

王宝瑞 编著

# 热 学

气象出版社

# 热 学

王 宝 瑞 编著

气象出版社

## 内 容 简 介

本书对热学的基本内容和基本定律作了较深入细致地分析。全书共分九章，包括温度、气体分子运动论、气体中的输运过程、热力学第一定律、热力学第二定律、熵增加原理、热力学函数及热动平衡判据、实际气体、液体的表面现象、相变等内容。

本书可作为气象院校专科各专业热学课程的试用教材，或作为高等院校气象专业和大气物理专业大气热力学课程的教学参考书。也可供其它有关专业的师生、中学教师及科技人员参考。

## 热 学

王 宝 瑞 编著

责任编辑 刘生长

\* \* \*

高 等 出 版 社 出 版

(北京西城白石桥路46号)

顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 全国各地新华书店经售

开本:  $850 \times 1168^{1/32}$  印张: 7.75 字数: 202 千字

1988年11月第一版 1988年11月第一次印刷

印数: 1—2000 定价: 1.85 元

ISBN 7-5029-0156-6/O.0006 (课)

## 前 言

本书初稿是气象系统高等学校干部专修科使用的热学讲义。是根据1985年5月国家气象局科教司主持的无锡会议所制定的教材编写大纲而编写的。根据大纲精神,本书在一般热学基础上适当增加了熵增加原理、热力学函数及热动平衡判据等部分内容,以提供一些略为深入的知识。这些内容用星号(•)标明,供各校根据需求和可能选用或参考。全书共分九章,每章附有一定量的复习思考题和习题。讲课及习题课共需60学时左右(含星号内容)。本书可作为气象院校专科各专业热学课的试用教材,亦可作为有关专业的教学参考书,并可供中学教师及科技人员参考。本稿的个别段落,例题及习题,涉及一些应废除而尚有实用价值的旧计量单位的材料,也用•号标明,请注意。

北京气象学院黄坤云老师,成都气象学院傅一良老师参加了本书初稿的审稿会,认真细致地审阅了初稿。提出了许多宝贵意见,给予了很多帮助。北京气象学院暴永宁老师、南京气象学院蒋修武老师对本书初稿的修改提出了许多宝贵意见。编者根据1987年北京教材讨论会议的意见和教学中两次使用的情况进行了修改和补充。修改稿又经顾钧禧教授审阅。本书的编写与出版得到南京气象学院教务处、进修部,特别是国家气象局科教司职教处的领导和有关同志的关心和协助。编者在此谨向各位老师、各位领导和各位同志表示衷心感谢。

因编者水平所限,书中定有不少缺点和错误,恳请读者批评指正。

编者1987年11月于南京气象学院

# 目 录

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| 引言 .....                    | ( 1 )  |
| 第一章 温度 .....                | ( 3 )  |
| §1.1 系统 平衡态 状态参量 .....      | ( 3 )  |
| §1.2 温 度 .....              | ( 8 )  |
| §1.3 物态方程 .....             | ( 10 ) |
| 附录.....                     | ( 22 ) |
| 复习思考题.....                  | ( 24 ) |
| 习题.....                     | ( 24 ) |
| 第二章 气体分子运动论的基本概念 .....      | ( 28 ) |
| §2.1 物质结构的微观模型 .....        | ( 28 ) |
| §2.2 理想气体的压强 .....          | ( 32 ) |
| §2.3 气体分子的平均平动能与温度的关系 ..... | ( 36 ) |
| 复习思考题.....                  | ( 39 ) |
| 习题.....                     | ( 40 ) |
| 第三章 气体分子速率和能量的统计分布律 .....   | ( 42 ) |
| §3.1 气体分子的速率分布律 .....       | ( 42 ) |
| §3.2 玻尔兹曼分布律 .....          | ( 52 ) |
| §3.3 能量均分定理 .....           | ( 55 ) |
| 附录.....                     | ( 60 ) |
| 复习思考题.....                  | ( 60 ) |
| 习题.....                     | ( 62 ) |
| 第四章 气体中的输运过程 .....          | ( 65 ) |
| §4.1 气体分子的平均自由程 .....       | ( 65 ) |
| §4.2 输运过程的宏观规律 .....        | ( 70 ) |
| §4.3 输运过程的微观解释 .....        | ( 73 ) |

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| 复习思考题.....                 | ( 80 )  |
| 习题.....                    | ( 80 )  |
| 第五章 热力学第一定律 .....          | ( 82 )  |
| §5.1 热力学系统状态的变化 .....      | ( 82 )  |
| §5.2 热力学第一定律 .....         | ( 84 )  |
| §5.3 准静态过程的功 .....         | ( 88 )  |
| §5.4 热容量 焓 .....           | ( 91 )  |
| §5.5 理想气体的内能及焓的表达式 .....   | ( 100 ) |
| §5.6 热力学第一定律对理想气体的应用 ..... | ( 103 ) |
| §5.7 卡诺 (Carnot) 循环 .....  | ( 112 ) |
| 复习思考题.....                 | ( 122 ) |
| 习题.....                    | ( 123 ) |
| 第六章 热力学第二定律 .....          | ( 127 ) |
| §6.1 可逆过程与不可逆过程 .....      | ( 127 ) |
| §6.2 热力学第二定律 .....         | ( 129 ) |
| §6.3 热力学第二定律的统计意义 .....    | ( 133 ) |
| §6.4 卡诺定理 .....            | ( 137 ) |
| §6.5 绝对热力学温标 .....         | ( 140 ) |
| §6.6 克劳修斯不等式 .....         | ( 142 ) |
| §6.7 熵及热力学第二定律的数学表述 .....  | ( 145 ) |
| §6.8 理想气体的熵 .....          | ( 149 ) |
| §6.9 T-S图及其应用 .....        | ( 151 ) |
| * §6.10 熵增加原理.....         | ( 154 ) |
| * §6.11 不可逆过程熵差的计算.....    | ( 155 ) |
| * §6.12 熵与热力学几率.....       | ( 158 ) |
| * §6.13 麦克斯韦关系.....        | ( 161 ) |
| * §6.14 热动平衡判据.....        | ( 169 ) |
| 复习思考题.....                 | ( 172 ) |
| 习题.....                    | ( 173 ) |

|                                  |         |
|----------------------------------|---------|
| 第七章 实际气体 .....                   | ( 176 ) |
| §7.1 实际气体的等温线 .....              | ( 176 ) |
| §7.2 范德瓦尔斯方程 .....               | ( 179 ) |
| §7.3 实际气体的内能 .....               | ( 188 ) |
| 复习思考题.....                       | ( 192 ) |
| 习题.....                          | ( 192 ) |
| 第八章 液体的表面性质 .....                | ( 195 ) |
| §8.1 液体的微观结构 .....               | ( 195 ) |
| §8.2 液体的表面张力 .....               | ( 196 ) |
| §8.3 弯曲液面下的附加压强 .....            | ( 201 ) |
| §8.4 液体和固体接触处的表面现象 .....         | ( 208 ) |
| §8.5 毛细现象 .....                  | ( 211 ) |
| 复习思考题.....                       | ( 215 ) |
| 习题.....                          | ( 216 ) |
| 第九章 相变 .....                     | ( 219 ) |
| §9.1 单元系一级相变的普遍特征 .....          | ( 219 ) |
| §9.2 气液相变 .....                  | ( 222 ) |
| §9.3 固液相变 .....                  | ( 229 ) |
| §9.4 固气相变 三相图 .....              | ( 230 ) |
| §9.5 克拉珀龙 ( Clapeyron ) 方程 ..... | ( 231 ) |
| 复习思考题.....                       | ( 236 ) |
| 习题.....                          | ( 237 ) |
| 主要参考书目 .....                     | ( 239 ) |

## 引 言

热学是研究热现象规律及其应用的学科，它是物理学的重要组成部分。所谓热现象是指物体性质随其冷热程度发生变化的现象。我们在日常生活中所接触的宏观物体是由大量微观粒子构成的，这些微观粒子不停地进行着无规则运动。人们把大量微观粒子的无规则运动称为物质的热运动。从微观上看，热现象正是组成物体的大量微观粒子热运动的结果。热运动有其固有的规律性。

热运动的存在必然影响物质的各种宏观性质。例如，物质的力学性质，电磁性质，聚集状态，乃至化学反应进行的方向和限度等都与热运动的状态有关。

热学包括热力学和统计物理学两部分，它们都是研究热现象规律及其应用的，但两者的研究方法不同。

热力学是热运动的宏观理论，它是唯象的宏观理论，它不涉及物质的微观结构，它根据对现象的直接观测和实验所总结出来的热力学定律，用严密的逻辑推理方法研究宏观物体的热性质。可以说热力学方法是独立于分子的微观运动而研究分子宏观运动的方法。热力学理论具有高度的可靠性和普遍性。可以应用热力学理论研究一切宏观物质系统，这是热力学方法的优点。但是由于从热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关，根据热力学理论不可能导出具体物质的具体特性，在实际应用中还须结合实验观测的数据，才能得到具体的结果。此外，热力学理论不考虑物质的微观结构，把物质看作连续媒质，用连续函数表示物质的性质，因此不能解释宏观性质的涨落现象。这是热力学的局限性。

统计物理学是热运动的微观理论。它从物质的微观结构出发，用统计的方法，研究宏观物体的热性质，它认为物质的宏观性质是大量微观粒子运动的平均效果，宏观物理量是微观量的统计平均值。



它通过分子微观运动和宏观运动之间联系的研究，更深刻地认识分子的宏观运动。由于统计物理学深入到热运动的本质，它能够阐明热力学定律的统计意义，并可以解释涨落现象；在对物质的微观结构作出某些假设后，还可求得具体物质的特性。统计物理也有其局限性，由于统计物理对物质的微观结构所作的是简化的模型假设，所得的理论结果也就往往是近似的。热力学和统计物理学，在对热现象的研究上起到了相辅相成的作用，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；统计物理学则深入热现象的本质，使热力学理论的深刻意义得到揭示，而且由于了解到宏观观测量的微观决定因素，因而对于控制材料性质的研究提供了理论上的依据。

统计物理学包括分子运动论、统计热力学及涨落理论三部分内容。本书不全面讨论统计物理学，只限于讨论其中的分子运动论部分。

# 第一章 温度

## § 1.1 系统 平衡态 状态参量

### 热力学系统

当我们研究热现象规律时，首先必须明确规定我们的研究对象，因为不同对象的变化规律是不相同的。例如，欲研究体积随温度的变化规律，必须明确指出所研究的具体对象是什么。这个被确定作为研究对象的物体或物体系，就称为系统。热学所研究的系统都是由大量分子组成的宏观系统，这种系统称为热力学系统，或简称为系统。热力学系统必定是宏观的而且也是有限的。

系统的容积是指容纳系统所有分子的空间，习惯地称为系统的体积。应注意，系统的体积总是大于其内部所有分子本身体积之和，因为在容积内部，任意两分子之间总是存在着或大或小的空隙。

系统以外所有其余与系统有相互作用的物体（物体系）或空间，统称为系统的媒质或外界。

系统与其外界之间可以发生相互作用，并通过某种形式交换能量。系统与外界之间交换能量的形式可归纳为两大类：一类是通过作功（机械功、电磁功、表面功等）；另一类是通过热交换，或者两者兼而有之。

### （1）闭合系统，开放系统和孤立系统

质量保持不变的系统称为闭合系统，又称定质量系统，简称闭系。闭系与外界之间不发生质量交换，但在闭系内部各部分之间可以发生质量交换或转变。例如，一定质量的水物质系统，其内部的

水汽部分与液态水部分互相之间可以发生质量转变，但该系统内部的汽、液质量的相互转换是在系统的总质量不变的条件下进行的。闭系与外界之间可以通过作功或热交换发生相互影响，从而使闭系的容积和能量发生变化。

当系统与外界之间有质量交换时，则称之为开放系统，或简称开系。

当系统与外界隔绝（没有相互影响），则称之为孤立系统，简称为孤立系。孤立系的质量、容积及能量都是不变的。孤立系必为闭系，但闭系不一定是孤立系。孤立系与外界之间不发生相互影响，因此孤立系与外界之间必定是绝热的（热隔绝）。但与外界绝热的系统不一定是孤立系。

### （2）单元系统与多元系统

单一化学成分的物质叫单质。由单质组成的系统称为单元系统。由多种单质的混合物所组成的系统，叫做多元系统。例如，空气是由多种单质气体所组成的混合气体，所以一定量的空气是一多元系统。

### （3）单相系统与复相系统

如果系统内部各部分之宏观性质完全相同，则称该系统为单相系统或均匀系统。当系统内部各部分之宏观性质不均匀时，则称为复相系统或多相系统。

应注意，单相系不一定是单元系，例如，由混合气体组成的均匀系统，是单相系而不是单元系，因为混合气体是由几种不同的单质气体均匀混合组成的。单元系也不一定是单相系，例如，由水汽和液态水组成的系统是由水物质组成的单元系，但不是单相系，因为该系统内部水汽密度与液态水密度不同，故为非均匀系。

一个复相系统可以划分为若干个均匀部分，每个均匀部分是单相的，因此复相系统是由若干个单相系所组成。两相或两相以上的系统，均称为复相系统。

### 平衡态

热学是研究热力学系统的宏观状态及其变化规律的，大量的实验事实表明，处在没有外界影响条件下的热力学系统，经过一定时间后，将达到一个确定的状态，而不再有任何宏观变化。这种在不受外界影响条件下，宏观性质不随时间变化的状态叫做平衡态。这里所说的没有外界影响，是指外界对系统既不作功又不传热。

如果系统在不受外界影响的条件下，系统内部各部分的宏观性质随时间变化，则称该系统处于非平衡态。

在外界影响下，系统的平衡态可以随时间发生改变，系统的非平衡态也可以随时间而保持不变。

应该指出，平衡态是指系统的宏观性质不随时间变化。从微观方面看，在平衡态下，组成系统的分子仍在不停地运动着，只不过分子运动的平均效果不随时间改变，而这种平均效果的不变在宏观上就表现为系统达到了平衡态。也就是说，热力学中的平衡态是动的平衡，通常叫做热动平衡。

平衡态是一个理想的概念，在实际中并不存在完全不受外界影响，而且宏观性质绝对保持不变的系统。平衡态是在一定条件下对实际情况的概括和抽象。而在实际问题中，有时可以把实际状态近似地作为平衡态处理。

状态随时间的变化称为过程，过程是状态的变化，而不是指状态本身。

### **状态参量**

系统处于平衡态时具有一些可以用确定的物理量来表征的属性。这样，我们就可以选择其中的几个相互独立的量作为描述系统平衡态的变数，这些相互独立的变量称为状态参量。一组确定的状态参量表示一个确定的平衡态。例如，贮在气缸中一定质量的单质气体。如使气体的压强保持恒定，并对气体加热，则气体的体积将膨胀。反之，如果加热时使气体的体积保持不变，则气体的压强就会增大。这一系统的平衡态即可用压强和体积这两个独立变量来

完全描述。

在一般情况下，热力学中需用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类变量来描述系统的平衡态。热力学系统的状态参量的数目和类别是由系统本身的性质决定的。对确定的系统，状态参量的数目是一定的。描述系统的状态参量既经选定，系统的其它宏观变量均可表示为状态参量的单值函数，称为状态函数，简称为态函数。

### 强度量、广延量和比特性量

与系统的质量本身无关的状态参量以及态函数，称为强度量。强度量可以在系统内部的每个点上确定。在单相系统内部任一强度量的分布是均匀一致的。例如，由气体所组成的单相系统，其内部各个点上的密度，压强和温度都是相同的，这三个物理量都与质量本身无关，它们都是强度量。

与系统质量成正比的状态参量以及态函数称为广延量。广延量是用来描述系统整体的，不是对系统内部每个点而言的，广延量的性质不同于强度量的性质。

任一广延量  $B$  对质量  $M$  之比  $B/M$ ，称为比特性量，且记为  $b$ ，即

$$b = B/M, \text{ 或 } B = Mb$$

比特性量  $b$  与  $M$  本身无关， $b$  是强度量。例如，一个单相系统的容积  $V$  与该系统的质量本身有关， $V$  是广延量，但是  $V$  的比特性量（比容） $\alpha = V/M$  是强度量， $\alpha$  能在系统内部的每个点上确定。虽然  $\alpha$  的单位是  $\text{m}^3/\text{kg}$ ，但  $\alpha$  的含义决不是对单位质量而言的，这是因为确定比容  $\alpha$  并不要求系统的质量为一千克或一克（单位质量）。比容的倒数即为密度，记作  $\rho$ ，即

$$\rho = M/V$$

或

$$\rho = 1/\alpha$$

$\alpha$  是强度量， $\rho$  也是强度量， $\rho$  的大小与质量本身无关。

单相系统的总质量为  $M$ ，该系统的第  $i$  部分质量为  $M_i$ ， $i=1$ ,

2, ..., n, 由于整体质量M等于各部分质量之和  $\sum_{i=1}^n M_i$ , 即

$$M = \sum_{i=1}^n M_i$$

这是质量具有可加性的表达式。

单相系统的任一广延量为  $B = bM = b \sum_{i=1}^n M_i$ , 由于比特性量b与质量本身无关, 并考虑到单相系统的比特性量处处相同, 即

$$b = b_1 = b_2 \cdots = b_n$$

或

$$b = b_i$$

于是有

$$B = b \sum_{i=1}^n M_i = \sum_{i=1}^n (bM_i) = \sum_{i=1}^n (b_i M_i)$$

由于该系统内部第i部分的广延量为

$$B_i = b_i M_i$$

所以

$$B = \sum_{i=1}^n B_i$$

这表明广延量具有可加性。

例如, 单相系统的容积, 比容以及第i部分容积分别为V,  $\alpha$ 以及 $V_i$ , 于是

$$V \equiv \alpha M = \alpha \sum_{i=1}^n M_i = \sum_{i=1}^n (\alpha M_i) = \sum_{i=1}^n (\alpha_i M_i) = \sum_{i=1}^n V_i$$

单相系统的强度量没有可加性。例如, 比容为

$$\alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = \cdots = \alpha_n$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = \alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_n = n\alpha$$

或

$$\alpha = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_i$$

因此

$$\alpha \neq \sum_{i=1}^n \alpha_i$$

这表明比容（强度量）没有可加性。

## § 1.2 温 度

上节所提到的四类参量都不是热学所特有的，它们都不能直接表征系统的冷热程度。因此在热学中还必须引进一个新的物理量——温度。

通常人们用温度来表示物体的冷热程度，热的物体温度高，冷的物体温度低。但为了分析解决实际的热学问题，必须进一步为温度建立起严格的科学的定义。

### 热力学第零定律

设有两个热力学系统，原来各处在一一定的平衡态，现在使两系统互相接触而发生传热，这种接触叫做热接触。实验证明，一般情况下，热接触后两个系统的状态都将发生变化，但经过一段时间后，两个系统的状态便不再变化，这反映出两个系统最后达到一个共同的平衡态，称为热平衡。在特殊情况下，两个系统互相接触后其各自的平衡态都不发生变化，这说明两个系统原先各自的平衡态是互为热平衡的。

现在取A、B、C三个热力学系统做实验。将B和C互相隔绝开，但使它们同时与A热接触，经过一段时间后，A和B以及A和C都将达到热平衡。这时，如果再使B和C热接触，则可发现B和C的状态都不改变，这说明B和C也处于热平衡。由此得出结论：如果两个

热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡，则它们彼此也必定处于热平衡。这个结论称为热平衡的互通性，也叫做热力学第零定律。或称为热平衡定律。对任意几个系统，互通性仍成立。

该定律表明，对任意几个系统而言，热接触只不过为达到热平衡创造条件，一旦建立了共同的热平衡后，如果再把它们分开，或再热接触，并不会改变每个系统本身的热平衡状态。这说明每个系统在共同热平衡时的性质仅仅取决于系统内部的热运动状态。

处于同一热平衡状态的所有热力学系统都具有共同的宏观性质。定义这个决定系统热平衡状态的宏观性质为温度。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，它的特征就在于，一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。换言之，温度是系统本身内部热运动状态特征的反映。

### 温标

一切互为热平衡的系统都具有相同的温度，这是用温度计或温度表（下同）测量温度的依据。利用热平衡时物体温度相等的事实，可以使温度概念定量化。我们选择适当的系统作为标准，用它作温度计来测量其它待测系统的温度。

温度的数值表示法叫温标。

任何温度计，必须考虑以下四点：

（1）选定作温度计的物质——测温质。

（2）选定测温质的某种随温度变化的性质——测温性质。必须要求这种性质随温度的变化是显著的、单调的，以免出现多值函数。

（3）选定测温性质和温度的函数关系，通常假定该测温性质与温度成线性关系。

（4）选定温度计的标准点和分度，通常用摄氏温标分度法，取纯水在1个大气压下的冰点为0摄氏度，沸点为100摄氏度，中间一百等分，每等分相隔1摄氏度，记作 $1^{\circ}\text{C}$ 。



显然，选定了一种测温性质和温度成线性关系后，另一种测温性质和温度就不一定能成线性关系。因此，所测得的温度依赖于测温质及测温性质的选择。这种温标称为经验温标。为使温度的测量有统一的数值，需要采用一个标准，一切经验温标都用它标正。

目前，国际上规定以热力学温标作为标准温标。热力学温标上的刻度称为热力学温度。记作  $T$ ，称为绝对温度，它的单位是开尔文 (Kelvin)，简称为开，符号为  $K$ 。规定用水的三相点作标准点，并严格规定它的温度为  $273.16K$ 。它的分度法则与摄氏温标分度法相同，即热力学温度相差  $1K$  时，摄氏温度也相差  $1^{\circ}C$ 。由于水的三相点温度是  $0.01^{\circ}C$ ，所以热力学温度  $0^{\circ}K$ ，就是  $-273.15^{\circ}C$ 。

热力学温标上的度数  $T$  和摄氏温标上的度数  $t$  的对应关系是

$$T = t + 273.15 \quad (1.2.1.)$$

热力学温度的单位  $K$  是国际计量大会决定采用的国际单位制中的七个基本单位之一，热力学温标是一个理论温标，为了实际应用，国际上还规定有国际实用温标，详细情况可参阅有关资料。开和摄氏度都是我国法定计量单位，两者之间的换算关系为  $1K = 1^{\circ}C$ 。

## § 1.3 物态方程

### 物态方程

热力学系统的平衡态可以用几何参量、力学参量，化学参量和电磁参量来描述，处在一定的平衡态时，这四类参量都具有一定的数值。另外，在一定平衡态时，热力学系统具有确定的温度。由此可知，这时，温度与上述四类参量之间必然存在着一定的联系，也就是说，温度一定是其它状态参量的函数。反映这一函数关系的方程式就称为物态方程，或称为状态方程。

对于气体、液体和各向同性的固体等系统，状态参量是压强  $p$  和体积  $V$ ，这种系统称为均匀系统。在这种情况下，温度  $T$  就是  $p$  和  $V$  的函数。于是这类物质的物态方程的一般形式为