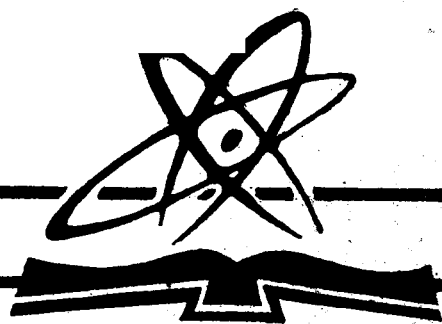


热力学与统计物理

北京工业学院 李卫 编

国防工业出版社



热力学与统计物理

北京工业学院李 卫 编

国防工业出版社

内 容 简 介

本书分为两部分:第一部分为热力学,共五章,包括:热力学第一、第二定律,热力学函数及热力学的应用;第二部分为统计物理,共四章,包括:经典统计,量子统计和涨落现象。另有附录,补充了一些数学内容,包括:排列、组合、几率等。

本书可作为半导体器件专业的试用教材,也可用于自学。学习本书要求具备工科普通物理和高等数学的知识。

热 力 学 与 统 计 物 理

北京工业学院李 卫 编

*

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

上海商务印刷厂承排 国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092 1/16 印张12 3/8 291千字

1979年8月第一版 1979年8月第一次印刷 印数:00,001—19,000册

统一书号:15034·1855 定价:1.30元

目 录

绪论	1
----------	---

第一篇 热 力 学

第一章 基本概念	5
1.1 热力学系统	5
1.2 系统的状态	6
1.3 热平衡 温度 经验温标	7
1.4 物态方程	16
1.5 热力学过程和过程的可逆与不可逆性	22
*1.6 关于全微分与线积分的复习	24
第二章 热力学第一定律	29
2.1 保守力与非保守力 能量守恒	29
2.2 功	30
2.3 热量 热功当量	35
2.4 热力学第一定律 内能	36
2.5 热力学第一定律的应用	39
第三章 热力学第二定律	53
3.1 热力学第二定律	53
3.2 卡诺定理	56
3.3 热力学温标	58
3.4 克劳修斯不等式	60
3.5 熵	63
3.6 熵增原理 热寂说的批判	69
第四章 热力学函数	76
4.1 独立变量的选择与诸热力学函数	76
4.2 焓 自由能 吉布斯函数	78
4.3 热动平衡 热力学函数判据	80
4.4 化学势与相平衡条件	83
*4.5 麦克斯威尔关系 吉布斯、亥姆霍兹方程	85
*第五章 热力学的应用	91
5.1 相律	91
5.2 化学平衡 质量作用定律	94
5.3 绝热去磁以获得低温及热力学第三定律	97
5.4 热辐射问题	100

第二篇 统 计 物 理

第六章 基本概念	105
----------------	-----

6.1	分子运动论与统计力学	105
6.2	相空间	110
6.3	微观态与宏观态	111
6.4	热力学几率	113
6.5	最可几分布	116
6.6	熵的统计意义	119
第七章	经典统计	124
7.1	麦克斯威尔-玻耳兹曼函数	124
7.2	配分函数与诸热力学函数	125
7.3	麦克斯威尔分子速度分布律	129
7.4	内能与熵	134
7.5	气压方程	136
7.6	能量均分原理	137
第八章	量子统计	139
8.1	预备知识	139
8.2	粒子按不同量子态的分布	140
8.3	费米-狄拉克统计	142
8.4	电子的平均能量与比热	155
8.5	热电子发射	158
*8.6	玻色-爱因斯坦统计	163
*8.7	光子统计 普朗克黑体辐射公式	166
第九章	涨落现象	171
9.1	布朗运动	171
9.2	噪声——散粒噪声与热噪声	175

附 录

附录 I	排列 组合 几率	180
附录 II	阶乘的计算 斯提令公式	185
附录 III	积分 $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$ 的计算	187
附录 IV	误差函数简表	190
附录 V	常用常数表	191

绪 论

1. 发展简史

恩格斯在《自然辩证法》中写到：“在实践上发现机械运动可以转化为热是很古的事情，甚至可以把这种发现看做人类历史的开端。即使是工具和动物驯养的发明在先，但是人们只是在学会了摩擦取火之后，才第一次迫使某种无生命的自然力替自己服务。”^①机械运动产生热，是人类控制自然力发展进程的一方面，另一方面，是把热转化为机械运动，如果略去细节，应当说到1705年才真正实现。在这一年出现了第一部实用的蒸汽机，到1768年为瓦特(J. Watt)所完善。在人类控制自然力的发展史上，这又是一次重大的突破。

关于热的理论，也就是物理学方面，第一件重要的发明是温度计。由于温度计的发明，才可以对温度进行测量，从而把热现象的研究建立在实验基础之上，明确地区分开温度和热量这两个概念。

对于热的本质的正确认识，直到十九世纪才解决。十七、十八世纪对这个问题的不同看法一直是存在的。一种看法即是所谓“热质说”，认为热是一种可以透入一切物体之中的、不生不灭的物质；一种看法是所谓“热的运动说”，即认为热是一种运动的表现。在十七世纪主张热的运动说的代表人物有牛顿、波义耳等；主张热质说的有布莱克(J. Black)等人。第一次明确地区分开温度和热量两个不同概念的就是布莱克。

对于解决“热的本质”问题具有判决性的研究工作，是伦福德(Rumford 也名 B. Thompson)在1798年完成的。他发现在钻炮膛时要发生大量的热，只要不断地使钻头与金属摩擦，热就能不断地产生，这用热质说是很难解释通的。经过一系列的实验和分析，伦福德得出结论：热来源于运动。

在英国，焦耳从1840年开始做了一系列周密的实验，研究了机械的、电的、化学的与热的能量之间的转换，测定了热功当量，给出 $1 \text{ 卡} = 4.154 \times 10^7 \text{ 尔格}$ 的结果。焦耳的工作为能量守恒定律，也就是为热力学第一定律，建立了可靠的实验基础，这时能量守恒的观点才被普遍接受。热力学第一定律的建立，对于不能制成第一类永动机(即不需要任何能源供给能量，就可以不断地做功的机器)给予最后的判决。

现代热力学的奠基人之一萨迪·卡诺(Sadi Carnot)，在1824年提出有名的“卡诺循环”，以讨论热机的效率，但是，他的推理是建立在错误的热质说基础之上的。自热力学第一定律被人们公认之后，为了使卡诺的论证建立在一个正确的基础之上，克劳修斯和开尔芬在1850年左右，分别提出了一个新的原理，即热力学第二定律。

此后，再一个重大的发现，是1912年由能斯特(W. Nernst)提出的热力学第三定律。

抛开技术上的应用不谈，就归纳实验事实而建立起来的宏观热学理论而言，其发展梗概即如上述。

热学的微观理论，大约在十八世纪初才开始发展。较早试图以分子运动的观点解释一些现象和规律的，是贝尔努意(D. Bernoulli)。他在1738年曾根据“气体的压强起源于气

^① 恩格斯《自然辩证法》(中译本)，人民出版社1971年版，[论文]热，91页。

体分子对器壁的撞击作用”，而导出了波义耳定律。分子运动论的大发展约在十九世纪中叶，在这个时期，计算了分子运动速度，提出了平均自由程的概念，并解释了输运现象等等。发展电磁场理论的麦克斯威尔(C. Maxwell)，在1860年第一次发表了“分子速度分布律”。波尔兹曼(L. E. Boltzmann)在1872年提出了H定理，讨论了一个物理系统趋向平衡状态的自然趋势，给“熵”以统计意义；1876年他又导出了有名的输运方程。

克劳修斯、麦克斯威尔和波尔兹曼是分子运动论的主要奠基人。他们工作的重要意义，在于把统计概念引入物理学，在宏观现象与微观基础之间建立起一座联系的桥梁。以后进一步的发展是统计力学的建立。1902年，吉布斯(J. W. Gibbs)在其著作《统计力学基本原理》中，把波尔兹曼和麦克斯威尔所创立的统计方法，推广成为系统的理论。

1900年在物理学史上是具有重要意义的一年。这一年，创立了量子理论，后来的发展表明，量子理论是适用于微观世界的基本理论。1926年建立了量子力学，基于量子力学而建立的统计力学，即称为量子统计力学，以与基于经典力学的经典统计力学相区别。

量子统计有两种：一种叫玻色-爱因斯坦统计，适用于光子等粒子；另一种叫费米-狄拉克统计，适用于电子等粒子。

2. 宏观的描述方法与微观的描述方法

热力学和统计物理都是研究有关热现象的理论。热力学是宏观理论，统计物理是微观理论，二者不同之处在于采用了不同的出发点，因而也就决定了采用不同的处理问题的方法。

在宏观理论热力学方面，大约有如下特点：

第一，它完全不考虑物质的微观结构，或者说，它不以物质是由大量的分子或原子构成为其出发点。

第二，它用来描述被研究对象状态的物理量，都是可以直接测量的宏观量。

第三，它的全部理论支柱是热力学第一、第二、第三定律。这三个定律是通过无数次观察与实验总结出来的基本规律，具有高度的可靠性与普遍性。

第四，以三个定律为依据，进行逻辑推理(数学运算也包括在内)，可以找到物质特性之间的关系，这些关系象它们据以导出的基本定律一样，也是可靠与普遍的，适用于一切物质。但正是由于它具有普遍性，因而不能对特定物质的具体性质做出推断。这些性质必须由实验提供。

举例说明：对于一瓶气体，首先，我们是把它当作一个连续体，而不是当作不连续的分子集团来处理。从这个宏观的角度来描述它的性状时，使用的物理量包括：质量、体积、密度、压强、温度以及各种特性常量(例如：比热、压缩率、热导率、介电常数等等)。这些量都是直接可测的。其次，当我们提到压强时，指的是连接于气瓶上的压力计的读数；提到温度时，指的是与气体接触的温度计的读数，而不去追问这些值与分子运动有什么关系。

根据热力学第一、第二定律，不难推论出定压热容量 C_p 与定容热容量 C_v 之间的关系：

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

式中 T 、 V 、 p 分别代表温度、体积、压强。尽管有此关系，但不能进一步求得某种物质的 C_p 、 C_v 的具体数值。因此，不得不求助于实验，量出恒温下压强与体积的关系，及恒压下体积与温

度的关系,以决定 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$;再测出 C_p ,以算出 C_V 来(从实验的角度来说,测 C_p 比测 C_V 容易实现)。对于理想气体,根据 $pV=RT$,由上式可求得 $C_p-C_V=R$ 。然而, $pV=RT$ 也是由实验得到的结果。

现在再来看微观理论——分子运动论和统计物理的特点:

第一,它是以物质由分子、原子等微观粒子组成为出发点,同时,它还要对这些微观粒子的运动规律做出一定的假设。例如,假定它们服从牛顿力学,或是服从量子力学等等。

第二,它的目的是根据微观粒子的运动,来解释物质的宏观性质。也就是说,它的目的不是预言微观粒子的个体行动,而在于它们的集体表现。

第三,描述微观个体的物理量,一般不能直接测量,例如不能测量分子的坐标和速度。

第四,要把不能直接观测的微观粒子的个体运动与它们的集体表现(可直接观测的宏观现象)联系起来,必须用统计方法,即把宏观量解释为微观量的统计平均值。

以上几点,并不难从推导气体压强公式的方法里看出来。这里不对统计方法进行具体的讨论,只对宏观量的统计性质再做一些说明。

我们以气体的密度为例来说明宏观量的统计性质。就同一种气体来说,气体的密度反映着单位体积内气体分子的数目。以 n 代表单位体积内的分子数,则小体积 dV 内的分子数应为 ndV 。既然分子是在不停地运动着,那么,由于运动分子出入于体积 dV ,所以其中的分子数就不是固定不变的。要使 n 有稳定的数值,必须满足体积 dV 相对于分子大小来说,是足够大,能容纳大量的分子;同时,观察时间从微观方面来说,要足够长,即能包括多次的分子碰撞。只有这样,才能使分子运动造成的分子数密度起伏的影响,变得不明显。正是由于这种起伏不定,才使得宏观密度具有统计的性质,即它是变动中的分子数的统计平均值。

“ dV ”从物理意义上来说,代表的是一个微小的体积,这个“小”要理解为宏观上的小,是相对于整个被研究对象的体积而言的,否则不能显示出所表示的是空间某“点”处的密度。至于时间方面,宏观上又要求观察时间足够短,以保证能发现宏观量随时间的变化。这样,空间上和时间上就满足了两条——空间:宏观小而微观大;时间:宏观短而微观长。

我们观察到的宏观物理量,就能代表空间为某点、时间为某时刻的值。这就某一观测来说是如此,但统计物理学要解释的宏观性质,应是在一定的宏观条件下,大量观测数值的平均结果,即统计物理学所要求的统计平均值,是在一定的宏观条件下,对一切可能的微观运动状态的平均值。由于每一次观测是在微观长时间内进行的,微观运动状态已经有了很大变化,所以每一次观察的结果,近似等于一切可能的微观运动状态的平均值。

为了有数量上的概念,下面举一个具体的例子。已知:在 0°C 和一个大气压下,一个立方厘米体积中气体的分子数为 2.7×10^{19} 个,一秒钟内要相互碰撞 10^{29} 次。如果取一个小体积为 10^{-9} 厘米³,这在宏观方面是足够小了,但其中仍含有 $2.7 \times 10^{19} \times 10^{-9} = 2.7 \times 10^{10}$ 个分子,从微观方面看来,数目还是足够大的。如果宏观时间要短,取 10^{-6} 秒是足够短了,但在 10^{-9} 厘米³的体积内分子仍会碰撞 $10^{29} \times 10^{-6} \times 10^{-9} = 10^{14}$ 次,这在微观方面也是足够长了。这就是说,空间和时间上的要求条件是能实现的。

总之,由于统计物理是以物质由微观粒子组成这一认识出发的,所以它更能洞察物质内在的性质和规律。又由于它应用统计方法,使得在大量粒子的个体运动与集体表现之间建立了联系,因而它能对宏观的现象和规律做出微观的解释。

参 考 资 料

- [1] 王竹溪:《热力学》(绪论部分)。
- [2] 王竹溪:《统计力学导论》(第一章 §1-4)。
- [3] 福瑞德里许·洪德著,黄席棠译:《热学理论》科学出版社,1956(导言部分及附录:热学历史摘录 261~267 页)。
- [4] Paul. S. Epstein: Textbook of thermodynamics (第二章 11 第一定律史, 27~34 页)。
- [5] R. K. Pathria: Statistical Mechanics (历史绪言 1~9 页)。
- [6] M. von 劳厄著:物理学史,第七、第八、第九章,中译本,范岱年、戴念祖译,商务印书馆 1978 年。

第一篇 热力学

第一章 基本概念

1.1 热力学系统

在热力学中,可以把系统理解为:作为研究的对象,任何一部分物质世界都可以称为系统(有时也称为“体系”)。一瓶气体,一杯冰和水的混合物,自地而上升的一团空气,一副热电偶,一空腔中的热辐射,以至一台蒸汽锅炉,等等,都可构成一个系统。从上面所举的这些例子中可以看出,既然作为研究的对象,一个系统总是一部分有限量的物质,因而总是有一个真实存在的或想象中的界面,把它们与周围分隔开来。如一瓶气,界面就是瓶壁的内表面,这个界面当然是真实的;但一团正在上升的空气的界面就必须加以想象。对界面,不一定要求其本身的形状和它所包围的体积固定不变,如膨胀中的气体的界面显然是变化的。总之可以说:系统的界面把空间分成了两部分:一部分是界面以内的部分,即是它所包含的系统本身;一部分是以外的部分,相对于系统而言,称之为外界或环境。一般说来,这两部分之间是互相影响的。系统与外界之间可以经过界面交换热,交换功,也可以交换物质,如流体的流入与流出。

按物质与能量(热与功)交换的情况不同,可以将系统分为以下几种类型:

- (1) 开放(或称敞开)系统——系统与环境之间既有能量交换,也有物质交换。
- (2) 封闭系统——系统与环境之间只有能量交换,没有物质交换。
- (3) 孤立系统——系统与环境之间既无能量交换,也无物质交换。

造成这种区别的原因,显然关系到界面的性质,现将几种界面说明如下:

(1) 绝热壁——理想的绝热壁不允许任何热量以任何方式(传导、对流、辐射)通过。例如,一个制做精良的杜瓦瓶,可近似满足以上条件。

(2) 透热壁——与绝热壁正好相反,它允许热量传递。例如由于金属是良导热体,故薄金属壁可以做为理想的透热壁。

(3) 半透膜——是一种具有如下性质的界面:只允许某种物质通过它,却不允许另一种物质通过它,即有选择性地允许某些物质通过。这在研究某些溶液或混合气体组成的系统时是有用的。很多生物组织具有这种性质。

(4) 孤立壁——即孤立系统的界面,它阻止系统与环境之间一切相互作用的发生。关于界面隔热的问题,前面已经说明了,但若要使系统与环境间不能交换机械功,则壁必须是刚性的,不能发生任何形状或体积的变化,即不能发生位移。在一般情况下,可认为刚性绝热壁可足使一系统孤立。但是,如有特殊要求需要考虑隔离电或磁等的作用时,则应采取专门的屏蔽措施。值得注意的是,唯一难排除的是重力的影响,没有什么材料能隔离重力的作

用。因此,只有在所讨论的问题与重力无关,或重力影响小到可以忽略的情况下,才能认为、把重力的效应排除在外了。

1.2 系统的状态

为了叙述上的方便,以下的讨论,先只限于一种简单的系统,即系统的各部分完全均匀一律,我们称之为均匀系或单相系。例如,气体就是一个单相系^①。

绪论中曾提到,在热力学中,是用可直接测量的宏观量来描述被研究对象(系统)的。这些量,诸如体积、质量、温度、压强以及在“理化常数手册”中常见的一些特性常数(如热导率、膨胀系数、粘度、介电常数、折射率等等),可以统称为系统的性质。当这些性质都有一确定的值时,我们就说系统处于一定的状态;当发现某个性质发生了变化,就说系统的状态发生了变化。总之,这些性质确定了系统的状态,更明确地说,这些性质确定了系统的宏观状态。这样看来,一个系统的状态似乎只有所有性质的值都确定之后,才能确定,但其实不然,由于这些性质并不都是彼此独立的,它们之间存在着依赖关系(包括能用公式表示的函数关系,以及实测的数据表格或实验曲线在内),因此,描述一个系统的状态,只选取有限数目的性质(或称这些性质为热力学变量、热力学坐标、或态参量、态变量等)也就够了,也就是说,确定了某几个性质,其余的自然就确定了。至于选取哪几个才合适,这要视所研究的对象和问题来定,这一问题将在本章1.4节“物态方程”中继续讨论。

1.2.1 平衡态

当我们说到系统的某些性质时,例如说某一瓶气体的压强为若干牛顿/米²,或温度为摄氏多少度,无形中就包含着一个前提:瓶中气体的压强处处是一样的,温度是各点都相同的。不然,这种说法将变得毫无意义。系统的宏观性质处处一致的状态,我们称之为“平衡态”。由此看来,上述确定系统状态的方法,只适用于平衡态。经验告诉我们,当没有外界影响时,也就是说,当外界环境对系统既不作功,也不传热的时候,系统在足够长的时间里,必定会趋向一个最终的、宏观性质不再随时间变化的状态,即“平衡态”。只要不再受外界的影响,这种状态能长久地保持下去。不受外界影响的系统,具有自动地向平衡态过渡的趋势,这是一个自然界的普遍规律。系统到达平衡态以后,其中各点的性质(如压强、温度等)既不因地点不同而不同,也不随时间发生变化。这完全是从宏观上看到的现象。从微观的角度来看,这种平衡态表明,尽管分子在不停地运动,但其集体表现(宏观上的效果)则不变。在适当的条件下,确实可观察到某些性质自发地在平衡值附近呈现一定程度的起伏,这种称为“涨落”的现象,即是分子运动存在的明证(这个问题不属于宏观的热力学范围,在后面统计物理部分,专有一章讨论)。由此看来,热力学的平衡态实为一动态平衡。为了把这种动态平衡与单纯的静止平衡加以区别,故称其为“热动平衡”。

热力学主要研究处于热平衡状态的系统。

① “状态”一词,在物理学中还有另一种用法,即表示物质存在的各种凝聚态。必须注意的是,不要把常见的三态(即气体状态、液体状态和固体状态),与此文中所用“状态”一词相混。因此,对于本文中所谓“状态的变化”,不能理解为熔化、凝固、蒸发、升华之类的物质凝聚态的变化。在热力学中,把内部均匀一致的某种凝聚态称为“相”(如固相、液相、气相),从而把熔化、蒸发等等称为“相变”。但应注意,相与相之间存在着界面,在界面两边的物理性质或化学性质互不相同。例如,油混于水,虽同属液体但仍为两相。又如多种固体物质相混合时,一般说来,有多少种固体物质就有多少相(互相溶解形成固溶体情形除外)。气体就只有一个相。在后面第五章(选学材料)中还要讨论相变问题。

1.2.2 平衡条件

上面的讨论只限于一个单相系。如果系统是一个复相(或称多相)系,那么,它的平衡态应如何描述呢?所谓多相系,系指一个系统可以被分成几个均匀的部分,几个部分之间有界面,界面两侧的性质是明显不同的。每个均匀部分称为一“相”。例如,在一个由液体和它的蒸汽所组成的多相系中,液体是一个相,蒸汽是另一个相;又如,在油水混合的系统中,由于油和水之间有明显界面,也属两相。平衡态每一相内部的诸性质,各点是均匀一致的,每相的状态各用其自身的诸性质描述;但是当整个系统处在平衡状态时,描述各相的性质并非彼此独立,它们之间要满足一定关系,即平衡条件。其平衡条件有四种,即:

(1) 力学平衡条件 整个系统内部各部分之间或系统与环境之间,无不平衡力作用时的平衡条件。最简单的情形就是各部分之间压强相等。

(2) 化学平衡条件 系统内部的化学变化达到动态平衡,系统的成分不随时间而变化的平衡条件。

(3) 相平衡条件 若各相之间能够互相转变,则转变达成动平衡时的条件。例如在水蒸汽与水所形成的系统中,水可以蒸发为水蒸汽,水蒸汽也可以凝结为水。达到动态平衡时,水与水蒸汽互相转变的过程虽仍在继续进行,但水蒸发的数量与水蒸汽凝结成水的数量正好彼此相等,即是达到相平衡。相平衡可以视为化学平衡的一种特殊情形,这种平衡条件将在第四章专门讨论。

(4) 热平衡条件 一个两相的系统,假如在两相之间有刚性壁隔开,则力学平衡条件可不予考虑,因两相各自的压强即使不等,也不会互相影响。同样,相平衡和化学平衡条件也可以不予考虑,因为有隔离壁隔开,各相物质不能互相接触。在这种情形下,如果隔离壁同时又是绝热的,则系统各相之间便不能交换热,实际上等于二相间彼此完全独立,互无影响,故各自达到平衡态,各自的性质之间没有什么关系。但如果隔离壁不是绝热的,而是透热的,允许二者之间交换热量,则情况将有所不同,这时两相之间达到平衡须满足一定条件,即热平衡条件。这也是一种动态平衡,是两个均匀部分之间交换热量的平衡。热平衡条件很简单,就是系统的各部分之间或系统与环境之间的温度相等。将在下一节专门讨论。

“温度”一词在我们的日常生活中经常遇到,但要给它下一个很确切的定义,似乎又并不容易;温度计虽人人会用,但是对它的原理未必说得很清楚。我们现在研究的是热现象,所以温度是一个重要的概念。下面较仔细地讨论一下这个概念。

1.3 热平衡 温度 经验温标

一般最常见的说法是:温度代表冷热程度。确实温度的概念来源于人的感觉,但是物理学要发现自然界的客观规律,就必需最大限度地排除人的主观成分,因此不能依靠感觉来定义一个物理量。事实也证明感觉是不可靠的。例如长时间放置在室内的互相接触的一块木头和一块铁,用温度计检验它们的温度应该是一样的,但我们摸起来总觉得铁比木头似乎要冷一些,这是因为人体温度比室温下的铁和木头都高一些,而铁传热又比木头快,所以感觉铁较冷。还有一个简单的实验也可说明人的感觉不可靠。我们取三盆水:一盆冷水,一盆温水,一盆热水,如果把一只手浸入冷水,一只手浸入热水,这时能明确地比出来一个温度高,一个温度低。但把这两只手同时浸入温水盆时,对于这盆水温的判断单凭两只手的感觉肯

定会有矛盾。总之,我们不能依靠感觉来定义温度,更不能靠它来作比较温度的标准。

1.3.1 热平衡

设想一个质量固定的单相系统 A , 我们选用一对彼此独立的性质 X 和 Y 来描述它的状态(为便于想象,可以认为 A 是一瓶质量固定的纯气, X 和 Y 分别代表压强和体积)。这样的选择会使讨论简化而又不失去普遍性。如此系统与环境没有能量(功或热)的交换,当其处于平衡态时, X 、 Y 具有确定值,且维持不变。设想另一个系统 B , 描述它的状态的同一对性质用 X' 、 Y' 表示。如把 A 、 B 放在一起,但中间有刚性绝热壁隔开,则 A 、 B 之间互不影响,彼此独立,各自达到自己的平衡状态后, X 、 Y 与 X' 、 Y' 之间是完全无关的。如果把 A 、 B 之间的绝热壁换成一个透热壁,于是可以看到 X 、 Y 及 X' 、 Y' 都在变化,说明它们不再是彼此无关的了。这种变化进行到两个系统都达到新的平衡态为止,我们说此时两个系统彼此达到“热平衡”(两个系统达到热平衡后,再将它们分开,只要在分开后还能保证它们不受外界影响,则它们维持这个状态不变,若把它们重新放在一起,仍观察不到它们发生任何新的变化)。

现在再假设有一个第三系统 C 。先将 A 与 B 用绝热壁隔开,彼此独立,但却使 A 与 B 分别通过透热壁与系统 C 接触,最终, A 与 C 达到热平衡, B 与 C 也达到热平衡。如此时把 A 、 B 之间的绝热壁换成一个透热壁,我们也观察不到 A 的 X 、 Y 与 B 的 X' 、 Y' 有任何变动,这表明此时 A 与 B 已达到热平衡了。

上面观察到的现象可以归纳为如下的原理:

如果两个系统都分别与第三系统达成热平衡,则这两个系统彼此间也必是热平衡的。

这一原理亦称为热平衡定律,实为温度测量的基础。著名的否勒(R. H. Fowler) [⊖] 称之为“热力学第零定律”,这是由于在热力学第一、第二定律已被人们充分认识之后,才看出此原理的重要性,故有此特别名称。

1.3.2 温度的概念

由上述原理可以看出,处在同一热平衡状态的系统,必定具有某一共同的物理性质。表征这个物理性质的量称为“温度”。因之,凡处于同一个热平衡状态的一切物体,皆具有同一温度。为比较各物体的温度,不需将物体直接接触,只需取一作为标准的“第三个系统”,分别与各物体达成热平衡即可。此处取作标准的就是“温度计”。如医生把温度计放在病人腋下会儿,假设时间足以使病人身体与温度计这两个系统达成热平衡,这时温度计的水银柱就不再变化了(达到热平衡后,水银状态的一个性质——长度趋于稳定),表明温度计的温度与病人体温一样。如果温度计的刻度是预先定好的,医生就可据此判断病人的体温。

我们是根据热平衡状态来定义温度的,而不是先定义温度,再定义什么是热平衡。这种定义法,把一个系统的温度与另一个系统联系起来了。如果把第二个系统(物体)取做标准,则不仅能给温度以定性的定义,还可能给出定量的结果。下面我们就来确定实用的温标。

根据 1.3.1 节对于热平衡条件的分析,当两个系统达到热平衡时,两个系统已不是彼此独立,描述其性质 X 、 Y 的值必定要自动调整,直到它们的某一个共同的物理性质达到一样为止,这个性质称之为温度。

⊖ 否勒,英国物理学家,所著统计力学(Statistical mechanics)系这门学科中的经典著作。

这样, 对于一个系统的性质不难写出下式

$$f(X, Y) = \theta \quad (1-3-1)$$

式中 X, Y 仍然代表彼此独立的两个性质, θ 代表温度。

这个公式表明, 在热平衡状态下, 系统的一个状态对应一组确定的 X, Y, θ 值, 我们称它为状态方程。在下一节还要讨论它。

[附] 做为阅读参考, 下面介绍一种引入温度概念的方法^①。

设有两个均匀系 A, B , 选取 X_1, Y_1 和 X_2, Y_2 分别做为描述 A 和 B 的两个独立性质, 且假设它们的质量都不变。所谓 X_1, Y_1 为独立的, 是指 X_1 固定, Y_1 可能取任意的值; X_2, Y_2 也同样。当 A, B 互相接触时, 允许二者之间交换热。达到热平衡时, 如果 X_1, X_2 是固定的, 则 Y_1, Y_2 就要改变; Y_1, Y_2 固定, 则 X_1, X_2 改变。

总之, X_1, X_2, Y_1, Y_2 不会是彼此独立的, 换言之, 可以认为存在着如下函数关系:

$$f_{A,B}(X_1, Y_1, X_2, Y_2) = 0 \quad (\text{附 } 1-3-1)$$

现假设另一第三个均匀系 C , 以 X_3, Y_3 描述, 使 C 与 A 成热平衡, 则根据热力学第零定律, B 与 A 为热平衡, A 又与 C 成热平衡, 因此, B 与 C 成热平衡。仿照式(附 1-3-1)可以写出:

对于系统 AC

$$f_{AC}(X_1, Y_1, X_3, Y_3) = 0 \quad (\text{附 } 1-3-2)$$

对于系统 BC

$$f_{BC}(X_2, Y_2, X_3, Y_3) = 0 \quad (\text{附 } 1-3-3)$$

此三个公式中有两个包括 X_1 , 可以把 X_1 解出:

$$X_1 = F_{AB}(X_2, Y_1, Y_2) \quad (\text{附 } 1-3-4)$$

$$X_1 = F_{AC}(X_3, Y_1, Y_3) \quad (\text{附 } 1-3-5)$$

即

$$F_{AB}(X_2, Y_1, Y_2) = F_{AC}(X_3, Y_1, Y_3) \quad (\text{附 } 1-3-6)$$

从式(附 1-3-6)看出, 这实际是一个由 AB, AC 之间平衡条件推论出来的结果, 也就是 BC 之间平衡的结果。不难看出, 其中主要包括的性质是关于 B 和 C 的, 并应与 A 的性质无关。也就是说, 从物理的角度来看, 其中的 Y_1 可以消去。如 Y_1 能消去, 则公式形式应为

$$F_{AB}(Y_1, X_2, Y_2) = g(Y_1)[h(Y_1) + G_B(X_2, Y_2)]$$

$$F_{AC}(Y_1, X_3, Y_3) = g(Y_1)[h(Y_1) + G_C(X_3, Y_3)]$$

表明 Y_1 在其中存在的形式, 或为一相乘因子, 或为一相加项。总之, 写成上述形式表示 Y_1 的因素可以消去, 于是

$$G_B(X_2, Y_2) = G_C(X_3, Y_3) \quad (\text{附 } 1-3-7)$$

如果把同样的推理用于 A, B 和 B, C 的平衡状态, 则有

$$G_A(X_1, Y_1) = G_C(X_3, Y_3)$$

总之, 最终可得

$$G_A(X_1, Y_1) = G_B(X_2, Y_2) = G_C(X_3, Y_3) \quad (\text{附 } 1-3-8)$$

由热力学第零定律推论出来的这个结果表明, 对于达成热平衡的三个均匀系(物体)的 X, Y 之间, 存在着函数关系, 并且这三个函数具有同样的值。于是, 每一个函数可以取作一个性质(或叫参量), 这样, 达成热平衡条件就确定了一个量。这个量对于所有达成热平衡的系统来说, 都是一样的, 称之为温度 θ , 即

$$\theta = G_A(X_1, Y_1) = G_B(X_2, Y_2) = G_C(X_3, Y_3) \quad (\text{附 } 1-3-9)$$

当然, 这个公式只是论证了有一“温度”存在, 但并不能确定它的唯一值。

^① 这段实际为喀喇氏 (C. Carathéodory) 温度定理的一种简化, 关于该定理的详细叙述与证明, 请参看王竹溪: 热力学(高教版)1955年, 27~32页。

1.3.3 经验温标

温标也叫温度尺度,也就是温度的数值表示方法。

1. 经验温标

上一段已引出公式(1-3-1),即

$$f(X, Y) = \theta$$

现在用它来讨论如何实现一个具体温度计的问题。为计量温度,首先要选定某种物质的某个随温度而改变的性质,选定的物质称为“测温物质”。经过这样的选定,就等于选定了某物质的 $f(X, Y) = \theta$,并选定了 X 或 Y 等性质中的一个来测温。如果选定了 X ,确认它为测温性质,我们可以令 $Y = Y_0$,即始终维持 Y 不变,于是

$$\theta = f(X, Y_0) \quad Y_0 = \text{常数} \quad (1-3-2)$$

该式就成为被测温度和选定的测温性质之间的关系式了。我们就是利用这个公式来测定温度的。既然此时温度还没有测定,是没有根据来决定测温物质的性质 X 与温度之间的具体函数关系的。因此,对这个关系必须作出假设,然后根据这个关系定出温度的数值。一般设此关系为线性关系最为简单,即设

$$\theta = \alpha + \beta X \quad (1-3-3)$$

其中 α, β 均为常量。

一般说来,任何随温度而改变的物理性质,都可以用作“测温性质”。但从实用上考虑,当然以选择变化显著,容易测量,重复性好者为宜。例如固体、液体、气体都会受热而膨胀,但固体膨胀较小,且较难测量,所以实用上就采用液体如水银温度计,或采用气体如定容和定压气体温度计。表 1-1 列出了常用的几种温度计的测温性质。

表 1-1

温 度 计	测 温 性 质 (X)
定容气体温度计	气体压强 p
定压气体温度计	气体体积 V
玻璃毛细管中的液体温度计(如水银温度计)	液体长度 L
电阻温度计(恒定压强及张力)	电阻 R
热电偶(恒定压强及张力)	电动势 ε

在选定了测温物质的测温性质,并决定了此性质与待定的温度关系为线性的之后,为建立起一种实际可用的温标,我们必须解决式(1-3-3)中的 α 及 β 问题。即选定两个标准温度(称固定点),也就是选定两个可以精确重现的状态,并对这两个状态给予任意选定的温度值。我们比较熟悉的是选取水的冰点和沸点作为固定点(摄氏温标就是定水的冰点为 0°C , 沸点为 100°C , 中间分 100 等分)。选取固定点后,可以使温度计与这两个状态成热平衡,记下此时的测温性质 X 的值。

若以 θ_i, X_i 分别代表水的冰点温度及在此温度下测温性质的值; θ_b, X_b 分别代表水的沸点温度及在此温度下测温性质的值,则据式(1-3-3)有

$$\theta_i = \alpha + \beta X_i$$

$$\theta_s = \alpha + \beta X_s$$

解之可得

$$\alpha = \theta_i - \frac{(\theta_s - \theta_i)}{(X_s - X_i)} X_i \quad (1-3-4)$$

$$\beta = \frac{(\theta_s - \theta_i)}{(X_s - X_i)} \quad (1-3-5)$$

把此结果代入式(1-3-3), 得

$$\theta = \alpha + \beta X = \theta_i - \frac{(\theta_s - \theta_i)}{(X_s - X_i)} X_i + \frac{(\theta_s - \theta_i)}{(X_s - X_i)} X = \theta_i + (\theta_s - \theta_i) \frac{(X - X_i)}{(X_s - X_i)} \quad (1-3-6)$$

把已经确定的 θ_s, θ_i 的值代入上式, 即可得到某一种特定的温度尺度。

如摄氏温标 θ_i 取为 0° , θ_s 取为 100° , 则

$$\theta = 0^\circ + 100^\circ \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0}$$

或略去 0° 不写, 成为

$$\theta = 100^\circ \frac{X - X_0}{X_{100} - X_0} \quad (1-3-7)$$

式(1-3-7)只是摄氏温标的一般公式, 因为 X 所代表的性质是任意的。例如: 若 X 代表水银柱的长度(实际反映的是水银体积), 则得到的是摄氏水银温标; 若 X 代表电阻, 则得到的是电阻温标。

此处值得注意的是: 当选定了一种测温性质与温度成线性关系之后, 另一种测温性质与这样确定的温度, 不一定仍成线性关系。这样一来, 虽说可以选取不同的测温性质来定出不同的温标, 但除了选作固定参考点的温度之外(如摄氏分度法的 0° 与 100°), 根据两种测温性质定出的两种温标, 不一定完全相合, 即测定同一温度可能给出不同的数值。例如: 比较水银温度计与白金电阻温度计的方法, 是利用公式(1-3-7), 其中 0° 与 100° 两点是用水的冰点与沸点来确定的, 结果如下表:

水 银 温 度 计	0.00	20.00	40.00	60.00	80.00	100.00
白金电阻温度计	0.00	20.15	40.25	60.27	80.20	100.00

总之, 用上述方法决定的温标, 依赖于测温性质的选择, 这种温标称之为“经验温标”。

上述实验结果说明, 不同物质的测温性质随温度(按某种测温性质定出来的)的改变, 不一定具有同样规律。例如: 当水银温度计的 $\frac{L_x - L_0}{L_{100} - L_0} = 0.4$ 时, 将此时的温度定为 40° , 不一定正好也使电阻温度计的 $\frac{R_x - R_0}{R_{100} - R_0} = 0.4$ 。事实上, 有多少种温度计就有多少种经验温标。我们只选择其中一种作为标准的经验温标, 其它的都以此为准来校正。实际中是以理想气体温度计作为标准的。

测温技术是一种专门的学问, 内容很多, 下面仅对标准气体温标的原理加以说明。一些实用温度计, 例如电阻温度计、热电偶、光学高温计等, 它们的结构、使用及计算公式等等, 此处从略。

2. 气体温度计

气体温度计有两种,一种称定容气体温度计,即一定量的气体维持其体积不变,而取压强作为测温性质;另一种称定压气体温度计,即一定量的气体维持其压强不变,而取体积为其测温性质。这就是说,如取摄氏分度法,定容气体温度计的 θ 与测温性质 p 之间的关系,根据式(1-3-7),可写为

$$\theta_p = \frac{p - p_i}{p_s - p_i} \times 100 \quad (1-3-8)$$

而定压气体温度计, θ 与测温性质 V 之间的关系,根据式(1-3-7),可写为

$$\theta_v = \frac{V - V_i}{V_s - V_i} \times 100 \quad (1-3-9)$$

因为二者用的是不同测温性质,所以它们定出的温度,也分别用 θ_p 、 θ_v 代表。

公式(1-3-8)、(1-3-9)的物理意义很明显,我们只说明其中的一个。

将式(1-3-8)写成

$$\theta_p = \frac{p - p_i}{p_s - p_i} \times 100 = \frac{p - p_i}{\left(\frac{p_s - p_i}{100}\right)} \quad (1-3-10)$$

式中, p_s 代表沸点时的压强, p_i 代表冰点时的压强。把对应这两个固定点的压强差分成100等分,每一分等于 $\frac{p_s - p_i}{100}$,这相当于气体温标变化1度时所对应的压强变化值。如果此温度计与某系统达成热平衡时对应的压强为 p ,则 $p - p_i$ 表明此压强高出冰点压强的值。既然测温性质(压强)与温度成线性关系,对应压强为 p 的温度为 θ_p ,那么就要看在 $p - p_i$ 中包含着多少个 $\frac{p_s - p_i}{100}$ 。因此, $p - p_i / \left(\frac{p_s - p_i}{100}\right)$ 定义为压强为 p 时对应的温度值。

如果一气体在冰点时压强为 p_0 ,体积为 V_0 ,令 $p_0 V_0 = (pV)_0$,把温度升到沸点,维持 V_0 不变,则令

$$p_{100} V_0 = (pV)_{100}$$

如果变到任一 θ ,仍维持 V_0 不变,此时压强为 p ,则令

$$p V_0 = (pV)_\theta$$

于是式(1-3-10)可以写为

$$\theta_p = \frac{(pV)_\theta - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \times 100 \quad (1-3-11)$$

如果把同样质量的气体,仍从冰点(p_0, V_0)分别升温到 θ 和沸点,但维持 p_0 不变,并且气体服从波义耳定律($pV = \text{常数}$),即 pV 之积只决定于温度 θ ,则

$$p_0 V_0 = (pV)_0$$

$$p_0 V_{100} = (pV)_{100}$$

$$p_0 V = (pV)_\theta$$

于是

$$\theta_v = \frac{(pV)_\theta - (pV)_0}{(pV)_{100} - (pV)_0} \times 100 \quad (1-3-12)$$

由此可见,对于任何服从波义耳定律的气体,有

$$\theta_p = \theta_v$$

式(1-3-11)与(1-3-12)可以合写成一个公式,即