

● 当代化工译丛 ●

新概念热力学

——简明、直观、易学的热力学

A New Concept of Thermodynamics

[德] Georg Job ○著
陈敏华 ○译
吴国玠 ○审

当代化工译丛

新概念热力学

——简明、直观、易学的热力学

[德] Georg Job 著
陈敏华 译
吴国玠 审

 华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

出版者的话

传统热力学中的熵和焓等名词术语一直是《热力学》教学中令教师感到棘手、令学生感到费解的概念。德国汉堡大学的 Georg Job 博士经过 40 年的研究,对传统热力学进行了仔细梳理和重新构建,将熵(entropy)直接与热量联系起来并与化学势(chemical potential)一起构成学科的两个中心物理量。这样,无须借助于焓(enthalpy)、自由能(free energy)、逸度(fugacity)、活度(activity)等抽象复杂的辅助物理量,就能够清晰地阐述热力学这门学科,从而使原来复杂的结构和计算得到简化,使原来容易产生混淆甚至相互矛盾的概念得以理清,使课程在变抽象难学为直观易学的道路上迈出了重要的一步。因此,我们对此书进行了引进,希望能对热力学的教学和研究有所帮助。

本书在引进版权及翻译出版的过程中得到德国爱德华·久保基金会(Eduard-Job-Foundation for Thermo-and Matterdynamics)的资助。本书的德文版早在 1972 年就已面世。在久保基金会的资助下,本书的英文版于 2007 年 7 月出版。

本书的中文版由华东师范大学博士生陈敏华于 2007 年 5 月访问德国期间翻译成初稿,引进该书后由上海理工大学动力工程学院吴国玠教授审稿,华东师范大学物理系朱铨雄教授校对。吴国玠教授在审稿过程中不但对初译稿进行逐字逐句的修改、重译、补译,对书中名词术语的汉译进行修正和统一,而且还发现了英文版翻译中的一些问题并随即反馈给本书作者,获得了对方的赞同和高度评价;朱铨雄教授对全书进行了仔细认真的校对和评阅,提出了不少宝贵意见;原上海化工研究院副院长,华东理工大学魏建华教授对于本书的审稿和出版给予了特别关注和宝贵支持,在此一并表示深切感谢。

由于本书的概念和内容与传统教材差异较大,而且编译时间比较仓促,缺点和错误在所难免,敬请广大读者批评指正。读者若想获取有关化学势的数据,可以访问久保基金会网站 www.job-stiftung.de。

德文版前言

本书源自 1970 年夏季学期我在德国汉堡所作的系列讲座“关于新概念热力学的初步构想”。促使我作这一系列讲座的动力是我于 1967 年在物理化学研究所举办的物理冶金学研讨会上的一次讲话。我当时的任务是用两个小时的时间作一个简短的关于热力学和物质热性质的概要介绍。由于时间短,我无法用传统的方法进行介绍,即先介绍温度和热,然后介绍热力学的主要定律、热力学势等内容,因为这样既不可能使年轻的学生听众很好地理解,也不可能兼顾该研究所的同行们的兴趣所在。因此,为了避免左右为难,我大胆地开门见山,从一张关于熵的画片入手,尽可能直截了当,但又自然而然地触及热力学最重要的核心概念。令人惊奇的是,用这种方法竟然能轻松而又合乎逻辑地阐明热力学的整体理论,而无须求助于传统理论的研究结果。听众对我的讲话产生了强烈共鸣,这激励我去完善我的方法,删掉不必要的内容,夯实理论基础,并根据新的需要开发出一套数学工具和方法,这些考虑奠定了上述系列讲座的基础。

这里,我要感谢 F. Bruhn, M. Bühring, M. Deneke, J. Heesenmann 和 W. Stränz 诸位先生,他们帮助改写了我那不太完整的笔记,使其更具可读性。由于他们的努力,本书得以较快地出版。如果没有他们的帮助,我无法抽出时间来完成这项工作。我还必须提到 M. Melcher 先生,是他为我准备了讲座所需的大量实验。同时,我也不能忘记我的嫂子 Gd. Job 夫人,她耐心而细致地完成了书稿的打印工作。1970 年圣诞节之前,本书的初稿终于完成。之后,书稿在 1971 年经彻底修订后,由汉堡化学学会首次以讲义形式刊印。为了使书稿更好地过渡到符合常规的教科书形式,书中添加了一些常用的术语和数学方法,另外还增加了一些章节,最后形成了目前的版本。

Georg Job

1972 年 5 月于德国汉堡

英文版前言

很早以前我就计划将本书德文版翻译成英文版,但始终未能挤出时间着手进行。后来还是在我的兄长 Eduard Job 的推动之下,才使这项翻译工作得以全面开展。他的想法是,要将本书所述的方法介绍给更多读者。他早年在汉堡和芝加哥学习热力学这门课时遇到了许多困难,有切肤之痛。因此他有一个强烈的动机,那就是让后学者们不再遭遇他自己所遭遇过的困难。

在此我向 Harry Schmeichel(美国加利福尼亚州)、Timm Lankau(中国台湾)、Hans Fuchs(瑞士)和 Joel Rosenberg(美国马萨诸塞州)诸位深表谢意。他们对全书进行了翻译、校对、订正和修改,以便更好地表达本书的基本概念,使之易于理解。由于新的概念和方法需要使用许多尚未确定标准译名的新术语,他们所遇到的困难是可想而知的。我还要感谢久保基金会(Job-Foundation),感谢他对于包括本书在内的 Karlsruher Physikkurs(KPK)系列教材的长期一贯的慷慨支持。

现在,2007年IUAPC(国际纯化学和应用化学联合会,International Union of Pure and Applied Chemistry——译者注)大会即将在意大利都灵召开。为此,我有充足的理由至少为本书准备好一个临时版本。然而,由于时间仓促,我最后仍旧只拿出了一本不太完整的书稿。对此,我深感抱歉。最后,我要感谢大家对本书提出的所有改进建议,并真诚地欢迎读者批评指正。

Georg Job

2007年7月于德国汉堡

作者电子邮箱:Georg.Job@gmx.de

Contents

录

1. 引言	1
2. 纯热力学	3
2.1 热	3
2.1.1 对于热的直观理解	3
2.1.2 热* 的测量	7
2.1.3 热* 的测量方法	9
2.2 功和温度	11
2.2.1 势能和能量守恒	11
2.2.2 热* 势	13
2.2.3 热张力	14
2.2.4 温度	15
2.2.5 热* 机	16
2.2.6 热功	17
2.2.7 热* 容	17
2.3 热* 产生	18
2.3.1 绝对温度	18
2.3.2 热* 产生的必要条件	19
2.3.3 可行过程和不可行过程	20
2.3.4 损耗功	21
2.3.5 热* 传导	21
2.4 在绝对零度时的热* 量	23
2.5 与其他热学理论的比较	24
2.5.1 与传统热力学的比较	24
2.5.2 历史背景	29

3. 普通热力学	32
3.1 弹性耦合	32
3.1.1 弹性现象	32
3.1.2 主物理量	33
3.1.3 正耦合和反耦合	35
3.1.4 能量和力	35
3.1.5 基本效应和耦合效应	37
3.1.6 不稳定现象	39
3.2 导数的数学运算规则	40
3.2.1 变量的变换	40
3.2.2 导数倒置规则	42
3.2.3 应用指南	46
3.2.4 应用	48
3.2.5 必需的已知系数数目	50
3.3 力-热耦合的简单例子	50
3.3.1 物体的形变	51
3.3.2 橡皮筋	53
3.3.3 钢丝	54
3.4 全向压力下的物体	57
3.4.1 主方程和耦合	57
3.4.2 体积	58
3.4.3 熵含量	59
3.4.4 压缩系数、膨胀系数和比热容	60
3.5 其他系统	62
3.5.1 伽伐尼电池	62
3.5.2 压电效应和热电效应	63
3.5.3 磁热效应	65
3.5.4 双金属片	66
3.6 各种传统的概念	67
3.6.1 能量形式	68
3.6.2 热、功和热力学第一定律	69
3.6.3 温度、熵和热力学第二定律	71
3.6.4 焓、热函数	72
3.6.5 最大有用功	75

3.6.6	自由能、热力学势	76
3.6.7	平衡条件	79
3.7	常用的数学方法	80
3.7.1	特征函数、麦克斯韦关系式	80
3.7.2	可逆循环	82
3.7.3	系统性的计算方法	84
3.7.4	应用实例	86
4.	化学热力学	88
4.1	引言	88
4.2	物质的量	90
4.3	化学势	91
4.3.1	能和势	91
4.3.2	物质扩散的趋势	94
4.3.3	水的计算实例	96
4.4	物质传递与其他过程的耦合	98
4.4.1	物质对体积和熵的需求量、摩尔质量	98
4.4.2	主方程和耦合	100
4.5	物质的转化	103
4.5.1	化学转化的条件	103
4.5.2	V, S 和 ξ 之间的耦合	105
4.5.3	相变	107
4.5.4	λ 相变	109
4.6	均质物体	109
4.6.1	量的方次(幂)	110
4.6.2	量的“切割”	111
4.6.3	系数的简化	112
4.7	高度稀薄物质的渐近定律	113
4.7.1	低浓度下的化学势	113
4.7.2	稀薄气体的性质	115
4.7.3	混合物内的化学势	117
4.7.4	渗透,稀溶液的沸点和冰点	119
4.7.5	质量作用定律	121
4.7.6	溶液平衡	121

4.8 外界场效应	123
5. 熵产生过程的热力学	124
5.1 力学中的例子	124
5.2 昂萨格定理	126
5.3 电流和熵流之间的耦合	128
5.4 更多的实例	130
专业名词术语中英文对照	132

1. 引言

人们普遍认为热力学是一门艰深而抽象的学科,对初学者来说,尤其如此。热力学的发展过程显现出某种自行其是的特点,它与力学和电学等当时发展较成熟的学科似乎没有什么关联,致使其概念难以采用与物理学其他分支学科作类比的方法来加以阐明。如果我们试图根据日常生活经验凭直觉来理解热力学,那么反而会产生更多困惑。热力学所包含的众多抽象概念如熵、焓、态函数、循环、自由能、可逆性和潜热等,加重了学生认识这门学科全貌的困难。

例如,“热”(heat)这一概念就明显地反映出一种理论和直觉之间的矛盾。根据日常生活经验,人们认为它是一种可以在火炉里产生,存在于加热后的房间内,并能从打开的窗户里随空气逸出的东西。然而从物理学的角度来看,热既不是产生于火炉里,包含在室内的某种东西,也不是从打开的窗户中逸出的某种东西。严格地说,热在理论物理学中指的是通过分子的无规则运动或辐射传递到物体中的能量,而不是什么包含于或产生于物质内部的东西。在物理学中,热与功一样,代表从一个物体传递到另一物体的一种能量形式,而不是物体的一种固有属性。^① 如果用数学语言来描述,那么热量(quantity of heat) Q 与功一样,并非状态的函数,因而它的微分 dQ 是不完全的。当那些即便曾接受过大学理科教育的人都无法理清其间关系的时候,这种理论和直觉之间的冲突就表现得特别明显。举例来说,许多人坚持认为,物体不但接受热,而且还可以持有热。这种观点从直觉上说也许是正确的,但是从理论上看不正确的,除非在某些极为特殊的条件之下。

针对这种情况,我们采用了一种不同于以往物理教科书中所述的热概念,成功地解决了我们所面临的问题。我们在一些中学和大学的教学实践中多年来坚持采用新概念,尽管尚未改变整个局面,但已牢牢地站稳了脚跟。可见,创建一种以热的直觉概念为基础的理论,即使仅仅作为一种学术实践活动,也完全是值得的。目前,这一尝试业已获得成功。一种不拘一格、富有活力的热力学理论已经脱胎而出,使热力学有了一个全新的发展起点。由此产生的建立在新的基

^① 即便是这种关于热的描述,也未能在不同的物理教科书中完全统一起来。

础之上的热力学教学框架,也已经在概念上重新进行了布局,同时摒弃掉所有不必要的数学术语。

新方法的优点是其数学上的严密性,各种概念之间的一致性,以及与直觉感知之间的相容性。另一方面,它对于一个多世纪的常规思维方式的离经叛道当然也肯定有其不利的一面。不过通过全然避免使用热(heat)这个含义模糊的词,人们对于引入它的新解释的不适应或抵触情绪可以得到缓解。为此,在我们这本书里,除了在开始的几章节里无法回避“热”这个词的使用以外,在后面的章节里,为使论述清晰起见,凡是涉及它的地方一般都予以略去,尽管这样做会影响读者对某些陈述的直觉感知。

2. 纯热力学

本章在狭义的热现象范围内论述热力学。我们将讨论热量的测量方法、热流和热产生、在热传递过程中的能量转换,并阐明诸如温度、热容和热机等基本概念。后面几章的内容叙述热现象和其他物理现象(如热膨胀、绝热冷却、转变热和热电现象)之间关系的一些定律。

2.1 热

在物理学中,自然定律通常用各个可观测的量之间的数学关系式来表述。这些量可以用它们的直接测量准则来定义,也可以通过对其他一些可测量量进行间接计算的规程来定义。为了理解这些定义,我们首先需要对该学科有一个定性的概观。我们的目标是选择一种测量过程,这种过程能保持与人们的日常生活和常用语言密切相关的特点。当然要想成功地做到这一点,前提是在自然界中存在着这种可能性。

2.1.1 对于热的直观理解

在日常生活中,人们对于热有些什么样的感知呢?我们可以观察到一些不同的概念层面,下面粗略地来描述一下它们的特点。

第一层面:热像冷一样,是物体的一种性质。它可以由摩擦或火产生。当产生的原因消失时,受热的状态就渐渐地消退。热的物体会自行地慢慢冷却,而冷的物体会自行地慢慢变热。

第二层面:热和冷以不同的数量存在于物体中。物体中所包含的热量越多,它就显得越热。加热大的物体要比加热小的物体需要更多热量。当物体冷却时,热并没有消失,而是流到周围环境中去了。例如,将一只烧热的锅放入冷水,它周围的水就变热了。热和冷都可以产生,例如,热可以用电热板产生,冷可以用冰箱产生。

第三层面:物体之所以摸上去热是因为它含有热。物体之所以摸上去冷是因为它缺少热。在冰箱中没有产生出冷,而是那里的热被抽到外界环境中去了。

所抽出的热并没有消失,而是扩散到整个房间中去了,就像是在湖中扔下一块石头后所产生的涟漪或在房间里传播的声波。

在第一层面上,热仅仅被理解为一种强度,更确切地说,一种热度(hotness)。第二层面引入了热量(amount of heat)的概念,它给人的初步印象是,热和冷可以产生,但不能被消灭。在第三层面上,这一观点通过将“冷”处理为“热的缺失”而得到简化,但仍保留第二层面上的其他内容。

现在我们更深入地讨论上述观点,并将注意力放在最后也是最高的概念层面上。概括地说,热或多或少地存在于每一物体之中,它可以从一个物体传递到另一物体或从物体中抽出。不过,热的总量却只能增加而不能减少。为了完整地进行描述,我们再解释对几个简单现象的观察结果。

(1) 热产生

图 2-1 给出了热产生的几种过程的实例。根据经验,我们知道热只能通过消耗某种东西而产生,就像我们平常所说的那样:“消耗一定量的燃料(以产生火),消耗一定量的力(以产生摩擦),消耗一定量的电(进行电加热),等等。”

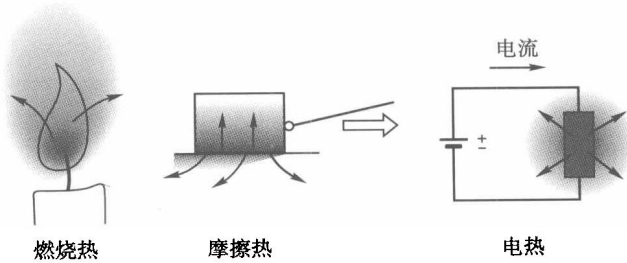


图 2-1 热产生

(2) 热分布

所加入的热大体上均匀地自行分布在整個均质物体上(见图 2-2),以至其内外所有部分都变得一样热。作为对比,带电导体中的电荷量只分布在其外表面上,在它的内部没有电荷量。

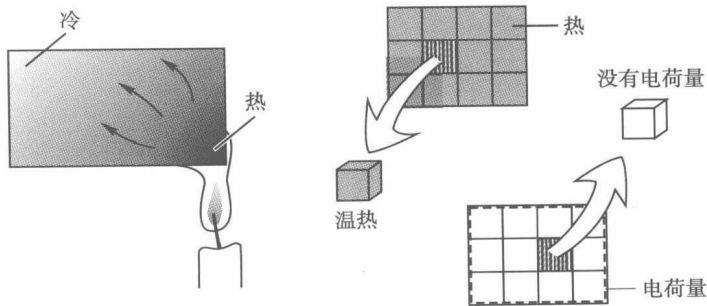


图 2-2 热的分布(与电荷量的分布比较)

(3) 热传递

热从热的物体流到冷的物体,直到它们变得一样热为止(见图 2-3)。有些物质(如金属)导热良好,有些物质(如泡沫材料)导热不良。良导体用于热传递,不良导体则用来绝热。

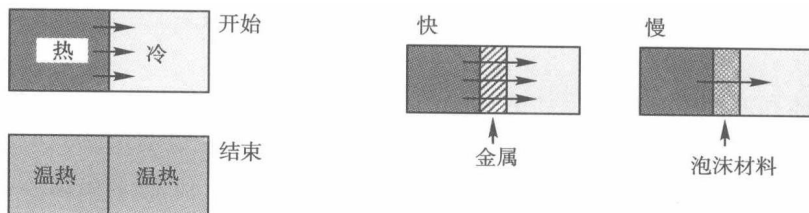


图 2-3 热从热的地方传到的冷的地方

(4) 热的重量

当一个热的物体冷却下来时,它的重量没有产生可以察觉得到的减轻(见图 2-4)。因此,我们可以认为热是没有重量的。我们不想在这里讨论热的本质,我们只是想通过它的一些性质来描述它的特点。

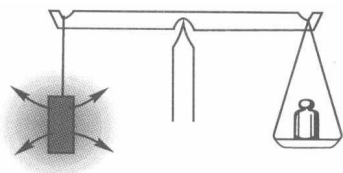


图 2-4 (天平秤的)平衡并未受到冷却(或加热)物体的影响

(5) 膨胀和热交换

橡皮筋的热度与它的拉长程度有关。当它被拉长时,它就会热起来,即使没有外来的热加上;接着,热流向周围环境,使它慢慢冷却(见图 2-5)。当橡皮筋被释放时,它就会变冷,即使没有附加的热流出;现在热又从周围环境慢慢地流回来,直到最后橡皮筋与周围环境一样热。

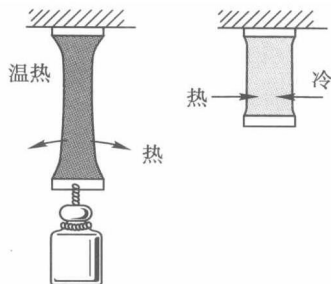


图 2-5 橡皮筋的伸长

当我们使空气压缩或膨胀时,也会发现同样的情况。当压强减小时,气体的热度下降;当压强增大时,气体的热度升高(见图 2-6)。当我们将气体置入气缸时就会看到以下情况。通过移动活塞,我们可以方便地改变气体的压强。当气缸未处于“不透热”状态时,热可以通过气缸壁流入或流出。这就与橡皮筋实验的情况一样,气体的热度也会相应地升高或下降,但最后还是与周围环境的一样。

固体和液体的情况与气体的相似,但所观察到的效果不如气体那样明显。

将气缸中的气体与海绵(见图 2-7)进行类比,形象地说明了我们可以如何去理解热在气体或其他任何物体中的“吸收”或“排放”。我们将在后面更详细地研究这种情况。

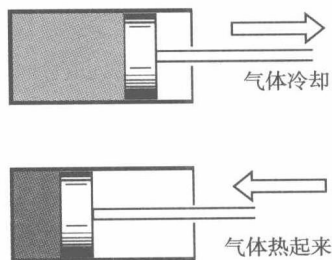


图 2-6 气缸中的气体

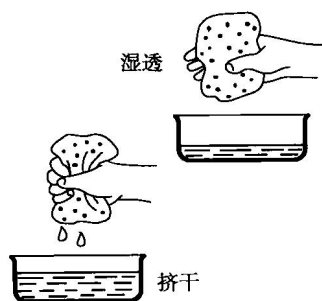


图 2-7 海绵模型

(6) 热的副效应

向物体供热时所产生的的最主要的效应是使它变得比原来热。然而,我们还可以观察到大量其他的副效应(见图 2-8)。例如,金属杆膨胀,双金属片发生弯曲,磁铁失去磁性,电池电压产生变化,冰熔解和水蒸发等。应当指出,熔解中的冰和沸腾时的水并没有变得更热,只是液态水和水蒸气的量分别有所增加。在这两种转化过程中,热的主效应(即热度升高)并没有发生。当热被移走时,各种热效应就都消失了:金属杆收缩回去,双金属片变直,磁铁恢复磁性,水重新结冰,等等。

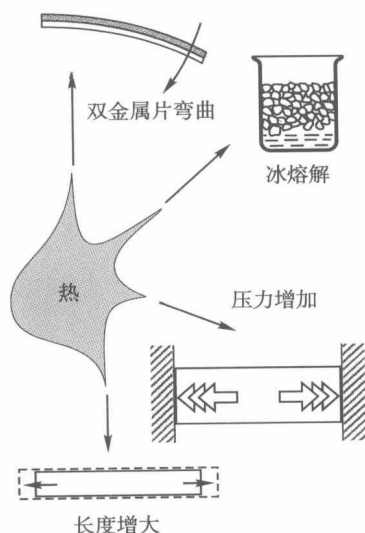


图 2-8 热所引起的各种副效应

至此,有些读者可能已注意到,我们这里称作热的东西在根本上不同于传统热力学中对热的解释。在传统热力学中,“热”这个词指的是能量的一种特殊形式。对比之下,本书对于热的描述类似于对电荷、质量或容积的描述。例如,“热荷”(thermal charge)这一术语在我们的讨论中具有实际意义。为了避免与传统物理学混淆起见,当对“热”采用新解释时,我们在它(无论单独出现或以组合词形式出现)后面加上一个星号(*);当对“热”采用传统解释时,则在它后面用点(·)作记号,以资区别。

2.1.2 热*的测量

到目前为止,我们已经用完全定性的方法考察了热*的性质和效应。在这些观察的基础上,为了建立一种能用实验验证的理论,我们需要定义对热*的数量以及它的效应的大小的测量方法,比如热度的测量方法。在定义这些测量方法之前,我们先来做一些初步设想。

我们假定热*具有不可消灭性或不灭性(indestructibility)的主要结果是,热*产生的过程就像照相机胶卷一样不能往回倒。过程的逆向发生(可逆)意味着可以将所产生的热*消灭掉,而这违背我们关于热*具有不灭性的假设。因此,每一步骤都可以倒过来的可逆过程是产生不了热*的。为了避免无法控制的热*的增加,我们规定在我们的测量过程中必须运用可逆过程。尽管这样会使测量变得更加困难,但我们没有其他替代办法。

那么哪些过程是可逆的呢?我们在前面从(1)到(3)这些部分中所叙述的过程肯定都是不可逆的。从来没有人观察到过燃烧中的蜡烛会自行地从周围环境中回收热和气体并恢复到原来的长度。热*既不会自动地聚集在某个地方,也不会自动地从冷的物体流到热的物体。一般来说,自发的过程不可能具有可逆性,因为如果是可逆的话就意味着它应当可以任意地流向每一方向。

相比之下,我们在前面从(5)到(6)这些部分中所介绍的过程在理想条件下有可能是可逆的。例如,将一根严格绝热的橡皮筋分成许多细小步骤逐渐地进行拉伸,那么它就会一步一步地变热。当所有这些步骤一步一步地倒退回去时,橡皮筋就会逐步地冷却下来,直到恢复为起始状态。其实,甚至它与周围环境之间的热*交换在原则上也完全是可逆的。如果橡皮筋张力的增大(或减小)十分缓慢,以致几乎察觉不到它变得比周围环境热一些(或冷一些),那么过程的正向路径与逆向路径之间的温度差趋于消失(见图 2-9)。此外,其他由温度引起的长度变化、体积变化、聚集态的变化等通常也是可逆的。

为了定量地表示热*量(amount of heat),我们可以以下面的方法为例进行讨论。当我们把热*加到一根 1 m 长的杆子中时(目前我们忽略加热步骤的细

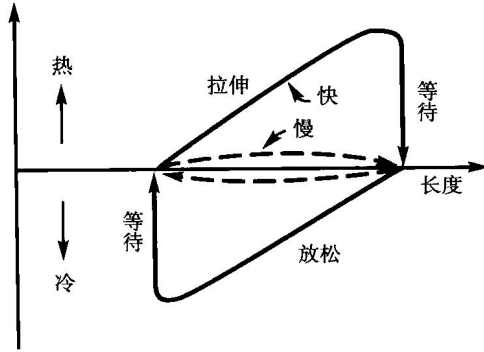


图 2-9 橡皮筋的拉伸和放松

节), 杆子就会膨胀。当其长度增大到 1.001 m 时, 我们停止给它加热。然后我们对一根新的同样长度的杆子重复上述步骤。接着, 我们对第三、第四根……杆子重复这一步骤, 直到所有的热* 都储存起来为止。在整个过程中, 我们不一定每次都要用新的杆子。当用过的那根杆子冷却到长度为 1 m 时, 我们可以再次用这根杆子。我们有理由假定每次加热所需的热* 是相同的。因此, 我们只需要数一下所加热的杆子的数目, 就可以测量出所用的热* 的总量。这个过程与用相同的量杯来测量容器内水的总量的道理是一样的(见图 2-10)。

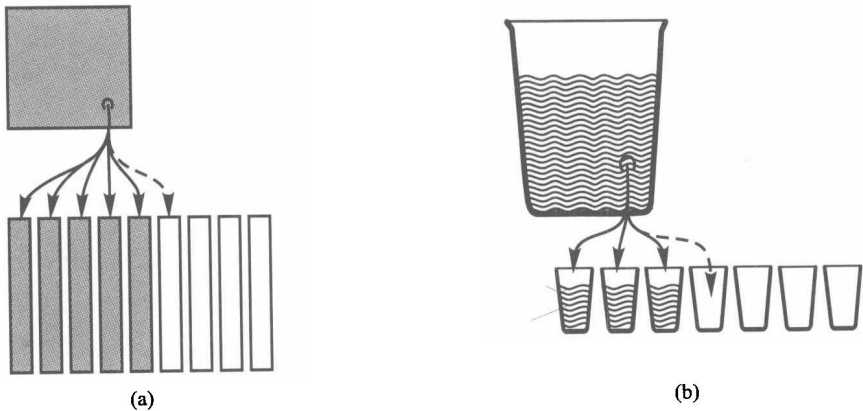


图 2-10 像把水分成几份那样(b), 把热也分成几份(a)

另一种方法是熔解体积相同的冰块。在受控条件下熔解一块经精确规定的冰块所需的热* 量可以用来作为热* 的单位。根据经验, 我们知道无论使用两块分隔开来的冰块, 还是两块紧靠在一起的冰块, 或者一块重量与两块小冰块相同的大冰块, 效果都是一样的。这一结论可以推广到 n 块冰块。其实, 与其用数冰