

热学·统计物理

REXUE TONGJIWULI

主 编 吴俊芳

副主编 张英堂 杜亚利

西北工业大学出版社

热学·统计物理

主 编 吴俊芳
副主编 张英堂 杜亚利

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书以热学的基本概念和规律、热力学定律和统计物理的基本热力学函数等为主体内容,从宏观和微观两个方面研究了热现象及其规律,使读者能够对热现象有更加深入的认识。全书共 13 章,其内容包括温度、气体分子运动论的基本概念、气体分子热运动速率和能量的统计分布律、气体内的输运过程、热力学第一定律、热力学第二定律、热力学函数、液体、相变、近独立粒子的最概然分布、玻耳兹曼统计、玻色统计和费米统计等,每章配有相应的例题和习题。本书融合了热学和统计物理学的内容,在内容取舍上避免重复,以满足学时缩短的需要,便于教学和阅读。

本书可作为高等学校物理专业的教材或参考书,也可供其他相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

热学·统计物理/吴俊芳主编. —西安:西北工业大学出版社,2011.9
ISBN 978-7-5612-3192-0

I. ①热… II. ①吴… III. ①热学—高等学校—教材 ②统计物理学—高等学校—教材
IV. ①O551②O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 193721 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpu.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:13.875

字 数:334 千字

版 次:2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月第 1 次印刷

定 价:30.00 元

前 言

我们依据高等学校物理类本科生“热学”和“热力学与统计物理学”课程教学大纲的基本要求,结合多年为本科生讲授“热学”和“热力学与统计物理学”课程的经验,通过参阅国内、外同类教科书,融合了热学和热力学与统计物理学的内容,把热现象中的宏观理论和微观理论编写成为“热学·统计物理”讲义,便于学生学习和掌握。本书是在原有讲义的基础上,经过反复的教学实践,进一步补充、修改而成的。

本书主要针对应用物理学专业的本科生,考虑到应用物理学专业的课程设置,对传统热学教学内容进行了删减,例如,固体部分,由于应用物理学专业有“固体物理”这门课程,因此,在本书中删除了“固体”这部分的内容。

本书可作为高等学校应用物理学专业的教材或参考书,也可供其他相关专业师生参考。

本书在内容上覆盖了“热学”和“热力学与统计物理学”课程的内容,但在所用课时上却远少于这两门课程的课时之和。这是由于《热学·统计物理》在内容安排上删除了这两门课程中重复的内容,同时考虑到课程设置,凡是涉及其他课程讲授过的内容都做了相应的缩减,这样所用课时就相对地减少了。另外在《热学·统计物理》中,把反映宏观理论的“热学”和反映微观理论的“统计物理学”两部分安排在一学期学完,能使学生建立起对“热学”的一个完整的、系统的理论框架,也便于学生在学习中对比和更深入地理解宏观理论和微观理论的关系,理解宏观量是微观量的统计平均值的含义。

全书共 13 章,系统地阐述了热学的基本概念和规律、热力学定律和统计物理的基本热力学函数等主体内容,从宏观和微观两个方面研究了热现象及其规律,使读者对热现象有更加深入的认识。各章分别为绪论;温度;气体分子运动论的基本概念;气体分子热运动速率和能量的统计分布律;气体内的输运过程;热力学第一定律;热力学第二定律;热力学函数;液体;相变;近独立粒子的最概然分布;玻耳兹曼统计;玻色统计和费米统计。本书每章节都配有相应的例题,每章后面附有习题以帮助读者加深对所学知识的理解。

本书由吴俊芳任主编,并负责统稿,张英堂、杜亚利任副主编。具体编写分工为吴俊芳编写了绪论、第 1~6 章,张英堂编写了第 7~10 章,杜亚利编写了第 11~12 章。吴俊芳、张英堂和杜亚利长期担任“热学”和“热力学与统计物理学”课程的教学,从教学实践中对该书的内容进行了反复的甄选和提炼,并在内容的安排和其他课程的延续性上做了大量的工作。

在本书的编写过程中,张英堂和杜亚利做了很多工作。西安工程大学理学院应用物理系各位同仁也给予了大力的支持和帮助,并提出了许多宝贵的意见,同时还参考了汪志诚、李椿、赵凯华和秦允豪等编者的国内出版的同类教科书,在此一并表示由衷的感谢。

由于学识水平有限,书中有不妥之处恳请读者提出宝贵意见和建议。

编 者
2011 年 6 月

目 录

绪论.....	1
0.1 热学的研究对象	1
0.2 热学的研究方法	1
0.3 热学的发展简史	2
第 1 章 温度.....	4
1.1 平衡态 状态参量	4
1.2 温度	6
1.3 温标	7
1.4 气体的状态方程.....	13
习题	18
第 2 章 气体分子运动论的基本概念	20
2.1 物质的微观模型.....	20
2.2 理想气体的压强.....	25
2.3 温度的微观解释.....	28
2.4 范德瓦耳斯气体的压强.....	30
习题	32
第 3 章 气体分子热运动速率和能量的统计分布律	33
3.1 麦克斯韦速率分布律.....	33
3.2 用分子射线实验验证麦克斯韦速度分布律.....	40
3.3 玻耳兹曼分布律.....	42
习题	46
第 4 章 气体内的输运过程	48
4.1 气体分子的平均自由程.....	48
4.2 输运过程的宏观规律.....	51
4.3 输运过程的微观解释.....	54
习题	59

第 5 章 热力学第一定律	61
5.1 热力学过程	61
5.2 功	63
5.3 热量	66
5.4 热力学第一定律	67
5.5 热容量 焓	69
5.6 气体的内能 焦耳-汤姆逊实验	72
5.7 热力学第一定律对理想气体的应用	76
5.8 循环过程 卡诺循环	83
习题	91
第 6 章 热力学第二定律	93
6.1 热力学第二定律概述	93
6.2 热力学第二定律的统计意义	97
6.3 卡诺定理	100
6.4 热力学温标	101
6.5 熵	102
6.6 熵增加原理	107
习题	110
第 7 章 热力学函数	112
7.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分	112
7.2 基本热力学函数的确定	116
7.3 特性函数	118
7.4 热辐射的热力学性质	120
7.5 磁介质的热力学性质	122
习题	123
第 8 章 液体	125
8.1 液体的微观结构 液晶	125
8.2 液体的物态性质	127
8.3 液体的表面性质	129
习题	136
第 9 章 相变	138
9.1 一级相变 克拉珀龙方程	138

9.2 气液相变 固液相变 固气相变 三相图	140
9.3 范德瓦耳斯等温线 对比物态方程	147
习题	149
第 10 章 近独立粒子的最概然分布	150
10.1 粒子运动状态的经典描述	150
10.2 微观粒子运动状态的量子描述	152
10.3 系统微观运动状态的描述	155
10.4 等概率原理	158
10.5 分布和微观状态	159
10.6 玻耳兹曼分布	162
10.7 玻色分布和费米分布	164
10.8 三种分布的关系	166
习题	167
第 11 章 玻耳兹曼统计	169
11.1 热力学量的统计表达式	169
11.2 理想气体的物态方程	172
11.3 麦克斯韦速度分布律	174
11.4 能量均分定理	176
11.5 理想气体的内能和热容量	180
11.6 理想气体的熵	185
11.7 固体热容量的爱因斯坦理论	188
11.8 顺磁性固体	189
11.9 负温度状态	190
习题	192
第 12 章 玻色统计和费米统计	194
12.1 热力学量的统计表达式	194
12.2 费米系统	197
12.3 弱简并理想玻色气体和费米气体	198
12.4 玻色-爱因斯坦凝聚	200
12.5 光子气体	203
12.6 金属中的自由电子气体	207
12.7 白矮星	210
习题	212
参考文献	214

绪 论

0.1 热学的研究对象

人类生存在四季交替、气候变换的自然界中,冷热现象是人类最早观察和认识的自然现象之一。温度就是反映物体的冷热程度的物理量,自然界中与温度有关的现象称为热现象。热现象是自然界中极为普遍的物理现象。热现象的产生是物质内部大量分子无规则热运动的结果,热现象是热运动的宏观表现,热运动则是热现象的微观本质。热运动不是孤立的,在一定条件下可以与其他运动形态相互转化,如摩擦生热、挥发降温、汽缸内气体吸热对外做功、电流通过电阻发热和温差电池等。因此,研究热运动同其他运动形态转化的规律也是热学研究的另一个重要基本内容。

热学是研究物质热现象、热运动规律以及热运动同其他运动形式之间相互转化规律的一门学科,是物理学的一个重要组成部分,它和理论力学、量子力学、电动力学构成物理学中的四大力学。热现象是通过宏观物体或物体系表现出来的,而宏观物体则是由大量的微观粒子(分子或原子)组成的。

0.2 热学的研究方法

热现象和热运动涉及大量的微观粒子,因此,研究热现象和热运动就不能像力学那样跟踪每一个粒子的运动情况。人们研究热现象和热运动主要是从宏观和微观两个方面入手的,采用了宏观的方法(热力学方法)和微观的方法(统计物理学方法)来研究热现象和热运动。

1. 热力学方法

热力学方法是研究物质热运动的宏观规律,以观测和实验事实为基础,应用数学方法,对由实验总结出的热现象规律进行严密的逻辑推理和演绎从而研究物质热学性质,得出有关物质各种宏观性质之间的关系,以及宏观物理过程进行的方向和限度等方面的结论。这种方法称为热力学方法。

热力学方法的主要成果:建立热力学四个定律和热力学概念,如压强、温度、内能、热容、热量、熵、焓、自由能等。其中,热力学第一定律依靠能量概念说明了一切热力学过程遵循能量守恒,热力学第二定律依靠熵概念说明了一切热力学过程具有方向性和限度。

任何理论都有两面性。热力学方法的优点是结论具有很高的可靠性和普遍性,其缺点是由于热力学理论不涉及物质的微观结构和粒子的运动,把物质看成是连续的,因此不能解释宏观性质的涨落及宏观现象的微观本质。

2. 统计物理学方法

统计物理学是研究物质热运动的微观理论。它认为物质是由大量分子(粒子)组成的,分

子不停地做无规则运动,分子间有相互作用,虽然单个分子运动具有不确定性,但是整体遵循统计规律。人们紧紧抓住热力学系统这一特点,首先建立分子微观模型,然后运用力学规律和数学统计方法,确定微观量和宏观量之间的关系,即物质的宏观性质是大量微观粒子运动的集体表现,认为宏观量是微观量的统计平均值,进而阐明宏观量的微观本质。这种方法称为统计物理学方法。

统计物理学方法的优点是它可以把热力学的几个基本定律归结于一个基本的统计原理,阐明了热力学定律的统计意义。其缺点是由于对物质的微观结构所作的往往只是简化的模型假设,因而所得到的理论结果往往只是近似的。

热力学方法准确可靠,但不能揭示本质。统计物理学方法虽可揭示本质,但因其建立在假设基础之上而具有近似性。热力学对热现象给出普遍而可靠的结果,可以用来验证微观理论的正确性;统计物理学则可以深入热现象的本质,使热力学的理论获得更深刻的意义。两种方法是相辅相承,缺一不可的。

0.3 热学的发展简史

热学的发展历程也是人类探索热的本质的过程,关于热的本质最有影响力的两种对立理论就是热质说和热动说。热质说认为热是一种没有质量的特殊物质,热动说认为热是物质粒子的微观运动。

中国商周时期的“五行”说,认为世界万物都是由金、木、水、火、土五种基本元素组成的。这里把火作为组成物质的一种基本元素,是热质说的萌芽。赫拉克利特认为火是一切自然事物的普遍始源。古代西方认为火、土、水、气是构成万物的四个主要元素,这些都是热质说的萌芽。

在公元前4世纪之后,热质说主要由古希腊的原子论者推动,较出名的是留基伯和德谟克利特,以及伊壁鸠鲁和卢克莱修。他们认为万物都是由不可分的原子构成的,原子由于形状、次序和位置上的不同形成不同的元素。德谟克利特认为,原子在热度上是有不同的,冷热的感觉是原子不同组合的结果。卢克莱修把火看做由“热的种子”即某种粒子形成,这是一种明确的热质说的观点。

古希腊热动说最有力的推动者是米利都学派,有泰勒斯、阿那克西曼德和阿那克西米尼等人。他们的观点是热(火)是由基原物质的运动变化产生出来的。古希腊的另外一位著名学者柏拉图也是热动说的支持者。

伦福德于1798年发表了关于摩擦生热的实验得出热不是物质而是运动的结论,戴维在1799年完成了他的具有创造力而又有说服力的实验,即将两块冰放在真空容器中,进行相互摩擦,结果在其周围以外的冰块也融解了。由此证明了摩擦引起了物体中的粒子振动,这种振动正是热。伦福德和戴维的实验最终为热动说的确立提供了宝贵的实验依据,直到19世纪中叶,在能的转化和守恒定律建立之后,热质说才被彻底抛弃,热动说取得了这场争论的胜利。

1850年前后,物理学界普遍认识到了热现象和分子运动的联系,但微观结构和分子运动的物理图像仍是模糊或未知的。凭借着对分子运动的假设和统计方法的运用,克劳修斯正确地导出了气体实验公式。另外,麦克斯韦和玻耳兹曼在研究分子分布规律和平衡态方面也做出了卓有成效的工作。后来吉布斯把玻耳兹曼和麦克斯韦所创立的统计方法推广而发展成为

系统的理论,将平衡态和涨落现象统一起来并结合分子动理论一起构成统计物理学。

1900年,在欧洲物理年会上,英国物理学家开尔文发表过一段非常著名的讲话。其中,他不仅讲道“19世纪已将物理学大厦全部建成,今后物理学家的任务就是修饰完善这座大厦了”,而且还讲道“在物理学的天空中几乎一片晴朗,只存在两朵乌云”。他所指的两朵乌云其实就是迈克耳孙-莫雷测量“以太风”实验和测量黑体辐射实验,其结果用现有的经典物理无法解释这两个事实。后来对“以太”测量的研究和爱因斯坦狭义相对论的建立,揭示了经典牛顿时空观的严重缺陷;而对黑体辐射能谱分布规律的研究及对热容量的研究,揭示了经典统计物理学理论的重大缺陷,发现了微观运动的新特性。1900年,普朗克提出了能量量子化的假设,用这种假设成功地揭示了黑体辐射问题,与量子力学的有机结合使经典统计物理学发展成为量子统计物理学。20世纪50年代以后,非平衡态热力学和统计物理学得到了迅速发展,其代表人物是比利时物理学家普里高金。

第 1 章 温 度

本章主要介绍热力学中几个重要的物理概念,例如热力学系统、平衡态、状态参量、温度、热力学第零定律、温标,在此基础上推导了理想气体的状态方程。

1.1 平衡态 状态参量

研究热现象及其规律都是在平衡态的情况下进行的,要反映平衡态的性质就需要状态参量。下面就围绕这两个概念进行论述。

1.1.1 热力学系统

通常把由大量微观粒子组成的宏观物体(气体、液体或固体)称之为热力学系统,简称为系统,而系统以外的其他物体称为外界。依据系统与外界关系可把热力学系统分为孤立系统、封闭系统(简称闭系)、开放系统(简称开系)和绝热系统。孤立系统是指与外界既无物质交换也无能量交换的系统。孤立系统就意味着系统与外界没有相互作用,这与实际情况是不相符的。因为,严格的无相互作用是不存在的,所以,孤立系统是一个理想模型,当相互作用微不足道时,可略去相互作用而作为孤立系统来处理。封闭系统是指与外界有能量交换,但无物质交换的系统。例如:各种容器中的气体、液体,由于器壁的阻挡没有物质交换,但可交换热量。封闭系统是客观存在的,但毕竟受到限制,因而比开放系统少。开放系统是指与外界既有能量交换,又有物质交换的系统。例如:在化学反应中,敞开的容器在蒸发的同时又在吸热。开放系统是广泛存在的。绝热系统是指系统与外界无热量交换,但可以有能量交换,只是不通过热传递交换能量。

1.1.2 平衡态

平衡态是一个很重要的概念,是热力学的理论基础,因此,必须对平衡态进行较为详尽的讨论。

一个孤立系统经过足够长的时间后,系统的各种宏观性质在长时间内不发生变化,这样的状态叫做平衡态。平衡态的研究对象是孤立系统,这是前提条件,说明平衡态是系统内部微观粒子热运动的结果,而不是外界作用的结果,表明这是孤立系统的固有属性。离开了孤立系统这个前提条件,也能实现宏观性质长时间不变,但这不是平衡态,只能叫做稳态。例如,有一封闭容器,如图 1.1.1 所示,用隔板分成 A, B 两部分, A 部储存有气体, B 部为真空。抽去隔板后, A 部的气体就会向 B 部运动。在这个过程中气体内各处的状况是不均匀的,而且随着时间不断地改变,一直到最后达到各处均匀一致的状态为止。如果没有外界影响,则容器中的气体将始终保持这一状态不再发生宏观变化。

当两个冷热程度不同的物体互相接触时,热的物体变冷,冷的物体变热,直到最后两物体达到各处冷热程度均匀一致的状态为止。这时如果没有外界影响,则两物体将始终保持这一状态,不再发生宏观变化。再如,将水装在开口的容器中,则水将不断蒸发,直到蒸发完为止。

但如果把容器封闭,如图 1.1.2 所示,则经过一段时间蒸发现象将停止,即水和蒸汽达到饱和状态,这时如果没有外界影响也不再发生宏观变化。这里都有一个隔绝外界作用的隔板,其内部就是孤立系统所占空间。

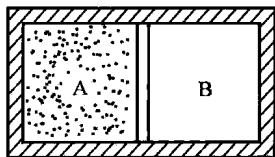


图 1.1.1 气体的自由膨胀

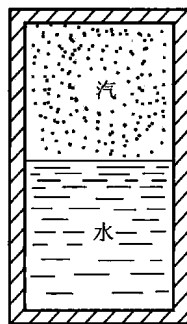


图 1.1.2 密闭容器内水的蒸发

在平衡态下,虽然宏观性质不随时间变化,但是孤立系统内部的大量微观粒子却在永不停息地运动,只是运动的平均效果不变。因此,热学中的平衡是一种动态的平衡,称热动平衡,这与力学中的平衡是截然不同的。在平衡态下,系统宏观量的数值可以发生微小的变化,可以比平均值大或小,这种现象称为涨落,这是热现象所特有的。涨落在一般条件下很微小,只有在适当条件下才看得到,并且可自动回到平均值,这是统计规律的必然表现。

1.1.3 状态参量

为了描述一个热力学系统的平衡态,必须引入系统的体积、压强、温度等量,这些量能用仪表直接测量,一般能被感觉和观察,叫做宏观量。在平衡态下,虽然热力学系统的各种宏观量都具有确定的值,但彼此可能不互相独立,人们把可以独立改变,并足以确定热力学系统平衡态的一组宏观量叫做状态参量,简称态参量。系统的其他宏观量则可表示为态参量的函数,叫做态函数。

在热学中,常用的态参量有五类:

(1)几何参量。它表示系统在空间的延展范围,常用的几何参量是体积 V ,其国际单位为立方米(m^3),另外还有升(L)、毫升等(mL),它们之间的换算关系为 $1\text{m}^3=10^3\text{L}=10^6\text{mL}$ 。

(2)力学参量。它表示系统中分子碰撞时的相互作用,其平均效果对应的是力学参量。热力学中所关心的力学参量是压强 p ,压强的国际单位是帕(Pa),常用的单位还有标准大气压(atm)和厘米汞柱(cmHg),它们之间的换算关系为

$$1\text{atm}=1.013\times 10^5\text{Pa}=76\text{cmHg}$$

(3)化学参量。它表示系统中各化学组分的质量和摩尔数等。如果系统内不发生化学反应,则系统的各组分不发生变化,常用的表示系统的化学参量有各组分的质量(m)或摩尔数(n),它们的国际单位分别为千克(kg)和摩尔(mol),若物质的摩尔质量为 M ,则有

$$n=m/M$$

(4)电磁参量。它表示当系统处于电磁场中时,有时还要考虑电场和磁场的影响。常用的电磁参量有电场强度(E)和磁感应强度(B)。

(5)热学参量。它反映系统内部微观粒子运动的剧烈程度,是热现象特有的参量,热学参

量是温度 T , 其国际单位为开(K)。

在实际问题中, 究竟需要用几个参量才能完全描述系统的热力学状态, 这就需要根据条件加以选择, 一般情况下需要这五种参量才能确定系统的热力学平衡态, 但并不是所有的系统都需要所有的参量才能确定系统的平衡态。例如, 当所研究的问题不涉及电磁性质时就不需要电磁参量, 若系统中无化学反应发生或者不必考虑与化学成分有关的性质时就无须引入化学参量。如果只需要力学参量、热学参量、几何参量和化学参量这四种参量就能完全描述系统的热力学平衡态, 那么这样的系统称为简单系统。本书所研究的热力学系统若无特殊说明指的都是简单系统。

1.2 温 度

温度的概念起初是建立在人的感觉之上的, 感觉热的物体温度高, 感觉冷的物体温度低, 温度反应物体的冷热程度。这种规定似乎很自然, 但是要回答为什么不能做相反的规定这个问题时, 仅仅凭借生活经验和感觉就无法回答这个问题, 因为它涉及了温度的物理本质。下面就温度的相关问题进行展开。

1.2.1 热力学第零定律

首先介绍热平衡概念, 在此基础上再论述热力学中非常重要的热力学第零定律。

1. 热接触

将两个分别处于平衡态的系统 A 和 B 用一刚性隔板分隔开, 若 A, B 两系统的状态可独立地变化而互不影响, 则各自达到平衡态, 这种刚性隔板称为绝热壁, 如图 1.2.1 (a) 所示, 厚木板、石棉板等都可视为绝热壁。若 A, B 两系统中其中一个系统状态的变化会引起另一个系统状态的变化, 这种刚性隔板称为透热壁, 如图 1.2.1 (b) 所示, 金属板为透热壁。两系统通过透热壁的接触称为热接触。

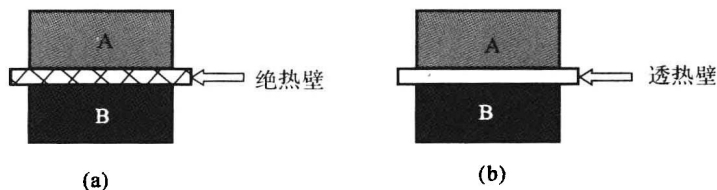


图 1.2.1 热接触

2. 热平衡

两个系统发生热接触后其状态都将发生变化, 但经过一段时间后, 两个系统的状态不再变化, 两个系统最后达到共同的平衡态。这种平衡态是两个系统在发生热接触的条件下达到的, 所以叫做热平衡。热接触是实现热平衡的充分条件。例如, 一块铁和一杯水可以有各自独立的不同的平衡态, 如果将烧红的铁块丢进水里, 铁块变冷, 水变热, 各自的状态都发生了变化, 经过一段时间后, 铁块和水达到了相同的平衡态, 只要不受外界影响, 这个状态就不再发生变化。这里铁块和水通过热接触并传递了热量, 最终达到共同的热平衡。

3. 热力学第零定律(热平衡定律)

通过实验发现, 如果热力学系统 A 和 B 都与第三个热力学系统 C 的同一状态处于热平衡

(见图 1.2.2 (a)), 则这两个系统 A 和 B 彼此也必定处于热平衡(见图 1.2.2 (b))。

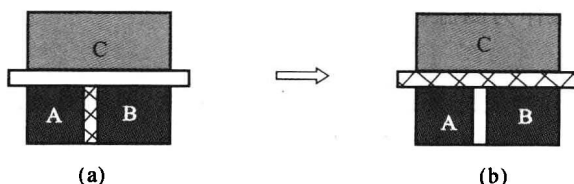


图 1.2.2 热力学第零定律

根据上述实验得到结论:如果两个系统 A, B 都与第三个系统 C 达到热平衡, 则系统 A, B 彼此处于热平衡, 这一结论称为热力学第零定律, 也称为热平衡定律。热力学第零定律是 1930 年由福勒正式提出的, 比热力学第一定律和热力学第二定律晚了 80 余年。虽然这么晚才建立热力学第零定律, 但实际上之前人们已经开始应用它了。热力学第零定律独立于热力学第一、第二、第三定律, 但是它又不能列在这三个定律之后, 因为它是这三个定律的基础, 在逻辑上应该排在最前面, 所以叫做热力学第零定律。

1.2.2 温度

热力学第零定律为建立温度概念提供了实验基础。这个定律反映了处在同一热平衡状态的所有热力学系统都具有一个共同的宏观特征, 这个宏观特征就是由这些互为热平衡系统的状态所决定的一个数值相等的状态函数, 这个状态函数被定义为温度。在热力学第零定律的基础上, 可以进一步认识温度, 温度实质是反映了系统的某种性质, 也就是说, 温度是决定一系统是否与其他系统处于热平衡的宏观性质, 即一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。

作为一个整体的几个系统, 在达到平衡后彼此分开, 并不会改变每个系统本身的热平衡状态, 这说明热接触只为热平衡的建立创造条件, 而系统平衡时的宏观性质则是由系统内部本身的热运动所决定的。温度越高, 表明系统内部的大量分子的热运动越剧烈, 温度的这种定义与日常生活经验是一致的。温度是系统的状态函数, 在微观上反映了处于热平衡系统的微观粒子热运动的强弱程度。热力学第零定律表明, 一切互为热平衡的系统有相同的温度。定义了温度这个热力学中最重要的物理量, 为制造温度计和比较温度的高低提供了理论根据, 所以说热力学第零定律具有重要的实际意义。

1.3 温 标

定义了温度, 有了测量温度的依据, 接下来就是怎样制造温度计, 实现对温度的测量。首先介绍表示温度的一个重要概念——温标, 温标是温度的数值表示法。温度计的建立都是以某一种温标为根据, 这里主要介绍经验温标、定容气体温标、定压气体温标、理想气体温标、热力学温标等。

1.3.1 经验温标

要建立经验温标, 必须具备的四要素有测温物质、测温属性、测温固定点和测温关系。下面以常见的液体(水银)温度计来说明温标的四要素。

1. 测温物质

测温物质是指制作温度计所采用的媒介物质。测温物质可采用固、液、气等各种物质, 例

如水银温度计、酒精温度计、煤油温度计、气体温度计、双金属片温度计和金属螺旋表盘温度计。体温计就是采用水银作为测温物质的温度计。

2. 测温属性

测温属性 X 表示媒介物质的某种随温度变化的属性,即测温物质随温度变化的性质,是测温的依据。温度的变化是由测温物质的某一物理性质变化体现出来的。温度变化引起的物理性质变化很多,最常见的有热胀冷缩,即体积变化反映温度变化,这便是各种液体温度计测温的根据。例如,体温计就是根据水银的体积随温度变化制定的,另外电流热功当量效应的单值属性作为测温属性自动控制恒温箱的温控原理。

3. 测温固定点

测温固定点是为了使温度有明显的刻度,必须定出两个标准位置。历史上规定海平面上一个大气压(1 atm=101.325 kPa)时,纯水的沸点是 100°C ,冰点为 0°C ,这种选择是人为规定的,但已成习惯且通用。以后会看到,只要一个固定点就够了,且这个点是不能人为随意选择的。

4. 测温关系

测温关系是测温属性 X 与温度 T 之间的函数关系, $T=AX$ (一般为线性关系),其图形即为温度曲线 $X-T$ 。即使是同一种物质,不同的测量属性与温度的函数关系也有根本的区别。例如,若体膨胀和温度的函数关系经限制后成线性关系,则在同一温度范围内折射率 n 与温度 T 的关系一般就不是线性的;若以体膨胀显示温度,则两定点间的刻度是均匀的,若以折射率 n 反映温度,则两定点间的刻度就是非均匀的。因此,只有掌握准确的测温属性的测温关系,才能最后制成可以实用的温度计。测温关系是最不易实现的,因为这与物质的结构有关,要精确地写出测温关系并不容易。一般地说,不同的温度段,其测温曲线可能不同。温度计的测温范围越大,误差也会越大,再者,温度范围太大,已使测温物质的物态发生了变化,测温属性变了,原来的刻度也就不成立了。因此,每个温度计都必须在其适用的温度范围内使用。一般情况下,任一物质的某一物理属性是随温度的变化而单一显著变化的,这种物质都可以用它作为测温物质,即可以用它来制作温度计。但是选择不同测温物质或不同测温属性所确定的经验温标并不严格一致,必须进行统一,这就是理想气体温标。

例 1.3.1 在历史上,对摄氏温标是这样规定的:假设测温属性 X 随温度 t 作线性变化,即 $t=aX+b$,并规定冰点温度是 t_0 ,沸点温度是 t_{100} 。设 X_0 和 X_{100} 分别表示在冰点和沸点时 X 的值,试求常数 a 和 b 的值。

解 因为 $t=aX+b$,由已知条件可得

$$\left. \begin{aligned} t_0 &= aX_0 + b \\ t_{100} &= aX_{100} + b \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

解得

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{t_{100} - t_0}{X_{100} - X_0} \\ b &= \frac{t_0 X_{100} - t_{100} X_0}{X_{100} - X_0} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

例 1.3.2 当水银温度计浸在冰水中时,水银柱的长度为 l_0 ;当水银温度计浸在沸水中时,水银柱的长度为 l_{100} 。试求:

(1) 当温度为 t 时,水银柱的长度 l 为多少。

(2) 当温度计浸在某种沸腾的化学溶液中时,水银柱的长度为 l_1 ,试求溶液的温度 t_1 。

解 设水银柱的长度 l 与温度 t 成线性关系,即

$$t = al + b \quad (1)$$

冰点温度 t_0 , 沸点温度为 t_{100} , 依据已知条件可得

$$\left. \begin{aligned} t_0 &= al_0 + b \\ t_{100} &= al_{100} + b \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

解得

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{t_{100} - t_0}{l_{100} - l_0} \\ b &= \frac{t_0 l_{100} - t_{100} l_0}{l_{100} - l_0} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

则式(1)可表示为

$$t = \frac{t_{100} - t_0}{l_{100} - l_0} l + \frac{t_0 l_{100} - t_{100} l_0}{l_{100} - l_0} \quad (4)$$

当温度为 t 时,则由式(4)可得水银柱的长度为

$$l = \frac{l_{100} - l_0}{t_{100} - t_0} \left(t - \frac{t_0 l_{100} - t_{100} l_0}{l_{100} - l_0} \right) \quad (5)$$

当水银柱的长度为 l_1 时,则由式(4)可得溶液的温度 t_1 为

$$t_1 = \frac{t_{100} - t_0}{l_{100} - l_0} l_1 + \frac{t_0 l_{100} - t_{100} l_0}{l_{100} - l_0} \quad (6)$$

1.3.2 气体温度计

这里只讨论简单气体系统温度计。气体的状态参量(p, V, T)中温度为待测量,只有 p, V 两个测温属性,因此,气体体积和压强可分别作为测温属性建立定容气体温度计和定压气体温度计。

1. 定容气体温度计

定容气体温度计是当气体的体积(V)保持不变时,选气体的压强随温度的变化来标示温度,即测温属性为 $p = p(T)$ 。定容气体温度计结构如图 1.3.1 所示,图中 C 是测温泡,测温泡内充有测温气体,与外界隔绝,将测温泡与待测温度的系统充分进行热接触,气体的压强将随温度的变化而变化,其压强数值将由右侧的水银压力计测出。由于该温度计很容易实现定容测温,因此,有较高的实用价值。

2. 定压气体温度计

定压气体温度计是气体的压强(p)不变,而气体的体积随温度发生变化,即 $V = V(T)$,通过测量气体的体积变化而达到测温的目的。测量体积改变很方便,但要实现定压却并不容易。因为,力学问题总是要比单纯的几何问题复杂得多,所以,只有在特殊情况下才使用定压气体温度计。

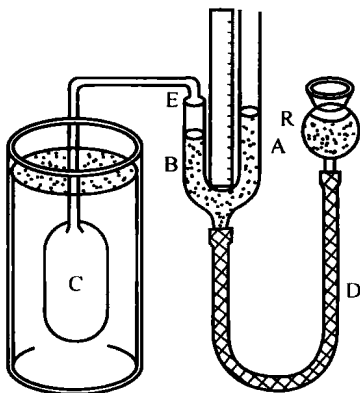


图 1.3.1 定容气体温度计

1.3.3 理想气体温标

1. 定容气体温标

定容气体温标的测温物质是气体,测温属性是压强,规定其测温关系为线性关系,即

$$T(p) = ap \quad (1.3.1)$$

式中, a —— 比例系数。

只要知道了 a 就可求得 p 所对应的 T , 不同的气体有不同的比例系数 a , 这个比例系数一般是根据实验确定出来的。这里只有一个系数, 因此只须一个条件(注意, 摄氏温度的固定点是两个条件)。可见, 气体温标开始与摄氏温标有区别了, 1954 年, 国际上规定用水的三相平衡共存实验来确定 a 。下面就给出确定 a 的过程和固定点的选择。

水的三相平衡点就是指纯水、纯冰和纯水蒸气平衡共存时所对应的温度记为 T_{tr} , tr 是三相平衡共存时的专用下标。严格规定 $T_{tr} = 273.16 \text{ K}$, 对应的压强为 p_{tr} 。定容气体温标之所以选择一个实验作为定点, 是因为在化学纯的前提下, 任何地方测出的水的三相点都相同, 所以温标有了统一的基础, 可以通用。那么, 根据水的三相平衡点温度和压强的规定, 定容气体温标的测温关系为

$$273.16 \text{ K} = ap_{tr} \quad (1.3.2)$$

比例系数为

$$a = \frac{273.16 \text{ K}}{p_{tr}} \quad (1.3.3)$$

式(1.3.1)可表示为

$$T(p) = 273.16 \text{ K} \frac{p}{p_{tr}} \quad (1.3.4)$$

由式(1.3.4)测得温度计中气体的压强 p , 可确定待测系统的温度 T 。

定容气体温标只是特定温标, 定容气体温标常用的测温物质有氢气、氮气、氧气和空气等。实验表明, 作为测温物质的气体不同, 除根据规定对水的三相点的读数相同外, 对其他温度的读数可能还有差别。现以氢气、氮气、空气和氧气作为测温物质的定容气体温度计, 测定水在沸点时的温度为例说明。如图 1.3.2 所示为四种不同气体实验的结果, 可以看出用不同的测温物质测得的温度有一定的测温差别。例如, 当 $p = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 时, 对应的温度测量值分别为 373.14 K , 373.19 K , 373.28 K , 373.48 K 。这表明气体温标仍与气体的个性有关, 这并