

RE LI XUE
GONG MAOZHI BIAN
WUHAN DAXUE CHUBANSHE

热力学

汉大学本科生系列教材
龚茂枝 编
武汉大学出版社



图书在版编目(CIP)数据

热力学/龚茂枝编. —武汉: 武汉大学出版社, 1998. 7

武汉大学本科生系列教材

ISBN 7-307-02586-8

- I 热…
- II 龚…
- III 热力学
- IV O414.1

武汉大学出版社出版

(430072 武昌 珞珈山)

武汉大学印刷厂印刷

(430072 武汉大学校内)

新华书店湖北发行所发行

1998年7月第1版 1998年12月第2次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 9.75

字数: 251千字 印数: 1001—3000

ISBN 7-307-02586-8/O·193 定价: 11.00元

本书如有印装质量问题, 请寄承印厂调换

序 言

本书是为物理系开设的基础理论课《热力学》而编写的,主要授课对象是物理专业试验班的同学,授课时数为 54~65 学时。由于试验班调整课程设置,本书将以普通物理《热学》为起点,系统介绍热力学基本原理,并适当增添一些与学科前沿有关的基础知识和有关的应用。编者衷心感谢熊吟涛先生的指导和陈端刚副教授、史新奎副教授的帮助,感谢武汉大学教务处、武汉大学物理系和武汉大学出版社的大力支持。由于时间仓促和学识疏浅,书中定有不少缺点甚至错误,编者热诚欢迎批评指正。

编 者

于武汉大学物理系

1997 年 11 月

结 论

热力学是研究自然界中热现象和物质热性质的科学。自然界中热现象非常广泛,它包含于一切与温度有关的现象之中。例如物体热胀冷缩,气体、固体的比热,液体的表面张力,电介质的极化和磁介质的磁化,金属和半导体的导电性,物质各种不同相之间的相互转化,不同物质之间的化学反应等等,都与温度有关,因而都属于热现象。它们都是热力学所研究的范围和对象。

物质中存在的大量微观粒子(分子、原子等)的无规则运动称为微观粒子的热运动,物质的热性质与微观粒子的热运动有内在的联系。从物质的微观结构出发,应用微观运动的力学规律(经典的或量子的)和数理统计方法来研究物质的热性质是热现象的微观理论,是统计物理学的研究方法。虽然热力学和统计物理学研究的对象相同,但热力学理论并不深入研究物质中微观粒子的热运动,而是从物质的宏观能量转化的观点来研究物质的热性质,因而热力学理论是研究热现象的宏观理论。热力学理论的研究方法是以热现象中的大量实验事实总结出来的几条基本定律为基础,将这几条基本定律应用到具体的物质上,通过数学推理,从而得到物质热性质的规律。因为热力学的几条基本定律是大量实验事实的总结,而热力学的一切结论又都是从几条基本定律出发,通过严密的数学推理而得到的,因而热力学理论具有高度的普遍性和可靠性。利用热力学理论的这些特性,我们可以对自然界的热现象进行广泛的研究并得到可靠的结果。然而,由于热力学理论不涉及物质的微观结构和微观运动,热力学不能有针对性地导出不同物质的

具体特性,因而在实际应用中,热力学必须结合实际观测的实验结果,才能得到不同物质的具体特性。此外,由于热力学理论不考虑物质的微观运动,因而对于物质宏观性质的涨落现象,也不能提供任何解释。统计物理学可弥补热力学的上述局限性。在我们学习了热力学和统计物理学后,便可明了热力学与统计物理学的优缺点互补,它们相辅相成。

热力学理论是人类在与自然界的斗争中,在利用热现象的基础上建立和发展起来的。人类社会为了有效地利用热现象,就要掌握热运动的规律,探索热现象的本质,了解物质的热性质。然而,尽管热现象是人类活动中最早接触到的现象之一,例如在我国远古时代就有燧人氏取火的传说,在我国战国时期和古希腊就有关于热的简单学说,但真正对热现象进行科学研究是始于18世纪。1763年瓦特(J. Watt)制成实用的蒸汽机,促使人们对物质的热性质进行深入研究。1824年德国医生迈尔(J. R. Mayer)首先发表论文阐述热力学第一定律,焦耳(J. P. Joule)在此前后用了二十多年时间,进行了多种多样的大量科学实验,使热力学第一定律真正令人信服地确立起来。过后不久,克劳修斯(R. Clausius)、开尔文(L. Kelvin)先后在1850年和1851年提出了热力学第二定律的不同说法。1906年能斯特(W. Nernst)根据低温化学实验事实总结出热力学第三定律。这些定律的建立,使热力学理论成为一个系统完整的科学体系。

热力学理论曾有力地推动过产业革命,并在现代科学技术、工业生产和日常生活中有广泛的应用,是测温学、工程热力学、低温技术、化学热力学等学科的基础,在现代科学中也占有重要地位。热力学关于熵的概念,在现代信息理论、生命科学以至在社会科学中均有广泛的应用和发展前景。

目 录

绪 论	1
第一章 温 度	3
§ 1.1 热力学平衡态	3
§ 1.2 系统状态的描述	6
§ 1.3 温度的概念	10
§ 1.4 温度的数值表示法——温标	12
§ 1.5 气体温度计和理想气体温标	15
§ 1.6 实用温度计	18
第二章 状态方程	24
§ 2.1 状态方程的基本概念	24
§ 2.2 理想气体状态方程	28
§ 2.3 范德瓦耳斯气体方程	30
§ 2.4 昂尼斯气体方程	33
§ 2.5 液体和固体状态方程	35
第三章 热力学第一定律	40
§ 3.1 热力学过程	40
§ 3.2 功和热量的基本概念	43
§ 3.3 功的表达式	45
§ 3.4 热力学第一定律	52
§ 3.5 热量及热容量	55

§ 3.6	理想气体的内能	58
§ 3.7	理想气体的过程方程	60
§ 3.8	热机的效率和卡诺循环	66
§ 3.9	热机和能源的利用与开发	69
第四章	热力学第二定律	76
§ 4.1	热力学第二定律的初始表述	76
§ 4.2	熵概念的引进	79
§ 4.3	熵函数的数学表达式	83
§ 4.4	热力学第二定律的数学表达式和熵增原理	88
§ 4.5	系统熵变的计算	93
§ 4.6	T-S 图及其应用	98
§ 4.7	热力学温标	101
§ 4.8	喀喇塞特瑞的熵原理	104
§ 4.9	热力学第二定律的适用范围	113
第五章	热力学函数及其应用	118
§ 5.1	焓、自由能和吉布斯函数	118
§ 5.2	麦克斯韦关系式	122
§ 5.3	理想气体的性质	128
§ 5.4	吉布斯-亥姆霍兹方程	132
§ 5.5	简单弹性系统	135
§ 5.6	电介质和磁介质的热力学理论	137
§ 5.7	热辐射场的热力学性质	141
第六章	低温	149
§ 6.1	焦耳-汤姆孙效应	149
§ 6.2	低温的获得	155
§ 6.3	绝热去磁致冷法	160

§ 6.4	低温的测量	162
§ 6.5	热力学第三定律	166
§ 6.6*	负绝对温度	170
第七章	热力学系统平衡和稳定性的普遍条件	176
§ 7.1	开放系的基本热力学方程	176
§ 7.2	热动平衡判据	180
§ 7.3	热动平衡的平衡条件	182
§ 7.4	热动平衡的稳定性条件	185
第八章	单元复相系热力学(I)	190
§ 8.1	相变与相变的分类	190
§ 8.2	单元系相图	193
§ 8.3	克拉珀龙方程	197
§ 8.4	气液两相的转变	203
§ 8.5	弯曲界面的气液两相平衡	209
§ 8.6	威尔逊云室原理	215
第九章	单元复相系热力学(II)	220
§ 9.1	二级相变、厄伦菲斯特方程	220
§ 9.2	液氮的超流动性	223
§ 9.3	超导体的超导性	228
§ 9.4	朗道二级相变理论	231
§ 9.5	临界现象和临界指数	235
第十章	多元复相系热力学	241
§ 10.1	多元系复相平衡条件	241
§ 10.2	吉布斯相律	243
§ 10.3	二元系固-液系统	246

§ 10.4	二元系液-气系统	253
§ 10.5	混合理想气体的性质	259
§ 10.6	化学反应平衡条件	262
§ 10.7	质量作用定律和化学反应热	265
§ 10.8*	化学反应动力学	271
第十一章 不可逆过程热力学简介		276
§ 11.1	熵平衡方程	276
§ 11.2*	质量守恒方程	281
§ 11.3*	能量平衡方程	283
§ 11.4	翁萨格关系	287
§ 11.5	最小熵产生原理	289
§ 11.6	温差电现象	292
注: 目录中标有 * 的章节为参考内容。		
附录 I	热力学有关的数学公式	299
附录 II	物理量的单位表	303
附录 III	常用单位换算及常用常数表	304

结 论

热力学是研究自然界中热现象和物质热性质的科学。自然界中热现象非常广泛,它包含于一切与温度有关的现象之中。例如物体热胀冷缩,气体、固体的比热,液体的表面张力,电介质的极化和磁介质的磁化,金属和半导体的导电性,物质各种不同相之间的相互转化,不同物质之间的化学反应等等,都与温度有关,因而都属于热现象。它们都是热力学所研究的范围和对象。

物质中存在的大量微观粒子(分子、原子等)的无规则运动称为微观粒子的热运动,物质的热性质与微观粒子的热运动有内在的联系。从物质的微观结构出发,应用微观运动的力学规律(经典的或量子的)和数理统计方法来研究物质的热性质是热现象的微观理论,是统计物理学的研究方法。虽然热力学和统计物理学研究的对象相同,但热力学理论并不深入研究物质中微观粒子的热运动,而是从物质的宏观能量转化的观点来研究物质的热性质,因而热力学理论是研究热现象的宏观理论。热力学理论的研究方法是以热现象中的大量实验事实总结出来的几条基本定律为基础,将这几条基本定律应用到具体的物质上,通过数学推理,从而得到物质热性质的规律。因为热力学的几条基本定律是大量实验事实的总结,而热力学的一切结论又都是从几条基本定律出发,通过严密的数学推理而得到的,因而热力学理论具有高度的普遍性和可靠性。利用热力学理论的这些特性,我们可以对自然界的热现象进行广泛的研究并得到可靠的结果。然而,由于热力学理论不涉及物质的微观结构和微观运动,热力学不能有针对性地导出不同物质的

具体特性,因而在实际应用中,热力学必须结合实际观测的实验结果,才能得到不同物质的具体特性。此外,由于热力学理论不考虑物质的微观运动,因而对于物质宏观性质的涨落现象,也不能提供任何解释。统计物理学可弥补热力学理论的上述局限性。在我们学习了热力学和统计物理学后,便可明了热力学与统计物理学的优缺点互补,它们相辅相成。

热力学理论是人类在与自然界的斗争中,在利用热现象的基础上建立和发展起来的。人类社会为了有效地利用热现象,就要掌握热运动的规律,探索热现象的本质,了解物质的热性质。然而,尽管热现象是人类活动中最早接触到的现象之一,例如在我国远古时代就有燧人氏取火的传说,在我国战国时期和古希腊就有关于热的简单学说,但真正对热现象进行科学研究是始于18世纪。1763年瓦特(J. Watt)制成实用的蒸汽机,促使人们对物质的热性质进行深入研究。1824年德国医生迈尔(J. R. Mayer)首先发表论文阐述热力学第一定律,焦耳(J. P. Joule)在此前后用了二十多年时间,进行了多种多样的大量科学实验,使热力学第一定律真正令人信服地确立起来。过后不久,克劳修斯(R. Clausius)、开尔文(L. Kelvin)先后在1850年和1851年提出了热力学第二定律的不同说法。1906年能斯特(W. Nernst)根据低温化学实验事实总结出热力学第三定律。这些定律的建立,使热力学理论成为一个系统完整的科学体系。

热力学理论曾有力地推动过产业革命,并在现代科学技术、工业生产和日常生活中有广泛的应用,是测温学、工程热力学、低温技术、化学热力学等学科的基础,在现代科学中也占有重要地位。热力学关于熵的概念,在现代信息理论、生命科学以至在社会科学中均有广泛的应用和发展前景。

第一章 温 度

§ 1.1 热力学平衡态

热力学是研究自然界中物质热性质的基础学科。在热力学中,常把所要研究的由大量微观粒子(分子或原子等)组成的有限宏观物质体系称为热力学系统,或简称系统,把系统以外的周围物体称为外界或环境。一般而言,系统与外界存在相互作用,依据它们之间的相互作用,可将热力学系统分为孤立系统、封闭系统和开放系统。完全不受外界影响的系统称为孤立系统;与外界交换能量,但不交换粒子的系统称为封闭系统;与外界既交换能量,又交换粒子的系统称为开放系统。在实际中,完全不受外界影响的系统是不存在的,只是与外界的相互作用非常小以至远远小于系统本身的能量时,才将该系统近似为孤立系统。毫无疑问,整个宇宙没有外界影响,但宇宙不是一个有限大小的宏观体系,因而宇宙不是一个热力学系统,当然也就不是一个热力学中的孤立系统。所以,孤立系统只是实际情况的一种理想化的近似。

在热力学中,把系统所处的状况称为系统的状态。系统所处的状态不同,系统的热力学性质也就不同,所以,为了深入研究物质的热力学性质,我们必须明确热力学系统所处的热力学状态。下面我们来阐明热力学平衡态的概念。

实验表明,一个不受外界影响的系统,无论它的初始状态如何,经过充分长的时间后,它必将达到这样一种状态,系统的宏观

性质不随时间变化；而要使系统的宏观性质变化，则只有对系统施加外界影响，否则系统的宏观性质将永远保持不变，这样一种状态就是热力学平衡态。依据上述实验事实，我们将不受外界影响的系统，宏观性质不随时间变化的状态定义为热力学平衡态，并可得到热力学平衡态有如下的特征：

(1) 表征系统宏观性质的物理量不随时间变化。当无外界影响时，处于平衡态的系统的宏观性质不随时间变化，因而表征系统宏观性质的物理量当然也不随时间变化。然而应当注意，处于平衡态下的系统，宏观性质必定不随时间变化，但宏观性质不随时间变化的状态却不一定都是平衡态。例如系统处于稳流态时，宏观性质不随时间变化，但稳流态就不是热力学平衡态，其原因是处于稳流态的系统受到外界条件的影响，如果将系统所受的外界影响排除掉，此时系统的宏观性质必将发生变化。所以，对于封闭系统或开放系统，其宏观性质不随时间变化的状态还不一定是平衡态，而只有系统的状态不随时间变化，而且与外界也相互平衡时，它们才处于热力学平衡态。在此情况下，系统虽然仍受到外界的影响，但其影响的平均效果为零，此时如果将系统与外界隔离，系统的宏观性质仍将保持不变，因而系统还是处于平衡态。一个系统与一个大热源接触并相互平衡便是这种情况。

(2) 热力学平衡态具有热动平衡的性质。热力学中所说的热力学平衡乃是宏观意义下的平衡。如果从微观来看，处于平衡态下的热力学系统，它们内部的分子或原子仍处于永不停息的无规则运动中，只是系统的微观运动的平均效果不变，从而使系统的宏观性质保持不变。其次，由于大量微观粒子的无规则运动，处于平衡态的热力学系统，也常发生偏离平衡的微小偏差，这种微小偏离平衡态的起伏现象在统计物理学中称为涨落。由于涨落非常小，而热力学又不从微观角度来研究系统的动力学性质，因而在热力学中我们将不考虑涨落现象，这样也就认为表征平衡态下系统宏观性质的物理量具有确定的数值。

上述讨论表明,热力学平衡与力学中的静态平衡不同,它是一种动态平衡,这种动态平衡性质充分说明热运动是物质运动的一种特殊运动形式,正因为如此,在热力学中,常将热力学平衡称为热动平衡。

前面我们讲过,封闭系统或开放系统都与外界存在相互作用,它们只有与外界平衡时,系统才处于平衡态。由此可见,对于非孤立系统要处于热力学平衡态,必须满足一定的条件,这些条件称为平衡条件。

平衡条件有四种,即力学平衡条件、相平衡条件、化学平衡条件和热平衡条件。首先我们来讨论力学平衡条件。为具体起见,让我们来考察具有可移动活塞的圆筒中的气体(设活塞与圆筒无摩擦)。当移动活塞时,圆筒中的气体将产生宏观的位移,气体的平衡状态将随之破坏,因此,要使气体无宏观位移,即要使系统状态不变,那么整个力学体系的受力状况就应满足一定的关系。由力学原理知道,当系统与外界,系统内部各部分之间不存在不平衡的作用力时,气体内就不存在宏观的位移。在我们的上述例子中,就是气体与外界的压强应相等,气体内各部分的压强也应相等。由于压强是微观粒子对器壁碰撞的结果,所以宏观压强平衡实质上是微观粒子对器壁碰撞的平均效果与外界施加的压强相等。

相平衡是指物质在两均匀系之间相互转变的平衡。一个系统,当它的各部分均匀一致,并且内部不存在分界面时,我们称之为均匀系或单相系。例如常见的空气、水等单独组成的系统都是单相系或均匀系。如果系统的一部分与另一部分有差别,并且存在宏观的分界面,则我们称它为复相系。复相系中的每一部分称为一个相。例如水与水蒸气组成的系统,水与水蒸气的宏观性质不同,是一个二相系。在一定的条件下,物质可从一相转变到另一相,例如水加热可以蒸发变为水蒸气,水蒸气冷却可凝结为水。这种物质在两相之间的转变现象称为相变。在相变发生时,宏观上表现为物质由一相转变到另一相,但在微观上,物质的转变是双向进行的,即物质

由第一相转入到另一相和由另一相转入到第一相的变化都是在不停地进行着,只是双向转移的质量不等,在宏观上则表现出有净余的质量由一相转入到另一相。如果物质双向转变的质量彼此抵消,则两相才达到相平衡,这时在宏观上便表现为相变过程停止。由此可见,相平衡也是动态平衡。

化学平衡是指各种化学成分之间关于化学反应、溶解或扩散等过程的平衡。实验表明,当这些过程发生时,系统内各化学成分的整体浓度或局部浓度将发生变化,从而使系统的状态发生变化。例如由氧、一氧化碳和二氧化碳组成的系统,在一定条件下,氧和一氧化碳可化合成二氧化碳,二氧化碳可分解为氧和一氧化碳。当系统发生化学反应时,系统中的氧、一氧化碳和二氧化碳的浓度将发生变化。但如果系统中每一化学成分的反应产生率等于反应的消耗率时,则系统中每一化学成分浓度将不随时间变化,系统便达到了化学平衡。不难理解,化学平衡也是一种动态平衡。

热平衡是两系统之间关于热交换的平衡。经验表明,两个冷热程度不同的用固定器壁隔开的系统相互接触,它们之间便发生热交换。热交换是传递能量的一种方式。通过热交换,冷的系统从热的系统中得到能量,热的系统损失能量,系统状态各自发生变化,最后两系统达到冷热程度相同,宏观性质不再发生变化,此时两系统都达到了平衡,这种平衡叫做热平衡。热平衡也是一种动态平衡。显然,热平衡时,两系统的冷热程度应相同。在热力学中,热平衡是热动平衡的核心。在第三节,我们将利用热平衡现象来建立温度的概念。

§ 1.2 系统状态的描述

在明确了热力学系统和热力学平衡态的概念之后,现在的问题就是如何描述热力学系统的状态,即选择哪些适当的物理量来描述系统的状态。

系统状态的描述是与研究物质热性质的方法相联系的。我们知道,统计物理学是热现象的微观理论,是从物质的微观结构和微观运动来研究物质的宏观热性质。因此统计物理学对系统状态的描述则是一种微观描述,涉及描述系统中全部微观粒子运动状态的量,例如广义坐标和广义动量。由于系统中含有大量的微观粒子,所以可以想象,微观描述所选用的变量之多。与统计物理学不同,热力学是热现象的宏观理论,对系统状态的描述则是一种宏观描述,所以我们在研究物体的宏观平衡性质时,可不必牵涉到物体的微观结构,而只用几个宏观参量就可描述系统的状态。在热力学中,把确定物质系统状态的物理量叫做状态参量。下面我们来介绍描述系统状态所需的四类参量。

描述系统的第一类参量是几何参量,几何参量是描述系统几何性质的量。对于气体、液体或固体,它们所占有的空间体积便是几何参量,以字母 V 表示。如果我们研究的是液膜的热性质,则液膜的表面积就是液膜的几何参量,常用 A 表示。对于金属丝、橡皮等线型物体,几何参量就是它们的长度,以 L 表示。

力学参量是描述系统力学性质的量。对于气体和各向同性的液体、固体,力学参量是压强,用 p 表示。压强单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$,称为帕斯卡,简写为 Pa,1 个大气压等于 101325 Pa。表面张力是液膜或液体表面的力学参量。实验表明,液体表面有如紧张的弹性膜,如果我们想象在表面画一条直线,则直线两边的液膜之间存在一定的拉力,拉力的方向与所画直线垂直,液体表面的这种拉力就是表面张力。表面张力常用 σ 表示,它表示单位长度直线两边液面的相互拉力,其单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。对于像金属丝之类的线型物体,力学参量便是张力,这种张力是由于弹性形变引起的,以后我们用 J 表示。各向异性的液体和固体,力学参量要以协强张量表示,在本书中,我们只限于讨论各向同性的固体和液体,在此我们不作介绍。

化学参量是表征系统化学成分的量。在热力学中,每一种化学成分是指一种类型的分子,常称为一种组元。如果系统只有一种化

学成分,则系统称为单元系,否则称为多元系。在多元系中,各种化学成分含量不同时,系统的宏观性质也有所不同。所以在描述多元系的状态时,除了上述二类状态参量外,还需有表征化学成分的量,常以摩尔数 n 来表示。由于各组元的摩尔数 n_i 之和等于系统的总摩尔数 n ,即

$$\sum_i n_i = n。$$

上式两边除以 n ,则得

$$\sum x_i = \sum \frac{n_i}{n} = 1,$$

式中 x_i 表示第 i 种组元的相对摩尔数。显然用相对摩尔数也可以作为系统的化学参量。此外,还可以用各组元的质量或百分比浓度作为系统的化学参量。

电磁参量是描述系统电磁性质的量。在有电磁现象出现时,显然还必须加上一些电磁参量才能描述系统的电磁性质。当我们研究电场中电介质的性质时,则我们用电场强度 $\mathcal{E}$ 和电极化强度 $\mathcal{P}$ 来描述电介质的电状态;如果我们研究磁场中的磁介质,需用磁场强度 $\mathcal{H}$ 和磁化强度 $\mathbf{m}$ 来描述它的磁状态。

总的说来,在一般情况下,我们需用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量四类参量来描述热力学系统的状态。然而应当指出,这四类参量都不是热力学所特有的参量,它们分属于力学、化学和电磁学等学科的领域,它们还不能直接表征物体冷热程度。因此,为了能表征物体冷热程度,我们还须引入另一个量,这个量就是温度。虽然上述四类参量不是热力学所特有的参量,但这四类参量完全确定了热力学系统的状态,所以温度就应该是上述四类参量的函数。关于温度的定义和概念,我们将在下节讨论。

其次还应指出,我们前面所说需用上述四类参量来描述热力学系统的状态,但这并不等于说任何热力学系统的状态都需要用到这四类参量。例如,我们所研究的系统没有电磁场的作用而又不考虑系统的电磁性质时,那当然无须引入电磁参量。又如不考虑与