

物理类专业系列教材

热学

何丽珠 邵渭泉 编著

014006843

0551
34

物理类专业系列教材

热学

何丽珠 邵渭泉 编著



清华大学出版社
北京



北航

C1690151

0551/34

内 容 简 介

本书是编者在多年讲授热学课程的基础上,认真参考近年来出版的优秀热学教材,针对热学课时数较少的物理专业编写的。体系和内容符合教学需要,内容简明扼要,突出物理图像,适当降低了难度。本书包括六章:气体的平衡态及其物态方程、气体动理论的基本概念、气体分子热运动速率和能量的统计分布律、气体内的输运过程、热力学第一定律、热力学第二定律(同时介绍了信息熵、自由能、自由焓的概念)。在引言中简要列出热学发展史上的重要事件年表。各章思考题、习题的配置围绕最基本知识点内容,适当进行了知识的扩展和深化。

本书可作为高等院校物理类专业热学课程教材,也可供其他专业选用。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

热学/何丽珠,邵渭泉编著. —北京:清华大学出版社,2013

物理类专业系列教材

ISBN 978-7-302-32635-9

I. ①热… II. ①何… ②邵… III. ①热学—高等学校—教材 IV. ①O551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 122408 号

责任编辑:邹开颜 赵从棉

封面设计:常雪影

责任校对:王淑云

责任印制:沈 露

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京嘉实印刷有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm

印 张:11.25

字 数:272 千字

版 次:2013 年 10 月第 1 版

印 次:2013 年 10 月第 1 次印刷

印 数:1~2500

定 价:28.00 元

产品编号:044183-01

前言

本书是编者在多年讲授热学课程的基础上，认真参考近年来出版的优秀热学教材，本着既简明扼要又能满足后期课程所需要的基础知识的原则，适应热学课程课时数较少的情况（周学时2），为物理类专业所编写的一部热学教材。

全书共分6章，第1章介绍气体的平衡态、温标及气体的状态方程；第2章介绍气体动理论的基本概念；第3章介绍气体分子热运动速率和能量的统计分布律；第4章介绍近平衡系统中的输运现象，并说明输运现象的微观本质；第5章介绍热力学第一定律及所涉及的基本概念和经典实验；第6章介绍热力学第二定律、热力学熵及信息熵，为了与后继课程《热力学统计物理》较好地衔接，还介绍了自由能、自由焓的概念。受课时数的限制，《热力学统计物理》中作为重点内容的相变等概念在本书中没有进行深入讨论。为了使学生对热学的历史沿革有全面的了解，在引言中还简要列出热学发展史上的重要事件年表。在课程内容编排顺序上，兼顾了课堂教学的方便，例如将分子力、范德瓦尔斯方程和真实气体状态方程简介编在了一起。全书采用国际单位制。书中有*号的部分为选学内容。

《热学》课程的主要内容基本上属于经典物理学的范畴。本书对基本概念、基本规律和基本方法的阐述力求透彻清楚、层次分明，重视对学生分析问题、解决问题能力的训练和培养，加强物理思维方法训练，重视理论联系实际。广泛吸取相关教材灵活求新的优点，在不同章节中适当引入了与热学相关的物理学史、科学前沿和交叉学科领域等有关内容的介绍。

本书在各章例题、思考题及习题的选择方面，从夯实学生对基本概念、基本规律的理解出发，围绕最基本的知识点内容，适当进行知识的扩展和深化。题目难度由浅入深，循序渐进，既能满足大多数同学的学习要求，又能使学有余力的同学接触到较深层次的问题。其目的是为了让学生通过这些练习，逐步加深对热运动本质的认识，形成独立思考问题的能力，运用所学的热学知识去解释日常生活中所遇到的热现象，去理解科学领域中所研究的热运动的规律，从而激发学生学习的积极性，形成良好的科学思维能力。

编者对关心和支持本书编辑出版的清华大学出版社邹开颜编辑、赵从棉编辑以及有关同行表示衷心的感谢。编者深感要编写一部易教易学且有创新的基础课教材是一件相当艰巨的工作，由于时间和水平所限，书中难免有错误或不妥之处，恳请广大同行和读者批评指正。

本书可作为普通高校物理类专业的少课时的教材，也可作为理工非物理类专业的教材或参考书。

编者

2013年9月

目 录

引言	1
0.1 热学研究的对象和内容	1
0.1.1 热现象	1
0.1.2 热力学系统	1
0.2 热学研究方法	1
0.2.1 宏观方法	2
0.2.2 微观方法	2
0.3 热学发展史上重要纪年简表	3
0.3.1 量热学与热力学	3
0.3.2 经典统计物理	5
第1章 气体的平衡态及其物态方程	6
1.1 平衡态 物态参量	6
1.1.1 热力学系统的平衡态与非平衡态	6
1.1.2 物态参量	7
1.2 温度	8
1.2.1 热力学第零定律	8
1.2.2 温度、温标	9
1.3 理想气体物态方程	16
1.3.1 玻意耳定律	16
1.3.2 理想气体物态方程	16
1.3.3 普适气体常量 R	17
1.3.4 混合理想气体物态方程	18
第1章思考题	21
第1章习题	22
第2章 气体分子动理论的基本概念	25
2.1 物质分子动理论基本图像	25
2.1.1 物质的微观模型	25
2.1.2 理想气体微观模型	26
2.2 理想气体压强公式	27
2.2.1 理想气体压强的微观意义	27
2.2.2 推导理想气体压强公式的统计假设	27
2.2.3 理想气体压强公式推导	28

2.2.4 压强公式的意义及压强的实质	30
2.3 温度公式及温度的实质	31
2.3.1 温度的微观解释	31
2.3.2 对理想气体定律的验证	32
2.4 分子力 分子势能曲线	35
2.5 范德瓦尔斯物态方程	39
2.6 其他气体的物态方程	42
第2章思考题	44
第2章习题	45
第3章 气体分子热运动速率和能量的统计分布律	48
3.1 统计规律的基本概念	48
3.2 气体分子的速率分布律	50
3.2.1 速率分布函数	50
3.2.2 麦克斯韦速率分布律	51
3.2.3 三种统计速率	51
3.2.4 用约化速率表示的麦克斯韦速率分布律	54
3.3 麦克斯韦速度分布律	55
3.3.1 速度空间与速度分布函数	55
3.3.2 用分子射线实验验证麦克斯韦速度分布律	58
3.4 玻尔兹曼分布律	59
3.4.1 重力场中分子按高度的等温分布	59
3.4.2 玻尔兹曼密度分布律	61
3.4.3 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律	62
3.5 能量均分定理与热容	63
3.5.1 自由度的一般概念	63
3.5.2 从能量角度重新定义自由度	64
3.5.3 能量按自由度均分定理	65
3.5.4 理想气体的内能及热容	66
第3章思考题	71
第3章习题	73
第4章 气体内的输运过程	76
4.1 气体分子的平均碰撞次数和平均自由程	76
4.1.1 分子碰撞截面	76
4.1.2 分子的平均自由程和碰撞频率	77
4.1.3 气体分子按自由程的分布*	79
4.2 输运过程	80
4.2.1 输运过程的宏观规律	80
4.2.2 输运过程的微观解释	83
第4章思考题	88

第 4 章习题	89
第 5 章 热力学第一定律	92
5.1 热力学过程	92
5.2 功	94
5.2.1 热力学的广义功	94
5.2.2 体积功	94
5.3 内能	96
5.4 热量	97
5.5 热力学第一定律	98
5.5.1 热力学第一定律的表述	98
5.5.2 能量守恒定律	99
5.6 热力学第一定律在关于物体性质讨论中的应用	99
5.6.1 气体的热容 焓	99
5.6.2 焦耳-汤姆逊实验	100
5.6.3 理想气体的内能 焓	102
5.7 热力学第一定律对理想气体典型过程分析	104
5.7.1 等体过程	104
5.7.2 等压过程	105
5.7.3 等温过程	106
5.7.4 绝热过程	107
5.7.5 多方过程	112
5.8 热力学循环	115
5.8.1 热机循环与制冷循环	115
5.8.2 卡诺循环	118
第 5 章思考题	123
第 5 章习题	126
第 6 章 热力学第二定律	132
6.1 可逆过程与不可逆过程	132
6.1.1 自然过程的方向	132
6.1.2 可逆过程与不可逆过程的定义	133
6.1.3 可逆过程与不可逆过程的举例与区分	133
6.2 热力学第二定律的语言表述	135
6.2.1 开尔文表述	135
6.2.2 克劳修斯表述	136
6.2.3 不可逆过程的等价性	136
6.3 热力学第二定律的数学表述和熵增加原理	138
6.3.1 克劳修斯等式	138
6.3.2 状态函数——熵	139
6.3.3 温-熵图(T - S 图)	140

6.3.4	熵变的计算	140
6.3.5	克劳修斯不等式与熵增加原理	145
6.4	热力学第二定律的统计意义及玻尔兹曼熵	146
6.4.1	气体自由膨胀不可逆性的微观解释	146
6.4.2	热力学第二定律的统计意义	147
6.4.3	玻尔兹曼熵	148
6.4.4	克劳修斯熵与玻尔兹曼熵的关系	149
6.5	热力学第二定律的应用举例	150
6.5.1	卡诺定理	150
6.5.2	热力学温标	151
6.6	信息熵简介	152
6.6.1	熵与信息	152
6.6.2	麦克斯韦妖与信息	154
6.7	自由能与吉布斯函数	155
6.7.1	自由能	155
6.7.2	吉布斯函数	156
6.7.3	热力学方程	157
第6章思考题		158
第6章习题		160
习题参考答案		165
习题参考书目		171

引言

0.1 热学研究的内容

0.1.1 热现象

热学(calorifics)或热物理学(thermal physics)是物理学中的一部分。它是一门研究由大量微观粒子所组成的宏观物质与热现象(thermal phenomenon)有关的性质及其与物质的其他运动形式之间转化规律的学科。从宏观上说,热现象是与物质冷热程度有关的现象,即与温度有关的现象。当物质的温度发生变化时,物质的许多物理性质及状态也发生了变化。例如,物质固、液、气各物态(亦称“聚集态”,是物质分子集合的状态)的相互转变、热胀冷缩、高温退磁等现象。从微观上说,热现象就是宏观物质内部大量分子、原子、离子或电子等微观粒子的永不停息的、无规则运动的平均效果,大量微观粒子的这种杂乱无章运动称为物质的热运动(thermal motion)。在实际过程中,热现象和其他现象往往是相伴而生的,经常发生着各种运动形态之间的相互转化以及与之相关的能量变化。这些都是热学研究的基本内容。

0.1.2 热力学系统

热学中的研究对象称为热力学系统(thermodynamic system),简称系统,它是有明确边界的被研究的宏观客体,如各种气体、液体、液晶、金属材料、薄膜材料、等离子体等。系统边界可以是实在的,如气缸中的气体的边界就是气缸的内壁;系统边界也可以是虚拟的,如大块流体中的一部分等。系统边界以外所有与系统存在密切联系的部分称为外界(surroundings)或环境(environment),这种联系可理解为存在做功、热量传递和物质交换,一个重要的环境是热源或称热库。根据系统与外界的交流特点,通常把系统分为以下几种:不受外界任何影响的系统称为孤立系统(isolated system),即孤立系统是外界既无能量交换,又无物质交换的理想系统;与外界不发生物质交换,但可交换能量的系统称为封闭系统(closed system),如一杯密闭的热水;既可与外界交换能量又可与外界交换物质的系统称为开放系统(open system),如一杯无盖的热水、活体生物等;不与外界发生热交换的系统称为绝热系统(adiabatic system)。

系统与外界的分具有相对意义,哪一部分物质作为系统,哪一部分物质作为外界,要根据讨论的问题的具体条件而予以确定。

0.2 热学研究的方法

热力学系统较力学系统复杂,涉及的内容较多,用来描述和研究热学中的研究对象的方法有宏观和微观两种。

0.2.1 宏观方法

我们把可以直接感受和观测、表征系统整体状态(大量微观粒子集体特征)的物理量称为**宏观量**(macroscopic quantity),如压强、温度、内能、热容量等。宏观研究方法所对应的宏观理论称为**热力学**(thermodynamics)。它是从系统功、能的角度出发,用观察和实验的方法得出最基本的实验规律,再结合物质的具体特性,应用数学方法,通过逻辑推理及演绎,归纳总结出有关物质各种宏观性质之间的关系以及宏观过程进行的方向和限度的规律。由于这种理论以大量实验为基础,因而其具有普适性、可靠性和简洁性,是完整的公理化体系。不论所研究的系统是天文的、化学的、生物的或是其他的,也不论涉及的现象是力学的、电磁的、天体的或其他的,只要与热现象有关,就应遵循热力学规律。由于热力学不考虑物质的微观结构,因而不能揭示宏观热现象规律的微观本质。这正是热力学理论的局限性和缺陷所在。

0.2.2 微观方法

从微观上看,热力学系统是由大量的微观粒子组成,数量以阿伏伽德罗常量 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 计。就物质中的单个粒子而言,由于受到其他粒子的复杂作用,其运动状态瞬息万变,显得杂乱无章且具有很大的偶然性。因而如果像力学那样去追踪每个粒子的运动、对每个粒子都列出相应的动力学方程,就得到同样数量积的微分方程和初始条件,即使能有性能良好的超强计算机来求解这样庞大的联立方程,也由于存在混沌而难以求解的。但从总体上看,大量微观粒子的热运动遵循着确定的规律,这种大量偶然事件的总体所具有的规律性称为**统计规律性**(statistical regularity)。物质的热现象是大量微观粒子热运动的集体表现,服从统计规律。事实上,当我们关心的是系统的宏观性质而不是个别粒子的行为时,就没有必要精确地了解每个微观粒子在每个时刻的运动状态,只要知道单个微观粒子的统计行为或大量微观粒子的集体行为就可以。统计规律性使问题得到简化,因此我们用统计方法(微观研究方法)来研究热现象规律。

把表征个别粒子行为特征的物理量称为**微观量**(microscopic quantity),如分子的质量、速度、能量、动量等。微观量一般不能直接加以测量。微观研究方法所对应的微观理论称为**统计物理学**(statistical mechanics)。这种理论是从物质的微观结构出发,依据微观粒子所遵循的力学规律,对大量粒子的总体,应用统计方法找出微观量与宏观量之间的关系,讨论物质热运动所遵循的规律,将理论上得到的结果与实验进行对比、验证和修改,从而得到热现象规律。由于微观研究方法深入到了系统的内部,因此这种方法的优点是能揭示热现象的微观本质,正好弥补了热力学的缺陷。其缺点是会受到微观模型的局限,所得理论的正确性需要通过热力学来检验和证实。

热学研究的宏观理论和微观理论解决的问题是一致的,都是研究物质热现象性质和规律的学科。二者从不同角度研究物质的热现象性质和规律,自成独立体系。同时,又存在必然的联系,宏观性质是系统中大量微观粒子热运动的集体表现,宏观量是微观量的统计平均值。两种理论彼此密切联系,相辅相成,相互补充,使热学成为联系微观世界与宏观世界的一座桥梁。

本书的内容属于普通物理的热学,只讨论热力学的一些最基本的概念和规律,对统计物

理学只讨论其中的初级理论——**气体动理论**(kinetics of gas molecules)部分。它从气体微观结构的理想模型出发,运用统计平均方法研究气体在平衡态下的热学性质以及由非平衡态向平衡态的转变过程等问题。它只是对经典统计物理学的基本出发点和工作模式的初步介绍。

热学中一般不考虑系统作为一个整体的宏观的机械运动(例如装有气体的容器的整体平动或转动),而认为系统处于相对静止状态。若系统在做整体运动,则常把坐标系建立在运动的物体上。

0.3 热学发展史上重要纪年简表

0.3.1 量热学与热力学

1592—1600年间,意大利科学家伽利略(Galileo Galilei, 1564—1642)利用热胀的性质制成了人类第一个显示冷热变化的仪器——空气温度计,开始了对物体的冷热程度(温度)进行定量测定的研究,这可作为“测温学”(thermometry)的开端。

1690年,英国哲学家洛克(John Locke, 1632—1704)根据人们对物体冷热程度的感觉,提出了“热接触”和“热平衡”的概念。虽然这些概念是凭借人的感觉建立的,并不可靠,但它们对“测温学”的早期发展具有指导意义。

1714年和1742年,德国物理学家华伦海特(Gabriel Daniel Fahrenheit, 1686—1736)和瑞典科学家摄尔修斯(Anders Celsius, 1701—1744)分别建立了华氏温标和摄氏温标。

1620年,英国的唯物主义哲学家弗兰西斯·培根(Francis Bacon, 1561—1626),通过两个物体之间的摩擦所产生的热效应,认为“热是运动”,这可看作是人们对“热量”的本质进行科学研究的开端。热的“运动学说”,在17世纪是一种比较流行的、被很多著名科学家所接受的学说。例如,波义耳(Robert Boyle, 1627—1691)、笛卡儿(Rene Descartes, 1596—1650)、牛顿(Isaac Newton, 1642—1727)、胡克(Robert Hooke, 1635—1695)、惠更斯(Christiaan Huygens, 1629—1695)、洛克等著名学者都持这种观点。但由于当时还缺乏精确的实验依据,因此尚未形成科学的理论。到了18世纪,受古希腊的原子论的影响,人们认为热和冷都是由特殊的“热原子”和“冷原子”引起的。通过对“比热”及“潜热”的实验研究,提出了“热质说”(The Caloric Theory)。该理论认为“热质是一种到处弥漫的、细微的、不可见的流体”,它是“既不能被创造也不会被消灭的”。作为量热学“理论”基础的“热质说”,可以被用来似是而非地解释一些热现象,例如,物体的热胀冷缩、比热、潜热等,因此,这种错误观点也延续了将近80年。

1798年,英国学者伦福德(Count Rumford, 原名 Benjamin Thompson, 1753—1814)的著名的炮筒镗孔摩擦生热实验,以及1799年,英国科学家戴维(Humphry Davy, 1778—1829)的两块冰在真空中相互摩擦熔化实验,有力地批驳了“热质说”,指出“热是一种运动的方式,而绝不是一种神秘的、到处存在的物质”。

1827年,英国科学家布朗(Robert Brown, 1773—1858)发现悬浮在液体中的细微颗粒在不断地做杂乱无章的运动,这是分子运动论的有力证据。

1712年,英国工程师纽科门(Thomas Newcomen), 1764—1784年间,英国发明家瓦特

(James Watt), 1804 年, 爱文司 (Oliver Evance) 及 1829 年, 史蒂文森 (George Stephenson) 等人, 对早期的蒸汽动力机械作了重大的改进, 并使蒸汽机逐步推广到煤矿开采、纺织、冶金、交通运输等部门。随着蒸汽机的广泛应用, 促使人们对水蒸气热力性质进行研究并进行改善蒸汽机性能的研究, 从而推动了热力学的发展。

1824 年, 法国青年工程师卡诺 (Sadi Carnot, 1796—1832) 发表了他人生中唯一的一篇不朽的论文《关于热动力的见解》。尽管他的论证依据 (用“热质”守恒的观点) 是错误的, 但他所提出的卡诺定理是正确的。卡诺定理指出了热功转换的条件及热效率的最高理论限度, 为热力学第二定律的建立奠定了基础。卡诺定理的提出, 是一个重要的里程碑, 标志着热力学的发展进入一个新的历史时期。

1840—1850 年间, 英国科学家焦耳 (James Prescott Joule, 1818—1889) 在大量实验研究的基础上, 发现并提出了热功当量、焦耳-楞次 (Joule-Lenz) 定律, 并进一步把这种当量关系扩展到电热现象。焦耳先后于 1843 年、1845 年、1847 年、1849 年直至 1878 年测量热功当量, 历经 40 年, 共进行 400 多次实验, 为热力学第一定律的建立奠定了坚实的实验基础。

1842 年, 德国医生迈耶 (Robert Mayer, 1814—1878) 在“量热学”现成数据的基础上, 得出了迈耶公式 ($R = C_p - C_v$); 并把比热差公式中气体常量 R 的热学单位, 与理想气体物态方程 ($pV = RT$) 中气体常量 R 的力学单位相比较, 得出热功当量关系。1847 年, 德国物理学家和生理学家亥姆霍兹 (Hermann von Helmholtz, 1821—1894) 采用不同的方法, 证实了各种不同形式的能量 (如热量、电能、化学能) 与功量之间的转换关系, 确定了热力学第一定律, 即能量守恒定律。

1848 年, 英国物理学家开尔文 (Lord Kelvin, 原名 William Thomson, 1824—1907) 根据卡诺定理, 建立了与工作物质性质无关的热力学温标 (也称开尔文温标), 并提出采用一个固定点的建议。开尔文温标的建立, 为“测温学”与热力学基本定律之间建立了联系, 是“测温学”的一个重要进展。

1850 年, 德国物理学家克劳修斯 (Rudolph Clausius, 1822—1888) 提出了热力学第二定律的如下表述: “不可能使热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”, 并应用此表述重新证明了卡诺定理。并把卡诺定理推广到任意循环, 提出了著名的克劳修斯不等式, 并于 1865 年正式命名为熵。1851 年, 开尔文在卡诺原理的基础上, 提出了热力学第二定律的如下表述: “不可能从单一热源吸热使之完全转变为功而不产生其他的影响”。

1868 年, 英国物理学家麦克斯韦 (James Clark Maxwell, 1831—1879) 提出了温度的定性定律, 他指出: “温度是表征一个物体与其他物体交换热量能力的热状态参数”, “如果两个物体处于热接触, 其中一个失去热量, 而另一个物体得到热量, 则失去热量的物体比得到热量的物体具有更高的温度”, “与同一物体具有相同温度的其他物体, 它们的温度都相等”。这为热力学第零定律奠定了基础。1931 年, 福勒 (R. H. Fowler) 正式提出了热力学第零定律, 可表述为: “两个系统与第三个系统处于热平衡, 则这两个系统也处于热平衡。”

1906—1912 年间, 德国化学物理学家能斯特 (Walther Nernst, 1864—1941) 提出: “当温度趋近绝对零度时, 化学均匀的凝聚物 (有限密度的固体或液体) 在两个不同的状态之间的熵的变化等于零”。这条热定律是最早的热力学第三定律的表述形式。1910 年, 德国物理学家普朗克改述为: “当温度趋近绝对零度时, 化学均匀的凝聚物的熵值趋近于零”, 建立了“绝对熵”的概念。1940 年, 古根海姆 (E. A. Guggenheim) 提出了温度的绝对零度不可达

原理。他指出：“不可用任何有限的步骤使一个系统的温度降低到绝对零度。”1951年，捷门斯基(M. W. Zemansky)提出了比较明确的热力学第三定律的表达形式，他指出：“当温度趋近于绝对零度时，任何可逆的等温过程中的熵变趋近于零。”

0.3.2 经典统计物理

1857年，克劳修斯第一次明确提出了物理学中的统计概念，他运用统计方法正确地导出了玻意耳定律等，统计概念对统计力学的发展起了开拓性的作用。

1860年，麦克斯韦第一个运用数学统计的方法推导出了有关分子运动的麦克斯韦速度分布律，找到了由微观量求统计平均值的切实的途径，为气体分子运动论奠定了可靠的基础。

1868—1871年间，奥地利物理学家玻尔兹曼(Ludwig Boltzmann, 1844—1906)把麦克斯韦在分子碰撞下呈现的速度分布律推广到有外力场作用的情况，得出了粒子按能量大小分布的规律。1872年，建立了气体在非平衡状态下的分布运动方程，指出在气体中一旦建立起麦克斯韦分布，这个分布就不会因为分子的碰撞而破坏。在统计物理学研究中，提出了研究宏观平衡性质的概率统计法和系统统计法，导出了计算涨落的普遍公式。

1877年，玻尔兹曼进一步研究了热力学第二定律的统计解释，证明出熵与微观状态数目 W 的对数成正比。后来，普朗克把这个关系写成 $S = k \ln W$ 。

1902年，美国物理化学家吉布斯(Josiah Willd Gibbs, 1839—1903)完成了热力学与分子运动论两个方面的理论综合，建立了经典统计物理学(用经典的方法描述微观粒子的运动)。

在20世纪量子力学建立后，经典统计物理学在量子力学的基础上发展成为量子统计物理学(认为微观粒子服从量子力学规律)。与非平衡态热力学紧密联系的是非平衡态统计理论(包括输运现象、涨落、非平衡相变的研究：物质的自组织现象、耗散结构的形式)。非平衡态统计理论已成为当前统计物理中最活跃的前沿，并且与越来越多的领域(如生化基本过程、化学、流体、等离子体、固体、天体结构等)发生密切关系，受到各方面的重视。



第 1 章 气体的平衡态及其物态方程

1.1 平衡态 物态参量

1.1.1 热力学系统的平衡态与非平衡态

一定的热力学系统,在一定的条件下具有一定的热力学性质,处于一定的宏观状态,称之为系统的热力学状态(thermodynamic state),简称状态。热力学系统按所处的状态不同,可以分为平衡态系统和非平衡态系统。在不受外界影响的条件下,一个系统的宏观性质不随时间改变的状态称为平衡态(equilibrium state),反之称为非平衡态(non equilibrium state)。

图 1-1 所示是中间有一个隔板的绝热容器,起初左边密封有气体,右边为真空,左边气体有确定的体积、温度和压强。抽去隔板后气体向右边扩散,隔板刚抽走的瞬间,系统处于非平衡态。但是经过并不很长的时间,气体分子已经均匀分布在整个容器中,气体也有相应的体积、温度和压强。此时从微观上看,虽然气体分子的运动状态时刻在变,但空间各处的分子数密度相同,气体的所有宏观性质不随时间改变,气体处于平衡态。

由于平衡态是热力学系统宏观状态的重要的特殊情形,因而必须对它作以下几点说明。“不受外界影响”是指外界对系统既不做功又不传热,也没有电磁作用和化学作用,总之,系统与外界无能量交换,这是必不可少的条件。若系统与外界接触,只要外界条件不变,已经处于平衡态的系统可以长时间处于此状态。当外界条件改变时,状态也相应变化,但经过一段时间后,又达到新的平衡态。例如,在密闭容器内装有一定的液体(如保温杯中的热水),在某温度下蒸发,经过一段时间后达到饱和状态,蒸发现象停止,液体和液体蒸汽都不再发生宏观变化,也就是说,系统处于平衡状态。若将外界条件改变,例如对容器加热,则平衡态受到破坏,温度升高。加热后,温度升高到另一温度,系统达到新的平衡态。要注意区分平衡态与稳定态,如果外界对系统做功或有热流(单位时间流过的热量),即使各部分的宏观性质不随时间变化,也不是平衡态。这种在外界条件影响下(做功或有热流)而达到的稳定不变的状态称为稳定态。例如,金属杆的一端浸在沸水中,另一端浸在冰水混合物中,如图 1-2 所示,这时有热流从高温端流向低温端,经过一段时间后,杆上各点的冷热程度虽然不同,但不随时间改变,这个金属杆受到外界的影响(有热流),故系统(金属杆)处于稳定态,而不是平衡态。接通电源的电炉,长时间后达到稳定的温度,但由于炉丝中有电流的流动,

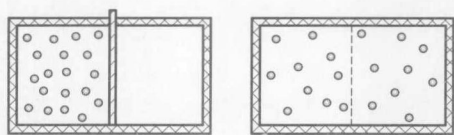


图 1-1

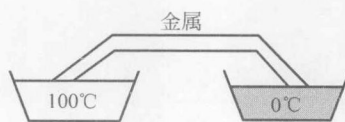


图 1-2

即有外界的影响,故电炉处于稳定态而不是平衡态。因此,不能单纯地把“宏观状态不随时间变化”看作平衡态与非平衡态的判别标准,正确判别平衡态的方法应该看是否存在热流与粒子流。这是因为热流和粒子流都是由系统状态变化或系统受到外界影响引起的。

“宏观性质不随时间改变”并不是说宏观性质处处相同。宏观性质是否处处相同,要根据具体情况而定。当无外力场或外力场可忽略不计时,处于平衡态下的均匀系统的各种宏观性质不但不随时间改变,而且各处相同;处于平衡态的非均匀系统(如上所说的密闭的水与水蒸气所组成的系统)的各种宏观性质不随时间改变,但不一定各处相同。非均匀系统的一些宏观性质各处相同,另一些则不一定各处相同,但是可将非均匀系统分成很多均匀部分,每一部分的宏观性质则处处相同,当有外力场(如重力场)作用时,处于平衡态的系统的某些宏观性质则各处不同。例如,在地面上不同高度处,大气的压强和密度都不相同。

处于平衡态时,系统的宏观性质虽然不随时间变化,但组成物质的分子却在永不停息地做无规则运动,只是大量分子运动的统计平均效果不变。系统处于平衡态时,系统宏观性质的数值(观测值)仍会出现偏离统计平均值的现象,称为**涨落现象**(fluctuation)。例如,处于平衡态下的气体的压强和温度值会偏离统计平均值。因此,平衡态的概念是相对的,不是绝对的。热力学的平衡状态是一种动态平衡,称为**热动平衡**(thermal equilibrium),简称**热平衡**。如上面讲的密闭容器内装有一定的液体(如热水)的例子,它在一定的外界条件(温度一定)时达到饱和状态(平衡态)。实际上,液体分子在不断地蒸发,气态分子在不断地凝结,达到饱和状态时,逸出液面的分子数与进入液体的分子数大致相等。

必须指出,处于平衡态的物体必须满足一定的平衡条件,包括力学平衡(在无外场时表现为系统内部各处压强相等),热平衡(温度相同),相平衡(若无相变的情形,则不考虑),化学平衡(本书只讨论无化学反应的情形)。因此,对于外力场作用可忽略的一定质量的气体而言,必须在各处的压强、温度相等时才是平衡态。任何一种平衡的破坏都将引起系统平衡态的破坏。

在现实生活中,不会有完全不受外界影响而宏观性质永远保持不变的系统存在,所以平衡态是理想概念,是最简单的和最基本的,是外界条件变化很慢时的近似。但有很多实际问题可以近似作为平衡态处理。因而,研究平衡态问题不仅具有理论意义,而且具有现实意义。

1.1.2 物态参量

如何描述一个热力学系统的平衡态?在力学中,物体的机械运动状态是由它的位置和动量来进行描述的,位置和动量就是表征物体机械运动状态的两个参量。对于热力学系统来说,当系统处于平衡态时,系统的宏观性质不随时间改变,因而可以用某些确定的物理量来描述系统的宏观性质。描述系统宏观性质和状态(平衡态性质)的物理量称为**物态参量**(state parameter)。热力学系统的物态参量可以分为几何、力学、电磁、化学和热学参量五类。

为了确定热力学系统的空间范围,需要引入几何参量。因为常见的热力学系统一般都分布于三维空间,所以常见的几何参量是体积。对于气体来说,几何参量就是气体的体积,是气体所能达到的空间即容器的体积,记为 V ,在国际单位制(SI)中,体积的单位为立方米,

记为 m^3 ; 实际应用中, 体积的单位也常用升, 记为 L, $1\text{L} = 10^{-3}\text{m}^3$ 。对于某些特殊的热力学系统, 有时以模型形式假定为一维或二维的。从而对一些特殊的热力学系统, 其几何参量可以是长度或面积。

热力学系统与外界之间可能有相互作用, 系统各部分之间通常也有相互作用, 因此, 力是热学中的一个重要的力学参量。因为单位面积所受的垂直压力为压强, 所以, 热力学系统常见的力学参量是压强 (pressure), 记为 p 。在国际单位制 (SI) 中, 压强的基本单位为帕斯卡, 简称帕, 记为 Pa,

$$1\text{Pa} = 1\text{N}/\text{m}^2$$

由于历史原因, 在气象学、医学、工程技术等领域的各国文献中常用一些其他单位。如巴 (bar)、毫米汞柱 (mmHg) 或托 (Torr)、标准大气压 (atm) 等, 它们之间的换算关系为

$$1\text{bar} = 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$1\text{atm} = 760\text{mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$1\text{Torr} = 1\text{mmHg}$$

对于混合气体系统, 在一定的条件下可能有化学反应, 从而需要化学物态参量。表征系统化学组分的化学参量是物质的量, 记为 ν 。物质的量的单位为摩尔, 记为 mol。1mol 物质所包含的基本单元 (可以是分子、原子、离子、电子或其他粒子) 的数目与 0.012kg 碳-12 (^{12}C) 的原子数相等, 它对任何物质都为一个常数, 称为阿伏伽德罗常量 (A. Avogadro number), 记为 N_A 。

$$1N_A \approx 6.0221367 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

1mol 物质的质量称为该物质的摩尔质量, 记为 M_m 。

热力学系统可能受到电场或磁场的作用, 有些系统本身就带电或具有磁性。因此, 除了上述几类参量外, 还需要电磁物态参量来描述系统的平衡态。例如, 当有电磁场作用时, 需要加上电场强度、电极化强度、磁感应强度、磁化强度、电容和电阻等电磁参量来描述系统的电磁状态。

由于热学研究的特点是一切热现象及物质热运动的性质和规律, 都与直观上可以感知的物体的冷热程度有关。那么, 为了完备地描述热力学系统的宏观状态, 需要引入一个表征物体 (或系统) 冷热程度的热学参量 (thermal parameter), 该参量称为温度 (temperature), 记为 T 。关于温度的概念见 1.2 节。

1.2 温度

1.2.1 热力学第零定律

温度是表征物体冷热程度的物理量, 是热力学中的核心概念之一。1690 年, 英国哲学家洛克 (John Locke, 1632—1704) 设计了一个简单的实验。将左手放入热水中, 右手放入冷水中, 然后双手同时放入同一个温水中, 则左手会感觉水冷, 右手会感觉水热。这个实验说明, 由于人的主观因素的影响, 只凭触觉来判断物体的温度的高低是不可靠的。因此, 要正确地定量表示物体的温度, 必须对温度的概念给出严格的、科学的定义。

温度的概念的建立和温度的定量测量都是以热平衡现象为基础的。

1. 热平衡实验

假设有两个热力学系统(物体) A 和 B ,处在各自的平衡态,如图1-3所示。现在使系统 A 和 B 互相接触,如果二者之间是用刚性绝热板(insulating wall)(如厚石棉板等)隔开(无热交换),则 A 、 B 两系统互不影响,仍各自处于平衡态。如果二者之间是用刚性导热板(diathermanous wall)(如金属板)隔开(有热交换),使它们之间能发生热传递,这种接触称为热接触(thermal contact)。一般说来,热接触后系统 A 和 B 的状态都将发生变化,但经过充分长的一段时间后,系统 A 和 B 将达到一个共同的平衡态。由于这种共同的平衡态是在两系统有传热的条件下实现的,因此称为热平衡(thermal equilibrium)。然后再将它们分开,它们仍各自保持热平衡状态不变。

2. 热力学第零定律(热平衡定律)

如果有 A 、 B 、 C 三个热力学系统,如图1-4所示。系统 A 和系统 B 用刚性绝热板隔开,但各自经刚性导热板同时与系统 C 热接触,经过一段时间后,它们都分别与系统 C 处于热平衡状态。再将系统 A 、 B 用绝热板与系统 C 分开,将系统 A 、 B 间的绝热板换成导热板,使系统 A 、 B 热接触,则系统 A 、 B 的状态也不再发生变化。这就表明系统 A 、 B 已达到热平衡。通过大量的实验事实,概括为一条定律。

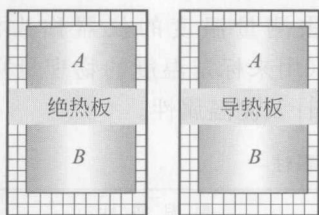


图 1-3 绝热板与导热板

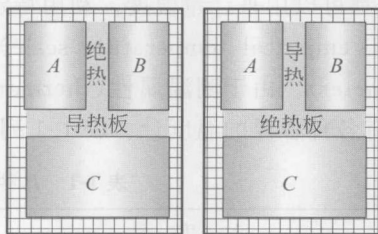


图 1-4 热平衡实验

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,这称为热力学第零定律(zeroth law of thermodynamics),也称热平衡定律。这个定律道理很简单,但并非显然如此。例如,两块铁都能吸引磁铁,但它们彼此并不能相互吸引。之所以称为第零定律是因为在1931年福勒(R. H. Fowler)正式提出这个定律之前已经建立了热力学第一、二定律,但从性质上说,这个有关热平衡的定律更基本,应该在热力学第一、二定律之前,所以称为热力学第零定律。由于这是有关热平衡的规律,因而又称为热平衡定律。热力学第零定律为温度概念的建立提供了可靠的实验基础。

1.2.2 温度、温标

1. 温度

根据热力学第零定律,我们有理由相信,处于同一热平衡状态的所有热力学系统都具有某种共同的宏观性质,描述这个宏观性质的物理量就是温度(temperature),也就是说,一切互为热平衡的系统都具有相同的温度^①。经验表明,当几个系统作为一个整体已经达到热

^① 关于热力学第零定律与温度的进一步讨论可参考李椿等编著的《热学》(第2版)第26页的内容。