

热 力 学

〔美〕 J. P. 霍尔曼 著

曹黎明 邱海平 侯增祺 译

吴承康 杨再石 校

科 学 出 版 社

1 9 8 6

内 容 简 介

本书是适合于工科学生使用的热力学初级教程。首先介绍热力学的经典方法即宏观方法,并侧重于热力学参数、化学热力学和动力循环。然后引入微观概念,阐述统计热力学的应用。全书共分十五章,内容为:绪论,热力学第一定律,纯物质的宏观特性,能量分析原则,统计热力学原理,热力学第二定律,状态方程和通用热力学关系式,统计热力学应用,分子运动论与输运现象,混合气体,化学热力学及平衡,动力及制冷循环,可压缩流热力学,不可逆过程热力学,能量的直接转换,附录。全书翻译的具体分工为:邱海平译序言,第一,五,六,八,九,十四章;曹黎明译第二,三,四,七,十五章及附录;侯增祺译第十,十一,十二,十三章。

本书适合于大学理工科的师生以及有关科研人员和工程技术人员。

J. P. Holman
THERMODYNAMICS
Third Edition
McGraw-Hill, 1980

热 力 学

〔美〕J. P. 霍尔曼 著
曹黎明 邱海平 侯增祺 译
吴承康 杨再石 校
责任编辑 荣毓敏

科学出版社出版
北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1986 年 6 月第一次印刷 印张: 32 3/4
印数: 0001—4,300 字数: 757,000

统一书号: 13031·3173

本社书号: 4193·13—3

定价: 7.60 元

序 言

本书为适用于工科学生的热力学初级教程。当然,书中包括的全部材料不可能在一个学期内讲完,不同的课程安排可以有各自不同的侧重。对于需要本书内容的教学计划来说,本书材料足够两个学期使用。

关于工程热力学初级教程应讲授的课题,尚存在着不同的意见。有些教师主张采用严格的经典方法,即宏观方法,并对热力学参数、化学热力学和动力循环方面各有不同的侧重。另外一些教师则提倡更多地引进微观概念。对固体电子学有兴趣的学生,将会发现有关统计热力学应用的章节对于他们今后的工作会有所帮助,但我们也希望,他们能认识到经典热力学在建立物质微观模型基础方面的重要意义。对动力循环和能量转换方面感兴趣的读者,将主要从宏观热力学得到益处。

由于人们对宏观热力学应用的兴趣不断增长,以及与经济的、无污染的动力生产有关的问题日益严重,为此,在本书第三版有关宏观热力学的章节中增加了一些新内容。

至此,应当介绍一下各章的内容。第一章到第四章讨论热力学第一定律的经典论述,纯物质的性质,以及开口系统的能量分析。第五章介绍统计热力学,在主要关心宏观应用的课程中可以略去这些内容,或者将它放在课程最后讲述。第六章讨论热力学第二定律,以及从宏观观点讨论可用能概念。第七章提出状态方程的经典表述和广义可压缩性关系式。第八章具体说明利用统计热力学计算气体和固体材料的性能,第九章阐述气体分子运动论的基本分子模型与输运现象。在只研究宏观热力学的课程中,第八、九两章都可略去。

第十章从宏观观点研究混合气体,重点放在空调应用方面;并且还讨论了实际混合气体参数的计算;如没有足够时间,这部分内容也可以略去。第十一章给出了化学热力学和化学平衡的经典描述,包括对这类系统的能量分析。第十二章广泛讨论各种动力循环,特别强调第二定律对效率所作的限制。第十三章简略地分析了可压缩流动的热力学,第十四章和十五章介绍不可逆热力学的某些特殊应用和直接能量转换。

虽然本书允许在题材选择上有相当大的灵活性,但是,为了给进一步研究提供必要的基础,第一章到第四章和第六章的材料是必不可少的。以这些材料为基础,就可以将课程转到对学生所学专业最适合的方向。

关于本版新增加的内容还要再提一下。在第一章中补充了单位制的讨论,更加强调国际单位制(SI)的重要性,并贯穿于全书。在所有章节中,例题和习题都以英制和国际单位制给出。将前版第三、四章中的某些理想气体关系式挪到第二章中,以使叙述更加紧凑。第六章扩充了稳恒流动有关可资用度和不可逆度部分,并在以后各章中补充了这些材料的应用。第十章增加了一节冷却塔,补充了混合湿蒸汽的计算图和表。第十一章引进有关燃烧反应的不可逆度分析的新例题。第十二章增加了斯特林循环(Stirling Cycle)、混合循环和热泵等节,以及一些动力循环可用度和不可逆度分析的例子。

对于向国际单位制过渡的进展作一些说明是合适的。我们希望国际单位制在那些更

多应用热力学的新兴工业部门能获得更快的进展,如航空与航天、能量直接转换等,尽管目前进展还很缓慢。但在发电、采暖、通风和空调等老的定型的工业部门,国际单位制的进展更为缓慢。事实上,在这些部门很难找到一位经验丰富的工程师会全面采用国际单位制。所以,本书对单位制的处理是从实际出发,培养学生有能力处理可能遇到的任何实际问题。能量平衡和动力循环分析都用国际制和英制两种形式给出。可压缩流动、不可逆度分析(热力学的较新应用)和能量直接转换已更注重采用国际单位制。仅仅用国际单位制教育学生是片面的,因为工业上不只是使用这一种单位制。然而,忽视国际单位制在计算上的明显优点和采用新标度对推广它们的好处,同样是错误的。有关这方面的进一步说明见第一章。

读者们对本书第一版和第二版提出的批评和建议,作者表示感谢。尤其重要的是,学生们提出的那些深刻问题;它们触及课题的实质,并要求阐明和解释。我希望本版增加的新内容和补充解释,会解答学生所提出的许多问题,而更重要的是会促进大家对这方面作进一步探讨。

J. P. 霍尔曼

目 录

第一章 绪论	1
1-1 热力学的性质	1
1-2 经典力学与热力学的关系	1
1-3 温度、热与热力学第零定律	3
1-4 温标	3
1-5 状态原理	5
1-6 功	6
1-7 微观热力学和宏观热力学	6
1-8 热力学参数	7
1-9 基本热力学定律	8
1-10 热力学应用	8
1-11 单位制	10
1-12 向国际单位制的过渡	15
1-13 压力和连续体	16
1-14 理想气体	17
1-15 理想气体温度计	20
1-16 理想气体分子运动论简述	20
思考题	22
习题(混合单位制)	23
第二章 热力学第一定律	27
2-1 引言	27
2-2 功	27
2-3 气缸中的膨胀功与压缩功	28
2-4 在重力场中的功	29
2-5 电力与磁力的功	29
2-6 内能	32
2-7 热力学第一定律	34
2-8 热和比热	35
2-9 理想气体比热	38
2-10 理想气体过程	45
2-11 理想气体的准静态过程	47
2-12 摘要	50
思考题	50
习题(英制单位)	51
习题(SI 单位)	53
第三章 纯物质的宏观特性	59
3-1 引言	59

3-2 纯物质的特性	60
3-3 饱和区	61
3-4 状态方程	65
3-5 固体-蒸汽饱和区的特性参数	69
3-6 比热	70
3-7 膨胀系数	70
思考题	73
习题(英制单位)	74
习题(SI 单位)	75
第四章 能量分析原则	78
4-1 引言	78
4-2 能量平衡和符号规定	78
4-3 封闭系统	78
4-4 开口系统	79
4-5 控制体积	80
4-6 开口系统特例的简介	83
4-7 焦耳-汤姆孙系数	94
思考题	96
习题(英制单位)	97
习题(SI 单位)	101
第五章 统计热力学原理	107
5-1 引言	107
5-2 概率	107
5-3 相空间	108
5-4 量子概念	108
5-5 简并度	110
5-6 微观态、宏观态和热力学概率	111
5-7 物理模型	115
5-8 统计分析的目的	116
5-9 斯特林近似法	116
5-10 玻色-爱因斯坦统计法	117
5-11 费密-狄喇克统计法	118
5-12 经典麦克斯韦-玻耳兹曼模型	119
5-13 平衡分布	119
5-14 热和功的微观解释	121
5-15 熵	122
5-16 热力学第二定律	122
5-17 配分函数	123
5-18 常数 A 和 β	124
思考题	125
习题	125
第六章 热力学第二定律	127

6-1	引言	127
6-2	第二定律的物理描述	127
6-3	开尔文-普朗克和克劳修斯说法	128
6-4	可逆过程和可逆循环	128
6-5	热和功的符号规定	130
6-6	热力学温度	130
6-7	克劳修斯不等式	132
6-8	熵的宏观定义	133
6-9	熵增加原理	134
6-10	不可逆性的实际原因	135
6-11	纯物质的熵	136
6-12	理想气体熵的变化	137
6-13	卡诺循环	138
6-14	可资用能和非资用能	142
6-15	关于控制体积下的第二定律分析	145
6-16	稳定流动中的可用度和不可逆度	146
6-17	可用度的实际分析	147
6-18	熵的微观解释	152
6-19	麦克斯韦妖和信息论	152
	思考题	153
	习题(英制单位)	154
	习题(SI 单位)	157
第七章	状态方程和广义热力学关系式	163
7-1	引言	163
7-2	若干数学预备知识	163
7-3	亥姆霍兹和吉布斯函数	164
7-4	能量方程	164
7-5	麦克斯韦关系式	164
7-6	焓,内能和熵	165
7-7	比热关系式	167
7-8	气体表	168
7-9	高压下的比热	173
7-10	克劳修斯-克拉珀龙方程	173
7-11	热力学性质表的编制	174
7-12	状态方程	175
7-13	通用压缩因子	180
7-14	实际气体的能量参数	188
7-15	磁热力学	197
7-16	磁热效应	198
	思考题	199
	习题(英制单位)	199
	习题(SI 单位)	203

第八章 统计热力学应用	205
8-1 引言	205
8-2 常数 β 和 k	205
8-3 状态参数和配分函数	206
8-4 单原子理想气体	208
8-5 双原子和多原子气体	210
8-6 能量均分原理	216
8-7 固体	217
8-8 电子气体	220
8-9 导体和半导体	224
8-10 光子气体(黑体辐射)	227
8-11 系综和相互作用系统	229
思考题	230
习题(SI 单位)	231
第九章 分子运动论与输运现象	234
9-1 引言	234
9-2 麦克斯韦-玻耳兹曼速度分布	234
9-3 分子通量	237
9-4 平均自由程	238
9-5 碰撞对分子通量的影响	240
9-6 平均碰撞距离	241
9-7 广义输运系数	241
9-8 热导率	242
9-9 动力粘性	242
9-10 相同分子的相互扩散	244
9-11 不同分子的相互扩散	245
9-12 热扩散	246
9-13 气体中的电子输运	247
9-14 分子力场对输运过程的影响	248
思考题	251
习题(英制单位)	251
第十章 混合气体	253
10-1 引言	253
10-2 吉布斯-道耳顿定律	253
10-3 混合气体的能量参数	255
10-4 理想气体与蒸汽的混合气体	258
10-5 绝热饱和	260
10-6 空气湿度图	264
10-7 空气调节过程	266
10-8 冷却塔	274
10-9 真实混合气体	275
思考题	284
习题(英制单位)	285

习题(SI 单位)	289
第十一章 化学热力学及平衡	295
11-1 引言	295
11-2 燃烧反应	295
11-3 生成焓	298
11-4 各种表格的参考水平	298
11-5 生成焓	298
11-6 反应热	300
11-7 绝热火焰温度	304
11-8 一般产物的焓	306
11-9 平衡	312
11-10 理想气体的化学平衡	314
11-11 非反应气体的影响	321
11-12 复合反应的平衡	322
11-13 范特霍夫方程	324
11-14 化学势及相平衡	326
11-15 吉布斯相律	328
11-16 热力学第三定律	330
11-17 最大功概念	330
思考题	331
习题(英制单位)	332
习题(SI 单位)	334
第十二章 动力及制冷循环	339
12-1 引言	339
12-2 一般考虑	339
12-3 蒸汽动力循环	340
12-4 与理论蒸汽循环的偏差	348
12-5 动力循环分析	350
12-6 气体压缩机	353
12-7 内燃机循环	359
12-8 奥托循环	359
12-9 狄塞尔循环	361
12-10 旺克尔发动机	364
12-11 斯特林循环	364
12-12 燃气轮机循环	365
12-13 动力循环的第二定律分析	373
12-14 混合循环	378
12-15 用于喷气推进的燃气轮机	379
12-16 冲压式喷气发动机	381
12-17 火箭发动机	381
12-18 比冲量	382
12-19 蒸发制冷循环	382

12-20 热泵	384
12-21 吸收式制冷系统	387
思考题	389
习题(英制单位)	389
习题(SI 单位)	394
第十三章 可压缩流热力学	401
13-1 引言	401
13-2 滞止状态	401
13-3 声速及马赫数	401
13-4 稳定一维等熵流动	404
13-5 控制体积的动量方程	409
13-6 理想气体中的激波	411
13-7 在收缩-扩张通道中的激波	413
13-8 喷管内的蒸汽流	420
13-9 喷管及扩压器系数	421
思考题	424
习题(英制单位)	425
习题(SI 单位)	426
第十四章 不可逆过程热力学	430
14-1 引言	430
14-2 唯象定律	430
14-3 翁萨格互易关系式	431
14-4 唯象关系式的应用	431
14-5 热通量和熵产生率	432
14-6 热电现象	433
14-7 温差电路	436
思考题	439
习题	439
第十五章 能量的直接转换	441
15-1 引言	441
15-2 燃料电池	441
15-3 热电能量转换装置	445
15-4 热离子装置	450
15-5 磁流体发电机	452
思考题	456
习题	457
附录	459
表 A-1 重要物理常数	459
表 A-2 转换因子	459
表 A-3 基本的和补充的 SI 单位	460
表 A-4 导出的国际单位	460
表 A-5 临界常数	461

表 A-6	在 25℃(77°F) 及 1atm 的生成焓,生成吉布斯函数及绝对熵	462
表 A-7M	饱和温度下水的参数表(国际单位)	463
表 A-7	饱和温度下水的参数表(英制单位)	464
表 A-8M	饱和压力下水的参数表(国际单位)	466
表 A-8	饱和温度下水的参数表(英制单位)	467
表 A-9	水-过热蒸汽参数表(英制单位)	470
表 A-9M	水-过热蒸汽参数表(国际单位)	476
表 A-10	水-压缩液体参数表(英制单位)	480
表 A-10M	水-压缩液体参数表(国际单位)	481
表 A-11	水-压缩液体与饱和液体参数的偏差(英制单位)	482
表 A-12	饱和氨参数-温度表(英制单位)	483
表 A-13	饱和氨参数-压力表(英制单位)	483
表 A-14	过热氨参数(英制单位)	484
表 A-15	饱和温度下氟利昂 12 的参数表(英制单位)	486
表 A-16	过热氟里昂 12 的参数(英制单位)	488
表 A-17	低压下空气的热力学参数(英制单位)	491
表 A-17M	低压下空气的热力学参数(国际单位)	494
表 A-18	低压下气体的热力学参数(英制单位)	497
表 A-18M	低压下气体的热力学参数(国际单位)	499
表 A-19	具有等比热及不变分子量及 $r=1.4$ 的理想气体的一元等熵可压缩流函数	503
表 A-20	具有等比热及不变分子量和 $r=1.4$ 的理想气体的一元正激波函数	504
图 A-1	空气湿度图,常温,英制单位, $P=1\text{atm}$	505
图 A-2	空气湿度图,低温,英制单位, $P=1\text{atm}$	506
图 A-3	空气湿度图,常温,国际单位, $P=1\text{atm}$	507
图 A-4	水蒸汽的莫里哀图,英制单位	508
图 A-4M	水蒸汽的莫里哀图,国际单位	511

第一章 绪 论

1-1 热力学的性质

能量推动着社会前进。文明世界的无可比拟的经济和技术的进展,可直接归因于可利用能量的增长量;这些能量可以完成人们以前要使用体力来完成的工作。社会提供的商品和服务,笼统地说就是工业生产率,这是与每个人的能量消费直接相关的。

热力学是研究能量及其转换的科学。这种提法似乎有些夸张,因为它可以解释为,由于人们用于生产商品和服务的能量消耗日益增长,因此,热力学是与人类社会需要最密切的学科。能量有许多不同形式:如石块在平面上滑动时摩擦力所作的功,电能,磁能,核能,以光子形式出现的光能,石油燃料的化学能,以及其他形式的能量。所有这些能量形式都属于热力学分析的范围,随着本书内容的展开,我们将研究热力学的各种应用。正如我们以后要看到的,热力学定律只限于讨论我们能够利用来做功的能量数量。

各种能源的生产费用日益提高,而且在各种能源转换方案中还必须考虑环境因素。这样,人们不得不越来越注意能源利用的效率。热力学提供了能量转换方案分析的科学基础,它对理解未来能量消耗趋势及其对社会与经济的影响是极为重要的。

一般说来,热力学中研究得最多的主要是两种能量形式,即热与功。研究的主要任务是讨论描述这些能量形式的基本原理,并熟悉这些基本原理的语言。象所有这类研究一样,第一步乃是建立各种定义和术语,以便为热力学的深入讨论作好思想准备。严格定义热力学的各种概念需要花费相当多的篇幅和精力,自然,本书大部分将对这些概念进行讨论。在绪论一章里,我们准备对广泛的热力学问题给予一个扼要的定性描述,以便对以后各章的深入研究有个概貌了解。在这一点上,值得提一下的是:许多定性讨论是根据物理学的合理性提出的,因而现在应该接受下来,因为更严格的定义和推导将在以后各章给出。本章的任务在于介绍热力学领域的整个轮廓。

1-2 经典力学与热力学的关系

经典力学的研究涉及到力、质量、距离和时间等概念。力的物理意义就是“推或拉”,在数学上力可以表示成一点上的矢量。通过牛顿运动定律,尤其是第二定律的应用来发展力学。第二定律指出:作用于一质点上的力的总和,正比于动量的时间变化率

$$\sum F = \frac{d}{dt}(mv)$$

为了分析力学系统,人们借助于隔离体方法将机械装置的某一部分分离出来,并确定出作用其上的所有力,以便运用牛顿第二定律。必须指出:力学系统是用系统的空间坐标和速度坐标来表示的。再通过力学系统与它的环境间各种力的相互作用来进一步描述力学系统的状态。我们知道,可以用系统的空间坐标和速度坐标来确定其状态;用系统和与之毗连的机械装置或环境的相互作用,来描述系统的状态变化,即由一种状态到另一状态的

改变。可以看到：力学系统除非受到外力的作用，否则它将不会改变其状态；也就是不改变它的空间位置和(或)它的速度。上面简单提到的经典力学的要点是：系统(隔离体)的概念，以及用空间或速度坐标确定系统状态的做法，这些对于具有经典力学经验的读者是早已熟悉的。

在力学里，我们注意的是动力学参数，而在热力学系统的分析中所关心的却是能量参数。与力学中采用的隔离体方法相类似，在热力学中也是分离出一定量的物质作为系统来研究。该系统以外的物质称为环境。系统与环境之间的界面叫做**系统的边界**。作为热力学系统的一个例子，我们分析装在钢制容器里的压缩空气。这系统的边界应当是容器的内表面，环境就应当是容器及其外部介质。值得提一下的是：一个系统的边界可以是真实的表面，也可以是想象的。这空气-容器系统表示在图 1-1 中。

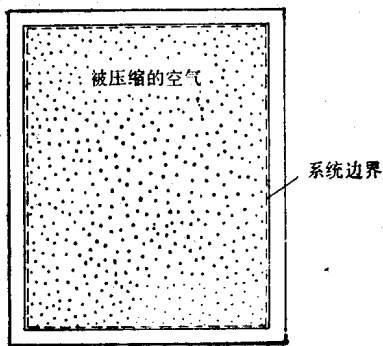


图 1-1 容器里的压缩空气是热力学系统

在力学中一系统的状态是由这系统的空间坐标和速度坐标来决定的。而热力学系统的状态则用选定的热力学坐标来描述的。我们现在尚不能说明所有的热力学坐标，但是可以举出几个典型的例子，如温度，压力和化学能等等。这些坐标通常称为系统的参数。在力学里，我们曾提到，除非存在着系统与其环境的相互作用从而能改变它的空间位置和(或)速度，否则系统是不可能改变它的状态的。这种相互作用通常是以能量传进或传出系统的方式进行的。

当一热力学系统从一状态变成另一状态时，我们就说完成了一个过程。

在热力学研究中，我们关心的是系统完成各种过程时所经历的变化。显然，如果我们能成功地描述系统所经历的各过程，我们就一定能确定系统的状态，即系统的热力学坐标。而我们要描述过程，就必然要说明过程的路径上每一步发生着什么，也就是必须描述该过程的每一点上的系统的状态。为此，必须引进一个非常基本的概念——平衡概念。

当系统的压力，温度和密度是均匀的，我们就说系统处于平衡(我们以后将用更加严格的平衡定义)。一个装有空气的容器，这样组成的系统，如果它的压力、温度和密度处处均匀，那么这系统就是平衡的；然而，如果将热量加进容器里，使一端的温度比另一端高，系统便不会处于平衡状态。当一个系统处于平衡态，它的各热力学坐标按一确定的方式联系起来。应该注意平衡概念的重要性，如果我们要定义系统的各热力学坐标及其相互关系，系统就必须处于平衡状态。

显然，我们感兴趣的是，这一系列平衡态所组成的过程，因为在这样的过程中，我们才能定义系统沿该路径每一步的状态。我们称这样的过程为可逆过程。这术语的意义将在以后论证；这过程在物理学上仍然可以描述为一系列的平衡态，因为这过程是由一系列接近静止的平衡态所组成，所以有时也称其为准静态过程。

前面我们已经将力学的分析方法与热力学的分析方法联系起来了；特别提到的隔离体与热力学系统是两个类似的分析方法。它们类似之处在于：在两种情况下都是分离出物质的一部分，并研究它与环境的相互作用。然而，也有一个重要的差别：在力学的隔离

体中,我们始终注意研究作用于隔离体上的力,而在热力学系统的分析中,我们把力的效应当作这些力与系统及其环境相互作用来研究的,并将注意力集中在能量参数上。功和热是离开或进入系统的两种不同性质的相互作用能。我们可以看到,系统内还“包含”其他能量形式,这些也是必须考虑到的。

1-3 温度、热与热力学第零定律

一般在使用温度和热这两个术语时,认为读者懂得这些概念的含义。然而,实际情况却往往相反,因为对于热和温度的确切理解,乃是热力学的研究课题之一。直观地看,温度的物理意义是,它是描述一个物体“热冷”的。例如,我们用手去摸一块 120°F 的金属,得到的结论是这块金属比一块冰热。作这种判断的理由是,热的金属块把热能传给了手,而冷的冰块则从手上吸取热能。注意:温度这个直观概念是建立在一种能量传递过程的基础上,我们可以把这样的过程简单地称做热交换。因此,可以得出这样的结论:如果两个温度相同的物体相接触,在这两物体间就不会发生热交换。这个事实用以定义温度相等,但还不能建立温度的绝对标度,这将在以后各章讨论热力学第二定律时才能建立。温度相等的概念可以表述为

各自和第三个物体处于热平衡的两个物体,它们也彼此处于热平衡。
这个表述有时也称为热力学第零定律。

可以指出:对于处于完全平衡的两个物体来说,不只是两个物体的温度必须相等,压力也必须相等,而且两个物体还必须这样组成——当它们接触时不会发生化学变化。

就日常的观察而论,我们通常利用一个系统对测量装置某些容易观测的参数的效应来表示系统的温度。因而,水银玻璃温度计用水银和玻璃的相对膨胀来表示温度。电阻温度计用某些特殊金属(通常是铂金)的电阻来表示温度。热电偶用两种不同金属结点处产生的电动势来表示温度,等等。在所有这些情况中,温度,作为一种热力学参数(即热力学坐标),是用其他液体的或金属的特性来表示的。

按照以上简短的讨论,我们可以暂时得到这样的结论:热是由于温度差的存在而从一个物体流向另一个物体的能量形式。注意这个几乎是循环的定义:温度相等与热流为零的条件相联系的,即热与温差有关。我们将在以后阐明这个问题。

1-4 温标

测量温度通常使用两种温标——华氏温标和摄氏温标。这些温标是根据水在标准大气压力下冰点和沸点之间划分为多少个等分而定的。摄氏温标是在这两点间分成 100 个等分,华氏分为 180 个等分。这些温标上的零点是任意的。

以后我们可以看到,热力学第二定律可用于确定只有正值的绝对热力学温标。绝对摄氏温标称为开尔文温标,绝对华氏温标称为兰金温标。这两种绝对温标的零点表示同样的物理状态,不管用那种温标,两个绝对温度的比值是相等的,即

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right)_R = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_K \quad (1.1)$$

水的沸点在摄氏温标上任意地取为 100° ,在华氏温标上取为 212° 。这些温标间的关系表

示在图 1-2 上,很明显,它们有下列关系

$$^{\circ}\text{F} = 32.0 + \frac{9}{5}^{\circ}\text{C}$$

(1.2)

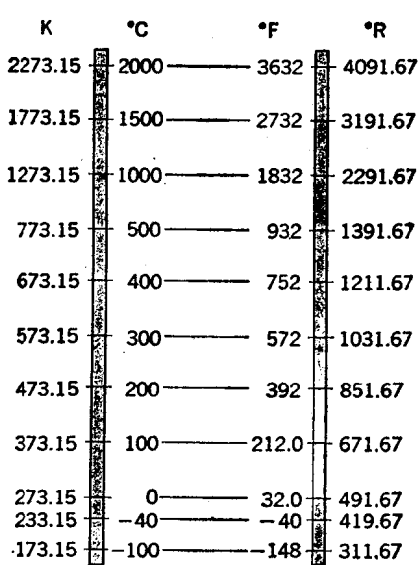


图 1-2 华氏温标和摄氏温标间的关系

$$^{\circ}\text{R} = \frac{9}{5} \text{K}$$
$$^{\circ}\text{R} = ^{\circ}\text{F} + 459.67$$
$$\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273.15$$

(1.3)

为了进行温度测量,必须建立对各种温度计进行标定的标准。水的沸点和冰点可以作两个这样的“标准”,但是,无疑它们不能包括实际测量中所需要的全部温度范围。1968 年国际实用温标在比较宽的温度范围内提供若干个标准固定点^{[5]*}。在表 1-1 和表 1-2 中列出了第一和第二类固定点^{**}。除了这些固定点外,国际温标同时还规定了在这些数值间进行插值的精确方法。

读者应该认识到:我们直到现在还没有给出温度的精确定义。要给一个令人满意的分析定义,我们就必须对热力学第二定律进行充分的讨论,

不过,温度的实验测定(或定义)需要前面所提到的一系列标准。在文献[2]中叙述了温度测定的技术细节。温度的精确测量需要丰富的实验经验,并且还要不断地采用新技术。

表 1-1 1968 年国际实用温标的第一类固定点^[5]

固 定 点 标准大气压力=14.6959 psia = 1.0132×10 ⁵ N/m ²	温 度		
	K	°C	°F
平衡氢三相点	13.81	-259.34	-434.81
平衡氢的沸点(在 ²⁵ / ₇₆ 标准压力下)	17.042	-256.108	-428.99
平衡氢标准沸点 (1 atm)	20.28	-252.87	-423.17
氖标准沸点	27.102	-246.048	-410.89
氧三相点	54.361	-218.789	-361.82
氧标准沸点	90.188	-182.962	-297.33
水三相点	273.16	0.01	32.018
水标准沸点	373.15	100	212.00
锌标准凝固点	692.73	419.58	787.24
银标准凝固点	1235.08	961.93	1763.47
金标准凝固点	1337.58	1064.43	1947.97

* []表示每章末的参考文献。
** 在表 1-1 和 1-2 中增补了热力学温度值。

表 1-2 1968 年国际实用温标第二类固定点^[4]

固 定 点	温 度		固 定 点	温 度	
	K	°C		K	°C
正常氢三相点	13.956	-259.194	汞沸点	629.81	356.66
正常氢沸点	20.397	-252.753	硫沸点	717.824	444.674
氦三相点	24.555	-248.595	铜-铝合金凝固点	821.38	548.23
氦三相点	63.148	-210.002	铋凝固点	903.89	630.74
氦沸点	77.348	-195.802	铝凝固点	933.52	660.37
二氧化碳升华点(正常)	194.674	-78.476	铜凝固点	1357.6	1084.5
汞凝固点	234.288	-38.862	镍凝固点	1728	1455
水的冰点	273.15	0	钴凝固点	1767	1494
苯氧基苯三相点	300.02	26.87	钨凝固点	1827	1554
苯甲酸三相点	395.52	122.37	铂凝固点	2045	1772
铟凝固点	429.784	156.634	铈凝固点	2236	1963
铋凝固点	544.592	271.442	铈凝固点	2720	2447
镉凝固点	594.258	321.108	钨凝固点	3660	3387
铅凝固点	600.652	327.502			

1-5 状态原理

根据前面的简短讨论,我们可以很容易地理解:物质的某些参数有着函数关系;如热膨胀与温度有关,气体的压力和温度及容积有关,等等。前已提到,我们主要关心的是平衡状态,因为物体只有处于平衡状态下,我们才能确定系统的参数。现在,主要问题是要确定出系统的状态,于是,问题立即归结为:需要多少个参数(即热力学坐标)才能确定系统的状态。我们再次利用力学的经验来具体说明该问题的本质。在平面运动里,确定一个质点的位置(在这里质点就是系统),只需要两个坐标,在空间(三维)运动中,则需要三个坐标。一旦用笛卡儿坐标确定了质点的位置,确定位置就不再需要其他数据了,而且,即使可以用其他任何坐标系,这些坐标系也不会向我们提供出有关质点位置的新信息。例如,我们既可以用笛卡儿坐标系确定质点的位置,也可以用柱坐标系和球坐标系。这些补充的坐标系并没有提供什么新信息;笛卡儿坐标系就完全能确定质点的状态即质点的位置,同时,也正如我们都熟悉的,我们可以把其他坐标或参数作为笛卡儿坐标的函数。当然,应该指出:要完全确定质点的动力学状态,不但需要位置坐标,还需要速度坐标。

在热力学系统里,我们应当想到会有几个确定系统状态所必需的主要参数,而另一些参数则与这些主要状态变量成函数关系。前面所讨论的孤立质点系,就位置坐标的确定而论,尽管很容易分析,然而,甚至最简单的热力学系统也是非常复杂的。我们的任务是要找出确定系统状态所必需的热力学参数;这些参数称为主要参数。其他热力学参数与主要参数存在着函数关系。象力学中的情形一样,从数学分析上说,主要参数作为独立变量,而其余参数为不独立变量。一般地说,每个热力学系统的主要变量的数目只能由实验和经验来决定。举例说,要确定理想气体的状态,只需要两个参数。在压力、容积和温度中,可以用其中任何两个。

状态原理将物质各种参数存在着函数关系的实验公理,与主要参数和导出参数的直观概念统一起来了。应当指出:我们承认的原理是没有证明的,也就是原理是建立在大

量的实验观测基础上的,并没有其他的理论论证。我们以后将对系统状态的确定作进一步的讨论;然而,我们能够清楚地看到,象系统中的化学组成和成分的数目这类变量,也会对问题产生强烈的影响。而现在,我们应当把状态原理看成一个定义,即系统的主要参数和导出参数的意义和概念的定义。我们将在第三章提出该原理的准确表述。

1-6 功

功定义为力使物体在力的方向上通过一段位移所消耗的能量,数学上表示为

$$\text{功} = \int_c \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} \quad (1.4)$$

这里线积分表示:我们只考虑力与在力的方向上的位移之积,如图1-3所示。要计算功,我们只需要确定力及其运动;如有了这些数据,就不再需要知道这系统的其他热参数了。那么,为什么在热力学的研究中还要考虑功呢?对这问题的回答是:功是能量的数量,本身就属于热力学分析的范围。我们以后会看到功与热有着怎样的关系。

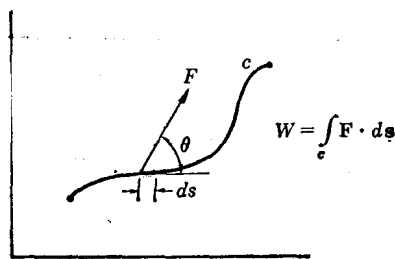


图 1-3 功表示成线积分即表示成路径的函数

1-7 微观热力学和宏观热力学

到目前为止,讨论是集中在由大量的有限大小物质所组成的热力学系统上,例如,钢制容器里被压缩的空气,或者一块热的金属。这两个系统都属于宏观热力学的问题。在这些系统的分析中,只考虑物质整体的性质和参数,而物质更为细小的分子和原子结构却是忽略的。这样的分析有时叫做经典热力学。

当我们考虑物质的分子和原子的行为时,这种分析就是微观热力学。虽然微观热力学比经典热力学复杂得多,但它的优点是,给工程师提供一种新方法,以扩大经典热力学所用的分析方法。

微观热力学分析可以根据经典力学首先从分析气体分子的行为着手。这种分析理论称为分子运动论。在这种分析中,是将力学定律作为公理来接受的,并证明某些特殊的宏观热力学现象是服从更细致的微观分析的。

众所周知,当经典力学定律用于原子尺度的物体时,还必须用量子理论来补充。微观分析中所考虑的粒子数是很大的(10^{20} cm^{-3} 量级);因此,可以预期,用统计方法来描述粒子在某些能量和动量状态之间的最可几分布时将会获得成功,情况果然如此。统计方法加上量子理论的限制,我们称这种普遍分析方法为统计力学或称统计热力学。

微观热力学有两项任务:

1. 说明能量在分子和原子水平上是怎样分布的,并根据这种分布计算出宏观能量参