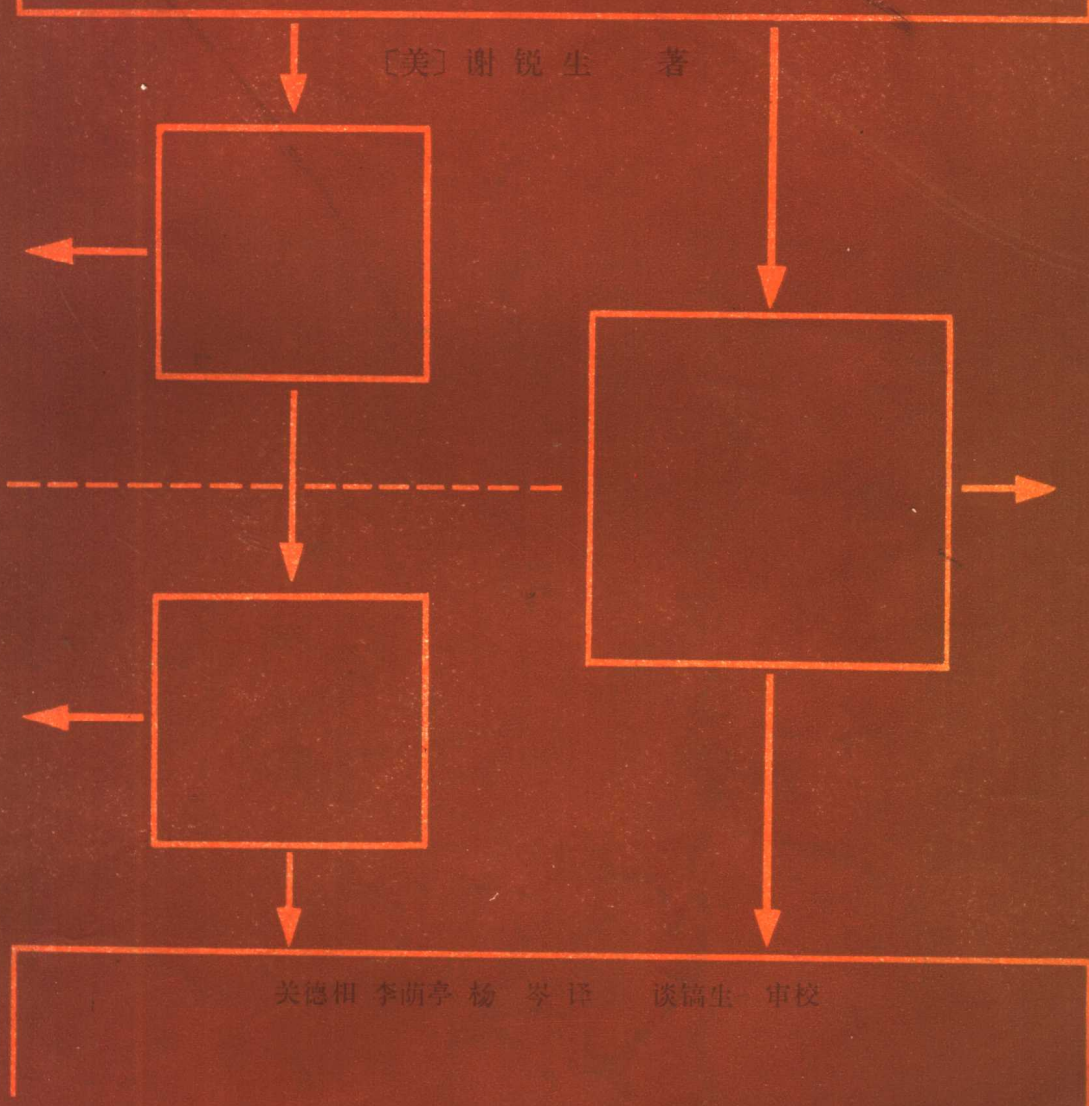


# 热力学原理

[美] 谢锐生 著



关德相 李荫亭 杨 岑 译 谈锦生 审校

人民教育出版社

# 热力学原理

[美] 谢锐生 著  
关德相 李荫亭 杨 岑 译  
谈镐生 审校

人民教育出版社

## 内 容 提 要

本书是美籍学者谢锐生(Jui Sheng Hsieh)教授所著《热力学原理》的中译本。原书用英文写成,1975年由麦克劳-希尔(McGraw-Hill)图书公司出版。

全书共十一章。第一章综述热力学第一和第二定律的基本内容。第二章讲述热力学的一般关系式。第三、四、五章讨论热力学原理对可压缩系统的应用,主要研究单元气体及气体混合物、溶液等多元系统的热力学性质以及稳定性和相平衡等问题。第六、七章讨论不可压缩系统的热力学关系,主要研究弹性系统、界面张力系统、电磁场系统和引力场系统的热力学性质。第八、九、十章论述低温热力学,主要介绍低温的产生、超导体、超流动性和热力学第三定律。第十一章讨论化学反应的平衡问题。

本书取材广泛,内容新颖,理论性强,且深入浅出,便于阅读。书中附有大量的例题、习题及图表。

本书可作为动力、化工及工程热物理各专业高年级大学生、研究生及教师参考用书,亦可供有关科技人员参考。

## 热力学原理

[美] 谢锐生 著

关德相 李荫亭 杨 岑 译

谈毓生 审校

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷三厂印刷

通县满庄装订厂

开本 787×1092 1/16 印张 20 字数 442,000

1980年12月第1版 1981年9月第1次印刷

印数 00,001—10,500

书号 15012·0296 定价 1.70 元

## 致中译本读者

拙著《热力学原理》承中国科学院力学研究所关德相等翻译成中文,由人民教育出版社印行,本人谨向他们致以感谢。拙著之翻译印行,藉供国内大学作教材及参考资料,这也算是本人对祖国科学建设尽了微薄的力量。

谢锐生

一九八〇年于美国新泽西州

## 序 言

热力学与多种科学和工程分支有关,它的基本定律得到广泛的应用。本书的目的在于对各种热力学系统提供一个清晰而统一的处理方法。各种不同的课题将有助于学生在目前和将来运用热力学理论解决实际问题的能力。

本书作为经典热力学第二教程,主要供高年级大学生和一年级研究生用。对于缺乏热力学知识的读者,本书第一章介绍第一定律和第二定律的基本原理。随后在第二章中详述关于简单可压缩系统热力学的一般关系式。这些关系式在后面三章中则被用于三类可压缩系统。第三章研究单元气体系统的状态方程及其热力学参数的计算。第四章介绍包括气体混合物和溶液在内的多元系统的基础知识。第五章讨论稳定性和多元相平衡。从第六章开始,本书转至不可压缩系统。第六章分析弹性系统和具有界面张力的系统。第七章分析外力场系统,外力场包括磁场、电场和重力场。后面三章涉及低温热力学。第八章讨论低温的产生,包括气体的液化和磁冷。第九章介绍超导性和超流动性问题。第十章讲述热力学第三定律和负开氏温度。在本书的最后即第十一章研究反应平衡。

在本书的编写过程中,作者始终把学生放在首位。对与本学科有关的内容作了充分详细的介绍。重要的推导不留给学生,而是放在本书的课文内。为了具体说明这些理论及应用,本书列举了许多全解例题。此外,在每章的末尾还有课外习题。本书的最后还附有大多数习题的答案。

假定读者在数学方面的基础知识是熟悉微积分,少数需要特别注意的数学方法在书中作了介绍。

除美国外,所有大国都使用国际制单位。现在美国也努力转用国际制单位。但是,因为现在学生必须具备使用各种单位进行计算的能力,所以在例题和习题中采用了各种单位制。尽管如此,书中的所有基本关系式仍是利用一般方法推导出来的,并且对任何单位制都是适用的。

在本书附录中,给出了许多物质的热力学性质图表,其中还包括单位换算表。

本书计划作为一学期课程的教科书。但是,它提供的材料很充分,使教师在课题的选择上有充分余地,以满足学生需要。下面列出的章节可考虑做为机械工程学生的恰当内容:

第二章和第三章;

第 4-1~4-4 节;

第 5-1~5-4 节,第 5-6~5-9 节;

第 6-1~6-5 节;

第 7-1~7-3 节,第 7-5~7-6 节;

第 8-1~8-6 节;

第 9-1, 9-2 和 9-6 节;

第 10-1, 10-2, 10-5 和 10-6 节;

第 11-1~11-4 节。

如果需要侧重化工方面, 则第四、五、十和十一章应该全部包括进去, 不宜有任何省略。

我非常感谢俄亥俄州大学(the Ohio State University)W. B. 克艾(W. B. Kay)博士, 他友善地通读了全部初稿并提出了许多宝贵的意见。我还应该感谢新泽西州理工学院(New Jersey Institute of Technology)的 R. P. 柯契诺(R. P. Kirchner)和 C. E. 威尔逊(C. E. Wilson)两位博士, 他们也阅读了全部手稿并提出了有益的建议。我愿意向南方教会大学(Southern Methodist University)J. P. 霍尔曼(J. P. Holman)博士、普林斯顿大学(Princeton University)W. R. 斯柯瓦特(W. R. Schowalter)博士和斯特温斯理工学院(Stevens Institute of Technology)J. H. 泡特(J. H. Potter)博士表示我的谢意, 他们阅读完手稿之后, 做了有价值的评论。我特别感谢麦克劳-希尔图书公司(McGraw-Hill Book Company) B. J. 克拉柯(B. J. Clark)先生, 他在编辑方面提了不少意见, 做了不少评论。最后, 我希望向我的妻子王清兰表示我的谢意, 她辛勤而耐心地打印了手稿。

谢锐生(J. S. Hsieh)

# 符 号 表

## 拉丁字母

$a$	活度
$a, A$	比亥姆霍兹函数和总亥姆霍兹函数
$A$	面积
$A_c$	如方程(8-9)中所表示
$a, b, c, A, B, C$	状态方程中的常数
<b>B</b>	磁感应
$B, C, D$	第二、第三和第四维里系数
$B_J$	布瑞洛因函数
$c$	比热
<b>C</b>	电容
$C_c$	居里常数
$c_p, C_p$	定压比热和定压热容
$c_v, C_v$	定容比热和定容热容
$c_\sigma, C_\sigma$	定应力比热和定应力热容
$c_\epsilon, C_\epsilon$	定应变比热和定应变热容
$C_L$	定长度热容
<b>CH</b>	定磁场热容
$C_M$	定磁矩热容
$c_\sigma, E$	定应力和定电场比热
$c_\sigma, P$	定应力和定极化比热
$c_\epsilon, E$	定应变和定电场比热
$c_\epsilon, P$	定应变和定极化比热
<b>D</b>	电位移
$D_m$	去磁因数
$e$	电荷
$e$	自然对数底
$e, E$	比储存能和总储存能
<b>E</b>	电位
<b>E</b>	电场或电场强度
$f$	逸度
$F$	自由度
$F$	力
$g, G$	比吉布斯函数和总吉布斯函数
$g$	重力加速度
$g_L$	兰德(Landé)分裂因数

## 拉丁字母

$\Delta G_R$	反应的吉普斯函数变化
$h, H$	比焓和总焓
$\Delta H_F$	生成焓
$\Delta H_R$	反应焓
<b>H</b>	磁场或磁场强度
$H_c$	超导体的临界磁场或阈磁场
$H_0$	在 0°K 时的临界磁场
$i$	电流
<b>I</b>	总磁矩
$J$	总角动量量子数
$k$	比热比 $c_p/c_v$
$k_B$	波尔兹曼常数
$k_2$	亨利定律中的比例常数
$K(T)$	平衡常数
$l, L$	长度
$L$	潜热
$m$	质量
$\dot{m}$	质量流率
$m$	克离子质量
$M, m$	分子量
<b>M</b>	每单位体积的磁化强度或磁矩
$n$	摩尔数
$N$	顺磁离子数
$N$	绕组匝数
$N_A$	阿佛加得罗常数
$p$	压力
$p_c$	临界压力
$p_r$	对比压力 $p/p_0$
$p_r$	在气体表中使用的相对压力
<b>P</b>	每单位体积的电极化强度或电偶极矩
$P'$	总电矩
$q, Q$	单位质量传热量和总传热量
$\dot{Q}$	传热率
$r$	组元的数目

**拉丁字母**

$r, R$	半径
$R$	普适气体常数
$R_i$	个别气体常数
$s, S$	比熵和总熵
$\Delta S_R$	反应的熵变
$t, T$	温度和绝对温度
$T_c$	临界温度
$T_0$	标准参考温度
$T_0$	超导体的转变温度
$T_r$	对比温度 $T/T_r$
$T^*$	磁温度
$u, U$	比内能和总内能
$\Delta U_R$	反应内能
$v, V$	比容和总体积
$v_c$	临界比容
$v_r$	对比比容 $v/v_c$
$v_r$	在气体表中使用的对比比容
$v, V$	速度
$v_2$	第二声速
$w, W$	单位质量的功和总功
$\dot{W}$	做功的速率或功率
$x$	摩尔成分
$x$	品质
$y, Y$	摩尔参数和相应的广延参数
$Y$	杨氏等温弹性模数
$Y_s, Y_T$	绝热和等温弹性刚度系数
$z$	高度
$Z$	压缩因子
$Z_c$	临界压缩因子
$Z$	电荷

**希腊字母**

$\alpha$	状态方程的常数
$\alpha$	热膨胀系数
$\alpha$	热变形系数
$\beta$	热应力系数
$\gamma$	活度系数
$\gamma$	状态方程的常数
$\gamma$	表面张力
$\Gamma$	如方程(6-55)中所表示
$\Delta$	有限差分

**希腊字母**

$\epsilon$	应变
$\epsilon_0$	自由空间电容率
$\zeta$	如方程(8-4)中所表示
$\eta$	热效率
$\theta$	角度
$\Theta$	特征常数
$\kappa$	介电常数
$\kappa$	等温压缩系数
$\kappa_{G-L}$	京兹伯格-朗道常数
$\kappa_s$	绝热压缩系数
$\kappa_s, \kappa_T$	绝热和等温弹性柔量系数
$\lambda$	穿透深度
$\mu$	化学势
$\mu_B$	波尔磁子
$\mu_J$	焦耳-汤姆逊系数
$\mu_0$	真空磁导率
$\nu$	化学计算系数
$\xi$	相干长度
$\pi$	渗透压力
$\pi$	$\pi = 3.14159$
$\rho$	密度
$\rho_n$	正常流体密度
$\rho_s$	超流体密度
$\sigma$	应力
$\tau$	表面层厚度
$\tau$	时间
$\varphi$	相数目
$\phi$	$\phi = \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T}$ , 如气体表中所表示
$\chi$	磁化率
$\psi$	离心势
$\psi$	重力势
$\omega$	角速度

**下标**

$f$	饱和和液体
$fg$	饱和蒸汽和饱和液体的参数差
$g$	饱和蒸汽
$i$	饱和固体
$i$	多元系统中第 $i$ 个组元
$l$	组元 $l$
$l$	状态 $l$



### 上标

-	符号上加“—”(如 $\bar{V}_i, \bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{G}_i$ 和 $\bar{A}_i$ ) 表示分摩尔参数
0	纯组元
*	理想气体状态
⊕	标准状态
( $\alpha$ )	$\alpha$ 相
( $\beta$ )	$\beta$ 相
( $n$ )	正常传导相
( $S$ )	超导相
( $\Delta$ )	界面层

### 特殊记号

$d$	参数的微分变化
$\bar{d}$	路径函数的微变化
$\delta$	从平衡状态的虚偏离
$\Delta$	$\Delta =$ 终态 - 初态
$(\partial y / \partial x)_z$	保持 $z$ 为常值, $y$ 关于 $x$ 的偏微分
$\sum_{i=1}^r y_i$	$y_1 + y_2 + \dots + y_r$ 之和

### 单位符号

A	安培
atm	物理大气压
bar	巴
Btu	英热单位
c	百分之一, 即表示乘 $10^{-2}$ 的一个词头

### 单位符号

C	库仑
°C	摄氏温度
cal	卡
d	十分之一, 即表示乘 $10^{-1}$ 的一个词冠
ft	英尺
°F	华氏温度
g	克
hp	马力
h	小时
in	英寸
k	千, 即表示乘 $10^3$ 的一个词冠
kJ	千焦耳
kN	千牛顿
°K	开氏温度
lbf	磅力
lbm	磅质
m	米
min	分
mmHg	毫米汞柱
psia	磅力/英寸 <sup>2</sup> (绝对压力)
rpm	转/分
°R	莱氏温度
s	秒

# 目 录

致中译本读者	1
序言	2
符号表	1
<b>第一章 基础</b>	<b>1</b>
§ 1-1 定义	1
§ 1-2 热力学平衡	1
§ 1-3 可逆过程和不可逆过程	2
§ 1-4 温度和温度测量方法	3
§ 1-5 热量	4
§ 1-6 功	5
§ 1-7 热力学第一定律	6
§ 1-8 热力学第二定律	9
§ 1-9 热力学温标	11
§ 1-10 熵	12
§ 1-11 喀喇塞特瑞原理	16
§ 1-12 热力学面	19
习题	24
<b>第二章 热力学的一般关系式</b>	<b>26</b>
§ 2-1 引言	26
§ 2-2 偏导数基础	26
§ 2-3 简单可压缩系统	29
§ 2-4 比热关系式	32
§ 2-5 熵、内能和焓的关系式	35
§ 2-6 焦耳-汤姆逊系数	37
§ 2-7 克拉贝龙方程	39
§ 2-8 热力学关系的布里奇曼表	41
§ 2-9 理想气体关系式	43
习题	48
<b>第三章 实际气体状态方程</b>	<b>51</b>
§ 3-1 范得瓦尔状态方程	51
§ 3-2 贝蒂-布里奇曼状态方程	54
§ 3-3 其它状态方程	55
§ 3-4 维里形式的状态方程	58
§ 3-5 根据状态方程计算热力学参数	60
§ 3-6 对比态原理	68
§ 3-7 通用热力学参数图	71

§ 3-8	状态方程的普遍热力学研究	74
	习题	77
<b>第四章</b>	<b>多元系统</b>	80
§ 4-1	基本方程	80
§ 4-2	分摩尔参数	83
§ 4-3	二元系统	87
§ 4-4	气体混合物	83
§ 4-5	逸度	95
§ 4-6	理想溶液	100
§ 4-7	稀溶液	107
§ 4-8	活度和非理想溶液	108
	习题	112
<b>第五章</b>	<b>多元相平衡</b>	114
§ 5-1	平衡判据	114
§ 5-2	稳定性	116
§ 5-3	复相平衡	119
§ 5-4	二元汽-液系统	122
§ 5-5	共沸混合物	126
§ 5-6	吉布斯相律	128
§ 5-7	沸点的升高和凝固点的降低	130
§ 5-8	渗透平衡	133
§ 5-9	高级相变	135
	习题	137
<b>第六章</b>	<b>弹性与界面张力系统</b>	139
§ 6-1	拉伸弹性金属丝所作的功	139
§ 6-2	简单弹性系统	139
§ 6-3	三维弹性系统	143
§ 6-4	橡胶的弹性	148
§ 6-5	界面张力功	151
§ 6-6	平面界面	152
§ 6-7	弯曲界面	155
	习题	157
<b>第七章</b>	<b>外力场系统</b>	159
§ 7-1	磁化功	159
§ 7-2	简单磁系统	161
§ 7-3	极化功	164
§ 7-4	压电现象	166
§ 7-5	重力场中的热力学关系式	169
§ 7-6	离心场	171
	习题	174
<b>第八章</b>	<b>低温</b>	176

§ 8-1	低温的产生	176
§ 8-2	几种气体液化系统	177
§ 8-3	氦同位素的相特性	182
§ 8-4	顺磁体	184
§ 8-5	离子去磁	187
§ 8-6	磁致冷器	190
§ 8-7	核去磁	193
§ 8-8	低于 1°K 的温度测量	194
	习题	197
<b>第九章</b>	<b>超导性与超流动性</b>	199
§ 9-1	超导性-第一类超导体	199
§ 9-2	第一类超导系统的热力学	203
§ 9-3	中间态	207
§ 9-4	超导性理论的发展	209
§ 9-5	第二类超导体	211
§ 9-6	超流动性	214
§ 9-7	热-力学效应	216
§ 9-8	第二声	217
	习题	221
<b>第十章</b>	<b>热力学第三定律</b>	223
§ 10-1	第三定律	223
§ 10-2	接近绝对零度的热力学参数	225
§ 10-3	同素异形变化	227
§ 10-4	玻璃与第三定律	229
§ 10-5	负开尔文温度	231
§ 10-6	负温度热力学定律重述	233
	习题	235
<b>第十一章</b>	<b>反应平衡</b>	237
§ 11-1	引言	237
§ 11-2	化学反应的第一定律分析	239
§ 11-3	化学反应的第二定律分析	243
§ 11-4	理想气体的反应	244
§ 11-5	第三定律在化学反应中的应用	248
§ 11-6	燃料电池	249
	习题	251
附录 1	拉格朗日待定乘子法	254
附录 2	度量单位	256
附录 3	物理常数	258
附录 4	物质的性质	259
	部分习题答案	301

# 第一章 基 础

## § 1-1 定 义

热力学是一门基础科学,它研究热能和其它形式的能量、它们之间的转换以及能量与物质特性之间的关系。已经发展起来的经典热力学并未追究物质的结构,它仅涉及大量分子集合体的平均特性,而不涉及个别分子的特性。换句话说,经典热力学是用宏观的观点处理宏观现象。另一方面,统计热力学研究物质的微观结构,并用力学定律对大量单个粒子进行统计分析。本书研究经典热力学方面的一些问题。

为了集中研究,在热力学分析中,详细论述包含在某指定边界之内的聚集物质,其边界既可以是运动的,也可以是固定的。这样规定的聚集物质叫做热力学系统,与这个系统有关的外部一切事物叫做环境或外界。具有固定含量的系统称为封闭系统,其含量可通过物质穿越边界而变化的系统称为开口系统。

系统在任何时刻的状态是它在相应时刻的存在状况。依赖于系统状态的任何物理量或特性称为系统的参数。热力学参数可分为强度参数和广延参数。系统的强度参数与系统质量的多少无关。例如压力、温度和比容是熟知的强度参数。系统的广延参数是这样的参数,其整个系统的参数数值等于系统所有部分的参数数值之和。例如容积、能量和质量均是广延参数。

当系统的任何一个参数改变时,系统的状态也发生变化,并说系统经历一个过程。起始状态和终止状态完全相同的过程称为循环。

系统的参数仅依赖于系统的状态,而与状态是如何达到的无关。参数值在某一状态下的唯一性使其称为状态函数或点函数。反之,依赖于过程(系统在这个过程中从一个状态变化到另一个状态)的路径的量称为路径函数。因为参数是点函数,它的微分在数学上必然是恰当微分或全微分。参数微分的线积分与连接两端状态的路径或曲线无关,而在循环的特殊情况下,这个积分为零。

在化学组成和物理结构上均匀的一定量物质叫做相。所有物质都能以固相、液相和气相存在。固体可以有不同的形状。由单一相组成的系统称为单相系统;由多于一相的物质所组成的系统称为复相系统<sup>①</sup>。

## § 1-2 热力学平衡

如果当系统不与外界发生相互作用时,其状态不能改变,则系统处于平衡状态。当系统处于

① 单相系统也称均匀系统,复相系统又称非均匀系统——译者注。

平衡时,必然不存在倾向于促使状态改变的不平衡位势。不平衡位势可以是力的、热的、化学的、电的,也可以是它们的组合形的。当在系统内不存在不平衡力时,则说它处于力平衡状态。如果忽略由于重力引起的压力随高度的变化,则处于力平衡状态的流体系统应该具有均匀的压力。当在系统内没有温度梯度时,则说它处于热平衡状态。当系统内既无化学反应也无如扩散或溶解这类过程进行时,则系统处于化学平衡状态。当在系统内没有电位梯度时,则说它处于电平衡状态。如果力、热、化学和电平衡的全部条件都满足,则说系统处于热力学平衡状态,或简称为平衡状态。当热力学平衡的任何一个条件不满足时,则说系统处于非平衡状态。经典热力学只研究处于平衡状态的系统。

当单相系统处于热力学平衡时,它的状态在热力学坐标系中可用一点来代表。如果它不处于热力学平衡,则它的某些宏观坐标各处不同,而且不是单一的,因此在状态图上不能定出一点。

### § 1-3 可逆过程和不可逆过程

在热力学过程中,系统内部或者系统与环境之间,必然存在促使状态改变的某种不平衡位势。如果不平衡位势是无限小的,因而系统在所有时间都无限接近平衡状态,这样的过程则称为准静态过程。准静态过程实际上可以认为是一系列平衡状态,在状态图上它的路径可被表示为一条连续曲线。

反之,由于有限的不平衡位势所产生的任何过程都是非准静态过程。这样的过程不能用宏观坐标来描述。宏观坐标是整个系统的特征性质。于是,非准静态过程的整个路径是不确定的,不能在状态图上表示出来,尽管通过确定出两端的平衡状态可以指出总的变化方向。

如果在过程终了时,系统和环境都可以恢复到初始状态,在哪里都没有留下纯变化,则说系统经历一个可逆过程。如果当系统和环境恢复到它们的初始状态时,在其它地方留下纯变化,则说过程是不可逆的。

可逆过程必然是准静态过程,因而过程可按着相反的次序经过原来过程所通过的一系列平衡状态而溯回,其任何能量交换的数量都不变,只是方向改变而已。一个可逆过程除了是准静态过程之外,还绝不能包含诸如固体或液体的摩擦、电阻、非弹性变形和磁滞或极化滞后等现象所产生的任何效应。

可逆过程是理想化了的过程,它在实验室中是永远不能实现的,但是可按照人们的意愿近似地接近。例如,在具有优良润化条件的活塞和气缸之内的气体,通过下述方法可经历近似的可逆过程:用很慢的速度推或拉活塞,或者把这个过程分成许多非常小的步骤。这一点是可实现的,因为在极限情况下,在这个过程的任何阶段,利用外界条件的无限小变化,都可以把它转回到相反的方向。

## § 1-4 温度和温度测量方法

当两个原来各自处于热平衡的系统通过刚性金属板进行热接触而它们又与所有外界绝热时,一般说来,每个系统将发生一定的状态变化,直到两个系统之间达到相互热平衡为止。处于相互热平衡的两个系统具有同一特性,也就是具有彼此处于热平衡的特性。这个特性只是系统状态的函数,因此是每个系统的参数。这个参数就是温度。

当两个系统各自与第三个系统处于热平衡时,则这两个系统彼此也处于热平衡。这个论述称为热力学第零定律。利用温度表述第零定律为:当两个系统的温度各自与第三个系统相等时,它们的温度也彼此相等。这个明显的事实构成了温度测量的基础。

为了建立测量温度的方法,我们选择这样一个参考系统,它具有某个随温度变化的物理参数。这个参考系统叫做温度计,被选择的物理参数(其变化用来表示温度变化)叫做测温参数。少量水银封装在玻璃毛细管内称为玻璃水银温度计。在这种温度计中,水银的膨胀作为测温参数。当不同材料的两根金属丝的两端被焊在一起并且两个接点处在不同温度时,便产生电动势;如果一个接点的温度是已知的,则这个电动势可用来测量另一个接点的温度。这种温度计称为热电偶。气体,例如氧、氮或氢,在很低压力下可以被看做是理想气体。这种气体的温度,当压力保持常值时,是体积的单值函数,或者当体积保持常值时,是压力的单值函数。于是,如果气体压力保持常值而它的体积作为测温参数,则构成等压气体温度计。另一方面,如果气体的体积保持常值而它的压力作为测温参数,则构成等容气体温度计。

为了用数字对温度建立定量的度量,可把任意标准系统的容易重复产生的状态(称做固定点)指定为任意的数字。从前采用两个标准固定点,即冰点和沸点。冰点定义为纯冰和空气-饱和水的平衡温度,沸点定义为在一个大气压下纯水和蒸汽的平衡温度。但是,实际上难以实现如冰点定义所要求的纯冰和空气-饱和水之间的平衡条件。当冰溶化时,在其周围形成一层纯水层,阻止纯冰与空气-饱和水直接接触。由于难以得到准确的冰点,两个固定点的方法经过国际协商于1954年放弃。新方法采用一个标准固定点,即水的三相点。它是冰、液态水和水蒸汽共存的平衡状态。这个固定点的温度在开氏温标上指定为273.16度( $^{\circ}\text{K}$ )。开氏温标的零度是绝对温度零度。

基于上述单一固定点方法,利用理想气体温度计可以建立温标。图1-1表示一个等容气体温度计。它是由一个装有一定量气体的小泡和将其连到单侧水银标尺的毛细管所组成。气体的体积是这样保持常值的:升高或降低水银贮存器,使得U型管左边的水银面维持在由固定标记所指示的高度上。水银柱的高度 $z$ 给出气体的压力,它是气体温度的一个指标。

令 $p_{TP}$ 是在等容气体温度计的小泡浸入三相点温度的水中时气体的绝对压力,三相点温度值指定为273.16 $^{\circ}\text{K}$ ;  $p$ 是在小泡浸入待测温度 $T$ 的任一系统中时气体的绝对压力。实验表明,比值 $p/p_{TP}$ 依赖于小泡内气体的种类和数量。但是,当着把小泡内的气体数量不断减少而来重复实验时,在将 $p_{TP}$ 外推至零的情况下, $p/p_{TP}$ 的极限值,因而也是 $T/273.16$ 值,变成固定的而与

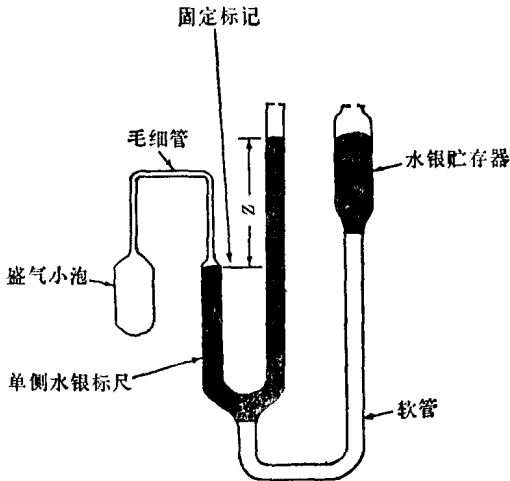


图 1-1 等容气体温度计示意图

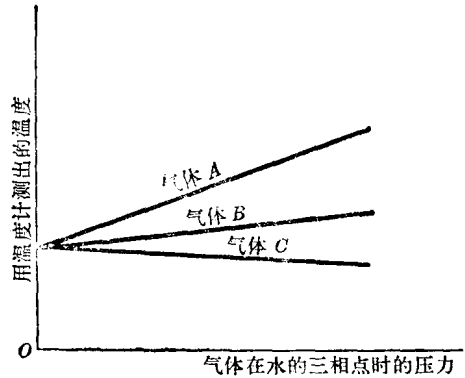


图 1-2 等容气体温度计的测量结果

所用气体种类无关。这点可由图 1-2 来说明。该图表明：使用不同气体的气体温度计对不同的测量系列，当  $p_{TP} \rightarrow 0$  时所给出的测量温度是相同的。于是，在极限情况下温度  $T$  的唯一值由下述方程表示：

$$T = 273.16 \lim_{p_{TP} \rightarrow 0} \left( \frac{p}{p_{TP}} \right) \quad (1-1)$$

如上式所表示的温度叫做理想气体温度（用开氏温度表示）。

第二种通行的绝对温标是莱氏温标，其定义式为

$$T(^{\circ}\text{R}) = 1.8T(^{\circ}\text{K})$$

用莱氏温标表示，水的三相点温度为  $491.69(^{\circ}\text{R})$ 。

与开氏温标连在一起的是摄氏温标。在摄氏温标中，水的三相点温度规定为  $0.01(^{\circ}\text{C})$ 。开氏温标和摄氏温标之间的关系是

$$T(^{\circ}\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

与莱氏温标连在一起的是华氏温标。莱氏温标与华氏温标之间的关系为

$$T(^{\circ}\text{R}) = t(^{\circ}\text{F}) + 459.67$$

华氏温标和摄氏温标之间的关系是

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1.8(^{\circ}\text{C}) + 32$$

这四种温标的比较如图 1-3 所示。

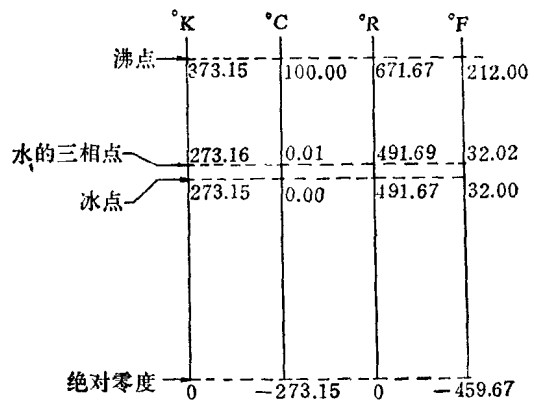


图 1-3 温标的比较

## § 1-5 热 量

当将两个温度不同的系统进行热接触并与其它所有系统绝热时，由于能量传递，两个系统中



的温度和其它热力学参数将总是发生变化。仅仅由于两个系统之间温度不同所引起的从一个系统向另一个系统传递的能量叫做热量。按着这个定义, 仅当热量越过系统的边界时, 它才能被识别出来, 因此它是在传递中的能量的一种形式。它不是包含在系统内的能量, 也不是系统的参数。热量一旦传入系统, 便转变为系统的分子、原子或亚原子粒子的动能或位能。

按照符号的惯例, 传入系统的热量为正, 传出系统的热量为负。用符号  $Q$  表示系统传递的热量,  $q$  表示系统每单位质量或每摩尔传递的热量。

系统与环境之间没有热交换的过程叫做绝热过程。

传入或传出系统的热量依赖于系统在两个给定的终端状态之间变化所经历过程的路径。因此, 热量是路径函数。路径函数的微分不是恰当微分, 用符号  $d$  表示, 以与恰当微分符号  $d$  相区别。

## § 1-6 功

在力学中, 功定义为力和位移的乘积(当两者在相同方向测量时)。在热力学中, 功是由于除温差以外的原因所引起的系统与环境之间的一种相互作用。所研究的系统可以是可压缩的流体、顺磁性固体或电介质。但是, 系统与环境之间功的相互作用未必包含可辨认出的力和位移。因此我们采用如下的普遍定义: 如果系统对周围的单一影响可以归结为提升一个重量, 则说系统做了功。功的大小是重量与其被提升的距离之积。通过某种机构(无论它是实际可行的还是适当想像的), 总可以把任何功的相互作用所产生的对外界影响归结为提升一个重量。

像热量一样, 功是通过系统边界的一种相互作用, 因此也是传递中的能量的一种形式。但是, 与热量不同, 功不是由于温差引起的传递能量。无论是热量还是功, 都不是系统所含有的能量, 也不是系统的参数。

按照符号的惯例, 认为系统对外界所作的功为正, 外界对系统所作的功为负。用符号  $W$  表示系统所作的功, 用  $w$  表示系统每单位质量或每摩尔所作的功。

在本节我们将推导与体积变化有关的功的表达式。将气缸内所包含的一定量可压缩流体作为系统, 气缸装有一个可动的活塞, 如图 1-4 所示。当活塞在流体压力作用下向右移动一小距离  $dl$  时, 流体所作的功为

$$dw = Fdl$$

式中  $F$  是由于流体压力引起的作用在活塞上的总推力。力  $F$  随着活塞的移动可能发生变化, 但是对于活塞的任何位置都有

$$F = pA$$

式中  $p$  是流体对活塞的压力,  $A$  是活塞面积。如果流体所经历的过程是准静态过程, 那么  $p$  是流体的均匀压力, 它在整个流体系统中只有一个值。于是

$$dW = pAdl$$

但是乘积  $Adl$  是微元体积  $dV$ , 所以最终可得