



普通高等教育“十三五”规划教材

热 学

主编 向钢 聂娅



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材

热 学

主编 向 钢 聂 娅

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是编者基于多年的“热学”课程教学实践经验编撰而成。本书从高等教育人才培养的总体要求出发,以培养高等院校学生的专业素质和能力为目标,基于国内教材讲授的传统内容,汲取美国与欧洲教材新颖灵活、切合实际等优点,对内容的深度和广度以及结构安排进行了适当的调整,注重热学理论与生产生活实践以及现代科技前沿的联系,注重科学思维方式和解决问题能力的训练与培养。本书力求深入浅出,兼顾科学性与趣味性,适用范围较广。全书共7章:基本概念与定义、热力学第一定律、热力学第二定律和第三定律、气体动理论的基本概念、平衡态统计分布的初级理论、近平衡态输运过程、简单系统。

本书可作为高等院校物理学类专业的教材,也可供其他相关专业读者学习或参考。

图书在版编目(CIP)数据

热学 / 向钢, 聂娅主编. —北京: 科学出版社, 2017.3

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-03-052102-6

I. 热… II. ①向… ②聂… III. 热学-高等学校-教材 IV. O551

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第050453号

责任编辑: 窦京涛 / 责任校对: 张凤琴

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 华路天然工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京建宏印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2017年6月第二次印刷 印张: 15

字数: 290 000

定价: 39.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

热学是一门研究热现象及其本质和规律的学科。所谓热现象，就是与冷和热相关的现象。热学的基本规律包含宏观理论和微观理论两部分。前者是以热力学第零、第一、第二和第三定律为基础的热力学理论，后者是以物质的微观结构为基础的气体动理论（又称分子运动论）。热力学理论建立在无可辩驳的广泛实验基础之上，不涉及物质的具体结构，因而具有普适性，但不能揭示宏观现象背后的微观物理机制，即不能回答“为什么”。气体动理论建立在物质微观模型的具体假设之上，能够回答“为什么”，但不具有宏观理论的普适性。宏观理论与微观理论优势互补，仿佛两个半圆，若要揭示物质世界圆满的自然法则，二者缺一不可。本书的内容即是以热力学理论和气体动理论为主。

热学是一门古老而常新的学科。热学的发展史与人类文明进步史息息相关，最早可追溯到史前时期。人类还在茹毛饮血的时代，就已经掌握了获取火种的方法，学会了使用工具。17 世纪，玻意耳发现人类历史上第一个实验“定律”——气体的玻意耳定律。17 世纪末到 18 世纪，人类发明改良了将热和工具结合起来的强大机器——热机，并以此为契机突破性地推动了热学的进展。在此基础上，社会生产效率得到极大提高，第一次工业革命犹如星星之火，迅猛燎原。从此以后，人类社会就开始了日新月异的加速进步。进入 21 世纪，热学仍然活跃在各个前沿领域，从液氮制冷机到核裂变反应堆，从计算机 CPU 芯片制造到外太空探索……继续推进人类的福祉和发展。热学的发展史一再验证，热学是一门需要综合运用宏观与微观视角的学科，非如此不能够透过纷繁复杂的热现象抓住其本质。正如黄昆先生所言，“**宏微交替，物穷其理**”——这种宏微交替的科学思维方式和研究方法，在其他学科中是罕见的。因此，不管是从认识、理解物质世界运行规律并以之为人类造福的角度，还是从培养严格、严谨的科学思维方式的角度，热学都是一门极其重要的学科。

热学是科学的范本。从第一次工业革命，到第二次工业革命，到第三次工业革命，人类社会的发展进步对科学的依赖日益深重。科学是人类认识世界的一种

方式. 由科学发现所累积起来的知识, 是人类迄今为止所获得的最可靠的知识. 那么, 科学的特征是什么? 换言之, 科学的目的是什么? 科学的精神在于何处? 科学的方法包含哪些? 这些基本问题都可以在热学这门学科中找到答案.

首先, 科学的目的是求真, 即寻找和发现客观规律. 在此基础上, 人类可以运用客观规律理解世界万象背后的本质, 也可以利用这些规律为社会谋福利. 例如, 在热学发展过程中, 对于热的本质, 19 世纪的科学家们一度有错误的认识, 认为热来自于“热质”, 它是一种神秘的气体, 看不见摸不着, 但可以穿透固体和液体的缝隙在物质之间交换. 对于热的本质的执着探求, 让焦耳等在大量实验的基础上打破了热质说的错误理论, 从而建立起热力学第一定律, 即能量守恒与转化定律(见 2.2 节). 实践证明, 这是具有最广泛普适性的规律, 人类从此有了一个非常强大的理论工具, 可以用于分析一切物质的一切状态与一切过程. 与热力学第一定律一样, 热力学的其他基本定律也建立在广泛的实验基础之上, 是普适性极强的客观规律. 因此爱因斯坦博士曾言, “(经典热力学)是具有普遍内容的、唯一的物理理论, 我深信, 在其基本概念适用的范围内是绝不会被推翻的”. 自这些客观规律被发现以来, 科学家与工程师们就一直在运用它们为人类服务, 例如内燃机(见 2.8 节)就是在热力学理论, 特别是卡诺热机理论的指引下发明的, 有了这个强大的动力心脏之后, 才出现了汽车、飞机等现代交通工具.

其次, 科学的精神在于明辨性思维(critical thinking), 又称批判性思维. 明辨性思维的特质在于, 基于事实与逻辑对理论与观点进行细致分析与评判, 通过“去伪存真”, 让我们更加接近客观规律与事物真相. 这是科学最基本的精神, 经由它, 科学发现的客观性与正确性方能保证. 例如, 前文提及的“热质说”最终被扬弃, 就是明辨性思维“去伪”的范例. 而热学中的气体动理论的建立和发展是另一个展现明辨性思维“存真”的绝佳例子. 公元前 5 世纪古希腊哲学家德谟克利特提出, 物质是由不可分割的原子构成的. 16 世纪现代科学诞生之后, 特别是 18 世纪热学开始迅速发展之后, 一大批科学家开始重新思考物质的结构, 逐步建立了气体动理论, 认为气体是由大量永不停歇地做无规则运动的分子(或原子等微粒)组成的, 气体的宏观性质, 如压强、温度、体积等, 都可由分子的组分和运动来解释. 然而, 从未有人观测到分子存在的证据. 因此, 物理学家与哲学家马赫和化学家奥斯特瓦尔德等提出对分子(原子)真实性的质疑. 这无疑是明辨性思维的展示. 这一争论成为当时科学研究的一个中心问题. 要解决这一争论, 需要提出

更有力的证据,证明分子的真实存在. 1905 年,爱因斯坦依据分子运动论原理提出了布朗运动的理论解释,1908~1913 年法国物理学家佩兰进行了精确定量实验验证(见 5.3 节),从而“找到能证实确实存在有一定大小的原子的最有说服力的事实”(爱因斯坦语). 从此,气体动理论被大家广泛接受. 从以上两例可见,明辨性思维是“去伪存真”的核心因素.

最后,科学的方法包括实验观测和数理推算. 实验观测包括实验和观测(含观察)两个部分. 可重复的实验观测,是科学的出发点和落脚点,是科学理论正确与否的试金石,没有实验观测,科学和玄学无异. 一般而言,实验观测除了需要有仪器设备之外,也需要具备较好的理论基础和较强的创新意识. 热学中有很多精巧的实验观测范例. 例如焦耳-汤姆孙实验(见 2.5 节):焦耳和汤姆孙通过巧妙设计使得气体在绝热节流过程前后物理量焓守恒,其温度与压强的改变可定量测量,且气体能够以低廉的价格降温或升温,这些特点既使焦耳-汤姆孙实验成为研究气体性质的经典实验,也使其成为现代低温工厂的常用降温方式. 再如葛正权实验和密勒-库什实验(见 5.2 节):我国物理学家葛正权和美国科学家密勒与库什均巧妙地利用狭缝和旋转的圆筒或圆柱构造了分子速率选择器,定量测得了分子束射线的速率分布,验证了麦克斯韦速率分布律. 可以说,没有实验观测,热学是不可能建立发展起来的. 数理推算,包括数学运算和逻辑推演两部分. 数即数学,理即逻辑,推算即推导演绎和定量运算. 数理推算是科学方法中的重要组成部分,如果没有数理推算,则科学只是一大堆实验观测结果的积累,和博物学无异. 李政道先生说,“**细推物理日复日,难题得解乐上乐**”,阐述的就是科学研究中数理推算的经常性和趣味性. 热学中也有很多严密的数理推算. 例如理想气体物态方程(见 1.3 节),即在玻意耳定律与阿伏伽德罗定律的基础之上,进行严密的逻辑推理与数学演算而获得. 再如近平衡态输运过程的本质(见第 6 章),也须经过适当的假设与定量演算方可揭示. 在实际的科学研究过程中,实验观测与数理推算往往紧密结合在一起,共同揭示客观规律.

由此可见,热学是一门内容丰富、意义深远的课程.

本书的内容结构如下:先从基本概念与定义讲起,再介绍宏观的热力学理论,其次介绍微观的气体动理论,最后将宏观理论和微观理论综合运用到生活与生产实践中最常见的简单系统,讨论实际气体与固体的一些基本性质. 这样的安排,有两方面的考虑:①做好课程的衔接.“热学”是一门重要的基础课,它既是物理

学的专业基础课，也是工程类与食品科学类等的专业基础课，必须为后续课程打好扎实的基础，但也尽量不与后续课程(如“热力学与统计物理”)的主要内容重复。②遵从认知的规律。我们对物质世界的认识，通常是一个从宏观到微观、而后两者交互进行的循序渐进过程，这也是热学发展的真实历史顺序。甫入高校的大一学生若能跟随本书的节奏，依次学习宏观理论与微观理论，最终合二为一，掌握综合运用宏观与微观视角研究问题的方法，必能对后续阶段的学习大有裨益。这是我们的热切期望。

另外，本书也偶尔涉及环保、低碳等现代文明理念，不再赘述。

热学是一门博大精深、不断发展的学科，限于编者的水平，书中不妥之处在所难免，希望读者批评和指正。

向 钢

2016 年深秋于成都

目 录

前言

第 1 章 基本概念与定义	1
1.1 基本概念	1
1.2 热力学第零定律和温度	5
1.3 理想气体的物态方程	10
1.4 解题技巧	12
思考题	15
习题	16
第 2 章 热力学第一定律	18
2.1 功	18
2.2 热功当量	21
2.3 热力学第一定律	23
2.4 热容、内能和焓	25
2.5 气体的内能、焦耳实验和焦耳-汤姆孙实验	28
2.6 热力学第一定律对理想气体的应用	31
2.7 循环过程和卡诺循环	41
2.8 内燃机的理想循环*	48
思考题	54
习题	56
第 3 章 热力学第二定律和第三定律	60
3.1 可逆过程和不可逆过程	60
3.2 热力学第二定律	63
3.3 热力学第二定律的统计意义	66
3.4 卡诺定理	69
3.5 热力学温标	71
3.6 克劳修斯等式和不等式*	73
3.7 熵和熵增原理*	75
3.8 熵和可用能*	77
3.9 熵变的计算*	78

3.10 理想气体的熵*	84
3.11 熵的统计意义*	86
3.12 热力学第三定律*	89
思考题	90
习题	91
第4章 气体动理论的基本概念	95
4.1 物质的微观模型	95
4.2 分子力	98
4.3 理想气体的微观模型	103
4.4 理想气体的压强	104
4.5 温度的微观解释	109
思考题	112
习题	113
第5章 平衡态统计分布的初级理论	115
5.1 统计规律的基本知识	115
5.2 气体分子的麦克斯韦速度分布律	119
5.3 玻尔兹曼密度分布律	136
5.4 能量按自由度均分定理和热容	139
思考题	146
习题	147
第6章 近平衡态输运过程	150
6.1 气体分子的平均自由程	150
6.2 输运过程的宏观规律	157
6.3 输运过程的微观解释	165
6.4 稀薄气体中的输运过程	170
思考题	171
习题	172
第7章 简单系统	174
7.1 物态定理和简单系统	174
7.2 相变与相图	177
7.3 实际气体的微观模型和范氏方程	180
7.4 范氏气体的性质	186
7.5 范氏气体的气液相变*	189
7.6 实际气体的其他物态方程*	191
7.7 固体的性质	194

7.8 液体的性质*	204
思考题	215
习题	216
常用物理学常量表	218
参考书目	219
附录	220
物理学中测量的温度与生活中感知的温度	220
索引	223
习题答案	226

第 1 章 基本概念与定义

寒来暑往, 四季交替. 冷热变换是我们所居住的地球上最常见的自然现象. 冷和热是相对的, 而衡量冷和热的标准, 即“温度”, 就是由热学这门学科引入的. 由于温度以及与其相关的基本概念与定义在自然科学其他分支中的基础性和重要性, 温度已成为描述宏观物质世界所需的质量、长度和时间这三个基本维度之外的“第四个维度”, 热学也成为自然科学与相关技术领域的一门基础学科. 本章将对温度等基本概念与定义进行介绍.

1.1 基本概念

1.1.1 系统与平衡态

在热学中, 我们通常将所研究的宏观物质系统称为热力学系统, 简称系统. 系统是物质世界的一部分, 它可以是一罐气体, 一杯咖啡, 或一块磁铁. 每一个系统都有边界, 它由包围系统的表面所构成. 边界可以是静止的, 也可以是运动的, 并且可以改变大小和形状, 如图 1.1.1 所示. 系统边界之外的物质世界, 就是外界或环境. 任何热力学分析都是从选取系统、边界和外界开始的.

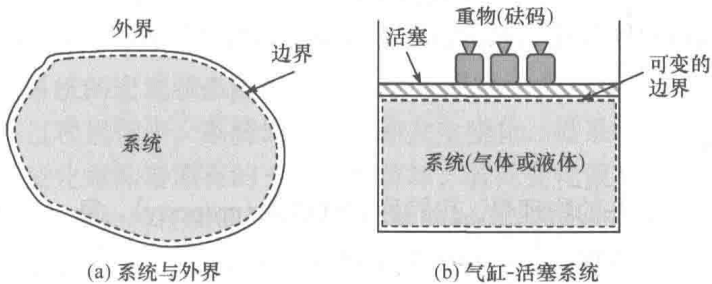


图 1.1.1

系统和外界之间可以通过边界交换能量与物质. 系统由此可分为开放系统 (open system)、闭合系统 (closed system) 与孤立系统 (isolated system). 开放系统是指与外界有能量与物质交换的系统. 闭合系统是指与外界有能量交换, 但没有

物质交换的系统。孤立系统是指与外界没有任何形式的能量交换与物质交换的系统，即完全不受外界影响的系统。严格地说，由于物质之间的普遍联系和相互作用，现实世界并不存在孤立系统。然而，当某个系统与外界的相互作用很小，即交换的能量远小于系统本身的总能量，并且交换的物质质量远小于系统本身的总物质质量，在讨论中可以忽略不计时，我们可把此系统看成孤立系统。因此，孤立系统是一个理想的极限概念。物理学中的理想概念并不鲜见，如力学中涉及的质点与刚体。孤立系统这个理想概念的重要性，会在本书后续章节的示例中得到进一步展示。

在不受外界影响的条件下，如果一个系统的宏观性质不随时间发生变化，则称此系统处于平衡态。此即平衡态 (equilibrium state) 的定义。大量的实践经验表明，绝大多数孤立系统在经过足够长的时间之后，总能达到平衡态。

例如，将纯水装在密闭的保温杯之中，此时杯中物可近似被看成孤立系统，如图 1.1.2 所示。经过足够长时间，杯中的水、水蒸气和其他空气成分的温度、体积和压强都不随时间变化，从而达到平衡状态。

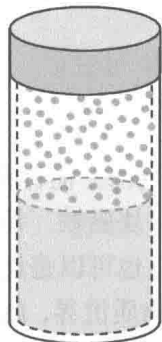


图 1.1.2 杯中水示意图

应当指出，系统处于平衡态时其宏观性质不随时间变化，但这并不意味着系统的微观运动静止。如上面的例子，从微观角度看，水的液相和气相之间在不停地交换水分子，只是水分子来回往复运动的平均效果不随时间改变。因此，热力学中的平衡态是动态平衡，我们通常称之为热动平衡 (thermodynamic equilibrium)。

与平衡态相对的状态是非平衡态，它描述的是宏观性质随时间发生改变的系統状态。例如，地球表面的大气层随时间演化出风雨雷电等多姿多彩的自然现象，显然大气层处于非平衡态。

1.1.2 状态量

描述系统平衡态的物理量，我们称为状态量 (property)。每一个状态量都代表系统平衡态的一个特征，仅由系统所处的状态决定，而与系统的历史无关。即，状态量是系统的态函数，同样的平衡态必然对应着同样的状态量。

状态量可分为强度量和广延量两类。强度量 (intensive property) 是与系统的大小或质量无关的一类状态量，具有不可叠加性。强度量反映的是系统内禀的整体性质，如温度 T 、压强 p 、密度 ρ 等，其值与系统的大小无关。广延量 (extensive property) 是与系统的大小或质量相关的一类状态量，具有可叠加

性. 如果将系统分为若干个子系统, 则系统的某一广延量的值等于各子系统相应量值的总和, 如质量 M 、体积 V 、内能 U 等, 其值与系统的大小成正比. 对于同一个系统, 两个广延量的比值为强度量. 例如, 系统的质量与体积的比值为密度 ρ , 密度 ρ 即为强度量; 系统的体积与物质的量的比值为摩尔体积 V_m , 摩尔体积 V_m 是强度量.

物态 (the state of a system) 是由一组状态量所确定的系统的状态. 物态通常由全部状态量中的几个即可完全确定, 这几个状态量是彼此独立的, 称为**态参量**, 简称**参量**. 剩余的状态量都可由这几个态参量确定, 称为**态函数**. 态参量与态函数的选择可随具体研究的系统的方便而定, 二者可相互变换.

例如, 我们研究储存在气缸中的一定质量的化学纯的气体. 经验表明, 我们可以采用压强 p 、体积 V 与温度 T 这三个物理量来描述此气体系统的平衡态. 如果我们保持温度 T 不变, 则当压强 p 增大时, V 必定随之减小, 而当压强 p 减小时, V 必定随之增大. 同样, 当保持 p 不变时, T 和 V 也不能彼此独立地改变; 当保持 V 不变时, p 和 T 也不能彼此独立地改变. 事实上, p , V , T 这三个物理量中只有两个可以被选取作为能够彼此独立改变的态参量, 而另一个则可表达为态参量的态函数.

除了上面出现的力学参量 (p)、几何参量 (V) 和热学参量 (T) 之外, 热学中常见的态参量还包括化学参量和电磁参量. 化学参量是表征系统不同组分的含量的物理量, 而电磁参量则是表征电场中的电介质和磁场中的磁介质的物理量.

以态参量为坐标轴建立坐标空间, 将系统的平衡态以图形表示出来. 这样的图称为**相图**. 因系统的每个平衡态都具有唯一确定的一组态参量组合, 系统的一个平衡态在相图中对应着一个点. 常见的相图有 p - V 图、 V - T 图、 T - p 图等.

1.1.3 准静态过程

当热力学系统的宏观状态随时间变化时, 我们称系统经历了一个**热力学过程**, 简称**过程**. 在过程进行中, 系统的状态不断发生变化. 设系统由某一平衡态开始变化, 状态的变化意味着原有的平衡态被破坏, 若此变化偏离平衡态不大, 则经过一定的特征时间 (此特征时间称为系统的**弛豫时间**) 系统将达到新的平衡态. 严格地讲, 在实际过程中, 系统在达到最终的平衡态之前需经历一系列非平衡态. 但是, 在热力学中我们需要研究具有特殊而重要地位的**准静态过程** (quasi-static process). 所谓**准静态过程**, 即在这个过程进行中的每一时刻, 系统都处于平衡态.

显然, 准静态过程也是一个理想的极限概念. 它的重要意义在于, 在准静态过程进行中, 适用于平衡态的所有规律都可用于描述系统的宏观性质. 此外, **准静态过程**在相图中对应为一条曲线. 这是因为, 准静态过程中系统随时间演变连

续经历一系列平衡态，而每一个平衡态在相图中对应一个点，点与点相连即成为图中的一条曲线。

如果一个过程进行得“足够”缓慢，则可以被近似看成准静态过程。我们可以举一个简单例子来说明什么是“足够”缓慢。设气缸-活塞系统中的气体处于平衡态，活塞与器壁间无摩擦，如图 1.1.3 所示。控制外界压强 p_e 使其一直略微大于气体压强 p ，这样气体的平衡态将被破坏，气体被缓慢压缩。如果每压缩一次所经历的时间（例如， 10^{-1} s）都比弛豫时间（标准状态下的 1 L 气体的弛豫时间量级为 10^{-3} s）长，则称压缩过程“足够”缓慢，在此过程中气体在每一个时刻都可近似认为处于平衡态。

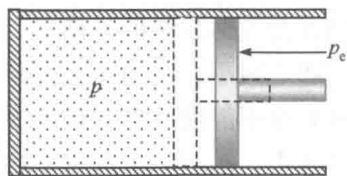


图 1.1.3 气缸-活塞系统的压缩过程

标准状态下的 1 L 气体的弛豫时间可估算如下：气缸的体积为 1 L，则其特征长度为 $d \sim 10^{-1}$ m，标准状态下气体分子热运动的平均速率为 $\bar{v} \sim 10^2$ m/s。则气缸内气体略微偏离平衡态后，再次达到平衡的特征时间（弛豫时间）为 $\tau = \frac{d}{\bar{v}} \sim 10^{-3}$ s。当然，也可用气体分子振动的传播速率（即声速 $v_s \sim 10^2$ m/s）来估算此弛豫时间，所得的结果量级是相同的。

经验表明，许多实际过程都可被近似看成准静态过程。本书以后所讨论的过程，如非特别声明，一般都是准静态过程。准静态过程的一个重要结果是，如果没有摩擦阻力，系统内部的压强恒等于外界的压强。这是系统每个时刻都处于平衡态的必然结果。这样，我们可以用描述系统平衡态的态参量将外界对系统的作用力表达出来。但是，在有摩擦阻力的情形下，即使过程进行得“足够”缓慢，对包含复杂摩擦阻力的系统的力学分析显示，此时外界的作用力不能用系统的态参量描述。在本书后续章节中提到的准静态过程，都是指没有摩擦力的准静态过程。

与准静态过程相对的过程，是非准静态过程。如果过程进行得很快，过程经历的时间相当于或小于系统的弛豫时间，比如烟花的绽放过程和炸弹的爆炸过程，则此过程应被当成非准静态过程处理。

1.1.4 过程量

描述过程的物理量称为过程量。常见的过程量包括功和热量（后续章节将对其进行介绍）。一般而言，过程量与系统的历史密切相关。过程量的数值不仅与过程的初末态有关，还与过程经历的路径有关。只有当系统状态改变时过程量才会出现。这与状态量的性质是截然不同的。

1.2 热力学第零定律和温度

1.1 节提到的态参量,其中之一是由热学所严格定义的基本物理量,它直接表征系统的冷热程度.这个物理量就是热学参量——温度.

人们对温度这个概念的最初了解是建立在主观感觉基础上的,并不严格.事实上,早在热学成为一门严谨的科学之前,温度计就被发明出来了.一般认为,意大利物理学家伽利略(G. Galilei, 1564~1642)于1593年发明了第一个温度计,如图1.2.1所示.而直到热力学第零定律被发现之后,温度这个基本概念才有了严格的科学定义.



图 1.2.1 伽利略温度计原型

它利用空气热胀冷缩的性质,但没有考虑压强对温度的影响,亦没有刻度,并不严谨,故被称为验温器更为恰当

1.2.1 热力学第零定律与温度

考虑两个各自处于平衡态的系统 A 和 B. 若使它们相互接近直至通过共同的刚性边界互相接触,那么会出现两种可能的结果. 第一种结果, A 和 B 的宏观状态不发生任何变化,即保持各自原有的平衡态. 第二种结果, A 和 B 都经历宏观状态的变化,经过足够长的时间之后,最终达到新的共同的平衡态——宏观状态的变化是由 A 和 B 的相互作用导致的,因 A 和 B 通过刚性边界相接触,此相互作用不包含因接触产生形变而做功的情形. 如果 A 和 B 都不受外界影响,当它们接触之后,不论是否经历宏观状态的变化,最终达到不随时间而改变的状态,则称这两个系统处于热平衡(thermal equilibrium).

现在考虑三个各自处于平衡态的系统 A、B 与 C. 将 A 与 B 相互隔离,但同时与 C 相互接触,经过足够长的时间之后, A 与 B 将各自与 C 达到热平衡. 这时,如果将 A 与 B 相互接触,则可发现 A 与 B 在各自宏观状态不发生变化的情况下即可达到热平衡. 大量的实践经验表明:

如果两个热力学系统中的任意一个都与第三个热力学系统处于热平衡,则它们彼此之间必定处于热平衡. 这就是热平衡定律.

根据英国物理学家福勒(R. H. Fowler, 1889~1944)等1935年阐述的观点,尽管热平衡定律的发现是在热力学第一定律之后,然而它是严格地建立温度这个至关重要的基本概念的基础,从逻辑上而言应排在第一定律之前,因此又称为热力学第零定律(the zeroth law of thermodynamics).

热平衡定律是热力学中的一条基本实验定律. 这个定律揭示了相互之间处于热平衡的所有热力学系统应享有某一共同的宏观性质. 我们把这一描述系统热平衡性质的物理量称为**温度**. 当两个系统通过共同的刚性边界发生相互作用, 以至于各自的宏观状态发生变化时, 我们称这两个系统的温度不相等. 这种两个系统仅因温度不相等而发生的宏观状态变化的过程称为**热传递**, 或**传热**. 这样的相互作用会一直持续, 直至两个系统达到热平衡, 此时我们称两个系统温度相等.

温度的特征, 即在于一切互为热平衡的系统都具有相同温度.

运用热力学第零定律可以证明: 处在平衡态下的热力学系统, 必然存在一个态函数, 对于互为热平衡的系统, 该函数的数值相等. 如前所述, 系统 C 处于热平衡状态, 体积为 V_C , 压强为 p_C . 系统 A 的压强为 p_A . 若 A 与 C 达到热平衡, A 的体积 V_A 不再是独立的, 必定与 V_C 、 p_C 、 p_A 相互关联, 故必然存在一个函数关系

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0 \quad (1.2.1)$$

或

$$p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C) \quad (1.2.2)$$

同理, 若系统 B 与系统 C 达到热平衡, 则它们的态参量也必然存在一个函数关系

$$f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0 \quad (1.2.3)$$

或

$$p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (1.2.4)$$

若 A、B 都与 C 达到热平衡, 则式(1.2.2)和式(1.2.4)应同时成立, 即

$$F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (1.2.5)$$

根据热力学第零定律, 若 A 和 B 都与 C 达到热平衡, 则 A 与 B 也必然达到热平衡, 故 A、B 系统的态参量之间也必定满足函数关系

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \quad (1.2.6)$$

式(1.2.6)是式(1.2.5)的结果, 即应从式(1.2.5)导出式(1.2.6). 式(1.2.6)与变量 V_C 无关, 则式(1.2.5)中所含变量 V_C 在等式两边应可消去, 即式(1.2.5)可约化为

$$\Phi_A(p_A, V_A) = \Phi_B(p_B, V_B) \quad (1.2.7)$$

上式表明, 互为热平衡的系统 A 和 B, 各自存在一个数值相等的态函数 $\Phi_A(p_A, V_A)$ 和 $\Phi_B(p_B, V_B)$, 此态函数称为**温度**.

1.2.2 温度计

温度是热学中特殊而重要的状态量, 它是可以被测量的. 热力学第零定律表明, 所有达到热平衡的系统都具有相同的温度, 这实际上为我们提供了测量系统温度的方法. 我们可以适当地选取参考系统, 用它作为温度计, 使其与待测量系

统接触, 经过足够长的时间, 两个系统将达到热平衡. 此时, 系统的温度可以通过测量温度计的某个与温度相关的性质而获得. 通常我们所采用的与温度相关的性质, 即测温性质, 包括:

- (1) 等容(固定体积)气体的压强;
- (2) 等压(固定压强)气体的体积;
- (3) 液体、固体的体积;
- (4) 固体的电阻;
- (5) 温差电动势;
- (6) 辐射强度.

等容气体的压强随温度变化, 可用于测量温度, 我们将在第 1.2.4 节中作详细讨论. 类似地, 等压气体的体积变化也可用于测量温度. 固体与液体的体积变化也可用作测温性质. 我们生活中常见的玻璃管中的水银温度计, 就是利用液体体积随温度变化的测温性质的范例. 固体电阻温度计, 通常利用的是金属或半导体的电阻随温度变化的测温性质, 其中的半导体电阻温度计通常被称为热敏电阻. 利用温差电动势测量温度的温度计, 我们通常称之为热电偶. 利用辐射强度测温的温度计, 通常适用于高温下的系统, 故被称为辐射高温计或光学高温计.

1.2.3 温标

温度的数值表示法叫做温标. 标准的、合乎规范的温标的建立, 除了需采用适当的测温性质之外, 还需确定适当的固定点以作为测温的参考点.

科学家与工程技术人员通常采用的温标是绝对温标, 又称热力学温标. 它是由英国物理学家开尔文(W. Thomson, 1st Baron Kelvin, 1824~1907)于 1848 年在卡诺定理的基础上引入的. 用这种温标确定的温度叫绝对温度或热力学温度, 用 T 表示, 其单位是开尔文, 简称开, 用 K 表示. 自 1954 年起, 国际计量大会建议绝对温标采用水的三相点(triple point)温度作为其固定点温度, 并规定其温度值为 273.16 K. 水的三相点是指纯水、纯冰和水蒸气平衡共存的状态, 实验测得此状态具有固定不变的温度 T_{tr} (见 7.2 节). 水的三相点温度比一个标准大气压下的水的冰点要高 0.01 K.

摄氏温标是人们生活中常用的温标. 在摄氏温标中, 一个标准大气压下水的冰点是 0°C , 对应着绝对温标中的 273.15 K. 这样, 摄氏温标与绝对温标的关系为

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15 \quad (1.2.8)$$

注意摄氏温标和绝对温标的温度间隔是完全一样的. 一个标准大气压下水的沸点被测定为 99.97°C . 本书中 273.15 K 通常略写为 273 K, 与之相联系的, 室温 ($\sim 27^{\circ}\text{C}$)