

高等学校试用教材

热 力 学

熊吟涛 等编

人 民 教 育 出 版 社

本书是根据编者在武汉大学物理系讲授热力学的讲义改编的。内容分九章，包括温度、热力学第一定律、热力学第二定律、热力学函数及其应用、气体的液化和低温的获得、单元系的复相平衡、多元系复相平衡及化学平衡、热力学第三定律、负绝对温度、不可逆过程热力学等。

本书初稿由周如松、熊吟涛和沈抗存三同志执笔，熊吟涛同志整理。此次再版，由熊吟涛同志根据兄弟院校同志所提供的意见进行了全面的修订。

本书可作为综合大学物理系各专业《热力学与统计物理学》课程热力学部分的试用教材，也可作为师范学院物理系的试用教材或教学参考书，高等工业学校相近专业也可选用。

高等学校试用教材

热 力 学

熊 吟 涛 等 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

浙江邮电印刷厂印刷

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张7.125 字数170,000

1961年6月第1版 1984年6月修订本第2版

1979年5月第3版 1981年6月第12次印刷

印数 104,501—119,500

书号13012·0359 定价0.53元

第三版序言

本书第一版是根据编者在武汉大学物理系讲授热力学的讲义改编的。第一版出版后,王竹溪教授及其他同志指出了其中的一些缺点和错误,提供了许多宝贵意见,第二版根据这些意见进行了修订。

现在的第三版又对第二版进行了修订。在温度一章中,对于温标的固定点一律改用了1968年国际实用温标的固定点;热力学第一定律一章进行了精简;介绍了负绝对温度。另外,全书改用了国际单位制,增加了一些例题和习题。

云南大学(主审)、福州大学、杭州大学、黑龙江大学、西北大学、四川大学和扬州师范学院等七所兄弟院校的同志参加了本书第三版的审稿会议,对本书第三版稿进行了仔细的审阅,提出了许多重要的修改意见。编者对王竹溪教授、参加审稿会议的同志以及对本书提供意见的其他同志道致谢意。

编 者

1978年12月

目 录

绪论	1
§ 1. 热力学的发展简史	1
§ 2. 热力学研究的对象和方法以及它在生产技术中的功用	4
第一章 温度	7
§ 1. 热力学系统的平衡态及描述平衡态的参量	7
§ 2. 温度的概念	11
§ 3. 理想气体温标	14
§ 4. 实用温度计	18
§ 5. 物态方程	21
§ 6. 广延量和强度量	28
习题	29
第二章 热力学第一定律	31
§ 1. 热力学系统状态的变化·热量和功	31
§ 2. 热力学第一定律	33
§ 3. 功的表达·准静态过程与非静态过程	36
§ 4. 热容量·内能和焓	43
§ 5. 热力学第一定律对理想气体的应用	45
§ 6. 理想气体在准静态过程中所作的功·卡诺循环	50
§ 7. 内燃机和制冷机的循环	53
习题	59
第三章 热力学第二定律	62
§ 1. 热力学第二定律	62
§ 2. 卡诺定理	66
§ 3. 绝对热力学温标	69

§ 4. 熵和热力学第二定律的数学表达式	72
§ 5. 理想气体的熵	81
§ 6. T - S 图及其应用	84
§ 7. 不可逆过程熵增加的计算	87
§ 8. 对热寂说的批判	90
习题	92
第四章 热力学函数及其应用	95
§ 1. 自由能	95
§ 2. 吉布斯函数	99
§ 3. 麦克斯韦关系式及其应用	101
§ 4. 吉布斯-亥姆霍兹方程	107
§ 5. 液体的表面张力与温度的关系	109
§ 6. 可逆电池的电动势	110
§ 7. 电介质和磁介质的热力学性质	111
§ 8. 热辐射的热力学理论	113
§ 9. 最大功定理	118
习题	119
第五章 气体的液化和低温的获得	123
§ 1. 焦耳-汤姆孙效应	123
§ 2. 绝对温度冰点的测定	129
§ 3. 液化气体的其它方法	130
§ 4. 低温的测量	134
§ 5. 绝热去磁致冷法	134
习题	138
第六章 单元系的复相平衡	139
§ 1. 热力学系统的热动平衡的普遍条件	139
§ 2. 单元复相系的平衡性质	142
§ 3. 蒸气压方程	149

§ 4. 气液两相的转变	154
§ 5. 水滴的形成	157
§ 6. 二级相变	165
习题	173
第七章 多元系的复相平衡及化学平衡	175
§ 1. 多元系的热力学方程	175
§ 2. 多元系复相平衡的条件·相律	178
§ 3. 二元系的相图	181
§ 4. 混合理想气体的性质	188
§ 5. 理想气体的化学反应平衡	191
习题	196
第八章 热力学第三定律·负绝对温度	198
§ 1. 热力学第三定律	198
§ 2. 热力学第三定律的推论	203
§ 3. 负绝对温度	206
第九章 不可逆过程热力学简介	209
§ 1. 不可逆过程热力学方程与“熵产生率”	209
§ 2. 翁萨格理论	212
§ 3. 温差电效应	214

绪 论

§ 1. 热力学的发展简史

热力学是研究物质的热性质和物质热运动的规律的科学。这门科学是从研究热现象的应用中产生的。热现象的最重要应用之一就是利用热而获得机械功。在热力学的发展初期,热和机械功的相互转化问题是其所研究的主要问题。现在我们简单地介绍一下热力学的发展史。

热现象是人类生活中最早接触到的现象之一。我国远古时代就有燧人氏钻木取火的传说,这个传说虽然未必是事实,但由此可以推想到,我国人民在很久以前就已经知道了摩擦生热的现象。有史以来,人类在日常生活中几乎天天都碰到热现象,但是,在古代奴隶制社会里乃至封建社会里,社会生产水平很低,人们在生产中和生活中对热的利用,只限于取暖,煮熟食物,最多也不过利用热来制造一些简单的金属工具。由于生产上没有对热学提出进一步的要求,所以人们也就没有对热现象进行深入的探讨。因此一直到 18 世纪,人类对热现象还只有粗略的了解。

18 世纪初,正是资本主义发展的初期,社会生产已有很大的发展,生产中遇到的热现象增多了,因而提供了不少的关于热现象的知识。当时生产上需要动力,因而产生了利用热来获得机械功的企图,这样一来,也就开始了对热现象进行比较广泛的研究。1714 年,华伦海脱改良了水银温度计并制定了华氏温标,热学的研究从此走上实验科学的道路。到 18 世纪中期,瓦特制成了蒸汽机,人们多年来想利用热来获得机械功的愿望实现了。随着蒸汽

机在生产上被广泛地利用，提高蒸汽机的效率便成了一个迫切的问题。这种情况不仅使得有关蒸汽机的技术问题的研究加强了，而且促使人们对热的本质进行深入的研究。

关于热的本质的问题，在古希腊时代就已出现两种对立的学说。一种学说认为热是一种元素，另一种学说则认为热是物质运动的一种表现。当时人们对热现象的了解还很少，因而不能科学地判断这两种学说的正确与错误。热学科学的实验发展以后，一些学者根据片面的实验事实，将热为元素的学说发展成为热质说。热质说的主要内容是：热是一种无重的流体，名为热质，它可透入一切的物体中，不生不灭，较热的物体含有较多的热质，较冷的物体含有较少的热质。冷热不同的两个物体接触时，热质便从较热的物体流入较冷的物体。热质说是一种错误的学说，它不能解释大家所熟悉的摩擦生热现象。热质说本质上是一种形而上学的观点，因为热质说的倡导者不了解各种自然现象之间的相互联系，具体说来，就是不了解热现象与机械运动及电磁运动的联系，而把热现象孤立起来，因此对热现象无法理解，只好求助于一种莫须有的热流质。在科学进一步发展之后，这种形而上学的观点终被抛弃。

与热质说相对立的学说认为热是物质运动的一种表现。培根很早就根据摩擦生热的事实提出了这种学说。但是在很长一段时间内，热质说占统治地位，培根等人的学说没有受到重视。后来，在 1798 年，伦福德发现制造枪炮时所切下的碎屑有很高的温度，而且在继续不断工作之下这种高温碎屑不断发生。1799 年，戴维将两块冰互相摩擦而使之完全熔化。这些事实使热质说受到重大的打击，但热质说还没有因此而被粉碎。1842 年，德国医生买厄发表一篇论文，提出能量守恒的学说，他认为热是一种能量，能够与机械能互相转化，并从空气的定压比热与定容比热之差算出了热和机械功的当量。在此前后，焦耳进行了许多实验来测定热功

当量,焦耳所做的实验是多种多样的,但得到的结果都是一致的。焦耳的实验最后确立了能量守恒与转化定律,即热力学第一定律。这个定律是自然现象最普遍的规律。焦耳的实验彻底粉碎了热质说,并为以后分子运动论的飞跃发展打下了基础。

热力学第一定律确立了热和机械功相互转化的数量关系,但如何提高热机效率的问题仍未解决。在热力学第一定律最后确立以前,卡诺就发表了关于热机效率的定理。但卡诺还是抱着热质说的观点,所以卡诺定理本身虽是正确的,但卡诺的证明方法却是错误的。1848年,开耳芬根据卡诺定理制定了绝对温标。后来,1850年和1851年,克劳修斯和开耳芬又对卡诺定理进行了分析,他们得出结论,要论证卡诺定理,必须根据一个新的原理,这个原理就是热力学第二定律。按照克劳修斯的说法,热力学第二定律是:热量不能自动从低温物体传到高温物体。热力学第一定律和第二定律组成一个系统完整的热力学。

热力学的两个基本定律都是从研究热和机械功的相互转化问题中总结出来的。然而,热力学理论的应用远远地超出了这一问题的范围。现在,热力学理论不仅被广泛地应用在物理学各部门中,并且被广泛地应用在化学中。1906年,能斯特根据低温下化学反应的许多实验事实总结出一个新定律,即热力学第三定律,这个定律说,绝对零度是不能达到的。这个定律的建立,使热力学理论更臻完善。

在热力学发展的同时,即19世纪中期,分子运动论也开始飞跃地发展。为了改进热机的设计,对热机的工作物质——气体——的性质进行了广泛的研究,分子运动论便是围绕着气体性质的研究发展起来的。克劳修斯首先从分子运动论的观点导出了玻意耳定律。麦克斯韦最初应用统计概念研究分子的运动,得到了分子运动的速度分布定律。玻耳兹曼认识到统计概念有原则性的意义,他给出了热力学第二定律的统计解释。后来吉布斯进一步发

展了麦克斯韦和玻耳兹曼的理论,建立了系综统计法,统计物理学至此也发展成为完整的理论了。

§ 2. 热力学研究的对象和方法以及 它在生产技术中的功用

从上节所讲的热力学发展史可以知道,在热力学发展的初期,其所研究的主要问题是热和机械功的相互转化问题,这一问题在热力学的发展中起了重大的作用。热力学发展的结果,已远远超出了原来的范围,现在热力学已成为研究物质的一般热性质和热运动规律的科学。所谓热运动就是物质中的分子和原子的无规则的运动,物质的热性质与物质的分子运动有着不可分割的联系。但是热力学并不深入具体地研究分子的热运动,它只研究热运动在宏观现象上表现出来的一些规律。热运动在宏观现象上的表现是:物体处于一定状态下有一定的温度,物体之间能以热交换的形式传递能量。热力学就是从能量转化的观点来研究物质的热性质的,热力学的两个主要定律所揭示的都是能量转化所必须遵从的规律。热力学的的方法是宏观方法,它以实验事实为基础,它的三个基本定律是大量实验事实的总结,因此具有高度的普遍性和可靠性。热力学的一切结论都是从三个基本定律出发通过严密的逻辑推理而得到的,因此也具有高度的普遍性和可靠性。但是热力学没有牵涉到物质的微观结构,所以热力学理论有一定的局限性。对于物质的许多性质(例如比热)热力学不能提供它们的理论,对于物质宏观性质的涨落现象,不能给出任何解释。

因此,热力学理论只是热现象理论的一个方面,即宏观方面,它对热现象的研究还是不够深入的。热现象理论的微观方面是统计物理学理论,统计物理学从物质的微观结构出发,应用微观粒子运动的力学定律和统计方法来研究物质的热性质。由于统计物理学更深入了宏观现象的本质,所以从统计物理学的基本原理可

以导出热力学的三个定律，并使热力学定律获得更深刻的意义。此外，统计物理学还能解决热力学所不能解决的问题，如物质的比热理论及涨落现象等。

但是，我们绝不能从上面所讲而得出结论说，有了完善的统计物理学理论以后，热力学便失去了独立的意义。事实上，热力学和统计物理学是相辅相成的，学习了这两门科学的具体内容以后，便可以明了这一点。同时，还必须注意到，统计物理学也有局限性，统计物理学对物质结构采用一些模型，这些模型只是物质的实际结构的近似代表，所以统计物理的结果与实际不能完全符合，而只是接近于实际。当然，随着我们对物质结构的认识的深入，统计物理的结果也逐步更接近实际。

热力学与统计物理学在生产技术中有广泛的应用。

我们知道，测量温度的问题是生产中和科学实验中的一个重要问题。任何温度计都是根据物质的某一性质来测定温度的。热力学与统计物理学对物质热性质的研究，对于温度计的改善及设计新温度计都有指导的意义。

热力学是热工学和低温技术的基础。热机和冷冻机械的设计以及提高这些机械的效率和改善它们的性能等问题，都要以热力学理论为依据。同时，在热机和冷冻机械的设计中，对工作物质的某些性质，如比热、熵、焓等，必须掌握充分的数据，而这些数据的精确数值是根据对物质进行光谱分析的结果再利用统计物理理论算得的。

热力学在化学中和化工中有广泛的应用。化学热力学是热力学的一个重要分支。从理论上预测化学反应的进行方向以及化学反应热的计算，都要以热力学理论为基础。

热力学理论在冶金工业中也有重要的应用，冶炼过程中有一些化学反应，因而需用化学热力学进行分析和计算。此外，热力学的关于相平衡的理论告诉我们如何分析合金的相图，了解了合金

相图的性质,我们便可能制备具有一定性能的合金。

在现代的一些科学技术中,热力学和统计物理也有重要的地位。在设计原子核反应堆时,必须对反应堆里面的中子运动的规律进行详细的研究,而这方面的研究大部分属于统计物理学的范围。在半导体物理学中,半导体的导电性、导热性、霍尔效应和温差电效应等,也须应用统计物理学理论来研究。

本书只讲宏观的热力学理论和应用。

第一章 温 度

§ 1. 热力学系统的平衡态及描述 平衡态的参量

在我们想要研究一个物质系统的某种性质或这个物质系统内所发生的某种过程的规律性时，首先一个问题就是要选择适当的量来描述物质系统的状态。确定物质系统状态的量叫做状态参量。例如，在力学中，我们所研究的是物体在空间的位置随着时间的变化，我们用来描述物体状态的量便是物体在空间的位置和它运动的速度。位置和速度是物体的力学参量。力学中所研究的物体系统的状态只须用力学参量来确定，这样的物体系统叫做力学系统。

在热力学中，我们所研究的是物质的热性质，我们也必须选择相应的参量来描述所研究的物质系统的状态。物质的热性质和物质的微观结构有着紧密的联系。任何物体都是由分子、原子组成的，而物质的热性质就是分子运动的表现，然而在热力学中，我们主要是研究物体在宏观平衡态的性质，进行这种研究的时候，可以不必牵涉到物体的微观结构，而用几个宏观参量来描述物体的状态，这样的物体系统叫做热力学系统。在具体讲到这种描述之前，我们先阐明热力学平衡态这个概念。

一个系统在不受外界影响的条件下，如果它的宏观性质不随时间变化，我们便称这个系统处在热力学平衡态。实验证明，如果系统不受外界影响，则经过一定的时间后，它的状态必定会达到热力学平衡态；达到了平衡态以后，将长久地保持着这个状态，只有受到外界的影响时，平衡态才会受到破坏。

如果一个系统完全不受外界影响，我们便称它为孤立系统或封闭系统，受到外界影响的系统叫做开放系统。孤立系统的状态如果不随时间变化，它便达到了热力学平衡态。开放系统的状态不随时间变化时，这个系统的状态还不一定达到了热力学平衡态，只有当开放系统的状态不随时间变化，并且和周围环境也相互平衡时，它才达到了热力学平衡态。因为当一个系统和周围环境平衡时，它虽然仍受周围环境的影响，但周围环境影响的平均效果等于零，在这种情况下，如果把它和周围环境隔离，它的状态仍保持不变，因此这个系统还是处于热力学平衡态。一个系统和一个大热源相互平衡便属于这种情况。

应该注意，热力学平衡态是热运动的一种特殊形式，处于平衡态的物质系统，它们的分子和原子仍处在不断的运动中，但分子和原子运动的平均效果不变，而这种平均效果不变就表现为系统达到了宏观平衡态。因此热力学平衡态是一种动态平衡，和力学中的平衡有区别，为此我们把热力学中的平衡称为热动平衡。另外还应该注意，热力学平衡态是宏观的平衡，系统达到了平衡态以后，仍可能发生离开平衡态的微小偏差，这种现象叫做涨落。关于热动平衡的问题，我们在本节后面还要进行一些定性的阐述，在统计物理学中，才能对这个问题进行深入的讨论。

现在从几个具体的例子来说明描述平衡态的方法。

假使我们所研究的物质系统是一种化学纯的气体，它的质量是一定的。如果将此气体封闭于一定体积的容器中，并对它加热，则可以发现，气体对容器的压力增加了。反之，若将此气体在一定压力下加热，则它的体积将会膨胀。因此气体的体积和压力可以独立变化，但当气体的体积和压力都已确定时，气体的状态便也确定了。可见我们需用体积和压力两个参量来描述气体的状态，体积描述气体的几何性质，叫做几何参量，压力描述气体的力学性质，叫做力学参量。同样，对于液体和各向同性固体，我们也可以

用体积和压力来描述它的状态。

假设我们所研究的物质系统是混合气体，例如氧和氮的混合物，则仅用体积和压力两个参量还不足以完全描述它的状态，因为在一定的体积和压力下，氧和氮所占的百分比不同，即浓度不同时，其状态便不相同，于是在这种情况下，还要添加浓度这个参量来描述它的状态，这个参量表征物质系统的化学成分，叫做化学参量。

假使我们所研究的物质系统是一种处在电场中的电介质，此时，除了体积和压力以外，还必须添加一些参量来描述它的电状态，例如，我们可用外电场强度和物质的电极化强度来描述它的电状态。同样，磁介质处于磁场中时，还须用磁场强度和磁化强度来描述它的磁状态。这一类参量叫做电磁参量。

总的说来，在一般情况下，我们需用几何参量、力学参量、化学参量及电磁参量四类参量来描述热力学系统的状态。这四类参量可以完全确定热力学系统的平衡态。然而必须注意，这四类参量还不能直接表达物体的冷热程度，因此在热力学中，还必须引进一个新的量来担当这个任务，这个物理量就是温度。既然上述四类参量完全确定了热力学系统的状态，温度便不能是一个新的独立参量，而应该是上述四类参量的函数。关于温度的概念，我们将在下节中阐述。

当一个物体的各部分是完全一律的时候，我们便称它为均匀系或单相系。当物体的各部分有所差别并有边界可分的时候，我们便称它为复相系。例如气体便是一个单相系。一个复相系可以分为若干个均匀的部分，每一个均匀的部分叫做一个相。例如，液体和它的蒸气组成一个复相系，液体为一个相，蒸气为另一个相。对于复相系，其中每一个相都要用上述四类参量描写。但是在整个复相系达到平衡的条件下，描述各相的状态参量不是完全独立的，它们之间要满足一些关系，这些关系叫做平衡条件。下面我们

简单地讲一讲平衡条件,并对热动平衡概念进行一些阐述。

平衡条件有四种,即热平衡条件、力学平衡条件、相平衡条件及化学平衡条件。先讨论后三种。为简单起见,假设复相系是两个均匀系组成的。力学平衡条件是这两个均匀系在相互的力的作用下达到平衡条件。当两个均匀系没有器壁隔开而互相直接接触或有一活动的容器壁隔开时,两个均匀系的压力必须相等,才能达到力学平衡。物质系统对器壁的压力是由于物质的分子对器壁碰撞的结果,两个均匀系的压力相等就是它们的分子对器壁碰撞的平均效果相等,因此这里的力学平衡是一种动态平衡。但是若两个均匀系被一固定的容器壁隔开时,则它们压力不等仍能够保持力学平衡,这时便不必考虑力学平衡条件。

相平衡是物质在两个均匀系之间相互转变的平衡。例如水与水蒸汽接触时,水可以蒸发为水蒸汽,水蒸汽也可以凝结为水,当水蒸汽的压力达到饱和时,这种转变过程虽然仍继续进行,但水蒸发为水蒸汽的质量与水蒸汽凝结为水的质量彼此抵消,两个均匀系达到了相平衡。由此可见相平衡也是动态平衡。但是,如果两个均匀系有容器壁隔开,则物质不能在两相间转变,这时便不必考虑相平衡条件。

化学平衡是各种化学成分的物质之间有化学反应或有溶解、扩散等过程时的平衡。例如,当我们所研究的系统是氧、一氧化碳和二氧化碳三种气体组成时,则在一定条件下,氧和一氧化碳可以化合为二氧化碳,二氧化碳也可以分解为氧和一氧化碳,如果化合过程和分解过程恰相抵消,则系统便达到了化学平衡。因此化学平衡也是动态平衡。假若两个均匀系有器壁隔开,则两个均匀系之间不能产生化学反应等过程,但每个均匀系内部仍能产生化学反应等过程,在平衡时各种化学成分的物质有一定的比例,因而化学参量不能独立地改变。

综合以上所讲,当两个均匀系有器壁隔开时,则两个均匀系之

间的力学平衡条件、相平衡条件和化学平衡条件都不必考虑。但是实验指出,在这种情况下,两个均匀系要达到平衡仍须满足一定的条件,这种平衡便是热平衡。热平衡是两个均匀系之间的热交换的平衡,也是动态平衡。热交换是能量传递的一种方式,这将在下一章中详细讨论。如果两个均匀系之间是用一种特殊的器壁隔开,使它们不能发生热交换。则两个均匀系不能达到热平衡,这种器壁叫做绝热壁,不绝热的器壁叫做透热壁。今后,我们把物体之间没有绝热壁隔开的相互接触叫做热接触。

以上所讲的用四类参量来描述热力学系统状态的方法是宏观方法,只能用来研究物质系统在宏观平衡态的一些性质和规律。当物质处在非平衡态时,由于它的各部分具有各不相同的性质,上面的描述方法便不适用,例如气体处在非平衡态时,它的各部分的压力具有不同的数值,显然不能够用一个压力来描述它的状态。对于处于非平衡态的物体,原则上可以将它分为许多小部分,而对每一个小部分都用上述四类参量描写。但当不仅要研究物质系统的宏观性质和规律,还要进一步揭示这些性质和规律的本质时,则必须深入到物质的微观结构,因而对物质系统的状态便须用微观方法来描述。这种微观的描述方法要在统计物理学中讲述。

§ 2. 温度的概念

温度表征着物体冷热的程度。凭借我们的直接感觉,可以感知物体的冷热,但是只凭我们的直接感觉,不但不能定量地表示出物体的温度,而且有时还会得出错误的结果。因此要正确地定量地表示出物体的温度,必须对温度概念作出一个严格的科学的定义。

温度概念的建立以及温度的定量测量都是以热平衡现象为基础的。假使有两个物体,它们各自达到了一定的平衡态,今将这两个物体互相接触,使它们之间能够发生热交换,则一般说来,由于