

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

热力学与统计物理

欧阳容百 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本教材是参照综合性大学物理系本科热力学与统计物理课程教学大纲编写的. 全书共 10 章, 系统地阐述热力学和统计物理学的基本规律、基本理论和方法, 分别从宏观上和微观上描述热力学系统的热现象和热性质. 各章的主要内容是: 第 1、2 章热力学基本概念, 第零、第一、第二和第三定律, 特性函数法; 第 3 章相平衡和相变的热力学理论, 化学热力学; 第 4 章线性不可逆过程热力学; 第 5 章统计规律性, 概率分布, 等概率原理, 近独立粒子系统统计方法; 第 6 章系综理论; 第 7、8 章系综理论对经典系统和量子系统的应用, 第 9 章涨落理论, 相关函数, 线性响应和涨落耗散定理; 第 10 章近平衡的非平衡统计理论. 部分章节后面给出例题, 每章后面附有习题并给出答案.

本书可作为理工科大学和师范大学物理专业或相近专业的教材和参考书, 也可供有关研究生、教师等参考.

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计物理/欧阳容百编著. —北京: 科学出版社, 2007
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-019074-1

I. 热… II. 欧… III. ①热力学-高等学校-教材②统计物理学-高等学校-教材 IV. O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 084759 号

责任编辑: 张邦固 贾 杨 / 责任校对: 赵桂芬
责任印制: 张克忠 / 封面设计: 卢秋红

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>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 8 月 第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007 年 8 月 第一次印刷 印张: 22 3/4

印数: 1—3 000 字数: 436 000

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

通过长期教学实践和多次参加全国性热统课程教学改革教材建设会议及教学研究,教材评审活动,作者积累了一些经验,对有关问题形成一些看法.本教材在结构体系、内容取舍及强化训练等方面作如下考虑.

(1) 抓住主线,突出重点,使结构更严密一些,系统性更强一些.热力学部分以第一定律、第二定律、熵和熵增加原理及特性函数为主线.统计物理部分以吉布斯系综理论为主线,系综理论构成统计物理的基本框架,具有概念清晰、方法有效、理论可靠、结构严密和普适性强的特点.本书紧紧抓住这条主线,阐明基本概念、原理和方法.直接从系综的定义出发,运用等概率原理,简明地导出几种系综的统计分布,给出一系列比较重要和典型的应用.从系综分布直接导出近独立粒子系的三种分布.近独立粒子系的统计方法虽对于粒子间相互作用可以忽略的系统是适用和有效的,但所采用的最概然统计法中的有关假定不够严格,且近独立粒子系分布对于粒子相互作用不能忽略的系统是不适用的.本教材把近独立粒子系统方法作为统计物理基础之一,放在系综理论前一章即第 5 章中讲,导出最概然分布,但不展开讨论,而在第 7 章和第 8 章中再作详细阐述.妥善处理几个关系:经典统计和量子统计,二者均很重要,前者更侧重一些;热力学和统计物理,根据它们不同的特点和作用,在安排上,以相对独立、整体上分开为宜,但尽可能做到相互呼应,以体现二者相辅相成的关系,篇幅大体上是四、六开;平衡态和非平衡态,以前者为主,对后者也充分重视.

(2) 突出基本概念、基本理论和基本方法,摒弃某些相对次要、陈旧和不必要重复的内容,加强和增添一些重要的原理、定理及其应用,适当反映科学新成就和新动向.加强或增添的内容主要有特性函数法,He II 二流体模型,临界现象与标度变换,相对论性量子理想气体的性质,准粒子图像,非理想气体物态方程的集团展开和不可约集团展开,涨落的一般公式,相关函数,线性响应和涨落耗散定理,昂萨格倒易关系的证明等,并将涨落耗散定理与系综理论联系起来.此外,简单介绍 11 年来玻色-爱因斯坦凝聚问题研究成果和动向.

(3) 强化演绎和计算的训练.热力学统计物理作为理论物理的一个分支,演绎性很强,定量描述和计算十分重要,必须加强.只学不练不是完整的学习,只看不算

是学不好,也是不能正确理解、深刻领会概念和原理的.本教材除重视必要的公式推导和定量描述外,还在某些章节后面举出若干典型例题进行分析和计算,并给出课外习题和答案,以增强学生对演绎计算的兴趣和能力.

由于编者水平有限,书中错误或不妥之处在所难免,恳请读者批评指正.

编 者

2006年6月

目 录

前言

第 1 章 热力学基本规律	1
1.1 热力学系统 热力学平衡态	1
1.2 热力学第零定律 温度	3
1.3 物态方程	6
1.4 准静态过程 功.....	11
1.5 热力学第一定律 内能.....	14
1.6 热力学第二定律.....	25
1.7 熵和熵增加原理.....	31
习题	37
第 2 章 热力学特性函数法及其应用	41
2.1 特性函数.....	41
2.2 特性函数的特征 麦克斯韦关系.....	43
2.3 开系的热力学基本方程和热力学公式.....	45
2.4 特性函数法的应用.....	48
2.5 最大功原理.....	53
2.6 热力学第三定律.....	55
习题	57
第 3 章 相平衡和化学平衡	60
3.1 热动平衡判据.....	60
3.2 单元二相系的平衡 克拉珀龙方程.....	66
3.3 气液两相的转变 临界点和对应态定律.....	71
3.4 二级相变 厄任费斯脱方程.....	75
3.5 朗道二级相变理论.....	77
3.6 液 He II 与二流体模型	80
3.7 表面效应对相平衡的影响 液滴的形成.....	83

3.8	超导态—正常态的相变及其热力学理论	86
3.9	临界现象和临界指数	90
3.10	多元复相系的平衡条件 吉布斯相律	92
3.11	化学反应平衡条件 质量作用定律	96
	习题	100
第4章	不可逆过程热力学	103
4.1	描述方法和局域平衡条件	103
4.2	反应扩散方程	105
4.3	熵平衡方程 局域熵增率	106
4.4	线性唯象律 昂萨格倒易关系	110
4.5	最小熵产生定理	112
4.6	应用	116
	习题	125
第5章	统计物理学基础	127
5.1	统计规律性	127
5.2	概率分布	128
5.3	统计平均值	129
5.4	二项式分布及其近似表达式	131
5.5	等概率原理	133
5.6	近独立粒子运动状态和系统微观状态的描述	133
5.7	近独立粒子系统的宏观态分布与微观状态数	142
5.8	近独立粒子系统的最概然分布	145
	习题	149
第6章	系综理论	151
6.1	系统微观状态的描述 Γ 空间	151
6.2	统计系综 刘维尔定理	152
6.3	微正则系综	155
6.4	正则系综	160
6.5	等温-等压系综	166
6.6	巨正则系综 开系的热力学公式	170

6.7 量子统计系综的概率分布	174
6.8 统计算符 $\hat{\rho}$	179
习题	181
第 7 章 系综理论和经典热力学系统	183
7.1 正则分布对近独立粒子系的应用 玻尔兹曼分布	183
7.2 能量均分原理和近独立粒子系的比热容	189
7.3 电介质中电偶极子的统计性质	193
7.4 非理想气体物态方程的近似形式	194
7.5 非理想气体物态方程的集团展开	199
7.6 径向分布函数和热力学量的表示式	210
习题	215
第 8 章 量子统计	218
8.1 热辐射的经典统计理论	218
8.2 普朗克的量子论和热辐射公式	221
8.3 玻色-爱因斯坦分布和费米-狄拉克分布	222
8.4 气体比热容的量子统计理论	227
8.5 德拜固体比热容理论 米-格林艾森方程	233
8.6 顺磁物质的磁性	237
8.7 负绝对温度	239
8.8 量子理想气体的热力学性质	241
8.9 理想玻色气体在低温和高密度下的特性 玻色-爱因斯坦凝聚	247
8.10 光子气体与热辐射	254
8.11 声子气体 准粒子	256
8.12 理想费米气体在低温和高密度下的特性	258
8.13 金属表面的热电子发射	263
习题	265
第 9 章 涨落理论和涨落耗散定理	268
9.1 斯莫卢霍夫斯基-爱因斯坦方法 爱因斯坦涨落公式	268
9.2 光的散射	275
9.3 一般的涨落公式	276

9.4	空间相关函数	281
9.5	临界点附近的涨落相关函数	284
9.6	布朗运动 时间相关函数	290
9.7	$R-L$ 电路中的热噪声和灯丝电子发射的热噪声	297
9.8	涨落耗散定理	301
	习题	310
第 10 章	非平衡态统计理论	314
10.1	玻尔兹曼方程及其弛豫时间近似	314
10.2	玻尔兹曼积分微分方程	317
10.3	玻尔兹曼 H 定理	322
10.4	气体的黏滞现象	328
10.5	金属电子气的电导和热导	330
10.6	昂萨格倒易关系的证明	334
	习题	339
	参考书及文献	341
	附录	342
	附录 I 热力学常用的数学公式	342
	附录 II 概率论	343
	附录 III 统计物理学常用的公式	345
	附录 IV 费米统计和玻色统计中几个常用积分	346
	习题答案	350

第 1 章 热力学基本规律

1.1 热力学系统 热力学平衡态

热力学是研究物质热性质、热现象及其规律的科学。这里所讲的热现象和热性质是由于构成宏观物体的大数微观粒子不停地进行无规则运动即热运动而引起的。因此，热力学所研究的对象是由大数微观粒子（例如大数分子、原子、电子、离子等）所组成的有限宏观物体，称之为热力学系统，简称系统。

在热力学中，可以按照需要从相互作用着的物质体系中选取一个有限的宏观部分作为研究的系统，而将所有与系统有相互作用的物体或体系称为外界或环境。例如带有活塞的气缸和装于其内的气体，若把气体当作我们研究的系统，则限制气体所占空间的缸壁，活塞以及气缸外的大气就是系统的外界。也可以把气体和活塞一起看作系统，气缸及其以外的大气就是外界。又如电场中的电介质或磁场中的磁介质，若把电介质或磁介质当作系统，那么外电场或外磁场便是外界。当然也可将磁场或电场分别包括进来而成为系统的一部分。在上述诸例中，缸壁与活塞的位置、外电场和外磁场分别是加在气体电介质和磁介质系统上的外界条件。根据系统与外界之间的相互作用的情况，可将热力学系统分为孤立系、封闭系和开放系。与外界既不交换物质也不交换能量，即与外界无任何相互作用的系统称为孤立系；与外界有能量交换但没有物质交换的系统称为封闭系或闭系；与外界既有能量交换又有物质交换的系统称为开放系或开系。

孤立系是一种理想的极限概念，自然界中是不存在的。实际上，系统与外界完全隔绝就意味着实验上不可测量，物理学上也就无从认识，因而无法判别系统与外界有没有相互作用，系统是不是孤立的。若要作实验观测，就不可避免地会出现仪器对系统施加影响，系统的完全孤立也就谈不上了。我们应该这样来理解孤立系：系统与外界的相互作用远小于系统内部各部分之间的相互作用，相应的能量远小于系统本身的能量，以致可以忽略不计。孤立系在热力学和统计物理中是一个非常重要的概念。在讨论非孤立系时，往往可以把系统和与之相互作用的外界合并在一起，组成一个大的孤立系来进行研究，原来的相互作用就可当作大孤立系内部的作用来处理了。

为了研究物质系统的热力学性质，必须弄清楚系统所处的热力学状态。热力学状态可分为两类：平衡态和非平衡态。下面阐明作为一种特殊宏观状态的平衡态。

大量实验事实表明,一个孤立系统,不论其初始状态如何,在经过足够长的时间后,必将达到宏观性质不随时间变化的状态,这个状态称为平衡态,不满足这个条件的状态就叫做非平衡态.关于平衡态的概念,需要特别指出以下几点:①处于平衡态的系统,其中所有宏观变化停止,它的一切宏观性质均不随时间变化,并将长时间地停留在这个状态,要破坏这个状态,必须对系统施加外界影响.然而宏观性质不随时间变化的状态并不一直都是平衡态,例如两端施加恒定温差的流体,内部出现稳定的能量流,系统内任一局部的性质都不随时间变化,它处于稳恒态但却不是平衡态.其原因在于处于稳恒态系统的宏观性质虽不随时间变化,但仍受到外界的影响,若排除掉这种影响,系统的宏观性质必定发生变化.由此可见,对于非孤立系统,只有其宏观性质不随时间变化且与外界相互平衡时,系统才处于平衡态.系统与热源接触并达到平衡便属此例.②若一个孤立系初始时刻处于非平衡态,经过一定时间后达到平衡态,这种自发地由非平衡态过渡到平衡态的过程称为弛豫过程,所需的时间称为弛豫时间,弛豫时间的短长由系统的性质、系统初态偏离平衡态的程度以及弛豫机制决定.③当系统到达平衡态后,其宏观性质不再随时间变化,然而,从微观上看,系统内的微观粒子仍在作永不停息的无规则运动,只是这种微观运动的平均效果不变,从而使描述系统宏观性质的宏观参量与时间无关.再者,由于大数微观粒子不停息的热运动,处于平衡态的系统也难免发生偏离平衡态的微小偏差,这种现象称为涨落,一般情况下,涨落是非常小的,热力学是宏观理论,完全不考虑涨落.从上述讨论可知,热力学平衡是宏观意义下的平衡,是一种动态平衡,称为热动平衡.

如何描述系统的平衡态?当系统处于平衡态时,其宏观性质不随时间变化,且往往可为人们感受和观测,因此可以引入一些表征系统宏观性质的物理量来描述系统的状态,把这些物理量称为状态参量.通常根据系统本身的性质和人们的经验,选取一组数目最少的独立状态参量完全确定系统的平衡态.独立状态参量的数目称为系统的自由度.由平衡态唯一地决定的系统其他的参量可表示为状态的函数,叫做态函数.

我们可以按照各种不同的方式对状态参量进行分类.①按参量的性质分为几何参量如体积 V 、面积 A 、固体的应变 ϵ 等;力学参量如气体压强 p 、液体的表面张力 σ 、固体的应力 f 等;电磁参量如电场强度 E 、电极化强度 P 、磁场强度 H 、磁化强度 m 等;化学参量如浓度 c 、物质的量 ν 、化学势 μ 等;热学参量如温度 T 、内能 U 等.②按照状态参量是取决于外界条件还是系统内部粒子热运动及相互作用状况,把状态参量分为外参量和内参量,但是这两类参量的区分并不是绝对的,而往往与如何划分所研究的系统和系统与外界之间的界限有关.例如将气体封闭在装有活塞的体积为 V 的气缸内,若选择气体为系统,则描述其外界条件的气缸体积(即活塞的位置) V 是外参量,而决定于系统内部热运动状态的压强 p 则是内参量;若把

气体和活塞合在一起作为系统,那么,外界加于系统的压强应视为外参量,而决定于系统内部热运动状态的体积 V 则是内参量.③按状态参量与系统的总质量之间的关系分为广延量和强度量.与系统的总质量成正比的参量称为广延量,如能量、所有的几何参量、磁介质的总磁矩等.与系统总质量无关的参量称为强度量,如压强、温度、电场强度、磁场强度等.系统的任何广延量是系统的各部分相应的量之和,广延量除以质量或物质的量变成强度量如单位质量的体积即比容、1 摩尔气体的体积即摩尔比容等都是强度量.

处于非平衡态的系统的各个部分的宏观性质是互不相同的,且随时间变化,不能用一个统一的参量来描述.非平衡态不能用少数几个参量来描述它,但可采用局域平衡的方法加以讨论.即将系统分成许多宏观足够小,微观充分大的部分,虽然整个系统是非平衡的,但可将各个部分近似地看做都处于各自的局域平衡态,于是每个部分均可用一组参量来描述,系统的广延量就是各个部分的相应量之和.事实表明,这种近似方法对于偏离平衡不远的非平衡态即近平衡态是有效的,但对于远离平衡态的情况就不适用了.

1.2 热力学第零定律 温度

热力学平衡是一种热动平衡,它与系统在长时间表现的宏观性质紧密相联.处于平衡态系统的各种宏观性质均不随时间改变,必须满足力学平衡、相平衡、化学平衡和热平衡四种平衡条件.温度是热力学特有的最基本的物理量.本节将介绍建立在热平衡基础上的温度的概念.简单地讲,温度是描述物体冷热程度的物理量,凭借人们的主观感觉并不能科学地判定物体的冷热程度,更不能定量地将物体的温度表示出来.我们必须从提供实验基础的热平衡定律出发,科学地建立温度的概念.考虑两个各自处在一定平衡态的系统,通过一个壁(不能移动且不能透过物质的刚性物体)相互接触,如果两系统的状态均自动发生变化,直至达到一个共同的平衡态,这种壁就是透热壁,相应的接触叫做热接触或热交换;如果两系统的状态不发生任何变化,那么这种壁称为绝热壁.这里所说的“透热”和“绝热”都不是绝对的,而只是相对的近似的概念,其近似程度决定于材料的特性.下面做一个实验,考虑甲、乙、丙三个系统,并将它们用绝热壁与外界分开,让甲、乙同时分别与丙进行热接触,而甲和乙并不直接作热接触,显然,由甲、乙、丙三系统一起组成的一个大孤立系统,经过一定时间后,必将到达共同的平衡态,此时,若把系统丙移去,而让甲和乙作热接触,结果表明,甲、乙两系统的状态都没有发生任何变化.于是可以得出结论:两个系统同时与第三个系统处于热平衡时,这两个系统之间也必然热平衡.这就是热平衡定律.虽然该定律是在热力学第一、第二定律建立之后才被公认为热力学公理,但按照热力学理论发展的逻辑而言,它应在先,所以人们把热平衡

定律称为热力学第零定律,它由福勒(R. H. Fowler)于1931年正式提出.从热力学第零定律给出的热平衡互通性容易知道,互为热平衡的系统必然存在一个共同的表征其热平衡状态物理性质的物理量.并可推证:互为热平衡的系统存在一个共同的数值相等的态函数.为此,我们考虑甲、乙、丙三个各自处于平衡态的系统,为简便起见,假设这三个系统的状态可依次由两个独立的态参量 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 和 (x_3, y_3) 确定.若甲和丙作热接触而达到热平衡,则它们的状态参量不能完全独立而受一函数关系的约束,即有

$$f_{13}(x_1, y_1; x_3, y_3) = 0 \quad (1.2.1)$$

同样,当乙和丙进行热接触而处于热平衡时,也有如下类似的函数关系:

$$f_{23}(x_2, y_2; x_3, y_3) = 0 \quad (1.2.2)$$

热力学第零定律要求甲和乙两系统也处于热平衡,因而它们的态参量满足以下函数关系:

$$f_{12}(x_1, y_1; x_2, y_2) = 0 \quad (1.2.3)$$

原则上,可分别由式(1.2.1)和式(1.2.2)解出 x_3 ,从而即可得到

$$\varphi_{13}(x_1, y_1; y_3) = \varphi_{23}(x_2, y_2; y_3) \quad (1.2.4)$$

根据热力学第零定律,式(1.2.4)和式(1.2.3)应该都是描述甲、乙两系统互为热平衡时的关系式,故两者是等价的,那么式(1.2.4)中的 y_3 可以消去,则式(1.2.4)中的函数 φ 应取如下形式:

$$\varphi_{i3}(x_i, y_i; y_3) = \alpha(y_3)[\beta(y_3) + \theta_i(x_i, y_i)] \quad (i = 1, 2) \quad (1.2.5)$$

式中 $\alpha(y)$ 、 $\beta(y)$ 是 y 的任意函数.将式(1.2.5)代入式(1.2.4)并消去 y_3 ,即得

$$\theta_1(x_1, y_1) = \theta_2(x_2, y_2) \quad (1.2.6)$$

如果再考虑乙和丙同时与甲作热接触而互为热平衡,重复以上的讨论,则又得出

$$\theta_2(x_2, y_2) = \theta_3(x_3, y_3) \quad (1.2.7)$$

比较式(1.2.7)和式(1.2.6),则有

$$\theta = \theta(x_1, y_1) = \theta(x_2, y_2) = \theta(x_3, y_3) \quad (1.2.8)$$

式中函数 θ 是由系统的状态参量 (x, y) 确定.式(1.2.8)表明,一切互为热平衡的系统都具有一个完全由状态参量确定的共同的函数,它是表征处于热平衡态系统的一个共同物理性质的态函数,称之为温度,以 θ 表示.一切互为热平衡的系统具有相同的温度.温度相等是系统达到平衡的充分和必要条件,也是热力学平衡的必要条件.温度作为系统的态函数表现在系统状态一定,温度随之而定.显然,温度是一个强度量,它仅由系统内部热运动状态决定,是系统中物质分子热运动强度的量度.

热平衡定律和上述关于温度的概念提供了比较不同物体的温度的方法和测量温度的可能性.在比较物体的温度时,不需要让各个物体直接接触,只需选取一个作为标准的物体,而将它分别与各个物体作热接触,待达到平衡后,标准物体的温

度就是待测物体的温度. 这个作为标准的测温物体就是温度计. 由于温度计与物体的热接触, 会带来使物体热运动状态发生变化的影响, 为此, 一定要把温度计做得足够小, 以使这种影响很小而可以忽略. 此外, 温度计的热容量要小, 否则测出温度与被测系统的温度会有比较大的差别. 为了定量地测定温度, 需建立温标即温度的数值表示法. 其要素有: 选择用以测量温度的物质即测温质; 规定测温质的测温属性随温度的变化关系; 确定标准点和分度法. 一般说来, 凡是一种物质其任意一种物理属性随温度的变化关系是显著而单调的, 这种物质就可以选作温度计的测温质, 其物理属性就可以用来标示温度. 例如, 气体的体积或压强、金属导体的电阻、水银的体积等都是常用测温属性. 通常假定测温属性随温度的变化关系是最简单的线性的关系.

$$\theta = ax + b \quad (1.2.9)$$

式中 a, b 是待定常数, 它们由标准点和分度法的选择决定. 在摄氏分度法中, 取 1 个大气压 (101325 Pa) 下水的冰点是 0°C , 沸点为 100°C , 在它们之间等分 100 份, 于是式 (1.2.9) 取下述形式:

$$\theta = \theta_0 + 100 \frac{x - x_i}{x_s - x_i} = 100 \frac{x - x_i}{x_s - x_i} \quad (1.2.10)$$

式中 x_i 和 x_s 分别是在冰点和沸点时 x 的值, θ_0 是在冰点的温度值. 在华氏温标中, 选择水的冰点为 32, 沸点为 212, 符号为 $^{\circ}\text{F}$, 它是德国华伦海特 (D. G. Fahrenheit) 在 1714 年提出的. 摄氏温标是瑞典摄尔修斯 (A. Celsius) 于 1742 年建立的. 上述温标存在不少问题, 当选用不同的测温物质或测温属性时, 除了在标准点外, 测得的其他温度并不完全一致, 这种与定标者的经验有关而缺乏统一标准的温标称为经验温标.

大量实验表明, 无论选用什么气体作测温物质, 也不论是定体下气体的压强还是定压下气体的体积为测温的属性 (即气体定体温度计或气体定压温度计), 其温标的差异非常小, 且随着压强的减小, 这种差别将逐渐消失. 人们知道当实际气体的压强 $p \rightarrow 0$ 时, 任何实际气体均趋于理想气体. 也就是说, 当水的三相点温度下的气体压强 $p_{tr} \rightarrow 0$ 时, 对于不同的温标来说, 其温度读数趋于一共同的极限值, 我们称此极限温标为理想气体温标, 可用公式表示为

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(p) = 273.16\text{K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (\text{定体}) \quad (1.2.11)$$

或

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(V) = 273.16\text{K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} \quad (\text{定压}) \quad (1.2.12)$$

式中 T 是与理想气体温标对应的温度.

理想气体温标是一种重要的温标, 具有理论意义和实用价值, 然而, 这种温标

虽不依赖气体的个性,但仍与气体的共同性质有关,且所能测的温度不能低于 0.5K.于是人们又提出一种不依赖于任何测温物质的具体测温属性的温标,即所谓热力学温标,相应的温度称为热力学温度.它是 1848 年开尔文(Kelvin)依据卡诺定律创立的,故称为开尔文温标,又称为绝对温标,其特点是:只选定一个标准点的温度数值及单位.热力学温度以 T 表示,单位为开尔文,记为 K.1960 年国际计量大会规定常用的摄氏温标由热力学温标导出,将对应于摄氏温标的温度 t 定义为

$$t = T - 273.16 \quad (1.2.13)$$

摄氏温标的单位是度,符号为 $^{\circ}\text{C}$.按照式(1.2.13)可以看出,摄氏温标的零度为热力学温标的 273.16K.1967 年,第 13 届国际标度会议确定热力学温标为基本温标,按照热力学温标的国际标准,水的三相点的热力学温度是 273.16K,1K 等于水的三相点热力学温度的 $1/273.16$.应当指出,热力学温标属于一种理论上的理想温标.然而,热力学理论证明,在理想气体温标适用的温度范围内,热力学温标和理想气体温标是一致的.因此,热力学温标可以通过理想气体温标来实现而具有实际的意义.

1.3 物态方程

在 1.1 节中,我们已经指出一个热力学系统的平衡态可用一组独立的状态参量确定,至于独立参量的类别及数目则取决于系统的性质及所处的外界条件.另外,1.2 节中阐述的热平衡定律表明,一个处于平衡态的系统,其温度是状态的函数.设一处于平衡态系统的宏观性质由状态参量 x_1, x_2, \dots, x_n 描述,则系统的温度 T 和状态参量 x_1, x_2, \dots, x_n 之间存在以下确定的函数关系:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0 \quad (1.3.1)$$

式(1.3.1)称为物态方程或状态方程.物态方程集中代表了热力学系统的基本特性,它含有关于物质系统热性质的基本信息,是区别不同性质系统的主要标志,在热力学理论的实际应用中起重要作用.这里要特别指出两点:第一,物态方程只是对均匀系而言的,对非均匀系,没有统一的物态方程;第二,热力学中,物态方程只能从实验上测得而不能从理论上导出,这是热力学方法的基本特征,而在统计物理学中,物态方程原则上可按系统的微观结构借助有关模型推得.式(1.3.1)的 $n+1$ 个参量只有 n 个是独立的.我们可以选择式(1.3.1)中任何 n 个参量作为独立变量来表征系统的平衡态,剩下的一个量则是这 n 个独立参量的单值函数,即态函数,可见物态方程确定一个态函数.由 n 个独立参量单值地确定其平衡态的热力学系统具有 n 个自由度.譬如固定质量的气体、液体、各向同性的固体等均匀的热力学系统,即 p - V - T 系统,它们在无外场存在的条件下,具有两个自由度,且它们的平衡态可由 p 、 V 、 T 中任何两个参量确定,系统的物态方程可表示为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.3.2)$$

下面列举出一些物态方程的例子.

1. 理想气体

理想气体是一种严格遵守玻意耳定律、理想化的气体模型. 当温度不很低、压强不太大时, 足够稀薄的气体可当作理想气体. 微观上说理想气体可认为是将分子看做质点, 除碰撞瞬间外不考虑分子相互作用的气体.

由玻意耳定律(1662年)和阿伏伽德罗定律(1811年)可以推导出没有外场存在并处于平衡态的 ν 摩尔(质量为 M) 理想气体的物态方程

$$pV = \nu RT \quad \text{或} \quad pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (1.3.3)$$

式中 $R=8.3145\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 是普适气体常量, μ 是摩尔质量. 式(1.3.3)又可写成以下形式

$$pV = NkT \quad (1.3.4)$$

式中 N 为气体总分子数.

$$k_{\text{B}} = \frac{R}{N_{\text{A}}} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1.3.5)$$

称为玻尔兹曼常量, N_{A} 为阿伏伽德罗常量.

2. 实际气体

荷兰范德瓦耳斯(J. D. van der Waals)对理想气体主要假设: 气体分子为质点并且分子间没有相互作用. 他在理想气体物态方程的基础上加以修正, 于1873年就 1mol 的气体提出著名的范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (1.3.6)$$

式中 v 是气体的摩尔体积, a, b 是两个正的常数, 这里列出几种气体的 $a(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$ 和 $b(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 的实验值. $\text{He}: 3.456 \times 10^{-3}$ 和 2.371×10^{-5} ; $\text{H}_2: 2.480 \times 10^{-2}$ 和 2.661×10^{-5} ; $\text{CO}_2: 3.640 \times 10^{-1}$ 和 4.270×10^{-5} . 范德瓦耳斯方程的另一形式为

$$\left[p + \frac{M^2 a}{\mu^2 V^2} \right] \left[V - \frac{M b}{\mu} \right] = \frac{M}{\mu} RT \quad (1.3.7)$$

式中 M 和 V 是气体的质量和体积. 范德瓦耳斯方程在历史上起过重要的作用, 它在定性上成功地显示气液相变临界点存在等性质, 与实验事实相符. 与范德瓦耳斯方程相似, 常用于低温范围的气体物态方程还有狄特里奇(Dieterici)方程

$$pe^{\frac{c}{\sqrt{RT^3}}} (V - b) = \nu RT \quad (1.3.8)$$

式中 c, b 和 s 是与气体性质有关的常数, 由实验测定, s 的值常取为 $\frac{3}{2}$.

在大量的关于实际气体的经验和半经验的物态方程中,最具代表性的是 1901 年荷兰卡末林(H. Kamerlingh)和昂内斯(Omnes)提出的幂级数形式的卡末林-昂内斯方程

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (1.3.9)$$

或

$$pV = A' + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots \quad (1.3.10)$$

式中 A, B, C, D 或 A', B', C', D' 分别称为第一、第二、第三、第四位力系数,它们都是温度的函数,且与气体的性质有关.一般情况下,式(1.3.9)中位力系数之间比值大概是 $A : B : C : D \approx 1 : 10^{-3} : 10^{-6} : 10^{-9}$. 对于 1mol 的气体, $A = RT$. 显然,若气体非常稀薄以致 $p \rightarrow 0$ 时,则式(1.3.9)变为理想气体物态方程. 如果把 1mol 范德瓦耳斯方程改写成与式(1.3.10)相似的形式

$$pV = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{V} = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots \right] \quad (1.3.11)$$

并将此式与式(1.3.10)比较,可得对应于范德瓦耳斯方程的各级位力系数

$$A' = RT, \quad B' = RT \left[b - \frac{a}{kT} \right], \quad C' = RTb^2, \quad D' = RTb^3, \quad \dots \quad (1.3.12)$$

位力系数可从实验测得,也可用统计物理的方法计算得到.

3. 液体、固体

对于简单的各向同性的液体、固体,物态方程 $V = V(T, p)$ 的微分形式可以写成

$$dV = V\alpha dT - V\kappa_r dp \quad \text{或} \quad \frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_r dp \quad (1.3.13)$$

式中 $\alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p$ 是定压膨胀系数, $\kappa_r = - \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T$ 是等温压缩系数. 由于 α, κ_r 非常小并可在一定的温区内当做常数,将 $V(T, p)$ 在 $T = T_0$ 和 $p = 0$ 附近展开,取一级近似,即可得到如下形式的物态方程:

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_r p] \quad (1.3.14)$$

对于某些固体用统计物理的方法可以导出

$$p(T, V) = p(0, V) + \frac{\gamma(V)}{V} [U(T, V) - U(0, V)] \quad (1.3.15)$$

式中 $U(0, V)$ 是固体的 N 个原子相互作用能与零点振动能之和,它与原子的热运动无关, $U(T, V)$ 是固体的内能,它由两部分组成,除 $U(0, V)$ 外,另一部分是 N 个原子在格点附近振动能量的统计平均值,它与原子热运动有关. $\gamma(V)$ 是与固体性

质有关的因子.式(1.3.15)称为米-格林艾森(Mie-Grüneisen)物态方程.

4. 液体表面薄膜

对于与其蒸气处于平衡时的纯液体,它的表面薄膜的物态方程为

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 - \frac{t}{t'} \right]^n \quad (1.3.16)$$

式中 σ 是液体的表面张力系数, σ_0 是摄氏温度 $t=0^\circ\text{C}$ 时的表面张力系数, t' 是一个在临界温度附近的特定的温度,它由实验确定.常数 n 在 $1\sim 2$ 之间.通常用 σ, t 及 A 来描述液体表面膜的热力学性质,但式(1.3.16)表明, σ 只是温度的函数,而与表面积无关.在临界点附近,液面趋于消失,表面张力变为零.

5. 顺磁性固体

被置于外场中的顺磁性固体的磁化过程是在常压(大气压)下进行的,其体积变化很小而可以略去,实验表明,顺磁性固体的物态方程遵从居里定律

$$m = \frac{M}{V} = C \frac{H}{T} \quad (1.3.17)$$

式中 M 是系统的总磁矩, m 是磁化强度, H 是磁场强度, C 是居里常数, T 是绝对温度.

6. 电介质

处于外电场中的电介质产生极化,其极化强度为 P ,实验给出如下物态方程:

$$P = \left[A + \frac{B}{T} \right] E \quad (1.3.18)$$

式中 E 是电场强度, A, B 均为常数,与介质的性质有关.

下面介绍一下几个与物态方程有密切联系的响应函数.响应函数是描述在可控制的条件下,系统的某一宏观态参量(或热力学量)如何随另一个状态参量而变化的.它可分为热学响应函数如热容量和力学响应函数如膨胀系数、压缩系数、磁化率等.现就 p - V - T 系统介绍常用的三种力学响应函数.当压强保持不变时,单位体积随温度的变化即定压膨胀系数,可表示为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (1.3.19)$$

当体积保持不变时,压强随温度的相对变化率即定体压强系数可表示为

$$\beta = \frac{1}{p} \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_v \quad (1.3.20)$$

在温度保持一定的条件下,单位体积随压强的变化率即等温压缩系数为

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \quad (1.3.21)$$

α 、 β 和 κ 均可从实验上测得.显然,只要给出物态方程,容易求出 α 、 β 和 κ .同时利用 p 、 V 、 T 满足的偏导数关系 $\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_p \left[\frac{\partial T}{\partial p}\right]_V \left[\frac{\partial p}{\partial V}\right]_T = -1$,即可导出

$$\alpha = \kappa\beta p \quad (1.3.22)$$

也可通过 α 、 β 和 κ 求出物态方程.

例 某一气体的定压膨胀系数为 $\alpha = \frac{\nu R}{pV}$,等温压缩系数为 $\kappa = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}$,其中 ν 、 R 和 a 都是常数,试求此气体的物态方程.

解 根据响应函数 α 、 κ 的定义和题中给出的条件,有

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p = \frac{\nu R}{pV}, \quad \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p = \frac{\nu R}{p} \quad (1)$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}, \quad \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T = -\frac{V}{p} - a \quad (2)$$

将式(1)积分,即有

$$V = \frac{\nu R}{p} T + f(p) \quad (3)$$

再把式(3)代入式(2),得到函数 $f(p)$ 满足的微分方程

$$f'(p) + \frac{1}{p} f(p) + a = 0 \quad (4)$$

式(4)的解为

$$f(p) = e^{-\int \frac{1}{p} dp} \left[C - \int a e^{\int \frac{1}{p} dp} dp \right] = \frac{1}{p} \left[C - \frac{1}{2} ap^2 \right] \quad (5)$$

将式(5)代入式(3)得

$$pV = \nu RT - \frac{1}{2} ap^2 + C$$

在上式中,当 p 很小时,该式趋于理想气体物态方程 $pV = \nu RT$,比较两式,得出 $C=0$,因此,这种气体的物态方程为

$$pV = \nu RT - \frac{1}{2} ap^2 \quad (6)$$

另一方法:由式(1)可以写出

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_p = \frac{1}{\left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p} = \frac{p}{\nu R} \quad (7)$$

利用式(2)及式(7),可以求得

$$\left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_V = - \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_p = \frac{V}{\nu R} + \frac{ap}{\nu R} \quad (8)$$

将 T 作为独立变量 p 、 V 的函数,即 $T = T(p, V)$,利用式(7)和式(8),则有

$$dT = \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_p dV + \left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_V dp = \frac{p}{\nu R} dV + \frac{V}{\nu R} dp + \frac{a}{\nu R} p dp = \frac{1}{\nu R} d(pV) + \frac{a}{\nu R} p dp$$

积分得到

$$T = \frac{1}{\nu R} \int d(pV) + \frac{a}{\nu R} \int p dp = \frac{pV}{\nu R} + \frac{ap^2}{2\nu R} + C \quad (9)$$

当 $p \rightarrow 0$ 时, 式(9)趋于理想气体物态方程, 故 $C=0$, 于是得到式(6)

$$pV = \nu RT - \frac{1}{2} ap^2$$

1.4 准静态过程 功

热力学系统的状态或系统的某些参量随时间的变化叫做热力学过程, 简称过程. 例如气体的体积变大时, 发生系统的膨胀过程, 当外场强度改变时, 出现系统的磁化或极化过程. 无论是孤立系还是非孤立系, 也不论系统的初始状态是平衡态还是非平衡态, 当系统从初始状态变化到新的平衡态时, 严格说来, 在这个热力学过程中, 系统经历的任一状态除末态外都是非平衡态. 也就是说, 系统的一系列复杂的非平衡态总是与所发生的过程相伴随的.

如果一个过程进行得非常缓慢, 以致其中的每一步都可近似地认为系统处在平衡态, 则这个过程称为准静态过程. 准静态过程是一个理想化的过程, 在实际上, 要求系统在过程中的每一步都处于平衡态是不可能做到的. 现以封闭在带有活塞气缸内的气体为例进行讨论, 如图 1.4.1 所示. 气体处于与外界平衡的初始状态, 若将活塞向下压去, 则气体被压缩, 体积减少 ΔV , 在下压的过程中, 由于靠近活塞处的气体先被压缩, 因而这里的压强和温度比远处要高, 气体内各处浓度不同, 没有统一的温度和压强, 系统处于非平衡态, 当气体体积减少 ΔV 后, 活塞停止运动, 并经过一定的时间后, 系统才会达到新的平衡态. 如果我们能够有效地控制活塞的移动, 使之非常缓慢, 以满足

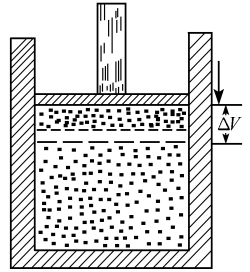


图 1.4.1

$$v \ll \frac{\Delta V}{\tau} \quad (1.4.1)$$

其中 τ 为弛豫时间. 式(1.4.1)要求: 即气体体积改变的速率远远小于气体体积在弛豫过程中改变的平均速率, 以保证在过程的每一步, 系统都来得及达到平衡. 对于具有 n 个独立参量 x_1, x_2, \dots, x_n 的系统, 若满足

$$\dot{x}_i \ll \frac{\Delta x_i}{\tau}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.4.2)$$

那么就把这个过程叫做准静态过程. 反之, 若系统的任何一个参量 x_i 发生改变所经过的时间 t 小于或等于弛豫时间 $\tau (t \leq \tau)$, 以致

$$\frac{dx_i}{dt} \geq \frac{\Delta x_i}{\tau}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.4.3)$$

则称此过程为非准静态过程或非平衡过程.

由于准静态过程中的每一步,系统都处于平衡态,就可用系统的状态参量来描述其宏观性质,也可用系统的状态参量表示外界对系统的作用力,这样计算系统和外界之间所做的功非常方便.准静态过程中,系统所做的功与系统的性质,外界的作用以及所选取的参量有关.

1. PVT 系统所做的功

考虑装在一带有无摩擦,可移动活塞的气缸内的气体(或液体),系统的状态由两个独立参量(p, V)描写,当活塞移动距离 Δx 时,若活塞即外界作用于气体的压强为 p' ,则容易写出外界对系统所做的功

$$\Delta W' = p' A \Delta x = p' \Delta V \quad (1.4.4)$$

式中 A 是气缸的横截面积, $\Delta V = A \Delta x$ 是气体体积的改变量.对于不考虑摩擦的准静态过程,气体内压强 p 与 p' 应该大小相等,符号相反,即 $p = -p'$,故有

$$\Delta W' = -p \Delta V \quad (1.4.5)$$

若体积变化极小,即进行一元过程,则外界对系统所做的元功为

$$\bar{d}W' = -p dV \quad (1.4.6)$$

式(1.4.6)也可换成系统对外界所做的元功为 $\bar{d}W$,有

$$\bar{d}W = p dV \quad (1.4.7)$$

若在有限过程中,系统的体积由 V_1 变到 V_2 ,则系统所做的相应的功为

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.4.8)$$

只有知道函数 $p = p(V)$,才能计算出式(1.4.8)积分.由于函数 $p = p(V)$ 因过程而异,故式(1.4.8)积分值与路径有关.于是得出结论:功不是态函数而是与过程有关的量.我们不能说某一个系统有多少功,功是在一个过程中能量交换的一种度量.式(1.4.7)中的 $\bar{d}W$ 代表元过程的功,只是一个无穷小量,不是全微分.

功的图示法.可以用 $p-V$ 图把功表示出来.如图 1.4.2 所示,图中一个点对应一组确定的值(V, p),代表系统的一个平衡态,一条曲线(如点 I 和点 II 之间的曲线)代表某一准静态过程,系统在该过程中所做的功,等于这条曲线、横坐标轴以及由点 I 和点 II 引向横轴的垂线所包围的面积,即图中阴影部分.当系统由状态 I 变化到状态 II 时,功是正值,表示系统的体积膨胀,对外界做了功;反之,功取负值,表示系统被压缩,对外界做了负功,即外界对系统做了功.从图 1.4.2 容易看出,系统做的功与过程有关.

如果系统从某一状态出发,经历一系列状态变化之后回到原来的状态,则把此过程称为循环过程,如图 1.4.3 所示.显然,系统在整个循环过程中所做的功就等于闭合曲线所包围的面积,若循环过程进行的方向是沿顺时针的,则功为正,若是沿逆时针的,则功为负.

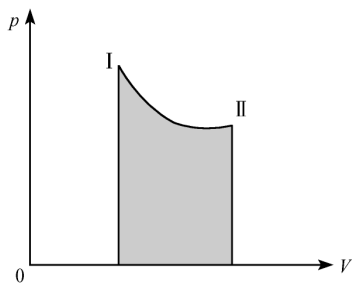


图 1.4.2

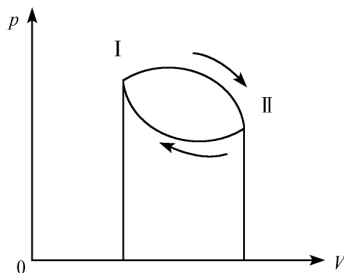


图 1.4.3

2. 液体表面系统所做的功

考虑一金属框架上张有液体膜,长度为 l 的长方形框架的一边是可以移动的,如图 1.4.4 所示.设液体表面张力系数为 σ ,在表面张力作用下,框架的一边移动 dx 距离时,系统克服表面张力所做的功为

$$\bar{d}W = -2\sigma l dx = -\sigma dA \quad (1.4.9)$$

式中 A 是表面积,负号表示液膜移动的方向与表面张力的方向相反.

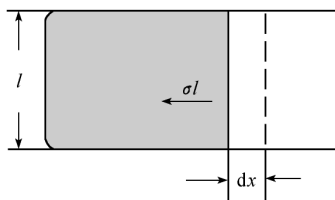


图 1.4.4

3. 磁介质的磁化功

简单的磁介质系统在外磁场作用下,发生磁化,磁矩 M 改变 dM ,系统所做的磁化功为

$$\bar{d}W = -\mu_0 H dM = -\mu_0 V H dm \quad (1.4.10)$$

式中 H 是磁场强度, m 是单位体积的磁矩即磁化强度, μ_0 为真空磁导率,其值为 $4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$.

4. 电介质的极化功

处于外电场中简单的电介质系统,在电极化过程中,系统所做的极化功为

$$\bar{d}W = -VE dP \quad (1.4.11)$$

式中 E 是电场强度, P 为电极化强度.

综上所述,可将热力学系统在准静态过程中对外界所做的功表示成一般形式

$$\bar{d}W = \sum_i X_i dx_i \quad (1.4.12)$$

式中 x_i 称为广义位移或广义坐标, X_i 则称为与 x_i 相对应的广义力.功的正负号是

这样规定的:系统对外界做功, $W > 0$ 或 $\bar{d}W > 0$; 外界对系统做功 $W < 0$ 或 $\bar{d}W < 0$.

1.5 热力学第一定律 内能

热力学第一定律是能量守恒和转化定律在一切有热现象参加的宏观过程中的具体体现,是热力学系统在任何过程中都必须遵从的一个普遍规律,是对大量科学实验的概括和总结.

1.5.1 热力学第一定律

事实表明,除孤立系统会自发地从非平衡态过渡到平衡态外,通常热力学系统的状态都不会自动地改变,只有外来的影响或外界的作用才导致系统状态的变化.系统与外界的相互作用主要表现在相互交换能量,其方式有两种:做功和传递热量.

焦耳(J. P. Joule)从 1840 年起所做的大量实验表明,绝热系统从初态 i 过渡到末态 f ,所经历的中间过程可以是多种多样的,但只要系统的状态 i 和状态 f 给定,那么,外界对系统所做的功就与过程无关.可用下式:

$$\int_{i(l_1)}^f -\bar{d}W = \int_{i(l_2)}^f -\bar{d}W \quad (1.5.1)$$

表示.式中 $-\bar{d}W$ 是外界对系统所做的元功, l_1 和 l_2 是两条不同的积分路径.式(1.5.1)表明,系统存在一个态函数 U ,把它叫做内能.于是可将初态 i 和末态 f 的内能之差表示成

$$U_f - U_i = -\int_{is}^f \bar{d}W \quad (1.5.2)$$

内能的全微分 dU 则为

$$dU = -\bar{d}W \Big|_S \quad (1.5.3)$$

上述两式中的 S 代表绝热过程.对于一般的热力学系统来说,系统不仅对外做功(或外界对系统做功),还与外界交换热量.于是在过程中所做功的大小并不等于系统内能的改变,应有

$$Q = U_f - U_i + W \quad (1.5.4)$$

对于一无限小过程,上式取如下形式:

$$\bar{d}Q = dU + \bar{d}W \quad (1.5.5)$$

式(1.5.4)和式(1.5.5)称为热力学第一定律.它表明系统在任一热力学过程中从外界吸收的热量等于系统内能的增加与对外界做功之和.式(1.5.5)中, dU 是全微分, $\bar{d}W$ 和 $\bar{d}Q$ 都不是全微分.由于 $\bar{d}W$ 与 $\bar{d}Q$ 的表示式中分别只含力学变量(如广义力和广义坐标等)和热学变量(如温度等),故它们都不构成全微分,而它们的组

合 $\bar{d}Q - \bar{d}W$ 则构成一全微分 dU 。

热力学第一定律又可表述为：“第一类永动机是不可能造成的”。历史上曾有许多人试图设计和制造一种机器，它可以不消耗任何能量而不断地对外做功。这就是第一类永动机。就一个机器来说，系统一定进行循环过程，于是系统在经历一系列状态变化后回到初始状态，内能的变化为零，即 $U_f = U_i$ 。根据热力学第一定律表示式(1.5.4)，应有

$$W = Q \quad (1.5.6)$$

也就是说，在一循环过程中，系统对外界作的功等于系统从外界吸收的热量。系统要对外做功，必须从外界吸收热量，且对外作的功不可能大于所吸收的热量，即热机的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (1.5.7)$$

不能大于1，其中 W 是系统在循环过程对外界所作的净功， Q_1 为系统在循环过程中所吸收的热量。我们把效率 $\eta > 1$ 的热机称为第一类永动机。反映能量守恒和转化规律的热力学第一定律告诉人们，能量既不能无中生有地产生，也不会无缘无故地消失。各种能量，例如热能和机械能可以相互转化，著名的焦耳实验测定了热功当量，表明功和热是相当的。

1.5.2 内能

热力学第一定律给出一个重要结论：内能是热力学系统状态的单值函数。系统的内能随着状态的给定而完全确定，但内能给定了，系统的状态并非唯一地确定。出现在热力学第一定律表示式中的是两个状态的内能之差，而不是内能的绝对值，若选定某个标准态的内能为一常数，则任一状态的内能表示式中包含一附加常数，往往也可把此常数选为零。内能是可相加的，因此它是一个广延量。

系统的内能包括这样几个部分：系统内分子的动能，分子之间的相互作用能，分子中的其他粒子动能，相互作用能以及在外场中的位能，而系统在空间的整体运动的动能则不计入其内。

1.5.3 热量

热量是系统和外界在热接触时所传递的那部分能量。热量和功本质上相同，其大小与具体过程有关，也是系统能量变化的度量。式(1.5.4)或式(1.5.5)可以看做是热量的定义。我们规定：系统吸热， $Q > 0$ 或 $\bar{d}Q > 0$ ；系统放热， $Q < 0$ 或 $\bar{d}Q < 0$ 。

一个物体吸热或放热后温度变化的大小与物体的性质和具体过程有关。在给定的过程中，当物体的温度升高1度时所吸收的热量，称为该物体在此过程中的热容量，简称热容，以 C 表示，其数学定义式可写成

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right]_x \quad (1.5.8)$$

式中 ΔQ 是系统在用足标 x 所代表的某一过程中, 从外界吸收的热量, 温度升高了 ΔT . 对于一定的物质来说, 系统升高一度需要吸收的热量与质量成正比. 热容量是一广延量. 单位质量的热容应是强度量, 把它叫做比热容, 以 c_x 表示, 若系统的质量为 m , 则有

$$c_x = \frac{C_x}{m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{m} \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right]_x \quad (1.5.9)$$

热容又称热响应函数. 由于热量与过程相关, 所以热容和比热容都是与过程有关的量. 定体热容 C_V 和定压热容 C_p 是最常用的, 前者是在过程中保持系统的体积不变, 后者, 过程是在恒压下进行的. 可以分别表示如下:

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right]_V \quad (1.5.10)$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right]_p \quad (1.5.11)$$

热容量和比热容可由实验测得, 但在系统吸热(或放热)的过程中, 要保持体积不变, 实验上难以做到, 往往只能近似当做是等体的. 因此定体热容量 C_V 或定体比热容 c_V 很难直接精确地测量. 通常可藉助其他方法, 即由

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (1.5.12)$$

和 C_p 的测量值间接求得 C_V 值.

现求用其他热力学量来表示 C_V 和 C_p 的关系式. 考虑无外场存在的均匀的 p - V - T 系统, 它只有两个独立变量. 根据热力学第一定律[式(1.5.5)]

$$\bar{d}Q = dU + \bar{d}W = dU + p dV$$

容易得出定体热容量 C_V 和定压热容量 C_p

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right]_V = \left[\frac{\bar{d}Q}{dT} \right]_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V \quad (1.5.13)$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right]_p = \left[\frac{\bar{d}Q}{dT} \right]_p = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_p + p \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (1.5.14)$$

选择以 (p, T) 为独立变量引入状态函数

$$H \equiv U + pV \quad (1.5.15)$$

H 称为焓, 其全微分表示式可写成

$$dH = dU + p dV + V dp = \bar{d}Q + V dp \quad (1.5.16)$$

于是有

$$C_p = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_p \quad (1.5.17)$$

式(1.5.13)和式(1.5.17)表明, C_V 和 C_p 这两个热容量可分别表示为态函数 U 和

H 对 T 的偏导数,即在体积或压强不变下,系统的内能或焓随温度的变化.需要指出,式(1.5.13)也适用于非准静态过程,而式(1.5.14)则只对准静态过程才适用.

选择 (T, V) 为独立变量,可将式(1.5.5)变为

$$\bar{d}Q = dU + p dV = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V dT + \left[\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T + p \right] dV \quad (1.5.18)$$

由定义 $C_p = \left[\frac{\bar{d}Q}{dT} \right]_p$ 及式(1.5.13)、(1.5.18),即可得到 $C_p - C_V$ 的表示式

$$C_p - C_V = \left[\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T + p \right] \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (1.5.19)$$

利用式(1.5.19)可将内能 $U(T, V)$ 的全微分表示为

$$dU = \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V dT + \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T dV = C_V dT + \left[(C_p - C_V) \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_p - p \right] dV \quad (1.5.20)$$

这样一来,就把热力学函数如 U, H 等用热容量,物态方程等实验上可测量的量表示出来,这正是热力学方法的特点.

1.5.4 理想气体的内能

上面引进了态函数内能 U 和焓 H ,它们都是系统状态参量的函数,现在简要介绍一下理想气体的内能和焓.

焦耳 1845 年用气体自由膨胀实验研究气体的内能.如图 1.5.1 所示,气体被压缩在容器的左半部分,右半部分为真空,两半部分相连处用一活门隔开,并全部浸没在水中.打开活门让气体从容器左边进入右边而充满整个容器,而后测量过程前后水温的变化.实验结果是水温不变.所用的温度计可精确到 0.01°C .

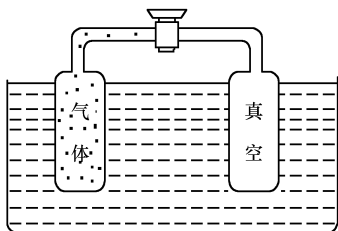


图 1.5.1

焦耳实验的结果说明什么问题? 将气体作为研究的系统,由于气体向真空膨胀,不受外界阻力,故气体不对外做功, $W=0$. 水温没有变化,表明气体与外界(水)没有交换热量, $Q=0$. 根据热力学第一定律,应有 $\Delta U=0$,也就是说,气体的内能在自由膨胀过程中不变.实验的目的是看看气体的内能是否与体积有关,即偏导数 $\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T$ 是否等于零.为此,选择以 (T, V) 为独立

变量而 $U=U(T, V)$,利用公式 $\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_U \left[\frac{\partial T}{\partial U} \right]_V = -1$,可得

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = - \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_U = - C_V \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_U \quad (1.5.21)$$

式中偏导数 $\left[\frac{\partial T}{\partial V}\right]_U$ 称为焦耳系数,其物理意义是在内能不变的条件下,气体温度随体积的变化率.焦耳实验结果是温度不变,即 $\left[\frac{\partial T}{\partial V}\right]_U = 0$,故由式(1.5.21)得

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T = 0 \quad (1.5.22)$$

这表明,气体的内能只是温度的函数,与体积无关.

焦耳实验的结果存在可疑之处,这是因为水的热容量比气体的大得多,水温的变化难以测出,因此结果不大可靠,气体内能的性质也就不能靠这个实验来确定.1852年,焦耳和汤姆孙(Thomson)又设计了一个所谓多孔塞实验,实验发现实际气体的内能不仅是温度而且是体积的函数.不难理解焦耳实验的结果对于理想气体是正确的,从微观上看,分子无规则热运动的平均动能只与温度有关,分子之间的相互作用能与分子之间的距离有关,当气体体积改变时,分子的平均动能不受影响,但分子之间的平均距离随着气体膨胀而变大了,势必导致分子间相互作用能的变化.就理想气体而言,因忽略分子间的相互作用,相互作用能为零,故内能与体积无关, $\left[\frac{\partial U}{\partial V}\right]_T = 0$,

$$U = U(T) \quad (1.5.23)$$

于是可以得出结论:理想气体的内能只是温度的函数,把它叫做焦耳定律.

对于理想气体,根据式(1.5.23),可将偏导数 $C_V = \left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_V$ 写成导数 $C_V = \frac{dU}{dT}$,则有

$$U = \int C_V dT + U_0 \quad (1.5.24)$$

根据焓的定义式(1.5.15)和理想气体的物态方程式(1.3.3),可得

$$H = U + pV = U + \nu RT \quad (1.5.25)$$

可见理想气体的焓也仅是温度的函数,于是可将 $C_p = \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_p$ 写成 $C_p = \frac{dH}{dT}$,得出

$$H = \int C_p dT + H_0 \quad (1.5.26)$$

理想气体的 C_V 和 C_p 通常是温度的函数,若温度的变化范围不是很大,就可以把它们视为常数,那么,式(1.5.24)和式(1.5.26)变为

$$U = C_V T + U_0 \quad (1.5.27)$$

$$H = C_p T + H_0 \quad (1.5.28)$$

1.5.5 几个基本热力学过程及其方程

对于任何热力学系统来说,三种准静态过程,即等温过程、绝热过程和多方过

程都是可能的.至于一个系统中还可能有哪些过程,则决定于系统的性质.

考虑一个具有外参量 x 和与之共轭的广义力参量 X 的系统,在这个简单的系统中,除以上三种过程外,还可能有 $x=\text{常数}$ 和 $X=\text{常数}$ 的过程,如果是比较复杂的系统,其中可能有更多不同的过程.对于外参量是系统体积的情况,即 $x=V$,于是 $X=p$,把 $V=\text{常数}$ 和 $p=\text{常数}$ 的过程分别叫做等体过程和等压过程.上述五种过程是热力学的基本过程.

在 p - V - T 系统进行的任一准静态过程中, p 、 V 、 T 中任何两个独立状态参量之间的函数关系,称为该过程的方程.等温、等体和等压过程的方程可直接从系统的物态方程求出.现以理想气体为例分别讨论如下.

1. 等温过程

为使系统在过程中始终保持温度不变,可借助于恒温装置,或让系统与热容非常大的物体即热源进行热接触并达到热平衡. $T=\text{常数}$, $dT=0$,由式(1.3.3)即得等温过程方程

$$pV = \text{const} \quad (1.5.29)$$

式(1.5.31)与玻意耳(Boyle)在 1662 年提出的玻意耳定律一致,式中的常数与温度有关.由于理想气体的内能只是温度的函数,因此 $dU=0$,由热力学第一定律得到 $\bar{d}Q=\bar{d}W=p dV$.

2. 等体过程

将气体密封在固定的、用膨胀系数很小的材料制成的容器内,以保持过程中体积不变,或可近似地认为不变. $V=\text{常数}$, $dV=0$,由式(1.3.3)即得等体过程方程

$$p = c_1 T, \quad c_1 = \frac{\nu R}{V} \quad (1.5.30)$$

式中 ν 是物质的量, c_1 为常数.热力学第一定律给出 $\bar{d}Q=C_V dT$.

3. 等压过程

过程中,系统压强保持恒定. $p=\text{常数}$, $dp=0$,由式(1.3.3)得到等压过程方程

$$V = c_2 T, \quad c_2 = \frac{\nu R}{p} \quad (1.5.31)$$

式中 c_2 为常数.同时还有 $\bar{d}Q=C_p dT$, $\bar{d}W=p dV$,再应用理想气体物态方程和热力学第一定律,即有 $C_p dT=C_V dT+\nu R dT$,于是得出

$$C_p - C_V = \nu R \quad (1.5.32)$$

通过式(1.5.32)由 C_p 的实验值求得 C_V 值.

值得注意,与以上三种过程不同,多方过程和绝热过程的方程除应用物态方程外,还必须借助热力学第一定律才能求得.

4. 绝热过程

系统与外界之间没有热量交换的过程称为绝热过程. 真正的绝热过程是不可能发生的, 但近似视为绝热的过程却是存在的. 例如利用绝热性能良好的材料将系统与外界隔离的过程; 系统虽与外界并非热绝缘, 但过程进行得如此之快以致来不及与外界明显交换热量的过程; 质量和热容都非常大的系统所进行的过程等等. 在绝热过程中, $\bar{d}Q=0$, 由热力学第一定律和理想气体物态方程, 则有一 $dU = pdV = -C_v dT$, $pdV + Vdp = \nu R dT$, 注意到式(1.5.12)和式(1.5.32), 可得 $\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$, 由于理想气体的 γ 可视为常数, 故积分后得到

$$pV^\gamma = \text{const} \quad (1.5.33)$$

式(1.5.33)是绝热过程方程, 称为泊松 (Poisson) 方程, 还容易得到其他两种形式的绝热方程

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad Tp^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{const} \quad (1.5.34)$$

5. 多方过程

根据多方过程的定义: 热容量 $C = \text{常数} = \frac{dQ}{dT}$ 和理想气体物态方程, 并应用热力学第一定律, 有

$$n \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad (1.5.35)$$

式中 $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$ 称为多方指数. 由于理想气体的 n 随温度变化不大, 因此可将 n 视为常数, 对式(1.5.35)积分可得到多方过程方程

$$pV^n = \text{const} \quad (1.5.36)$$

由多方指数 n 的定义式, 即可将多方过程的热容量表示为

$$C = C_v \frac{(n-\gamma)}{(n-1)} \quad (1.5.37)$$

显然, 对于理想气体系统而言, 等温、等体、等压和绝热过程都是多方过程的特殊情形: $n \rightarrow 1, C \rightarrow \infty$ 为等温过程; $n \rightarrow \infty, C \rightarrow C_v$ 为等体过程; $n=0, C=C_p$ 为等压过程; $n=\gamma, C=0$ 为绝热过程.

式(1.5.37)表明, 当多方指数 n 处于这样的范围: $1 < n < \gamma$ 时, 多方过程热容量 C 是负的. 可能出现两种情形: ①系统放热, 温度升高 ($\bar{d}Q < 0, dT > 0, C < 0$), 表示外界对系统做功, 其中一部分是系统以热量的形式向外界放出, 另一部分则变为系统内能的增加, 使系统温度升高; ②系统吸热, 温度降低 ($\bar{d}Q > 0, dT < 0, C < 0$), 表示系统对外做功, 它来自系统从外界吸收的热量和系统内能的减少, 因而导致温

度降低.图 1.5.2 表示了 $p-V$ 图上的等压、等体、等温和绝热四个过程.图中的阴影区代表多方指数 n 落在 $1 < n < \gamma$ 范围内即介于等温和绝热之间的过程,在这些过程中,热容量 C 是负的.从 0 点到 A 区,放热升温,即情形①;从 0 点到 B 区,吸热降温,即情形②.图 1.5.3 是 $C-n$ 曲线的示意图.当 $n > \gamma$ 时, $C > 0$, 当 $1 < n < \gamma$ 时, $C < 0$.天体物理学的某些领域与多方过程关系密切,例如恒星演化过程中普遍存在多方负热容现象.

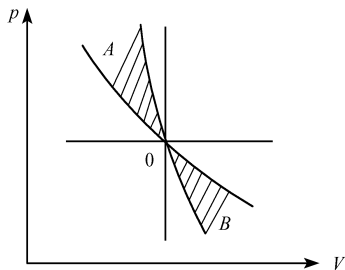


图 1.5.2

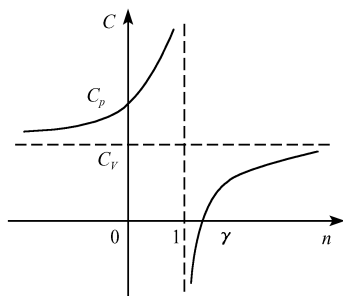


图 1.5.3

1.5.6 卡诺循环

热机是一种不断从高温热源吸收热量转化为机械功的动力机械装置.热力学的发展与热机的研究和改进提高有着密切的关系.尽管热机种类繁多,其机械结构、工作物质和工作方式各异,但它们却有一些共同的特点:必须有一定的工作物质,工作物质不断地进行某种循环过程;存在两个以上温度不同的热源;有做功的机械装置,使工作物质在过程中从高温热源吸热,向低温热源放热,同时对外做功.热机只可能把从高温热源吸收的热量的一部分而不是全部转化为功,另一部分则传给低温热源.也就是说,能量只有一部分得到利用,而其余的部分则被损失和消耗掉了.于是人们关注的问题是如何提高热机的效率.热机的效率定义如下:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1.5.38)$$

式中 Q_1 是热机从高温热源吸收的总热量, Q_2 为向低温热源放出的总热量, W 为热机对外界所做的功.式(1.5.38)中第 2 式是由于在进行循环过程后,系统回到初始状态 $\Delta U = 0$, 而得到的.法国工程师卡诺(Carnot)在 1824 年提出了一种理想的又是重要的循环过程.它是由两个等温过程和两个绝热过程组成的准静态循环过程,称为卡诺循环(图 1.5.4),相应的热机叫做卡诺热机.现以理想气体为工作物

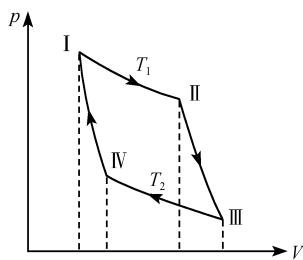


图 1.5.4

质, 计算卡诺循环的效率.

(1) 由状态 I (p_1, V_1) 等温膨胀到状态 II (p_2, V_2), 内能不变, 对外做功 W_1 , 从温度为 T_1 的高温热源吸收热量

$$Q_1 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 从状态 II 绝热膨胀到状态 III (p_3, V_3), 吸热为零, 系统做功

$$W_2 = C_V (T_1 - T_2)$$

(3) 从状态 III 等温压缩到状态 IV (p_4, V_4), 内能不变, 外界对系统做功 W_3 , 向温度为 T_2 的热源放出热量

$$Q_2 = W_3 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

(4) 从状态 IV 经绝热压缩回到状态 I, 吸热为零, 外界对系统做功

$$W_4 = C_V (T_2 - T_1)$$

即可得到

$$\eta = (W_1 + W_2 + W_3 + W_4) / Q_1 = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad (1.5.39)$$

利用式(1.5.34)中第 1 式, 有

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}, \quad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

故得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

于是式(1.5.39)变为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.5.40)$$

此式表明, 理想气体卡诺循环的效率仅决定于两个热源的温度. 准静态循环过程可沿正反两个方向进行, 若沿反方向进行时, 则外界对热机做功, 并从低温热源吸取热量, 而向高温热源传送热量. 我们把这样的循环叫做制冷循环, 相应的热机称为制冷机. 制冷循环是功变热的过程, 故对制冷机定义一工作系数 η' 作为鉴定其性能的指标. η' 定义为

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} \quad (1.5.41)$$

式中 Q_2 为工作物质从低温热源吸取的热量, W 是热机所消耗的机械功. 对于理想气体卡诺循环的制冷机, 应有