	62
3.2.3 麦克斯韦速率分布函数及其基本性质	65
3.2.4 实验验证麦克斯韦速率分布函数	66
3.2.5 统计规律性和涨落	68
3.3 麦克斯韦速率和速度分布律应用举例	69
3.3.1 麦克斯韦速率分布律的应用举例	69
3.3.2 麦克斯韦速度分布律的应用举例	72
3.4 重力场中微粒按高度的分布 玻尔兹曼分布律	75
3.4.1 重力场中微粒按高度的分布	75
3.4.2 玻尔兹曼分布律	78
3.5 能量按自由度均分定理 理想气体的内能和定体热容	80
3.5.1 自由度概念	80
3.5.2 能量按自由度均分定理	81
3.5.3 理想气体的内能和定体热容	83
3.5.4 能量均分定理的统计解释	85
3.5.5 经典热容理论的缺陷和量子概念的提出	86
思考题	90
习题	91
第4章 气体内的输运现象	95

4.1 气体分子碰撞和平均自由程	95
4.1.1 有效碰撞截面	95
4.1.2 平均自由程和平均碰撞频率	97
4.1.3 有效碰撞截面的概率解释	100
4.1.4 气体分子按自由程的分布	101
4.2 输运过程的宏观规律	103
4.2.1 黏滞(内摩擦)现象	104
4.2.2 热传导现象	107
4.2.3 扩散现象	108
4.3 气体中输运现象的微观解释	111
4.3.1 热传导现象	112
4.3.2 黏滞现象	114
4.3.3 扩散现象	116
思考题	117
习题	118
第5章 热力学第一定律	121
5.1 准静态过程及其中所做的功	121
5.1.1 准静态过程	121
5.1.2 准静态过程中所做的功	122
5.2 内能函数 热量	124
5.2.1 内能函数的微观解释	124
5.2.2 内能函数的宏观解释	125
5.2.3 热量	126
5.3 热力学第一定律的表述	128
5.4 态函数焓和定压热容	129
5.4.1 态函数焓	129
5.4.2 定压热容和比热	129
5.4.3 理想气体的热容公式	132
5.5 热力学第一定律对理想气体的应用	133
5.5.1 等体、等压和等温过程	134
5.5.2 绝热过程	135
5.5.3 多方过程	136
5.6 焦耳-汤姆孙效应	139
5.7 单相均匀系中的态函数熵	143
5.7.1 单相均匀系中定义熵的两种方法	143

5.7.2 温熵图 (T-S 图)	145
5.7.3 T-S 图上理想气体的多方过程	145
思考题	147
习题	148
第 6 章 热力学第二定律	154
6.1 可逆过程和不可逆过程	154
6.2 热力学循环及其效率	157
6.2.1 热机循环和制冷机循环	157
6.2.2 卡诺循环及其效率	161
6.3 热力学第二定律的表述	164
6.3.1 热功转换的不可逆性和热力学第二定律的开尔文表述	164
6.3.2 热传递的不可逆性和热力学第二定律的克劳修斯表述	166
6.3.3 开尔文表述和克劳修斯表述的等价性	167
6.4 卡诺定理	168
6.4.1 卡诺定理和提高热机效率的方向和限度	168
6.4.2 热力学温标	171
6.5 热力学第二定律的统计解释	173
6.5.1 不可逆过程的统计解释	173
6.5.2 玻尔兹曼熵公式 熵增加原理	179
6.6 热力学定律和宇宙论	183
思考题	185
习题	186
第 7 章 固体	191
7.1 晶体	191
7.1.1 晶体的宏观特征	191
7.1.2 晶体的微观结构	192
7.2 非晶态固体	196
7.3 晶体的结合	198
7.3.1 晶体结合的基本类型	198
7.3.2 固体的结合能	199
7.4 固体的弹性和强度	200
7.4.1 固体材料的弹性	200
7.4.2 固体材料的强度	202
7.4.3 晶体中的缺陷	203
思考题	204

习题	205
第8章 液体	206
8.1 液体的物性性质	206
8.1.1 相对于气体和固体的液体	206
8.1.2 液体的结构及其径向分布函数	208
8.1.3 液晶	212
8.2 液体的表面性质	215
8.2.1 液体的表面张力系数	215
8.2.2 有曲面分界系统中的力学平衡条件	218
8.2.3 两种介质交界面上的力学平衡条件	220
8.2.4 毛细现象	223
思考题	224
习题	224
第9章 单元系的复相平衡和相变	227
9.1 相变热力学基础	227
9.1.1 开放系统的热力学微分方程和化学势	227
9.1.2 相平衡条件	228
9.2 单元系的复相平衡	229
9.2.1 相平衡曲线和三相点	229
9.2.2 克拉贝龙方程及其应用	230
9.3 范德瓦耳斯状态方程和汽液相变	232
9.3.1 范德瓦耳斯状态方程的等温线	232
9.3.2 液体的蒸发及其微观解释	236
9.4 曲面液体上的饱和蒸气压	237
9.5 液体的沸腾	240
9.6 二级相变和厄伦菲斯特方程	241
9.6.1 二级相变的基本特征	241
9.6.2 厄伦菲斯特方程	243
思考题	244
习题	245
参考文献	246

绪 言

0.1 热学研究对象

热学或者热物理学是物理学的一个分支, 是一门研究物质热运动规律的学科. 实验表明, 宏观物体, 如气体、液体、固体和等离子体都是由大量微观粒子(分子、原子、离子、电子等)组成的. 这些微观粒子以各自的方式相互作用, 并处于不停顿的无规则运动之中. 人们把大量微观粒子的这种无规则运动称为物质的热运动. 热学把物质热运动性质以及这种热运动对物体宏观性质的影响, 和物质热运动形式与物质存在的其他运动形式之间的转化作为研究的主要对象.

当人们着手讨论物质的热运动性质时, 总是把物体系的某一部分或者空间某一确定的区域从周围事物中分隔出来. 这种分隔出来集中注意力加以研究的对象, 在热学中称为系统, 而把周围能够对系统状态产生影响的事物称为介质.

为绝热壁(绝热壁的定义见 1.2.1 节)所包围的, 不可能与周围介质发生热交换的系统称为热孤立系或者绝热系. 不可能与周围介质发生物质交换的系统称为封闭系. 一个系统与周围介质完全隔离, 既不发生机械的相互作用, 也不发生热的相互作用和物质的交换, 称为孤立系.

由一种化学成分的物质组成的系统称为单元系, 如氧气、水、纯金属等. 由多种化学成分的物质组成的系统称为多元系, 如空气、盐水、合金等. 当一个系统的各个部分的性质完全一致时, 称为均匀系或者单相系, 如物质的气态、液态或固态都是均匀系. 当系统的各部分性质之间有差别, 由若干个被界面隔开的均匀部分组成时, 称为非均匀系或者复相系. 复相系中每个均匀部分在热学中称为一个相, 如气相、液相、固相等. 水蒸气和水在一定温度和压强条件下达到平衡共存就是一种复相系. 固态复相系如铝硅(Al-Si)合金和铝碳(铝基底上掺碳纤维或颗粒)复合材料, 作为新型的功能性材料, 已得到广泛的应用.

0.2 热学研究的方法

系统确定后, 重要的是定义一些量, 用以描述系统所处的状态以及状态随时间的变化. 在热学研究中, 常用两种不同的方法描述系统所处的状态, 它们是宏观的方法和微观的方法.

0.2.1 宏观方法

热学研究的宏观方法满足于用少数几个能直接感受和可观测的物理量,如体积、压强、温度和浓度等,描述和确定系统所处的状态.我们把这些可以直接感受和观测的量称为宏观的状态参量或者宏观量.人们从生活实践的大量观察中发现,宏观状态参量之间是有联系的,它们的变化是互相制约的.制约关系除与物质的性质有关外,还必须遵循一些基本的热学规律,如热力学的第零定律、第一定律、第二定律和第三定律.正是这些热力学的基本定律,构成了热学研究宏观方法的基本出发点和依据.因此,宏观描述是一种大尺度、粗线条、感性的描述.用这种方法研究热现象的学科有热力学、不可逆过程的热力学等.它们属于宏观理论或唯象理论的范畴.

0.2.2 微观方法

用微观方法研究物质热运动性质的学科有分子动理论、统计物理学等.这些学科基于物质结构的原子分子学说,认为系统是由大量微观粒子(统称之为分子)组成的.从经典力学的观点看,每个分子的运动状态可以用坐标 q_i 和动量 p_i ($i=1, 2, \dots, N$) 来确定,这里的 N 是系统包含分子的总数.整个系统所处的状态可以用 $2N$ 个微观量 ($q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N$) 加以确定.微观坐标和动量以及与之相联系的力学量,如分子的动量、动能、角动量等,称为微观的状态参量或微观量.微观量不能直接感受并加以测量,故用微观方法描述和讨论物质热运动性质的通常做法是:假设物质分子结构的一定微观模型,并在此模型的基础上从理论上讨论物质热运动必须遵循的规律,把理论研究得到的结果与实验相比较,加以验证.人们常常把用这种方法研究物质热运动性质的学科称为微观理论或者唯理的学科.

0.3 热学研究的特点

初看起来,热学研究的宏观方法和微观方法的出发点很不相同,它们之间不可能有什么联系;但进一步的研究表明,两者实际的联系紧密.这是因为描述系统的宏观状态参量是系统相应微观量的统计平均值.例如,气体压强这个宏观可观测的状态参量就是气体分子碰撞容器壁时单位时间里作用于器壁单位面积的冲量的统计平均值.事实上,尽管气体分子的运动状态千变万化,具有极大的偶然性,例如,在标准状况下, 1cm^3 的空气中约有 3×10^{19} 个气体分子,平均每个分子在每秒里大约经受几十亿次与其他分子的碰撞;在容器的每 1cm^2 的器壁上,每秒钟约经受 10^{24} 次空气分子的碰撞,但经验告诉我们,一定状态下气体的

压强仍维持完全确定的数值。这种系统的个别微观运动状态的偶然性和它在宏观上表现出来的确定规律性是大量分子组成的物质的热运动形式区别于其他物质运动形式的一个基本特点，称之为统计规律性。因此，尽管组成物质的微观粒子的运动规律可以由经典的牛顿力学加以确定，服从力学规律性，但对于解决热学的问题，求解 N 个粒子的运动方程是既不可能又无必要，因为物质热运动的宏观规律并不遵从力学规律性，而遵从统计规律性。把热学的统计规律性等同于力学规律性或者还原为力学规律性都是不可取的。可能会产生一个问题：现代高科技的迅速发展，特别是信息科学和高性能计算机的应用，是否会改变这一结论？从目前情况看，无论从技术的可行性，还是从理论计算的可靠性看，为填平两者之间的沟壑，还有相当长的一段路程要走。

根据力学规律性，原则上讲，只要给定粒子间的和粒子与容器壁间的碰撞规律，再给出某一时刻系统中所有粒子的位置和速度，就可以知道以后每一时刻这些粒子的运动状态，从而获得经典力学系统最细致和完全的信息。目前沿着这个方向正在发展一门新兴学科，叫做分子动力学或朗之万动力学，正在取得引人注目的进展。但是，只要想像一下，标准状况下 1cm^3 约含有 3×10^{19} 个气体分子，即使以 10^3MHz 的频率记录这些分子的位置和速度，也需约 1 万年的时间才能完成，更不要说对它们进行加工处理了。重要的还在于，即使掌握了部分粒子譬如说 10^9 个粒子的信息，它们对整个气体状态的影响，比一个人的信息对全人类的影响还要小。再加上因分子之间发生的频繁碰撞，一次碰撞至少使两个粒子的状态发生变化，因此在 10^{-7}s 的短时间里可使约 10^{42} 个粒子状态发生变化。这就是说，气体分子迅速地遗忘它们的历史，使情况更为复杂化。所以，为使分子动力学应用于实际物理问题的计算，还有不少问题有待于研究和解决。

除了统计规律性这一基本特点外，热学研究还有一个基本特点，那就是一切热现象和物质热运动的性质都与表示物体冷热程度的物理量——温度有关。

综上所述，研究物质热运动形式的两种方法是既互相区别又互相联系的。从建立于实验观测基础上的热学研究的宏观方法——热力学方法得到的结论，具有相当的普通性，但它不如热学研究的微观方法——统计物理学方法得到的结果细致和深刻；反之，统计物理学方法往往从特定的微观模型出发讨论问题，故得到的结果不如热力学方法那样更具普遍的意义。热学研究往往是这两种方法的综合，相辅相成，使问题迎刃而解。

第 1 章 平衡态和状态方程

1.1 平衡态 状态参量

绪言中已经提到,热力学系统的宏观状态可以用几个可观测的宏观状态参量加以确定.常用的状态参量有几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量.

物体的长度、面积和体积都是几何状态参量.国际单位制(SI)中,长度单位m(米)是基本单位之一.面积和体积是导出单位,分别为 m^2 和 m^3 .

常遇到的力学状态参量有作用于某一物体上的力、作用于物体表面层的表面力和作用于物体单位面积上的力——压强.在SI制中,力的单位是N(牛顿).表面力和压强的单位分别为 N/m 和 N/m^2 . 1N/m^2 称为1Pa(帕斯卡)

$$1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2$$

还用物理大气压衡量压强.一个物理大气压(atm)等于76cm水银柱高产生的压强,水银密度为 13.5951g/cm^3 ,重力加速度为 9.80665m/s^2 ,故

$$1\text{atm} = 101325\text{Pa}$$

常用的化学状态参量是物质的浓度.在SI制中物质浓度可以用该物质的质量或密度表示.在SI制中,质量单位kg(千克)也是基本单位之一.还可以用mol(摩尔)表示物质的量的单位.

mol(摩尔)是国际单位制中7个基本单位之一,根据1971年第14届国际计量大会规定:摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12(^{12}C)的原子数目相等.目前国际上取碳单位作为衡量原子质量的单位.一个碳单位是碳-12(^{12}C)原子质量的 $1/12$,等于 $(1.6605402 \pm 5.9 \times 10^{-7}) \times 10^{-27}\text{kg}$.因此,1mol所包含的基本单元数就是阿伏伽德罗常量 $(6.0221367 \pm 5.9 \times 10^{-7}) \times 10^{23}/\text{mol}$.若已知氢的分子质量为2.02,则 $2.02 \times 10^{-3}\text{kg}$ 氢所包含的分子数等于阿伏伽德罗常量.故 $2.02 \times 10^{-3}\text{kg}$ 氢物质的量就是一个摩尔,而把 $2.02 \times 10^{-3}\text{kg/mol}$ 称为它的摩尔质量.

具体问题中从四种状态参量中选取哪几种状态参量来描述系统所处的状态要看系统性质而定.例如,对于一个单元均匀系,像单一成分的固体、液体或气体,可用体积和压强确定系统所处的状态.当有电磁场作用时,则需加上电场强度、磁场强度、电极化强度和磁化强度等电磁状态参量.讨论液体表面问题时,引进几何参量面积和力学参量表面张力是必须的.倘若研究的系统是一个多元

系,则还需引进化学状态参量浓度,以表示各组元物质的量。

然而,几何、力学、电磁和化学四类状态参量都不是热学特有的参量,它们的测定属于力学、电磁学和化学的范围。绪言中已经指出,热学研究两个基本特点之一是一切热现象和物质热运动性质都与物体的冷热程度——温度有关。因此,为了完整地描述一个热力学系统的宏观状态,除上列四类参量之外,还必须引进一个热学所特有的宏观状态参量温度。在1.2节中,我们将讨论温度的定义及其数值标定的方法。在1.3节中我们要说明温度与其他四类状态参量之间存在一定的制约关系。

必须指出,描述热力学系统的状态参量只当系统处于平衡态时才有确定的意义和数值。我们把系统的平衡态定义为:在没有外界影响的条件下,热力学系统的各个部分的宏观性质在长时间里不发生任何变化的状态。反之,如果一个热力学系统所处的状态在没有外界影响的条件下也会发生变化,则这种状态就是非平衡态。这里所说的没有外界影响,是指系统与周围介质之间没有相互作用,既无物质交换,又无能量传递(做功和传热),即系统是个孤立系。

由平衡态的定义可见,热力学系统的平衡态是指系统的宏观性质不随时间改变。从微观看,由于组成系统的分子不停顿地热运动,微观量随时间作迅速的变化,保持不变只是相应微观量的统计平均值。所以,热力学平衡态是一种动态平衡,称为热动平衡。正因为热力学平衡态是一种动态平衡,所以实际上状态参量取“确定的”数值也不是绝对的,仍会发生对平衡态数值的微小偏离,这种现象叫做涨落。研究表明,在一个大量粒子组成的系统中,涨落极小(见例题6-5),致使宏观测定时完全可以忽略涨落。只在一些特定问题中,如大气中光的分子散射和液体中的临界乳光现象(见例题6-6),才必须考虑涨落的影响。

还可看出,平衡态是一个理想化的概念,因为实际问题中,不存在完全没有外界影响的孤立系。但若影响系统状态发生改变的外界条件的变化速率相对于系统由非平衡态趋向平衡态的速率足够小的话,平衡态的概念是实际情况的一个合理抽象和近似。例如,一般气缸中活塞移动的速率约为每秒几米,实验表明,室温下气缸中气体压强趋于平衡态数值的速率大约为每秒几百米,因此在活塞运动的每一瞬间,可相当正确地把缸中气体状态近似为平衡态。

一个系统由非平衡态回复到平衡态所需要的时间称为弛豫时间。它既依赖于系统本身的性质,还与被讨论的物理量有关。例如,被称作“物质第四态”的等离子体可以看作由正负带电粒子组成的混合气体,其中带正电的粒子是该种物质的正离子,带负电的通常就是电子。当等离子体被加热时,电子较离子轻很多,运动速度远比离子大,电子之间的碰撞频率远大于离子之间和离子-电子之间的碰撞频率,电子气体达到热平衡所需的弛豫时间较离子气体的弛豫时间远远小,因此形成了一个等离子体中有两个温度:电子温度和离子温度。又如飞行器在大

气层中作超声速(飞行速度等于或大于当地的声速)飞行时,它的前缘会形成厚度约为 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ m}$ 的冲击波(激波),由于穿过波阵面空气分子的各种自由度(平动、转动、振动等)达到平衡态所需的弛豫时间不同,波阵面后的气体会形成平动、转动、振动等不同温度,这是研究这类问题时不容忽视的热现象.但在上面提到的气缸中气体压强趋于平衡的例子中,情况就不同了.这里压强趋于平衡的弛豫时间数量级约为 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ s}$,而活塞往复一次的时间数量级约为几秒.在活塞运动的每一瞬间,可把缸中气体状态近似为平衡态.故还可说,当影响系统状态发生改变的外界因素变化的特征时间远大于弛豫时间时,系统每一瞬间可近似看成处于平衡态;否则,处于非平衡态.

强调平衡态必须是“在长时间里”不发生任何变化的状态,因为有些物理过程的弛豫时间很长,以致人们把系统实际上所处的亚稳态误认为平衡态.例如,碳的放射性同位素 ^{14}C 的半衰期(衰变原始放射性物质质量的一半所需的时间) $\tau = 5730$ 年,故在缓慢衰变过程中系统始终处于亚稳态,而非平衡态.值得一提的是,恰是 ^{14}C 的这种缓慢的衰变过程,为生物有机体生存的年代留下历史的印记(见例题 1-1).又如在物质的液汽两相共存区可能出现过冷蒸汽和过热液体,它们也是亚稳态,在外界的有限小扰动下会自动地回复到液汽两相共存的稳定平衡态.有关此问题,在第 9 章汽液相变中还会作较为深入的讨论.

例题 1-1 在岩洞人居住过的洞穴中找到一块人类遗骸,它的 ^{14}C 含量是当今地球自然界 ^{14}C 含量的 $1/8$,试确定这种古人类生存的年代.

解 地球自然环境中的 ^{14}C 是由宇宙射线中的中子轰击大气中的氮原子而生成的,反应方程为: $^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \rightarrow ^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$. 由于地球自然环境基本是稳定的,因此 ^{14}C 在自然界的含量也是稳定的.一切生物有机体中的碳元素都来自大气中的 CO_2 ,故其中含 ^{14}C 的比例与地球自然环境中的相同.死亡后的生物遗骸不再吸收外界的碳元素,原有的 ^{14}C 将按下列的衰变规律逐渐减少:

$$N = N_0 \exp(-\lambda t), \quad \lambda = \ln 2 / \tau$$

其中的 τ 表示碳的放射性同位素 ^{14}C 的半衰期,已知它等于 5730 年.因此,不难由上式算得此种岩洞人生存于距今约 1.72 万年前.

综上所述,热力学系统的平衡态是一种热动平衡.它包含三种类型的平衡:力学平衡、热平衡和化学平衡.达到力学平衡时,系统内部没有不被平衡掉的力.热平衡要求系统各个部分的冷热程度(温度)相等.当系统中各部分不再自发地趋向于内部结构的变化,如化学成分和浓度的变化时,我们说,系统建立了化学平衡.化学平衡包括相平衡和化学反应平衡.三种平衡中任何一种平衡的破坏,都可引起总的系统平衡态的破坏,使系统处于非平衡态.

1.2 温度和温标

如前所述,一切热现象和物质的热运动性质都是与系统的冷热程度有关的,这是热学区别于其他学科的基本特点之一.因此,给物体的冷热程度以科学的计量是热学的一个基本课题.

1.2.1 温度

温度是物体冷热程度的数值表示.热平衡要求两个处于热平衡的物体 A 和 B 的温度相同.在实验中,实现两个物体达到热平衡的通常做法是:将此两物体用绝热性能良好的材料如石棉、云母和木材等包扎在一起,使它们与周围介质隔开,介质温度的变化对 A 和 B 两物体的温度没有影响.在理论上,可以引进理想化的绝热壁的概念.一个壁称为绝热的,若将它置于各自处于平衡态的两物体 A 和 B 之间,则 A 的状态并不因为 B 的温度改变而受到丝毫影响;B 的状态也不因 A 温度改变而受到任何影响.反之,一个壁称为导热的,若将它置于 A 和 B 之间,A(或 B)温度的改变,将引起 B(或 A)的状态改变.金属就是一种导热壁.因此,使 A 和 B 两个物体达到热平衡的实验可以通过如下的操作加以实现:把 A 和 B 两个物体一起置于绝热壁的包围之中,而 A 与 B 之间用导热壁隔开.通过导热壁发生的热交换,热物体变冷,冷物体变热,经过足够长的时间以后,A 和 B 两物体的温度相等,达到热平衡.

经验还表明,把已经达到热平衡的两物体分开,物体的状态将维持不变.由此可见,温度作为一个宏观状态参量,是系统自身热运动性质的宏观表现;它与系统与什么介质相接触和经过什么路径达到这个平衡状态是无关的.

1.2.2 热力学第零定律和温标

由上所述可知,通过两个物体的热平衡实验我们可以获得两个温度相等的物体.但是,为了判别两个物体 A 和 B 的温度是否不同,必须引进第三个物体 C,并依据如下的实验事实:若 A 和 B 两个物体分别与第三个处于确定状态的物体 C 达到热平衡,则物体 A 和 B 彼此也处于热平衡.由于此实验事实是标定物体温度的基本依据,人们就把它称为热力学第零定律^①.

这样,借助一个处于确定状态的第三个物体 C,就可以判断两物体 A 和 B

^① 这个定律是于 20 世纪 30 年代为否勒(R. H. Fowler)所概括的,即远在提出热力学第一、第二定律之后.但从逻辑上讲,定义温度并为之标定数值是应用第一和第二定律讨论系统热力学性质所必须的前提,故而称之为第零定律.

是否处于热平衡之中,即温度是否相等.换言之,通过处于不同状态的物体 C,就可比较与之达到热平衡的两个物体 A 和 B 温度的高低.

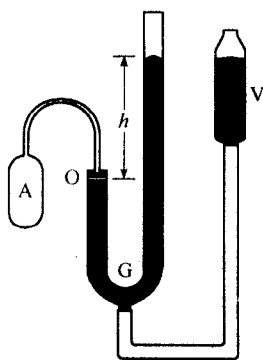


图 1.2.1 定容气体温度计示意图

物体 C 的温度变化通常是通过该物体所具有的一个物理量的变化加以标志的,但此物理量必须随物体的冷热程度有单调的和显著的变化.如以液体体积变化作为温度变化标志的液体温度计.此外,还有以气体压强、气体体积、电阻、热电动势和光的亮度等物理量作为温度变化标志的定压气体温度计、定容气体温度计、电阻温度计、热电偶温度计和光学高温计等.图 1.2.1 就是一种定容气体温度计的示意图.测温泡 A 内储藏一定质量的气体,经毛细管与水银压强计 G 连接.压强计 G 又通过橡皮管与盛有水银的容器 V 相连接.测量时,使测温泡 A 与待测系统相接触,然后上下移动容器 V,使 G 左侧玻璃管里的水银面和玻璃管

上的刻线 O 对齐,以保持测温泡 A 内气体的体积不变.当待测系统温度不同时,气泡内气体压强不同,这个压强可由压强计 G 的左右两测中水银面的高度差 h 和大气压强求得.这样,就可由气体压强随温度的改变来确定待测温度.实际测量时,还必须对各种误差,如测温泡和毛细管的体积会随温度改变,毛细管中那部分气体的温度与待测温度不一致等作出估计,对测量结果进行修正.

温度数值的标定方法称为温标.温标按其标定温度方法的不同,又可分为经验温标、理想气体温标和热力学温标.在这里我们着重介绍前两类温标的做法以及其间的关系.热力学温标部分将在 6.4.2 节中阐述.

经验温标规定标志温度变化的物理量 x 与温度 θ 之间满足线性关系

$$\theta(x) = ax \quad (1.2.1)$$

其中, a 是与 x 无关的待定系数.

1954 年之前,人们以两个定义固定点,即冰点(0°C)和汽点(100°C)来确定系数 a .冰点是纯冰与纯水在一个标准大气压下达达到平衡共存时的温度,此时纯水中有空气溶解达到饱和;汽点是纯水与水蒸气在蒸气压为一个标准大气压下达达到平衡共存时的温度.

1954 年以后,为了提高标定的温度数值的准确性,国际上规定用一个定义固定点确定系数 a .这个固定点选的是水的三相点,即冰、水和水蒸气三相共存在达到平衡时的温度.并规定水的三相点的温度值为 273.16 开尔文,写作 273.16K.若用脚标“3”表示水的三相点,则由经验温标的定义式(1.2.1)可得

$$\theta(x) = 273.16\text{K} \times \frac{x}{x_3} \quad (1.2.2)$$