

John B. Fenn

2002年诺贝尔化学奖得主 [美] 姜·范恩◎著

李乃信◎译

東方出版社

策划编辑:许运娜
装帧设计:润和佳艺

图书在版编目(CIP)数据

热的简史/【美】姜·范恩(John B. Fenn)著,李乃信译.-北京:东方出版社,2009.8
ISBN 978-7-5060-3589-7
I. 热… II. ①范…②李… III. 热力学-物理学史-通俗读物 IV. 0414.1-09
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 123954 号
著作权登记号:01-2009-4041

Engines, Energy, and Entropy
Copyright © 1982 by John B. Fenn
Simplified Chinese translation copyright © Naisin Lee
Simplified Chinese Edition Copyright © 2008 by Oriental Press
ALL RIGHTS RESERVED

本书中文简体字版权由姜·范恩及李乃信授权东方出版社在中国境内独家出版发行。

书 名: 热的简史
拼 音: RE DE JIANSHI
作 者: 【美】姜·范恩(John B. Fenn)
译 者: 李乃信
网 址: <http://www.peoplepress.net>
邮购地址: 北京朝阳门内大街 166 号人民东方图书销售中心 100706
邮购电话: 010-65250042, 65289539
印 刷: 北京瑞古冠中印刷厂印刷 新华书店经销
经 销: 新华书店
开 本: 710mm×1000mm 1/16
字 数: 280 千字
版 次: 2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷
印 张: 22.75
书 号: ISBN 978-7-5060-3589-7
定 价: 35.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有 翻印必究

谨纪念

热力学者中

最伟大的一位：

约瑟亚·韦勒·吉布斯

Josiah Willard Gibbs

译序

2002年10月上旬,我和我家娘娘“白发美女”(那时看不见白)正在桃园机场准备飞上海,随便找张报纸,首页映入眼帘的几张照片,赫然有一张范恩的,真教人高兴。诺贝尔奖刚刚宣布,他得了化学奖。顾不得他在美东已经是晚上九点半,打电话去吵他吧!接通了,芙蕊姐接的,“嗨,芙蕊姐,您好,我可以和姜说话吗?”“好吧,我让你跟他讲。”(可以想象她今天一天不知道接了多少通)范恩:“嗨,乃信。”“嗨,姜,我只是为你高兴。”范恩:“啊,那些完全荒唐的事!你的新娘好吗?……”(他从来称呼我家娘娘为“你的新娘”)

范恩去年满九十大寿,仍然炯炯有神,但是如果你碰见他,大概很难和诺贝尔奖得主画上等号。他的平易近人和对人的关切,一直是他的注册商标,当初,选择跟他做论文,就是因为他会走到我们这些“不才的”研究生大排档间,和我们手舞足蹈地谈论超音速分子射线。于是,我身在工学院,心倒跟着他去分子射线了(便有人劝我:此非化工本业也)。后来,是在他家里,他教我和我家娘娘怎么吃乳酪,美式的到蓝的都有。实在说,他的热心“传授”当时很失败,不过,三十年过去了,我们差不多无日无之,可见后劲之足。能够去他家,还亏得他的“我的可爱的长久的老伴,我的爱”玛姬,她打电话给我家娘娘,“来聚聚,别担心易易(我们一岁多的儿子),找个临时

保姆,我会付她的佣金。”那时候,我们是穷学生,姜和玛姬常要嘱咐我们:出去走走。但他不久就知道,我是常常在科学之外放牛吃草的(虽然按理是应该全力以赴“求学”的),曾经三个多月,他看不见我(搞“保钓”,躲在东亚图书室里正醉心中国近代史),只好找别的同学“放话”给我,见到我便责问:“跑到哪里去了?”不晓事的我,还振振有词:“都在图书馆里念书呀!”(也是实情)就这样,耗了不少他的时间和研究经费,而大“量”的他,竟也容忍了。顺便说一句,玛姬比他大十岁,在他们那个年代,很前卫,太“酷”了点吧!

范恩最引以为荣的可能是他的超音速分子射线,可是他以大分子质谱仪得奖。当然,论文不少,但他著作的书便只这一本,完全碰不上他的“专业”,而且,书还是为文艺科学生可以读懂而作,书中到处可见他老人家的苦口婆心。本书原名为《引擎、能量与熵》,实以热的历史为经,引擎器械为纬,贯穿人类对了解“能量”的努力。他笔下的“她”HER(热机定则,Heat Engine Rule)有点像个女奇侠,盖世无双,斗篷飘飘,好一个爱管闲事,无所不在的“节度使”,最后还喜剧收场,名正言顺地黄袍加身,成了世间的真相和基本原理之一的热力学第二定律。

这样一个关于热的“故事”,由范恩这样的“人”来讲给我们听,我想,对我们“这个不科学的年代”的人是再恰当不过的了。所以,我得到他的同意,中文版正名为《热的简史》。既然讲的是史,便可以先别斤斤计“数”,不求甚解也没关系,读完这本故事再说,至少大概会知道“自己”和科技的难分难解,特别是整天都得用车用电的你。

范恩的原文充满奇趣,但如果这一本没能引起你的莞尔,就请原谅我的译文拙涩,只盼你也像他那样,在这个世间,好奇地从“查理洞人”游玩到现代。若你因此明白了“热”,请你也讲给别人听。

2008年3月

李乃信

阿姜正传

2002年姜·范恩的获奖让分子“大象”长出了“翱翔的翅膀”，将大分子从液相凝态，以喷雾并电离化，似乎“轻易地”转成气相离子，以便进行质谱分析。这项“技艺”广泛应用于分析药物、蛋白质化学、基因核酸组学、临床医学。科技上这样的成就，可并不是他“梦寐以求”的，读读他获诺贝尔奖的自传、讲演和谢宴词，流露出的“人情”多过“科技”，他便是如此一个带点乡土味，喜欢探索自然（包括人）的人。

姜的祖父在美国德拉瓦州北部，受雇经营一个农场。父亲靠打工来读大学，毕业后，跑到阿拉斯加一个教会学校当老师，结识了来自纽约州的女教师，这位女教师成了姜的母亲。

1990年母亲去世后（父亲在1944年去世），姜在遗物中看到一张老剪报，载有他父母成亲时教会为他们建造的小木屋。1996年他乘邮轮到阿拉斯加，造访当年的学校，如今已升格成大学^①，发现“蜜月小木屋”仍在，欣然入内，从前窗尽览当年父母所见海湾景色。他原来本该是个阿拉斯加的渔民吧！造化弄人，他母亲因为只能靠剖腹生产，结果，1917年他生于纽约市。

他父亲学的是电机，回到美国大陆，在新泽西州一家帆布化染厂觅得工

^① 即 Sheldon—Jackson University。

作,后来又兼职霍克(Fokker)飞机公司的制图员,以补贴五口之家。姜十岁左右,适逢当时林白(Lindbergh)驾驶飞机横渡大西洋,首航飞机回来后,进驻霍克公司机库,他父亲带他去看,他坐上驾驶座把玩,引为终生难忘。

时隔不久,美国股市崩盘,大萧条来临,他们家成了“法拍屋”,所有积蓄一时化为乌有。幸运的是,他姨妈在肯塔基州博力(Berea)学院任教,帮他父亲在该院找到一个教电工和汽车维修的职位,举家千里南迁途中,还遭遇车祸。但后来,父母亲一再谈到,新泽西的不幸倒成了他们一家的“转运”点。

原因在于博力这小镇有个特色,就是那间有小学、中学、师范和大学四部的博力学院。学院虽然不大,1855年,南北内战前创立,以公平教育待诸贫民和原住民(该地区原属北美印第安人阿帕拉契族)出发,采全体学生工读制,校风开明。1920年开始,威廉·赫钦思(William J. Hutchins^①)出任校长,大力打造博力学风,邀请文学、宗教、科学名流泰斗,轮番来校演讲,并规定全校师生都得到场聆听!博力学院对所有入学生免除学费,学生一律在学校的面包店、餐厅、农场、畜牧场、养猪场、木工坊等工作,赚取自己的生活费用。

于是,姜在11岁插班入8年级(初二),半工半读,15岁就在博力高中毕业了。虽然可以进入大学部继续,因为年纪小,父母让他再待一年高三,专修制图、英文速记和钢琴。16岁入博力大学化学系,大二时,他“爱上”一位三年级女生,为了要和她一起毕业,夏天他到爱荷华州立大学暑期班,抢修12个学分,回来却发现春天绽放的罗曼史,初秋已经凋零了!也许赖他乐天的乡土气,1937年仍照计划“提前”参加毕业典礼,带有点坏事变好事的运,当年夏天在普渡(Purdue)大学暑期班补足学分,这才正式取得学

^① 其子罗伯特(Robert Maynard Hutchins),26岁任耶鲁大学法学院院长,29岁任芝加哥大学校长,时为1929年,名闻天下。另一子法兰西斯(Francis S. Hutchins),1939年也接替他任博力校长。一家三杰,各自担任大学校长的时间都在19年以上,致力于美国的开明教育,影响至今。

士学位,并进入耶鲁大学博士班。姜在耶鲁花了三年,取得化学博士学位,时年 23 岁。

这念书的过程,从小到大,就像跑马灯,自己也不明白在赶什么。他的博士论文,只写了三页文章,附以四十五页的实验数据列表,如此的“原创性”研究,教他对“学术”科研的初衷大打折扣,然而,耶鲁的环境和人文,开了他的眼界,学会抽烟斗,打桥牌,喝啤酒,和不同领域的人激心动脑。

他在耶鲁研究所的第二年下学期,虽然指导教授“嘎思”·艾克勒夫(“Gus”Gosta Akerlof^①)一再告诫研究生不得结婚,以免失去专注,姜却提出要娶妻了,嘎思瞄了他一眼,简单地说“OK”。新娘子玛姬(Magee)来到耶鲁,和嘎思成为好友。嘎思日后常常说,娶得玛姬是姜他这一辈子最明智的行动。姜他自己戏称,是“为生活所迫”,因为按惯例,研究生第三年开始得靠自给自足,所以他“断然”向大他十岁的“玛姬”求婚,赖她打工,以换取耶鲁的“饭票”!姜常打趣说:“我的新娘子看起来和生活起来,都比我还年轻呢。”“我可是她从摇篮里陡然抱走的先生!”

实则姜和玛姬在博力早已熟稔。他刚进入高一,玛姬到博力任注册处助理,并带领高一的劳作,正正是他的“顶头上司”。人小鬼大的他,看到这么一个美人来领头,第一天便拜倒!虽然进入大学部后,曾经“护花”几回,年龄的差距,使他“想都不敢想”,两人倒是成了无所不谈的“密友”。他进入耶鲁后,才向玛姬展开追求,显然靠的是远程通信。身为非常保守教派牧师的女儿,玛姬不顾双亲的强烈反对,只身“嫁”到耶鲁来了。几乎所有他俩的朋友都不看好这个婚姻:“最多就是一两年吧!”不过,直到 1992 年,他俩在纽西兰遭遇车祸,85 岁的玛姬不幸去世,两人共度了 53 载恩爱的生活。

姜认为人间社会很是“颠倒”,明明女性平均年龄超过男性十年之多,

① 其子 George Akerlof 获得 2001 年诺贝尔经济学奖。

在在显示基因本质上，女性比男性更强更韧，偏教人间留下这么多“自然的”寡妇！他便常引富兰克林^①对寻偶的年轻人的一句忠告：“确定她比你年长一点！”这些，他当然向玛姬“论证”过多次，赢得美人归。不过，他的“长妻”社会运动，便失败于他周边：他的学生们一个个是左耳进去右耳出来，没听进心里头，遑论实行。不过，他俩对学子和同仁们的照顾，一如家人，简直形成个延伸大家庭。

话说姜拿到博士学位后，并未投身学术，而是到工业界，领取三倍的“高薪”去了（他和玛姬在耶鲁收入的三倍！）。他立即告诉母亲：“都不知道要怎样才能花掉这么多钱！”引得他母亲笑翻天（众所皆知一般打工的研究生其生活的捉襟见肘，即使三倍亦不过尔尔）。

在工业界一待 12 年，后半段是在好友詹姆士·穆梭（James W. Mullen II）组织的“实验公司”（公司的名字便叫做“实验”，有其寓意，而地点在弗吉尼亚州的里奇蒙，南北战争中名城，小说《飘》描述之地），该公司的客户主要为美国政府和军部，业务是专门研究喷射推进的燃烧和爆炸之热力学和热力化学，研究成果一般都可发表于学术研讨会和期刊，这使得 1950 年代初期，他在这个领域，已经小有名气。

1952 年，已经搬到普林斯顿大学的嘎思，在姜未知情的情况下，向校方推荐他担任一个新项目的主任。机会突如其来，他和玛姬纵然万般不舍穆梭一家（比邻而居）和实验公司，年轻时代博力学院的熏陶，如今正召唤他们回到学院的环境。这个决定是他生涯的转折点，“顺势”踏进学术重地了。新项目由政府出资，普林斯顿大学管理，协调各大学和研究机构关于喷射推进的基础和应用研究，集合“点子”和“经费”的配合。不久，已届成熟之年的他受命“出使”伦敦为联络官，性喜“解决问题”的他，“人脉”跨越大西洋了。

^① Benjamin Franklin, 美国开国元勋，独立宣言的起草人之一。

他常常思索有关高温燃烧的基本问题,其中复杂的化学反应、燃烧机制,加上高速流动、迅速反应,一个火焰简直就像“活的有机体”。要对化学反应做研究,得将反应分子互相碰撞于相当高能量的范畴。当时的技术条件,依赖的是高温,然而又苦于大部分的燃剂分子在起燃的中低温状态便已经分解。他总感到如果能将其中流动分子群“分离”一大块出来(量多),又能维持其高速动能(高能量),然后让它们和别的分子碰撞,分析所引发的化学反应,就可以明白反应的过程(足以观测)。

1954年年底,他检视一堆火箭的“喷火”速度数据,突然意识到问题可以“综合”解决:如果在轻分子中掺入些重分子,从高压喷出,形成的分子束中,重分子的速度可以提升到与轻分子同速,则重分子的动能大幅增加,达到碰撞时足以引发反应的程度,如此,“量”大“能”高,许多基本的化学反应得以观测分析。他即将此构想与人分享,“不藏私”引来许多初步旁证的助力,为他日后自己组成超音速分子束团队,正式踏入学术界,铺平道路。

然而,世间事务并非“直线”行进,由于他的职位并非“教”职,他向美国科学基金会提出的“学术计划案”,当时是依托两位普林斯顿的“正牌”教授出面申请的:一位是好邻居,化工系的迈克·波达(Michel Boudart^①),另一位是机械系主任罗勃·德瑞克(Robert M. Drake, Jr.)。姜在自己的“处女作”上只挂名“顾问”。

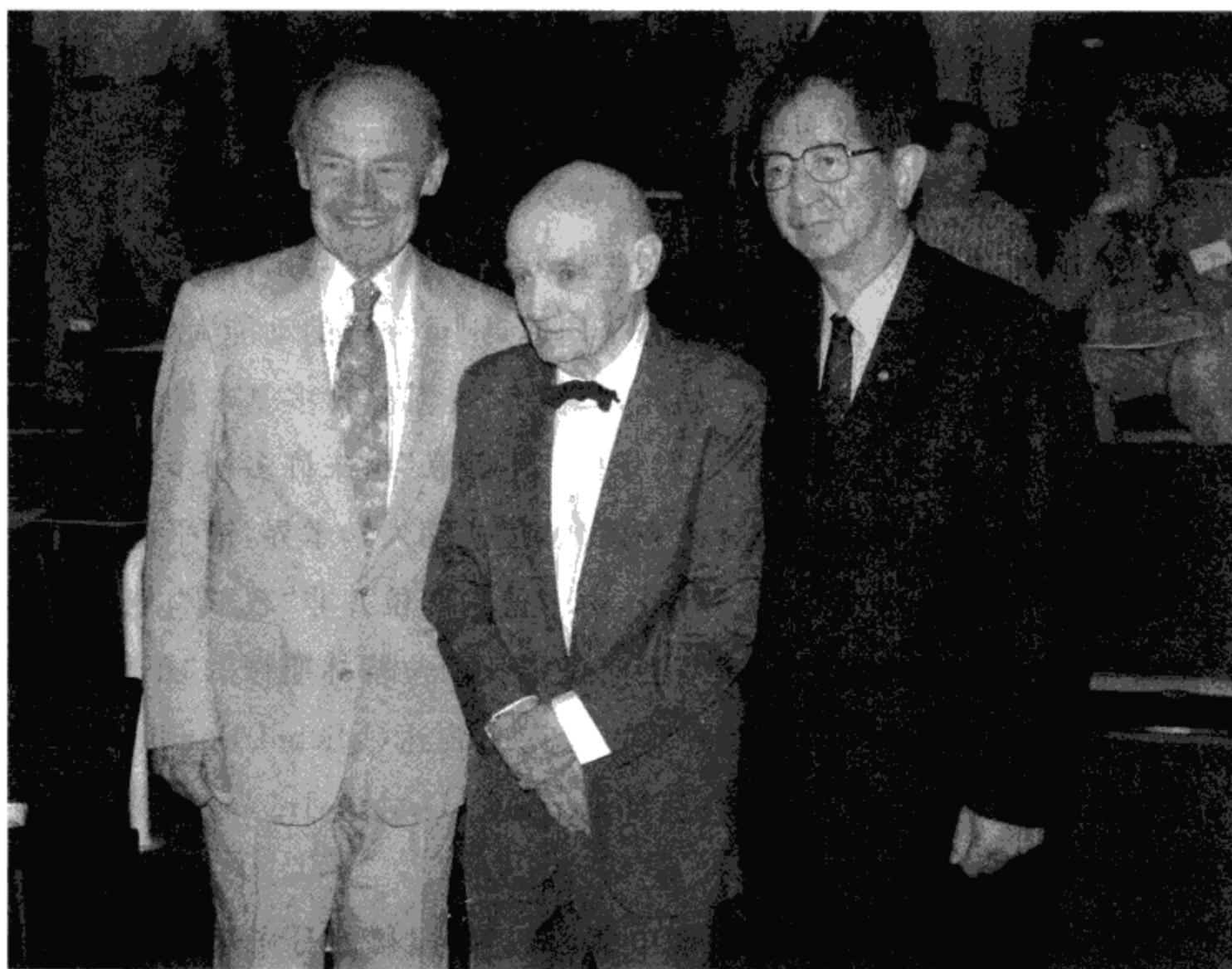
1960年,美国科学基金会核准申请,高达两层楼的分子束装置有了资金。不久,普林斯顿机械系有位教授突然辞职,姜幸运补进。这一切,莫非“冥冥中有注定”?他终于在学术界“起家”了,而且,一开始便盖了个“大庙”。

1967年,他应聘回到母校耶鲁大学,大型分子束装置也搬家,一时快意平生,欢欣且过十几年。1984年的《物理化学》期刊第88卷刊登在耶鲁

^① 化工界触媒催化反应的泰斗,后来到史丹福大学,并与自己的弟子一起创立催化客公司(Catalytica Inc.)。



举行的“范恩节”(Fennfest),来自全球的23篇论文收为一卷,卷首由查理·科尔布^①和达德勒·贺西巴赫作序(贺西巴赫时为哈佛大学化学系主任,1986年和李远哲一起获诺贝尔化学奖,他们的得奖作品应用了姜开发的分子束技术),众“范恩粉丝”们藉此表达对他作为科学家和为人师的尊崇。



三位诺贝尔化学奖得主
(左起:贺西巴赫、范恩、李远哲,摄于2007年范恩90寿庆)

然而,1984年前后,正是姜退出耶鲁的开端,1987年,他已届70岁,“被迫”升入“荣誉退休教授”之列,但“童心”不减,退而不休,反要从头申请

^① Charles E. Kolb,重航空器研究公司(Aerodyne Research Inc.)的首席执行官。

“助理教授”一职,以便留在“当行的”科研教研队伍,拥有实验室,继续实验工作。他的分子束已广为人知为人所用,廉颇老矣,尚能饭否?耶鲁不留他,有谁能识?

便是在这段时期,他开始教会分子“大象”飞翔起舞的。他所申请的电离喷雾技术专利,十几年后,还让他心爱的母校与他兴讼,争所有权。谁又能料,这个“雕虫小技”,居然赢得了诺贝尔奖!

失意耶鲁之余,1992年,玛姬又骤逝,他顿失所依,体重骤减,衣衫潦倒。但命运眷顾他,往昔实验公司的精灵舞动,1994年回到旧地里奇蒙,弗吉尼亚州联合大学(Virginia Commonwealth University)化学系聘他为“研究教授”,他将电离喷雾设备南迁(分子束的庞大设备仍留在耶鲁),77岁高龄继续“玩”实验!同时,和穆梭的遗孀芙蕊姐(Freda)结为“互相照顾”的伴侣(双方子女促成此缘),芙蕊姐少他十岁,似乎是“反其道而行”了,按自然规律,这一辈子回归到平均值!

2002年,获奖宣布后,受访时,他直率表示“恍如中了大乐透”!回忆自己年纪轻轻,初对化学感兴趣,大一开始修习的课业,是重量分析,一个甲子走过,晚年致力于质谱仪器分析,宁非是终始相应,轮回一场。2007年,弗吉尼亚州联合大学举办“范恩90寿庆”(Fenn90),以国际研讨会,庆祝范恩九十大寿,他也同时告别实验室工作,真正退居二线了。

会前一天,我走进他办公室,打招呼:“啊,姜!”许久不见,他也大呼我名,随即问曰:“你新娘子好吗?”(三十多年来,他一向如此称呼我的老伴,他们俩也是“忘年交”。当初我在他“麾下”娶妻,也是研究生二年级时。)办公室文件堆积如山,一如三十多年前在耶鲁所见,只是面积更小,越显纷乱。他穿着随意,也不像当年那样“菁英”。事实上,如果不认识,走在路上碰到这么一个“糟老头”,怎么也不会联想到诺贝尔奖,不过,他的目光炯炯,神色热情,依然像个赤子。

第二天,大会主角的他,致辞感谢大家,不忘提到提倡化学教育。晚宴



里,再一回朗诵喜欢了一辈子的诗句(作者为惠特曼^①,诗中透露的正是人们永不停止的、大大小小的、探索之心):

无声的一只耐心蛛儿,
独立小小岬角,着意所在,
思量怎样探索这周围大空,
从自己投出细丝,细线,细索,
不时的卷回,又不倦的掷去。

你呀,我的心灵,站在那儿,
孤独沉浸在无尽的空间之海,
不停的左思右想,试着投入,
寻觅可以连接的圈圈,
直到你要的渡桥已然形成,
直到伸出去的锚已经勾稳,
直到你抛出的丝捕住一点,
啊,我的心灵。

这也是他在诺贝尔奖的谢宴词中朗诵的,如今,念了两遍给我们听。

姜的故事没完,科学是人间的事,永远完不了。

希望你“享受”他这一辈子所写的唯一的一本书。

2008年10月

李乃信

^① Walt Whitman (1819—1892), 南北战争时期的名家, 反对黑奴制。父亲本务农, 在他小的时候, 因家贫迁居纽约市布鲁克林区, 以木工为业。他二十多岁时还帮助年迈的父亲做工, 从报馆、农庄、摊贩到写作等, 尝试过许多行业, 与三教九流为友。一生热爱冥想、歌剧、大街小巷以及大海的滔滔声浪。诗文平易近人, 艺术风格和来自欧洲的传统大不相同, 很有美国的土味, 深刻地影响了 20 世纪的美国诗坛。

序

范恩给了我们一本非凡的书。

一眼瞟过章节、插图或者诗句，马上就能感受到他那种贴切奇趣的特有气质。不过，读者可别以为这只是一本可口的小品。范恩对热力学的“非典型”阐述，其实是对它的庄严雄伟和广泛用途的颂词。他没向“回避数学”这一类诡辩式的呼吁低头，还以自己的独特风格，开辟出要了解热力学微积分所必要的东西。

能量与熵的妙境并非是什么学术玄界，不过它也颇似玛丽安·摩尔^①的描述：“诗谈的是一些想象的花园，花园里头有活生生的蛤蟆。”热力学则检视一些虚拟的程序，藉此鉴定出我们生活的真实世界里，哪些程序是可能的。这样的虚实分野和限制是重要、严谨而宏大的，适用于星云、蛤蟆、分子，一视同仁。不过，就像诗一般，第一次念热力学，会觉得它难解，通常是因为学生迷失在花园里，或者给那些蛤蟆吓了一跳。老是怪罪数学是没用的，一大批选修经济学课程的学生，照样得用同等程度的微积分，而经济学鲜少给出精准的推测，一点也不好玩。

范恩讲解的机巧和妙语，让芸芸众生都得以登堂入室一门颇为深奥的

^① Marianne Moore (1887—1972)，美国女诗人。



科学。他切入的特点是选用许多精心设计的例子，佐以历史回顾或文化之旅。除了生动阐明一个主题，那历史之旅还展现了科学如何进展，或顺势或猛跳，这和一只蛤蟆的行止颇为类似。对许多人来说，这点和热力学原理一样具有启发性。就像艺术和音乐，科学很是“人性”的志业。过于单纯，甚至完全无理的念头，常常是打开全新看法的关键；真相总是耐心地静待发现，原始粗糙的想法可以变形为优美而牢固的概念。就这样一个炼丹术般的过程，热力学缓缓地、从蒸汽迷雾里浮现，实实在在成为科学当中最有力的精灵之一。

我感谢范恩开辟出一条引人入胜的悟径，穿进这精灵居住的花园里。

1981年12月

达德勒·贺西巴赫^①

(Dudley Herschbach)

于哈佛大学

^① Dudley Herschbach (1932—), 1986年诺贝尔化学奖得主。

引言

本书诞生于这样两个信念：(1)受过开明教育的人，应该懂些热力学法则；(2)任何一个有点智力的人，即使没有或几乎完全没有科学和数学的背景，也只需要适度的努力便可以懂得热力学。

以上的第一点，史诺(C. P. Snow)已经在《两种文化》这本引起极大讨论的书中，极具说服力地论断过，令人难忘。我同样相信，对于受过开明教育的人而言，和欣赏莎士比亚戏剧同等重要的是：能够了解究竟是什么驱动了车轮，让车子把他们带到剧场！

至于第二点，则与校园里流传的说法有点矛盾。俗谓：即使是理工科的学生，也得在钻研两三遍以后，才能理解热力学的精髓。当然，我本人第一次碰到这个主题时，也挺迷惑不解，遑论领悟。不过，经过二十多年的继续学习，以及尝试教好这门科学，我想我开始了解为什么这种说法会留存下来，虽然我倒变得愈来愈不认同它的真实性。

热力学分析里所采用的形式运算与说理铺排是很简单的——简单到教人毫不起疑，甚至是容易误信的。可是，这形式里所牵扯的物理量(quantity)很是抽象。其中的一些物理量，还以多种面貌栖居在可观测的世界里，经常不太容易给辨识清楚。许多初学者碰到的困难，无疑是辨识的问题。他们折腾在这些过程里头：将实际物理情况“转译”成形式文字，

从观测中萃取必要的物理量来加工运算。这个形式可以说是一个描述现实世界的某种语言,而初学者正支支吾吾地把这个现实世界的东西和程序,对应到这种语言的名词和动词。

我所熟悉的传统教本里,多在强调形式及其运算,而忽略了“转译”的问题。他们执著在文法上,而以为人人都晓得文义。这样就助长了愈来愈多的公式推演本,将热力学化约为一种制式习作:从一开始几个简单的假设,演绎出一大套的公式条文。另一个流行的做法是:先假定一个微观的原子和分子的物质模型,加以适当的力学和统计学,然后导出宏观的热力学陈述。以上这些方法,各有其引人之处,也是学生应该体验的一部分。但是,我总以为这样的切入太不自然,距离可见、可闻、可感的日常经验太远;这些经验正是大家赖以建构自己与宏观的古典热力学程序之间密切关系的基台,而古典热力学又如此有效地描述了这个世界。

当然,从历史的观点,如今所谓的古典热力学,原是生根于过去一些智者的洞见。他们能够从相对有限的个案观察中,归纳出一些普遍的结论。如此的有力和优雅,表明了归纳法成功。确切地说,演绎法是个重要的角色,可从一般的原则推导出“特定”的结论。可是要了解 and 放心地运用这些原则,要熟练地将这些原则和真实的世界挂钩,我认为一个人必须设身处地地重走一次归纳法路子,重温当初智者们的发现过程才行。

在写此书的时候,我尝试强调与阐明“转译”的程序,不断诉诸读者自己的切身经验,同时也把这个程序链接到我们整个人类的共同经验。长久以来,我一直和大家分享的观点就是:个人的学习过程,与整个人类的学习过程极为相似。所以,有相当的历史渗入到这本书的字里行间。大部分学生欣赏这样的历史观点,不过也有些学生,刚开始时相当强烈地觉得,历史和其他人文的点缀,不适合出现在一本科技书里。出乎我意料之外的是,大部分负面的反应来自人文、艺术或社会科学的文科学生!他们落入一种窠臼,认定科技就是完全非人性、全然客观的生冷形象,因而当他们发现,

科学的活动,无论在目的和方法上,都是非常“人性”的努力和作为,反而似乎有点挫折感。同样是这些学生,对我想达到的不拘形式的轻松气氛,反倒不安起来;他们对“查理洞人”这个角色感到不自在。好在,他们最后总算放轻松了,能够毫无束缚地享受学习之乐。

这本书尚未付梓之前,曾经以讲义手稿的形式,用在耶鲁大学化学和物理的初级课程里。因为这些课程的标准教本涵盖了太多的课题,所以只能让出一点点空间,很梗概地介绍热力学的方法与应用。对于主修生物学和地质学的同学而言,热力学在他们的科系里愈来愈重要,而本书该是最容易切入的入门导论。然而,物理科学和工程科系的同学,就需修习一门单独的热力学,他们应该会感受到本书的好处,一方面因为本书的观点和切入方法有别于其他标准本,另一方面也因为本书解答了一些他们不太敢问的(其他版本又忽略的)、看起来太基本的问题。尽管本书简单易懂,或者正由于它简单易懂,因此,可以作为一个学期的基础教本,特别适用于工学院的一、二年级热力学。如果能完全了解本书的内容和演练习题,同学们对热力学的掌握,将和大多数使用其他传统标准本的同学不分轩輊。

从我以上的话可知,本书显然是个非典型热力学版本。不说它是完整、严密或优美的;也不说它构成一套学门大纲——就是说,一个组织好的“过关”用的教本,学完课程了就应该取得相应的资格能力,以便踏入其他相关但不同的领域。反之,本书的目的只是要引导读者,来轻松地了解热力学的基本原理和方法。

毫不脸红地简单基本,本书力求真实单纯。

1981年10月

姜·范恩(John B. Fenn)

谢词

我诚挚地感谢许许多多的老师与作者,他们是本书每一字句的来源。本书没有新鲜的原创,只不过重新包装了一些久已存在的东西,又经过许多老师的推敲与学生们的品尝——就是这样一个新瓶里的上好老酒。不好意思的是,这么多年来我一再学习的对象实在太多了,那些让本书与众书不同的诸多观点、视野及风格的源头出处,我都已经无法一一指认。我只好在这里写下谢词,献给若干我仍然记忆鲜明的人物及著作。

许多年前,欧文(Benton Brooks Owen)首先向我介绍并说服我,热力学的本领和重要性,还推荐了一本书,直到今天此书仍然是我最爱的书籍之一,那就是 G. N. Lewis 和 Merle Randall 合著的古典论述(后来由 K. S. Pitzer 和 Leo Brewer 修订得更好)。我的珍爱书单上还有一本 J. H. Keenan 写的教科书、一本 D. B. Spalding 和 E. H. Cole 合著的书、普朗克(Max Planck)的著名单篇论文、费米(Enrico Fermi)在哥伦比亚大学的系列演讲、Joseph Kestin 的教程以及他所翻译的 Ernst Schmidt 著名论述。E. Mendoza 的几篇文章和《大英百科全书》里的许多数据给我的历史观点加了料。我要向这几位老师,以及许许多多在此无法具名的老师们,致以千恩万谢!

我也要向 Karl Turekian、Juozas Vaisnys、Calvin Calmon、Walter



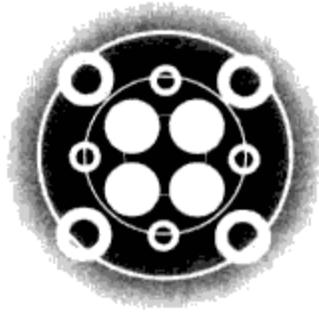
Kauzmann、Nicholas Delgass 致谢, 在一些最需要的时候, 他们前前后后适时地给予了鼓励和支持。还有那些伙伴们, 让这只满载文句的小船下水, 航向印刷机。本书开头那篇兴高采烈序言的作者贺西巴赫(Dudley Herschbach), 找上了 Howard Boyer 并引起他的兴趣与关注, 而他就规划了此书在 Freeman 的出版事宜; Doug Vaughan 修补了文句的缺漏, Patricia Brewer 则技巧地驾驶此小船, 在时有风雨的海里, 安然抵达印刷机。对这些和蔼的朋友和他们的美意, 我致以热忱的感激。

我要向女儿 Marianne 致谢, 是她的原画, 为本书中的“查理洞人”注入生命。

最后, 要谢谢我可爱的长久的老伴, 我的爱。

J. B. F.

姜·范恩



From BTU's and calories

从英热力单位和卡路里

Producing foot-pounds, ergs, and joules

产出了呎磅、尔格和焦耳

Heat Engines must, to serve our ease

为了我们的安乐,热机必然

Obey inexorable rules.

遵循那些无情的法则。

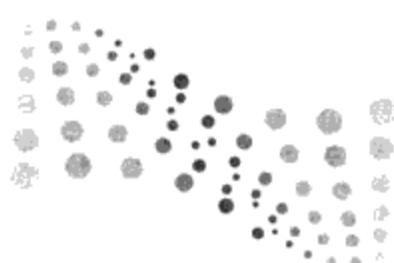
译序	1
阿姜正传	1
序	1
引言	1
谢词	1
① 一开始	
冷热本不同	1
从功取热	3
功热两不同	5
希腊英雄进场	10
火药先来了	12
蒸汽再次登场	12
回顾	17
练功	18
② 多热才算热?	
以手测热	20
早期的温度计	22
究竟什么是温度?	25
气体测温法	27
国际温标	30
总结	34
温标练习	35

③	系统、性质、状态	
	一些通用术语的特定意义	39
	温度为何登场	42
	和温度的关系	44
	摩尔和分子	46
	理想气体定律	49
	其他的状态方程式	52
	一些案例	59
	重点	61
	状态测试(“政治家才能”测验)	63
④	回到工作(功)	
	概说机械功	65
	膨胀气体所做的功	67
	压力变化下的功	72
	回到等温膨胀之旅	76
	案例	80
	总结	81
	学会计功	82
⑤	再加把“热”	
	热是一件事	85
	有多少热发生?	87
	模型及缘由	92
	“热子法典”与“伦福德钻孔实验”	95
	案例	100
	热的细目	102

热身练习	103
6 循环分析的起源	
这引擎不是闹着玩的	106
循环(但非绕圈子)的思维	107
著名的卡诺循环	110
卡诺连续循环的结果	117
引擎和定律	120
案例	122
记取循环	123
卡诺训练	124
7 热即是功,功即是热,相去唯“能”	
变换场景:从军火库到酿酒厂	126
力学和能量概念的源起	132
功和守恒系统	133
踏进力学	136
现在,把“热”加进来	139
其他种类的能量	141
案例	143
等效性的基本要素	144
等值练习	146
8 一难两律	
异地同时	149
旧酒新瓶	151
等压加热	157

无热之功——隔热的膨胀或压缩	162
卡诺循环再来一回	165
案例	173
总结	174
执“法”练习	174
⑨ 总而言之	178
⑩ HER——“她”一言难尽	
“她”(HER)在发电厂	192
“她”(HER)与科学	201
解决三个问题	213
备忘录	216
“她”(HER)的更多暗示	218
⑪ 头巾下的“她”	
——引擎盖下的 HER	
奥图循环或“火星点火”引擎	221
“辛烷数”游戏	226
温顺的柴油	230
效率 vs. 环境	234
净化空气的成本问题	236
开车时想一想	237
引擎问题	239

⑫ 进入熵的世界	
性质属性 \leftrightarrow 交互作用	242
“交互”出“性质”	247
算计熵的变化	252
再谈“与路径无关”	256
再练一回功	259
值得回忆	263
熵里玄虚?	264
⑬ 到底是熵	
追求优雅	267
隔离系统的熵变	269
熵与第二定律	275
洞悉因果	279
熵之本性	282
序与乱	284
附录 I 力学性质——单位和测量	289
附录 II 对数花园导览	303
附录 III 到处有熵	314
附录 IV 元素原子量	320
符号表	323
习题解答	326
译后记	331



1

一开始

我们从介绍非常基本的“热”和“功”^①的概念开始。

为了强调这两个概念有多么原始，我们得想象我们的祖先之一，在他的日常生活经验里，会怎么样对待这两者。当然，我们得揣测一番这段虚幻的、无史可考的时间之旅。我们简单地假定，有一位原型远祖，有幸拥有跟我们差不多的感官和脑袋，他对外界刺激的基本反应也跟我们差不多。

然后，我们找出演化过程中的几个关键点，这里讲的是差不多两千多年来，人类开发出能够从“热”转出“功”来用的引擎演化史。回头看，会诧异怎么要那么长的时间，才有引擎；如果往前看呢，它居然发生了，简直是不可思议。不管怎么样，今天，热引擎（热机）在文明的舞台上可是个重要角色。下面，本书将辨明并阐释，人类对于这个领衔舞者和重要推手，究竟知道些什么，从中又学到了什么。



冷热本不同

我们的原型远祖“查理洞人”(Charlie the Caveman, 我们将如此称呼

^① 译注：英文 work，原意含中文的“工”和“功”，“功”字本有“力”、“工”之意。

他),从来没有听说过“热力学”什么的,不过他正是这门学问的早期学徒。对于“热”(heat)这个字是什么意思,他有一种原始但实用的理解。虽然他懂得的字不多,和今天上过多年学校、经历过多年文明洗礼的人们相比,他谈起热的本质来,可能和他们说得差不多一样“清楚”。“热”这个字几乎一点也不清晰明确。一本普通的字典,便可以找出十个有关这个名词的字义,再加上几个动词的意思。然而,我们即将看到,甚至就它的原始意义来说,我们称之为“热”的东西,长久以来便困惑了不少非常聪明的人。

回到查理吧。他自然没有搞清楚他所认识的有关热的林林总总,我们且推敲一下他究竟知道了些什么。本质上,他所知道的,不外是和你我一样的第一手经验。太阳底下晒的石头,摸起来就和阴凉处的石头不一样。踏进附近的浅池子,感觉要比那山泉溪流暖和得多。冬天他冷得发抖,夏天他直冒汗。冷热之间的不同,对他饶有意思,因为两者直接冲击了他的感官,让他马上感觉到。



常为季节的严酷所苦,
他有时全身颤抖,有时汗流浹背。

查理也约略晓得什么是“热绝缘物”,虽然他从来没叫过这名称。仲夏之日,树阴下让他凉爽点;春天来了,树叶下的冬雪还没融化。另一方

面,他可以钻进一堆枯叶里保暖;当他富有一点了,可以穿上动物的皮毛,裹着熊皮坐在雪岸上,自然要比光着身子更耐得住。

驯服了火之后,有好几次,火把他从烧着的树屋里赶了出来,查理就搬到山洞里住定,做起“洞人”来。于是,他对热的经验大大增加了。木柴燃烧提供强烈的热源,又容易掌握,可以带来带去。柴火加热东西的速度比太阳快多了。火边的石头烫得没办法碰。说不定,第一个家庭热水器就是这样来的:把烫手的石头赶快丢进水桶里。如果有人问他,他可能会回答:不错,每当热的东西和冷的东西放在一起,热的便会冷下去,冷的便会热起来。不过,干吗要问这个每个人都知道的愚蠢问题?

查理不久就知道:一些东西在火中或碰到烫石的时候,那变化可不是热起来而已。木柴会燃烧起来,肉可以烤熟,冰雪会融化,水可以沸腾或干掉,陶土给烘得坚硬,石块会裂开。关于热绝缘物的教训也继续增长:只要找几片绿叶裹住手,他就可以把烤熟的肉从营火上扯下来,手也不会烫出水泡;穿上树皮鞋底的新凉鞋,他可以坦然走在晒得发烫的石块上。

烧烤食物,毫无疑问的,
让我们的朋友省却多少“消化不良”。



从功取热

必然的,查理逐步学到了另外一些对他变得很重要的东西。他发现他可以做功来得到热;更准确地说,他发现对一个东西做功,得到的效果就跟把它和另一个热的东西相接触一样。他可以把两根棍子相互摩擦,使它们暖起来,



如果用力摩擦得法的话,还可以生起火来。当然,他还不能够好好地给“功”(work)下个定义,他也说不上来棍子摩擦生热和把它烤热,有什么不一样。他只是很感激摩擦这一招,如果不小心让火熄了,还可以用这一招重新生火。



从功取热,查理有了新招数,
火熄了,他可以重起薪火。

查理明白,他得使劲摩擦,那可是得费点力的。事实上,人的使力或用劲,便是“功”这个概念的开始。查理的第一手经验告诉他(自此以后的每一个人也都晓得),越是用力或推或拉,移动一个东西越远,就越累。于是乎,一个人做的功,与移动的距离和所用的力是成正比的。从这样单纯原始的经验,就诞生了“功”的力学定义:“功”的大小等于“力”乘以“用力的距离”的乘积。以形式符号来表示:

$$W = F \times L \quad (1)$$

W 是对一个物体所做功的大小,推也好,拉也好,只要是用力 F 了一段距离 L 。得注意,要做点功,所用的力和距离都必须是一个实数。你可以累到半死去推一堵墙,但是除非推动了它,不然你是一点“功”也没有做。功肯定会叫你累,不过,你可能做得很累,却一点也没做功——此处指的是本书所讲的“功”。

英文字典里,对名词“work”(功)有一打的解释,对其动词的解义,又有另外一打,几乎没有人会停下来仔细想想个中含义。现在,我们将采用上述简单方程式(1)来对它下个定义:

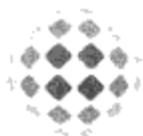
机械功(力学功)等于力和距离相乘的乘积。

显然,我们还得对此做出更多的说明。在计算出某个动作或作用做了

多少功之前,必须对力和距离做出量化的描述。因为作用在一个单位质量上的重力(称为重量),在地球表面各处大致一样,长时间又不变,所以一个方便而广为采用的测量方法是:以抬高某个标准质量一段标准距离,来决定功的标准单位,比如说,1英尺磅。意思就是说,如果10磅质量的东西给抬高了1英尺,或者5磅质量的物体给抬高了2英尺,或者把1磅质量的东西抬高了10英尺,便是做了10英尺磅的功。如果你住在公制国家,质量单位用的就是克或公斤,距离单位用的是厘米或米。

不管用什么样的度量单位都没有关系,如果一个动作或作用会导致(或“可以”导致)一个质量抬高,也就是施力(重量)一段距离(高度),我们就说这个动作或作用“做了功”。此定义说明中,“可以”的含义有点棘手,我们待会儿还要再谈它。然而此时呢,我们已跑到故事后面很多个世纪了。

就查理来说,要衡量做了多少功,主要的方法无非是看自己变得有多疲累。对我们而言很重要的一点是,他发现并理解到,可以用力(使用肌肉)做功使某些东西发热。除非参加过童子军,我们大多数人压根儿没有想过钻木(做功)取火的玩意儿。可是我们全都很快晓得:打磨一块木板、踩刹车、让轴承干燥,皆会导致我们笼统称为发热的现象。而我们真正的意思是说:木板、刹车皮、轴承热了起来,就跟拿它们去触碰一个很热的东西一样。



功热两不同

在分辨所谓的“热”和“功”两件事上,我们必须有点啰唆。为了澄清和日后作为参考,我们这样定义“热”(heat):

热是当一热一冷的两个物体互相接触时,两者之间的交互作用(所发生的事)。

通常,热的物体会变冷,而冷的会变热,直到两者有了相同的热度。当不再有热的交互作用发生,两者就达到“热平衡”(thermal equilibrium^①)。“热度”便是引起热的交互作用的推动因素。当两个东西处在热平衡状态,它们有相同的热度。

有时候,热交互作用的结果不一定是“热度”的改变,也可能是物体相(phase)的改变,比如冰融化了(固相变成液相),或者水蒸发了(液相变成气相)。两个物体之间的热交互作用,可以减缓,甚至隔断,只要两者间介入木头、衣服、皮毛、羽毛之类的东西,我们称这类东西为热绝缘物(thermal insulator)。如果想确切知道两物体之间的交互作用是不是热,我们可以将一个热绝缘物介入其间,然后重复同样的运作。如果其中一个物体上,曾观测到的变化是减缓了,或者不发生了,那这交互作用就必定“热”在其中了。

好吧!关于热,就这么多了。至于“功”呢?且看以下:

功是除了热以外的任何一个交互作用。

有人会不喜欢这个定义。但这定义的确不坏。热力学将所有的交互作用(除了物质本身的变化)分类成两种:非热即功。结果,只要运用了一个定义,另一个就别无选择地给界定了。

当然,要明白两者中的任何一个定义,都得对交互作用有个精确的了解。当系统(一个或一组对象)里一个可观测的变化,与外界(或另一个系

^① equilibrium 来自拉丁字 aequus(意思是“相等”)和 libra(“均衡”之意)。这个字用来描述一个系统或系统与外界之间的静止、止息状态或情况,这时各种推动因素、作用力都已经完全平衡,不可能再有任何变化。

统)的一个可观测的变化之间存在相互关联或一致的对应关系,我们说:系统和它的外界(或另一个系统)之间有了交互作用。我们或许不明白这交互作用的本质或发生的机制,但只要在系统的变化以及它外界的变化之间有个一致的对应关系,我们便相信并坚持说两者之间有交互作用。

我们无法看、听、闻、触到一个磁铁和指南针之间的“力场”,不过,我们注意到每一次磁铁移动,指南针也跟着移动了。所以,那里头一定有个交互作用,我们便发明“磁场”来解释它。事实上,冷热物体接触时,我们直接观测不到其间发生了什么;我们看到的是发生的结果,也就是看到热的冷却下来,而冷的热起来。我们把其间所发生的,即交互作用,叫做“热”。如果我们怀疑某个交互作用究竟是不是热,可以用热绝缘物测试来确证,方法就是,找一块热绝缘物来放在冷热两物体之间,看看两者自身的变化速率是否给影响了。如果减缓了,此交互作用就是热;如果没受影响,此交互作用就是功。

功的更正面的定义是可能的。许多老师和作者喜欢这么一条。它是1873年由吉布斯(Josiah Willard Gibbs)所做的定义。吉布斯是耶鲁大学的教授,一度默默无闻,现在由于他对热力学的贡献而广受尊崇。稍微改写之后,这个定义是这么说的:

功是一个系统与外界之间的这种交互作用:

它有或“可以”有的唯一结果,是在该系统或外界中,得以举起一个重量。

如果重量是在外界中给举起(或可以被举起),该系统便对外界做了正功。如果重量的举起(或可以被举起),是发生在系统内部,则该系统对外界做了负功,或者说,外界对系统做了正功。

这个定义的问题,在于“可以有的唯一结果”这段文字。要决定什么是“可以的”,不一定是件简单容易的事;观测者将得在所有可能的情形中,做个至高的全知全能的裁决。我们且看一个例子,它说明了为什么有时候不



容易弄清楚“什么可以发生”。

假定我们将一个电池串联在一个开关和电热板之间,电热板上放一桶水(图 1-1)。假如这系统(我们现在所关心的对象)是那个电池。为了区分它和外界(它以外的世界),我们用虚线把它圈起来,代表它和外界的边界。现在,我们开启开关通电,电池放电给电热板,那桶水便会开始加热。电池和外界的交互作用是热? 还是功? 答案很教某些人大吃一惊,是功! 为什么? 请听以下的说明。

电池“可以”放电给一个马达,驱动绞盘,拉起一个重物。足够小心的话,我们可以将马达和绞盘的轴承磨损降低到几乎没有。马达的导线可用超导电线,那样就没有电阻,而电线也不会发热了。所以,如果运用足够的技术,我们可以造成一种情况是:外界(边界之外)里唯一发生的事,就是举起一个重物。于是,按照正面的定义,这个交互作用就是功。

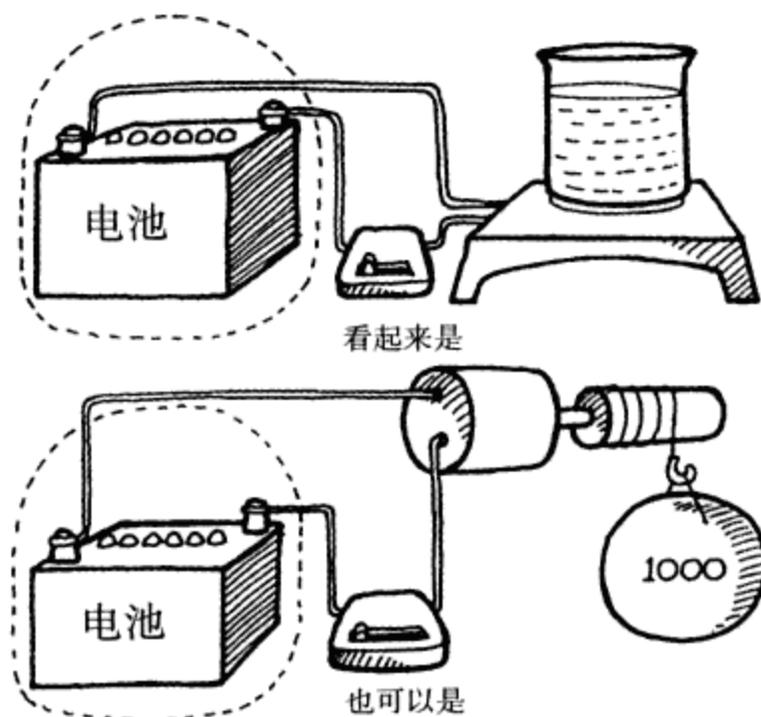


图 1-1

事情不一定是看起来的那样

“可以”举起一个重物的交互作用便是功(作为唯一的结果),而不论它实际的作为。

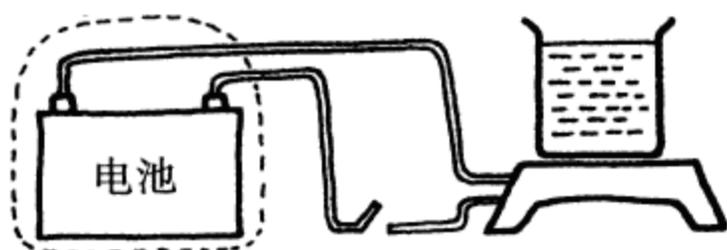
可是,如果我们能把这个电池、电热板、一桶水拿回给几千年前的查理,叫他解答同样的问题,并假定我们也给他一个“举重的”功的定义,他肯定躲到树上没办法回答,因为他从来没有听说过电动马达。

不过,他可以蛮容易地以热的定义来答对问题。他只要找块熊皮包住电池,很快就可实验得知:那桶水加热的速度绝对和熊皮没有关系。因此,这交互作用不可能是热,所以,那就必须是功了。

当然,查理还得小心点,既然电线得穿过熊皮,他就得问自己,是否有相当的热交互作用,会透过电线去暖化电热板和水。他可以打消这个疑虑,只要试试将电线穿过一桶热水,然后又穿过一桶冰水,最后才到电热板,或者,干脆将电线加长好了。他将发现,这些都对电热板上那桶水的加热速度丝毫没有影响。如果是热交互作用的话,这些变装实验就会影响那桶水的加热速度。然而,他没看到改变,于是他可以放心地下结论说:这一次,它一定不是热。

千万小心,我们到这里为止一直谈的是:发生在电池和它的外界之间的事。如果我们把系统定义为“电池和电热板”,而水不在内,也就是我们将边界划在电热板和那桶水之间,如图 1-2,那么两者之间的交互作用还真的是热,而查理的熊皮也真会减缓那桶水加热的速度。我们必须十分小心下结论,因为“什么会发生”通常取决于我们“如何定义”事物,尤其是对系统的定义。

即使热绝缘物试验简易可行,用来辨识热交互作用颇具说服力,但在有些情况下,它也可能误导人。热绝缘的物质,有可能干扰其他形式的功交互作用。穿越系统边界的电磁波便是个中一例。在众所熟知的辐射热交换中,此类辐射波便造成明显的热交互作用。另一方面,非热性聚合无线电波以及激光波,通常无法驱动马达举重,虽然理论上是可以的。这类放射波,可被拥有绝佳放射热绝缘性质的镜面反射或削弱。总归一句话,就像吉布斯的功定义,简单的热绝缘测试,在某些情况下也需要更深的知识与了解才会有用。



系统 = 电池
交互作用 = 功

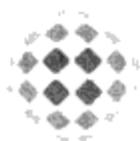
图 1-2

主要得看系统的边界划在哪里



系统 = 电池+电热板
交互作用 = 热

如果所有的变化都在边界以内,那就没有交互作用,既无热也无功。



希腊英雄^①进场

揣想查理洞人的经验,我们可以说,就概念和运用而言,他已知道不少你我对热的认识。他的认知中,最大的一个空档,是关于功热互变的转换程序;他知道做功可以使一个冷的物体变热,但他不知道的是:让一个热的物体变冷,可以用来做功。

我们可以辩称,学会随心所欲地生火,可能是人从维持生存的动物本能,演变到追求现代舒适生活,这漫长之路当中最大的一步跳跃。不过,发现热可以被用来做功以减低劳苦,可说是过去几百年来带给人类幸与不幸的科技发展的第一步。这个发现本身来得很早——一般人们相信,亚历山大城的希罗(Hero of Alexandria),这位古希腊的科学家与数学家,发明了

^① 译注:希腊名 Hero,英文的同拼字意为“英雄”。

一部蒸汽机,时在公元前后 150 年之间。

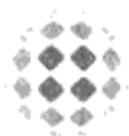
希罗的汽轮 (aeolipile, 图 1-3) 是涡轮机和火箭的老祖宗。它只是一个简单的可以在支撑它的耳轴上自由滚动的空心球体。锅里的水烧开后,蒸汽经由耳轴导入球体,又从另一对附在球表面的弯管排出来。蒸汽喷出来所产生的反作用力让球体滚动,有点像今天放烟火用的焰火轮。和焰火轮一样,希罗的“蒸汽机”不过是个玩具,谈不上是省力装置,不过,它确实示范了一件事:汽锅和火的热交互作用可以用来做机械功。虽然有证据说,古代祭司曾利用蒸汽压力来开城门或移动大雕像,不过,希罗所描述的仍是第一个有清楚记载的,有意设计来将热转化为功的器具。

图 1-3
转热生功

希罗汽轮 (aeolipile 这字的字义是“气球”) 可能是世上最早的反应式涡轮,不过实用上,好像也从来没实际做出来。



当然,你得理解,早在希罗之前许多世纪的人,已经在不明所以的情况下,利用热所产生的动力了。当某个人首度趴在浮木上顺流而下,他是在利用由重力导致的从高山流向大海的水流;而跑到山上的水,其实是让太阳热力给蒸发的海水,凝结成雨雪,洒向山头,冰雪融化成水也还是靠太阳。后来,浮木演变成帆船,风力提供了做功的动能,风也依然靠太阳;它是大气和太阳的热交互作用的结果。早在蒸汽机发展之前的 12 世纪,欧洲北海岸一带的城邦,已大量利用风车来做机械功。但是,木筏、帆船、风车和水车的动力,虽来自太阳的热力,却并非是掌控热源以用来做功的,因此,我们必须说,是希罗首先实现了可以随心所欲的转热生功。



火药先来了

虽然希罗的蒸汽机是个划时代的发明,但要说“锅”、“炉”组合的利用从此大举取代了劳动力,还几乎谈不上。长久的岁月过去了,真正有用的机器才给发展出来,而且一点也不像是希罗汽轮的后代。

第一个热机的应用居然是当做武器——火箭和大炮。西方文明的记载里,13世纪中叶,英国修士培根(Roger Bacon)首先写下以硫黄、木炭和硝石(硝酸钾)来制取火药的配方。培根揣想过火药的军事用途,但显然没有想到过用它来做推进剂。另一位修士,德国的史瓦兹(Schwartz),于1313年制造出第一个大炮。到了1453年,这一技术发展迅速;鄂图曼帝国的穆罕默德二世下令建成有名的“巨炮”,攻破君士坦丁堡。这门大炮以黄铜制造,长达5公尺,重19公吨,可以把一个直径64公分、重272公斤的石弹,打到1.6公里外!

很可能培根是从中国人那里得知火药的。中国人早在公元前数百年,便发现硝石,而且用它来做燃剂,发射末端带火的箭矢。到了1225年,中国人已经开发出自动喷射的火箭,辗转西传到德国科隆,时为1258年。此后一直到第二次世界大战之前,枪炮兴起,火箭在战场上便退居次要的角色。如今,火箭可是个主要武器,不久前已将航天员送上月球,而且是唯一可行的太空飞行器。



蒸汽再次登场

就像许多其他的器械,热机的军事用途跑在民用之前。18世纪之前,

首先制造出的热机,经常是用来
毁灭的机器,真令人伤感。



还没有人认真地把热当做动力,用来做建设性的功,欧陆和英伦岛上的所有东西都是靠手工生产的,动力来自肌肉。(生产“manufacture”一词来自拉丁字根,*manu* 的意思是“用手”,*factus* 意为“制作”。)但是,铁和其他金属矿石的冶炼,得靠木炭燃烧所提供的热(以及化学还原力),而木炭来自木材。英国的森林被大量滥砍浪费,英王最后不得不下令禁止伐木来生产木炭。这个早期的森林保护法,可不是出于生态保护或对大自然美景的关怀,而是当时英国这个海洋国家的海军和商业船队,警觉到可能会造船无木!

既然木炭的来源被切断,只有想办法用煤。煤的储量不少,问题是都在地下水位之下,用马匹拉的抽水机(水泵)不够应付流入煤矿的水。于是乎,用煤的急需导致了实用蒸汽机的发明。希罗之后的千百年,是有一些个别的尝试想用蒸汽力来汲水,不过,直到 1689 年,康威尔(Cornwall)这地方的煤矿老板汤姆士·萨弗利(Thomas Savery),才率先发明了一个蒸汽泵的专利(图 1-4)。受到压力作用的水蒸气,被导进一个水腔(图 1-4 里的 a),直到蒸汽压将水由阀门 b 压出。然后阀门 c 关起来,冷水洒在水腔外面,让里头的水蒸气凝结成水,于是水腔里的压力迅速下降,其真空吸力透过阀门 d 吸出地下水,进入水腔,整个过程开始循环。这个蒸汽泵可以运作,不过只能把水抽起一段有限的距离,而且非常耗费燃料。今天,同样的原理在一种咖啡机里派上了用场,这种咖啡机号称可煮出最香醇的咖啡。

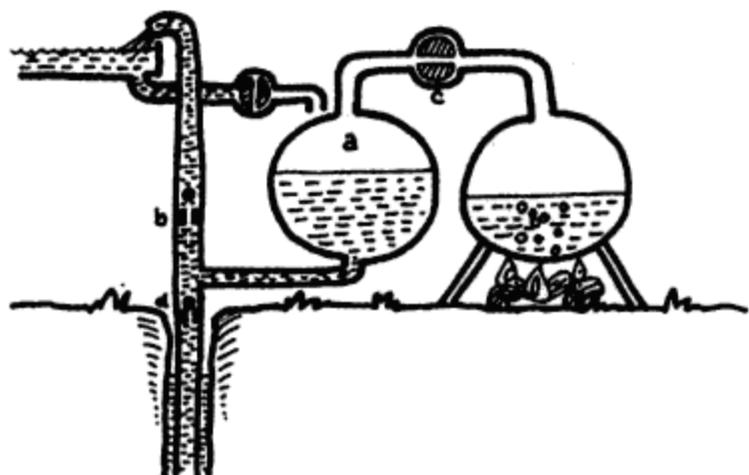


图 1-4

萨弗利蒸汽泵

这个在 1698 年取得专利的水泵，
其实汲不了多少水。

下一个蒸汽机发展史中重要的一步，发生在 1712 年前后，归功于另一个名字也叫汤姆士的英国人，汤姆士·纽科门(Thomas Newcomen)，他是个铁贩，曾经和萨弗利一起工作。纽科门做出一个引擎，让蒸汽推动圆筒里的活塞。

这个点子，来自纽科门和英国物理学家虎克(Robert Hooke)的通信。早先，法国物理学家帕潘(Denis Papin)曾提出这个点子，也做过完整分析(帕潘是伟大的荷兰物理学家惠更斯的学生)。莱布尼兹(发明微积分的那位德国数学家、哲学家)曾送给帕潘一个关于萨弗利蒸汽泵的说明，帕潘自此相当着迷蒸汽泵，放下他原先喜爱的纯粹活塞研究。他设计了一个引擎，引用活塞式构造隔开水和蒸汽，并且防止水蒸气在水面上凝结成水，这一直以来是萨弗利引擎的大患。设计虽然很合逻辑，但做出来的效果不佳。

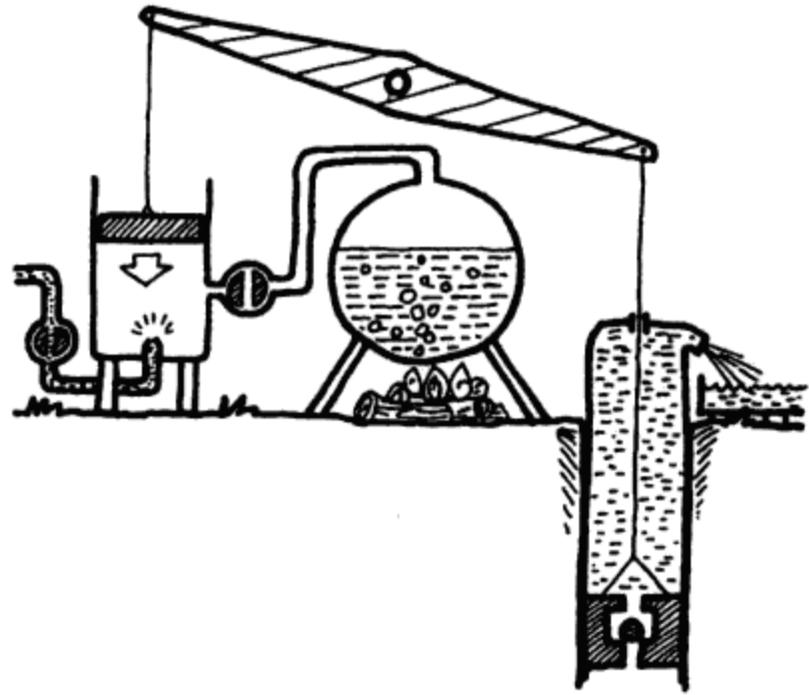
提到这段历史公案，只是想提醒大家，对蒸汽机的兴趣和关注，从一开始，就是跨领域和跨国界的。

在纽科门设计的引擎里，从锅炉来的受压水蒸气，会推动活塞到一个直立式圆筒的顶点(图 1-5)。接着，水注入圆筒里，来冷却凝结水蒸气，造成的真空让大气压把活塞推回筒底。

纽科门引擎几乎只用于抽水，如果需要推动其他机器，就得抽水到一定高度，然后让水由上往下流过一个水车！(这样的做法，今天有个转世投

图 1-5
进入活塞时代

在纽科门引擎里,蒸汽压力会把活塞向上推,当蒸汽凝结为水,造成真空,大气压力就会把活塞向下推。



胎的版本。有的电厂将离峰时用不完的电力,把水抽送到较高的水库,当用电高峰时,水流下来驱动水力涡轮机发电,用以弥补蒸汽发电厂本身的发电量。)尽管纽科门引擎当时广为所用,它却有许多不足之处:它相当大又重,效率低,对燃料有个奢侈的胃口。

1763年,苏格兰的一位仪器制造商瓦特(James Watt),觉得纽科门引擎太浪费热能,问题出在那个圆筒(汽缸)的冷热循环过程。他出了个主意:用一个隔开的冷凝器,持续保持冷却,但仍然可以透过一个阀门,在循环过程的恰当时候连通直立式圆筒(图 1-6)。因此,圆筒本身可以一直保持温热——事实上是可以用绝缘物包起来,避免热散失到外界。瓦特的冷凝器大大提升了引擎的效率,降低燃料的消耗,这就标志了蒸汽引擎时代的真正开始,直到今天,我们仍然活在其中。

除了在固定地点的运用之外,双向式的蒸汽引擎(其原理就基于汽缸里来回穿梭的活塞),提供了第一个自足式的动力发动机,导致铁路和蒸汽轮船的发展。这种引擎的后代,以双向式内燃机的面貌出现,现在仍然驱动着火车头、汽车、轮船、飞机,以及割草机、链锯、铲雪机等。

近代,活塞和汽缸已让位给希罗汽轮的近亲:涡轮机(图 1-7)。今

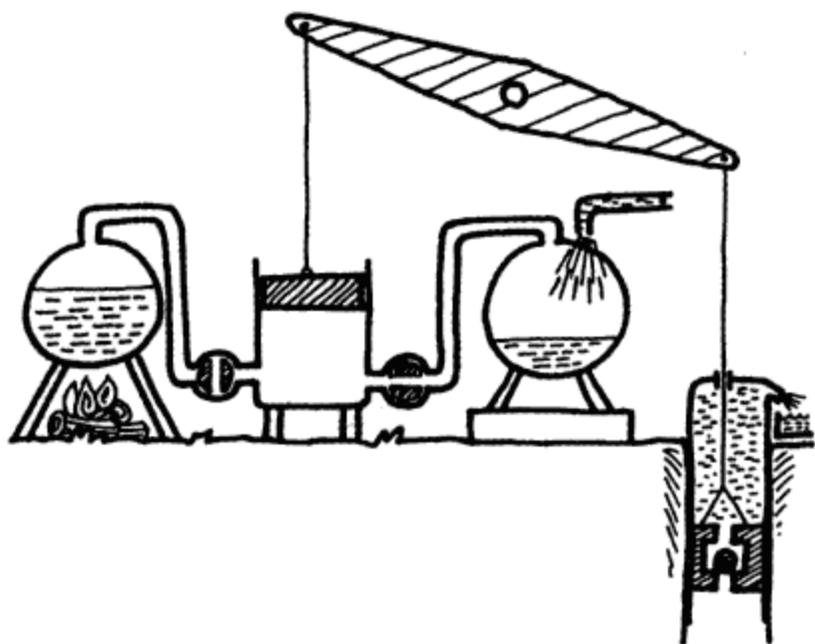


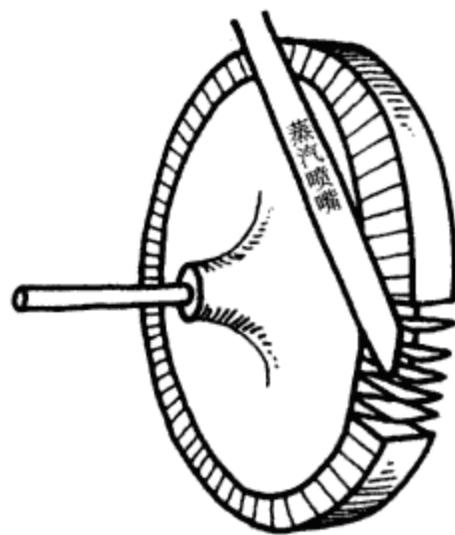
图 1-6

瓦特想出一个分开的蒸汽冷凝器,加速了蒸汽机的广泛应用。

天,蒸汽轮机供应了全球大部分的电力,瓦斯轮机则广泛应用于飞机的喷气推进动力。有些工程师相信,涡轮机最终会取代汽车活塞引擎。

图 1-7

德拉瓦(DeLaval)的“蒸汽风车”,
早期的脉冲涡轮机之一。



在涡轮机里,高温高压的工作流体,像水蒸气或其他气体,从一个喷嘴喷射而出,造成高速气流,打到一个转轮的叶片或“桶”上,这动作就像个水车。因为它的移动部件较少,没有阀门,而且是单向持续运作,因此涡轮机所需的保养较少,可用较高的速度运转,热损也比较低。结果,以相同的重量和大小来说,其效率和功率输出,就大大优于活塞机。

从希罗开始的发展,绝非只是个历史趣味而已。热机至今仍然和我们牵扯在一起,它是当今世界绝大部分动力的来源。不用热机来做机械功

的,只有动物肌肉、潮汐,以及若干可直接把少量放射能转化到电能的、效率甚低的特殊器具。

也许你会对以下这些资料感兴趣:1979年,全美的发电量约为2.3兆千瓦小时,其中12%来自水力发电,其他都靠火力——48%来自煤,15%来自瓦斯,13%燃油,另外11%靠“燃烧”铀。以所有释出的热量来说,煤、燃油、瓦斯加起来一共放出 72×10^{15} BTU(BTU是“英热单位”;各种度量单位的讨论,请参见附录I)。如此多的热量,足以烧开尼加拉瀑布整年的流水来泡热茶喝。

同时,1979年全美的汽车、卡车共烧掉汽油1300亿加仑,相当于 16×10^{15} BTU的燃烧热,而各地锅炉放出的燃烧热大约是此数的过半,这些锅炉实际上全天候没有停过。一般的汽车平均每天最多使用几个小时而已,如果全美的汽车在同一时间都开动的話,产生的动力将达 2.6×10^{10} 匹马力,约是所有锅炉总能耗率的33倍。想想看,如果这些动力都用来往巴拿马运河里抽水,只要一天,大西洋的水位便要降低1.5公尺以上,而太平洋的水位将升高超过0.7公尺!

所有以上的活动全靠诸多热引擎来做,无怪乎机械工程师称它们为“原动机”(prime mover,意思就是用来产生或供应基本动力的机器)。既然如此,我们当然得好好了解这些跟我们息息相关的器械。

回顾

本章节将百万年的“热的历史”浓缩为只有几页而已。以下是值得记住的要点:

- ▶ 1. 有些东西摸起来热,有些东西摸起来冷。
- ▶ 2. 冷热两物体接触时,热的冷下来,冷的热起来。最后,两者达到热平衡的状态,也就是两者摸起来同样的热(或同等的冷)。我们将



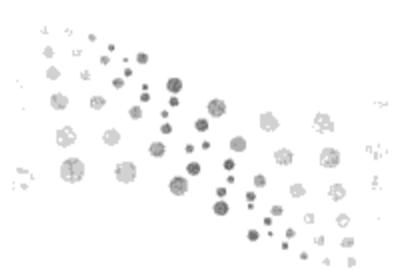
发生于两者之间的,称为热,或更恰当地说,称为热交互作用。

- ▶ 3. 当一个系统中可观测的变化和它外界(或另一个系统)中的可观测变化,两者之间存在某种一致对应的关联(关系),我们便说:交互作用发生于此系统和它的外界(或另一系统)之间。
- ▶ 4. 除了改变热度,热交互作用也可以融化冰、沸腾水、烤干叶子、煮熟肉、烘干衣服、烘烤陶土等。
- ▶ 5. 许多物质,如树皮、皮毛、木材、羽毛等,会减低甚至阻断热交互作用,我们称之为热绝缘物。如果将热绝缘物置于两个物体之间,而观测到两个物体之间的交互作用速率降低了,此交互作用就是热;如果没有影响,则该交互作用就是功。
- ▶ 6. 功是除了热以外的交互作用。换言之,任何不被一个热绝缘物阻挠的交互作用,便是功。做功之后的唯一结果,一定都能化约为“举重”。功交互作用可以有和热交互作用同样的结果,比如,让东西热起来。
- ▶ 7. 热交互作用可以导致功交互作用。把热转化为功的机械叫做热引擎(热机)。诸多热引擎被称为原动机,是今天各种动力的来源。

练功

- ① 在一本英英大字典里查 heat(热)和 work(功)的字义。看看有多少动词、名词的不同字义。
- ② 列出至少六个你所经验到的两系统之间的热交互作用。比如,每一次你开冰箱门,里头的灯就亮了,所以冰箱门和灯之间有交互作用。(顺便想一下,你如何确定每次关上门,灯就不亮了?)

- ③ 方程式(1)说： $W = F \times L$ ，当 F 作用于一段距离 L ， W 为所做的功。一桶石油为 42 加仑，假定石油重量为每加仑 8 磅，计算一下，将一桶石油从地下 10000 英尺开采上来所需做的功。
- ④ 一辆普通的美国汽车引擎约有 200 匹马力(HP)，1 马力为 33000 英尺磅 / 分钟。通常尼加拉大瀑布一天的水流量为 200000 立方英尺 / 秒。瀑布落差约为 315 英尺，水重量为 64.2 磅 / 立方英尺。请问需要多少辆汽车引擎，才能以同样的水流量把水抽回到瀑布顶上？
- ⑤ 试举出所有你能想出的例子，其中的功交互作用结果，完全或几乎等同于热交互作用的结果。
- ⑥ 列出所有你曾看过、听过、读过或想过的原动机。
- ⑦ 试举出所有你直接或间接碰过、看过的热引擎。



2

多热才算热？

科学与技术的必要面貌之一，便是数量化的描述。所以，热的现象要成为一个专门的科学题材，就需要用一些数值言语来刻画。在本章里，我们将检视温度(temperature)的概念，以及温度测定法(测温术, thermometry)的来历——测温术就是“测量热度并以数目来表示”的艺术。



以手测温

让我们回顾一下，从远古直到16世纪，我们人类对“热”的把玩。

查理洞人只是以触感来分辨热与冷。他知道冷热两件东西摆在一起，它们会“交感”——热的冷下去，冷的热起来。他晓得有些东西可以阻绝或减低这种热效应。他还发现，做某些机械工作的时候，比如将两根干燥的棍子互相摩擦，如果方法对的话，他就可以直接使棍子热起来，而不需要和另一个更热的物体相碰。他也晓得，热效应可以引起一些物理和化学的变化。查理洞人有意无意中，已经可以用最简单的办法，从太阳这样的热源，转出一些机械功。他的子孙后代逐渐地开始充分利用热来做工。

大致说来，到了1700年，人类对热的认知和应用，几乎已遍及热现象

的每一个领域。从实际运作的角度来看，人类后来唯一添加上去的应用，是以做功来冷却。（18世纪中叶，苏格兰的医生威廉·卡伦（William Cullen）发现，用泵来抽掉密闭容器中的水蒸气，可以制出冰来，这才开始了冷冻机的发展，比热引擎晚了很多。）

快找圣乔治来！他真的是一只喷火怪物？
不，只不过是一只发了烧的病恐龙！



所有早期的这类知识，完全是定性的、经验性的，只能用来做些最粗略的预测。对于热现象，那是似曾相识，但又不是真的认识。量化关系还不曾给介绍出来。

凯文勋爵（Lord Kelvin）说得好：“如果一个事物没有办法以数目表示出来，那么，我们对它就所知甚少。”

关于热这玩意儿，最底线的量化概念，便是“温度”。

本书从开始到现在，一直小心翼翼地避免用“温度”这个词，因为它的含义是对于我们所说的“热度”的一种量度。然而，早期人类并没有相关的量度。查理洞人没有“温度计”，他差不多完全靠触觉或颜色来辨识冷热。

虽然人的触感相当灵敏，足以识别冷热，但触觉其实只是测知“温差”。“温度”这个词，从现在开始，我们用它来指明一个对象的冷热程度。感官并不提供数值指示，更何况，感官是很主观的，容易搅混。前一刻的感官经验可能会误导下一刻的感觉反应；如果你曾经不戴手套丢雪球打雪仗，洗



手的时候,平常凉凉的自来水可能就觉得很烫手的。表面的纹理也可能造成不同的热感:相同温度的东西,床单要比毯子感觉冷些。总之,手指并不是个客观量化的温度计,它的感应范畴非常有限,非但无法伸入沸水中仔细感测,接近冰点又变得麻木。

我们应该注意到,感官范畴还可以靠视觉,大概的延伸一点。当然,人们早就知道,一个物体的热度可以从其颜色看出来。“白热”、“冷到发紫”这类词汇,不是早就融入我们的日常用语了吗?同时,人们也注意到,温度反映在各种物质的熔化现象中。铅不会很快变成液体,要等到比冰的熔点热上很多很多时,才有可能;要溶解黄金所需的温度,又比铅高出甚多。可是,以上的各种观察,都未曾提出半个数字来说明,而数字正是我们需要的。



水让指头都冻麻了。
想洗个澡——太冷了吧。



早期的温度计

数值温度计的发展史上,有记录的第一个温度计,是伽利略的温度仪,见图 2-1。如果将顶上的球体和热的东西相接触,球里的空气就会膨胀,因而压缩其液柱下降;反过来说,如果球冷却下来,则空气会收缩,液柱就往上上升。于是,液柱的高度差,反映了球的温度变化。我们不久就知道了,温度变化导致的气体胀缩,最终成为今天温度标准量度的基础。

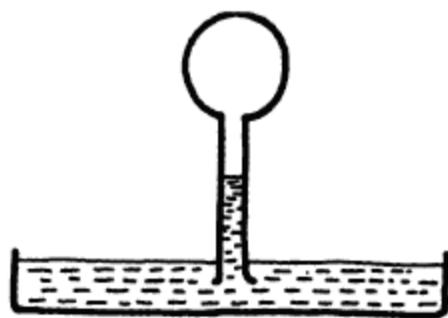
就算这样,伽利略的温度仪不足之处还是很多。他那时候根本还没有

“气压计”这回事，但现在你我都知道，液柱的高低取决于大气压力。结果，同样的温度，在高山上读到的液柱高度，和山下读出来的不一样；每天大气压的波动，也叫它读无定数。总之，伽利略的发明可以显示出温度和温度的改变，但用来测量温度，并非甚好。所以它是个温度“仪”，而非温度“计”。

图 2-1

伽利略的温度仪

它足以显示温度的变化，但没办法很好地测量温度。



现在，几乎每个人听到温度计这个词，便会联想到一支有刻度的玻璃细管，一端是装有液体的小球。每当生病感冒，你的母亲就要用它测你的体温。差不多每家的客厅里总会挂一支，也没有哪个化学实验室不备上几支的。这些无所不在的玻璃液管，是佛罗伦萨科学院于十七世纪中叶发明出来的，也因此夙有佛罗伦萨温度计之名。这种温度计，较之今天的型号要稍大一些，一端的玻璃球充满液体，通常是酒精，连通一条玻璃细管，整支细管以相同的间隔划上刻度（图 2-2）。原来的设计，每两个刻度之间的体积，为球体积的 $1/1000$ 。这样的规格，对匠人吹玻璃管的技艺是个很严格的考验，但很快就成为温度计制造的标准。以某两个参考温度为准，玻璃管液高先定出两个刻记，两个刻记之间再平均加以划分并刻记，称为“度数”。

关于怎样选择参考温度，有个趣谈。1701年，牛顿建议以水的冰点为低的参考点，称为零点，另外以一名“健康男性”的体温为高的参考点，两者之间划为 12 个度数。几年后，德国的仪器制造者华伦海特 (Gabriel David Fahrenheit) 首先用水银作为温度计的液体，并建议零点定在冰、盐混合时所能达到的最低温度，而高点 12 度仍以人体温度为准。然而，这样大

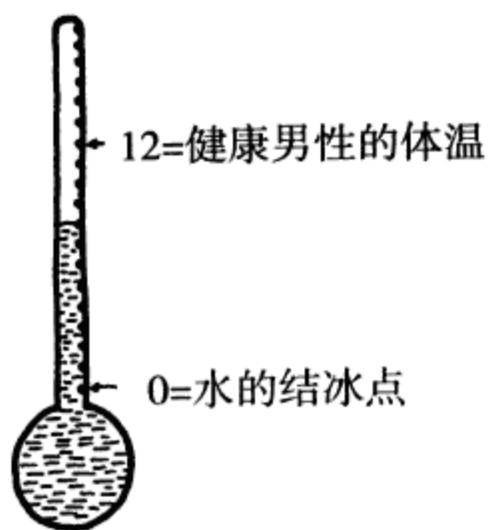


图 2-2
佛罗伦萨温度计

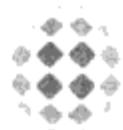
刻度是牛顿提议的。

跨距的“度数”有点尴尬，不够细致，于是后来又再细分为八分之一，结果，从冰盐混合温度到人的正常体温，便有了 96 度之划分。

华伦海特曾验证过，当冰盐混合共存时，其温度保持不变，而且可以一再复制（即重复冰盐混合，做出相同的温度）。他也试验过，证明在相同的大气压下，水的沸点也总是在相同的温度。他制作的某一个温度计上的刻度，延伸到人正常体温的范围之外，用这个温度计测水的沸点，刚好在 212 度，冰点则在 32 度。他死后不久，这两个点的刻度被广泛的采用了；以 212 度为水的沸点、32 度为冰点的温度标准，就称为“华氏温标”。在英语世界里，这仍然是最普遍使用的。你也许会诧异，当初的 96 华氏度，到了今天怎么变成 98.6 华氏度，人的正常体温应该并没有改变呀。对我们来说的发烧，对查理洞人也该是发烧吧，但我们没法做实验来证明这一点了。其中的差异，可能来自当初华伦海特的温度计，管芯大小也许不够均匀一致。（但也许是因为校读刻度的当天，他有点着了凉也说不定！）

法国人也来插上一脚，他们伟大的自然科学家德列摩（R. A. F. de Réaumur），建议将水的沸点与冰点之间划分为 80 度。他这个温标，今天在欧洲一些地方仍然使用，可是这并非现在以 R 为标记的温标。当谈到温标，R 这个缩写代表 Rankine（兰金）这位苏格兰工程师，为了纪念他，“绝对华氏温标”就以他的名字来命名，稍后还要谈到个中缘由。

把沸点与冰点之间划分为 100 度的做法,历经好几位科学家建议,而最后归功于瑞典天文学家摄尔修斯(Anders Celsius)。1954 年第十届度量衡国际会议,决议将“水的冰点定为 0,水的沸点定为 100”的温度标准,正式命名为“摄氏温标”,符号 $^{\circ}\text{C}$ 从此代表“摄氏度”,不再是“百分度”。可为什么荣耀归于摄氏,则有点不解,因为他当初的建议是:水的沸点为 0 度,而冰点为 100 度!



究竟什么是温度?

前述的液玻璃管温度计发展,以及温标的规格,对我们称为“温度”的量度,提供了一套明确的运作。因此,看起来,温度作为一个“基本性质”的概念已经确立了。不过,事情常常不是看起来的那样单纯。前人的研究工作,以及我们对它的讨论,是建立在一个没有先证、不言而喻的假说上。

如果你插个温度计在一桶水里,发现水温为 39°C ,然后,又找块砖头,测出它也是 39°C ,那你把砖头丢到水里,你预期两者的温度都不会改变。你之所以如此预期,是因为在你的经验里,同等热度的东西放在一起,不会发生热度的改变。可是,这种不变,反映的是真实世界的一种特性,而这个特性正是温度“概念”的基础。你事实上假定了砖头、水和温度计三者有共同之处,因为温度计和其他两者接触后都读出 39°C 。

了悟这一点,实是测温术的基石,而这是定出热力学第一和第二定律之后很久的事了。富勒(R. H. Fowler)在 1931 年首先指出这一点,其正式的阐述,成为热力学第零定律,以纪念其基本的角色。此定律说:“如果 A 物体和 B 物体接触后,A 不改变其热度,而 C 物体和 B 物体相接触后,C 也不改变其热度,则 A 物体与 C 物体接触后,两者皆不会改变其热度”。



更扼要地说：

和第三个物体分别处于热平衡的两个物体，它们之间也互为热平衡。

乍看这些文字，也许是想当然的，微不足道。之所以会这样，则因为这与你们关于热度的日常经验是如此的吻合；就是天真的查理洞人，也会视之为理所当然毋庸置疑的。不过，一般来说，你当然不会以为一个适用于A、B之间和A、C之间的关系，就毫无疑问一定会适用于B、C之间。两个喜欢同一个女生的男生，就不是一定会相互喜欢呀！水和酒精可以互溶，汽油和酒精也可以互溶，但水和汽油就不互溶。所以，热力学第零定律所阐述的，是这个物理世界的本质之一，而不是从某些更基本的假设推演出来的。这是个真正的自然法则，是我们此后大部分讨论的基础。

同时，另一个没有那么抽象、但比较棘手的麻烦，就是我们已谈了半天的，把温度的概念付诸实际测量的操作问题。假如你有两个前述的液玻璃管温度计：一个用酒精，一个用水银；两者都以水的沸点和冰点为准，也都以摄氏温标划分为100度。现在，你将水银温度计插入一桶水，读数为 50°C ，同时你也将酒精温度计插入这桶水，你会发现其读数只有 48.5°C ！温度计里的液体是水的话，就更怪异了（当然，这种温度计只有在 0°C 以上时才能使用）：如果一桶水的水温用水银温度计测量为 4°C ，则水银温度计的读数，将会指出低于零度的“温度”（因为水在 4°C 时，恰巧密度最大，所以体积最小）。

究竟哪一个温度读数才对？以我们至今为止的讨论，答案必定是：我们选哪个对都行。也就是说，用这种温度计，必须指明其中的液体。我们可以颁布：以水银，或者别的什么液体为标准液。当然，不管我们使用哪一种液体，所有的温度计，都得在某些定点相符合；那就是说，所有标准液以外的温度计都得经过校正。不过，如果温度的测量是依靠某一个特定的物质，而且是任意选定的，我们恐怕会对温度的“本质”感到有点不放心，毕

竟,如果温度的数值有赖于任意选定来测量它的物质,那么,温度这种性质的本身,真的是基本的、绝对的、放诸四海皆准的吗?



气体测温法

为了脱开这种困境,现在让我们考虑,用气体来作为测量温度的物质。

显然,我们不能以处理液体的办法来使用气体。气体会充满任何一种容器;气体也不会显现一个界面;容器的体积,就是气体的体积。然而,当热度增加,气体就随之膨胀:只要容器壁有弹性,外面的压力不变,气体的体积就会增加;反过来说,如果体积固定不变,则热度增加的同时,气体的压力随之增加。这些是法国物理学家查理(J. A. C. Charles, 1787 年)和盖吕萨克(J. L. Gay-Lussac, 1802 年)的实验观测,将成为下一章我们会谈到的定律的基础。但针对眼前的讨论,我们将只是简单地声明:固定容积的气体,其压力随着温度的上升而增加。

图 2-3 的仪器是个定容气体温度计,整个浸泡在一桶液体里,玻璃管上刻有一条线(箭头所指之处),标出一定的气体容积,而玻璃球内的气体的压力,会随着桶里液体的温度改变。读法是:调整玻璃管内的液体,使气液交界面保持在刻线的位置,而测读中间 U 形压力计的压力读数,即 U 管右侧的液柱高 h 。在此, h 代表一定体积下,随着温度变化的压力值,是被观测到的测温性质。(关于怎样以 U 形液体压力计来做压力测量,详见书末附录 I)

大家应该理解到,这只是个简略示意图。一个真正的气体温度计极其精巧,用起来很复杂。许多校正得考虑进去,其一是气体容器(玻璃球)本身的体积,会随着温度的改变而小有变动,其二是玻璃管内液体的蒸汽压,也会随温度变动,对玻璃球内的气体总压力有点影响,其三是管内液体

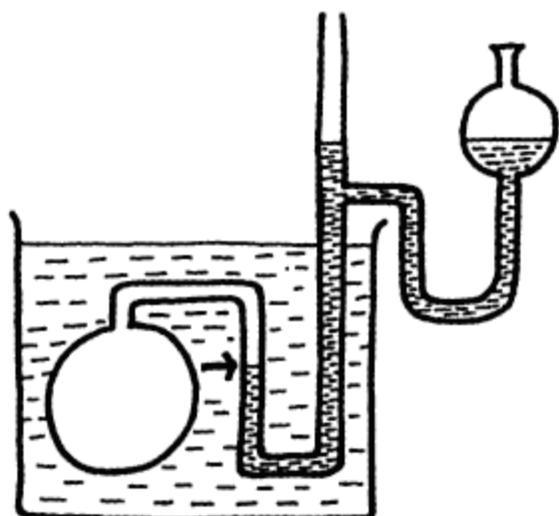
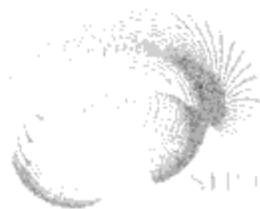


图 2-3
定容气体温度计

一具准确但笨拙不便的仪器，
足以达成绝对温度的测量。

密度会随温度改变，影响液柱高，等等。不过，虽然实际做法很复杂，力求精确，其原理倒是直截了当的。

显然，当桶里装的是沸腾的水（沸点），当中的液体压力计的压力读数 h ，要比冰、水混合（冰点）时的读数高。我们也很清楚地看出，可以用压力的比率来“定义”温度的比率：

$$\frac{T_s}{T_i} = \frac{p_s}{p_i} \quad (1)$$

右下角的小字母，分别指的是沸点 s 和冰点 i 。如果我们用此关系式，来试几种气体（玻璃球内），比如说氢、氮、氩或甲烷，都从一个大气压下的冰点开始，即气体压力 $p = 760$ 托^①，那么，当 $T = T_i$ ，我们会得到几乎完全一样的 p_s/p_i 比值，不管温度计里的气体是什么。这样的一致性是颗定心丸，至少在这几种气体的场合，温度比值的测定，不会因为物质的不同而受影响。

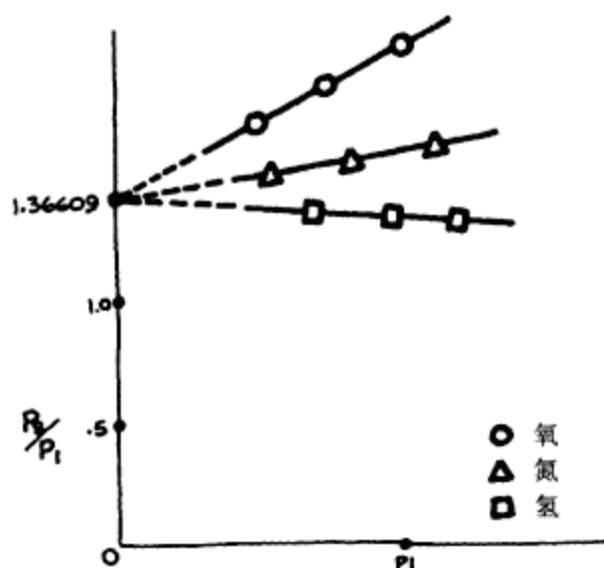
我们现在认识到，可以改变玻璃球中的气体量，所以冰点时的压力 p_i 可以是任何一个我们想要设定的值。我们将会发现， p_s/p_i 比值的大小，取决于气体的量，也就是因 p_i 而定。如果尝试足够多的实验，我们会发现

^① torr，即毫米汞柱（mmHg）。

(一如以前不少细心的研究者所发现的):当起始设定的压力 p_i 愈来愈小,那么无论气体是哪一种, p_s/p_i 的比值就会愈来愈接近某个相同的值。如果将这些 p_s/p_i 比值对 p_i 的值(p_i 完全取决于玻璃球内气体的量)画成曲线,我们会得到如图 2-4 的结果。当 p_i 趋近于零,也就是把曲线往左延伸、外推到纵轴上时,所有气体的 p_s/p_i 比值会汇集到一个完全相同的极限值,即 1.36609 ± 0.00004 。

图 2-4
一个定容温度计所做出的测量数据

在压力(密度)极低的极限时,所有气体的 p_s/p_i 值会汇集到同一点。



这项观测已经在每一种试过的气体中证实,也就意味着:不论气体的化学成分是什么,我们都得到这个相同的温度比值。这样,我们可以就这两个温度点 T_s 和 T_i ,有信心地定义一个温标:

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i} = 1.36609 \quad (2)$$

这个方程式还不是个完整的温标定义,因为它有两个量, T_s 和 T_i ,而只有一个关系式。于是,我们也宣称:

$$T_s - T_i = 100 \quad (3)$$

此式是说明我们的温标中,每一个度数的“大小”是和摄氏度数一样的。(摄氏度数中 $T_i = 0$, 而 $T_s = 100$ 。)从简单的(2)、(3)联立代数方程式,你可以很快解出 $T_s = 376.16$, $T_i = 273.16$ 。于是,对于其他任何温度 T ,

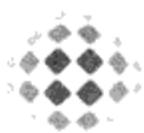
及其对应的压力 p , 我们可以写出:

$$\frac{T}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i} \quad (4)$$

或

$$T = T_i \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i} = 273.16 \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i}$$

这就是说,以气体温度计来测量一个对象的温度 T , 我们得测出气体的压力 p , 这需要气体温度计的定容气体和该对象接触的时间够长, 以达到热平衡的状态(这意味着当压力不再随时间而发生变化)。我们也得用同样的办法测出 p_i : 当气体温度计是浸泡在一桶水和冰的混合物里, 达到热平衡。于是, 我们要知道这个对象的温度 T , 就把测得的压力比值 p/p_i 乘以 273.16。精确地说, 我们还必须用愈来愈少量的气体, 去填充温度计的固定体积(玻璃球), 以找出这压力比值的渐近极限值。



国际温标

显然, 气体温度计并非是一种很方便的器具, 它体积大、笨重、细致, 而且用起来很烦琐, 单单要测量出一个可靠的温度, 往往就得花上好几个月。结果, 世界上只有少数几个实验室才“玩得起”这项科技“艺术”(美国华盛顿特区的国家标准局是其中之一)。就日常运用来说, 1927 年的第七届国际度量衡大会, 采用了便捷得多的参考温标。之后该温标屡经修正, 意在尽量吻合气体温度计温标, 并采用了几个参考定点, 其数值都经由那少数几个精通气体测温法的实验室, 细心地测量出来。这个“国际通用温标”最近的一次修正版, 是 1968 年国际度量衡委员会通过的, 称为 IPTS-68 条

例,采用了符号 t_{68} (代表摄氏温标),以及 T_{68} (代表凯氏温标,我们不久会说明),温标的定义以表 2-1 所列出的定点参考值为准。^①

表 2-1 1968 年国际实用温标(IPTS-68)的温度定点

平衡状态	t_{68} K	t_{68} °C
氢三相点*	13.81	-259.34
氢沸点,25/76 大气压	17.042	-256.108
氢沸点,1 大气压	20.28	-252.87
氮沸点,1 大气压	27.402	-246.048
氧三相点	54.361	-218.789
氧沸点,1 大气压	90.188	-182.962
水三相点	273.16	0.01
水沸点,1 大气压	373.15	100
锌凝固点	692.73	419.58
银凝固点	1235.08	961.93
金凝固点	1337.58	1064.43

* 三相点是固态、液态、气态三相共存状态下的温度。

除了这些定点,国际温标定出了详细的内推步骤程序,以得到定点间的温度值。这些程序采用了铂电阻温度计和铂铑热偶温度计。电阻温度计利用的是以下这个现象:纯金属的电阻会非常可靠地依温度上升而增加。热偶由两个不同的金属线组成,比如铂和铂铑合金,两头都对地熔接在一起。然后,其中一条金属线从中切断,两边连接到电动势的测量器,以测量其间的电动势,即电位差。所测得的电动势(或者伏特值)虽然很小,但能非常可靠地反映出两金属连接点或熔接点的温度差。因为很容易就可以精确地测出电阻或电位的读数,所以这两种温度计,今天广泛用来

^① 译注:现行的国际温标为“1990 年国际温标”(ITS-90),是 1987 年的第十八届国际度量衡大会决议、1989 年国际度量衡委员会正式通过的版本。



做温度传感器。

表 2-1 的主要参考点之外,国际温标还制定了次要的温度参考点,是以一些物质的熔点和沸点为准的。这些精确定义的主要和次要定点,以及如何读取中间温度点的程序,让任何一个实验室都可以相当容易地校正他们的温度计,以便尔后这些温度计所测量的温度,在国际温标的极小误差以内。

我们一直谈到的冰点 T_i ,并未现身于表 2-1 中,也就是没出现在当今的气体温标的定义中。它的位置被水的三相点(triple point) T_{tp} 取代,这是冰、水液、水气三相共存的温度。冰点(ice point)定义为:“与 1 大气压下的空气呈饱和状态”的水,和冰的均匀搅和,这温度点的数值很难在实验中复制。空气的水溶度很小,但不可忽略。(任何一种物质溶于水中,都会降低水的凝固点。)不过,溶化的冰水里不含有空气。于是,一桶搅拌过的含饱和空气的水和冰,并非真的处于一个界定清楚的平衡状态,因为真正的状态取决于搅拌的程度,即空气溶入水的程度。

经过许多年的研讨,1954 年的国际度量衡大会终于采纳了一百年前焦耳(James Joule)和汤姆生(William Thomson,后来封为凯文勋爵)的建议:以一个特定的温度点,来完成气体温标的定义方程式(2),也就是,以一个单一的参考温度点,来取代方程式(3)。水的三相点被选用为这个特定参考点,这是在没有空气或其他物质可被察觉溶于水中时,水液、冰、水气三相共存的温度。此温度值当时就定为 273.16 度。实验上,水的三相点温度容易复制,误差在 $\pm 0.00008^\circ\text{C}$ 之内,提供了一个非常方便的绝对标准。

所以,气体温标现在用以下两式定义:

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tp}} \quad (5)$$

$$T_{tp} = 273.16 \quad (6)$$

有趣的是,在这个定义下,冰点是 273.15 度,与前面(2)和(3)方程式解出的,仅有 0.01 度的不同。

也许你会觉得为了这 0.01 度,未免有点小题大做了。查理洞人一定会这样想的。可不嘛,0.01 度只不过是冰点的百分之 0.003 的误差。但是在极低的温度下,比如金属的超导体研究,或者液态氢的超流体研究,这样的误差是很大的。今天有不少这类实验,是在温度低到 0.01 度时进行的,此时 0.01 度的差距代表的可是百分之一百的误差!(查理洞人还是觉得难以置信!)

我们不久将会晓得,气体温标和所谓的“绝对(热力学)温标”是相同的,而绝对温标与用于温度计的测温物质完全无关。绝对温标叫做凯氏温标,以纪念汤姆生,他是苏格兰科学家,对现代热力学的建立贡献良多,后来被封为凯文勋爵。通常我们用大写的 T 来表示绝对温度,并以大写的 K 加在数字后头,来表示绝对温度的值,比如 98K。不过,你应该明白,我们现在虽然用上这些符号,但其含义以及温标细节还尚未定义咧!

体温升高了,
得吃点阿司匹林。



相对应的绝对华氏温标,叫做兰金温标,纪念兰金(W. J. M. Rankine),一位和开尔文勋爵同时代的苏格兰工程师,也同样是现代热力学的奠基者之一。此温标的温度读数一律加以大写的 R,比如 491.69 R(= 273.16 K)。我们可以用方程式(2)和代表华氏温度的式子,来定义兰金温标:



$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i} = 1.36609 \quad (2)$$

$$T_s - T_i = 180 \quad (7)$$

于是解出 $T_i = 491.68$, $T_s = 671.68$ 。1968 年以来, 华氏温标和兰金温标, 都是以凯氏温标大小来定义的, 只是简单地规定 1 R 正好等于 $5 \text{ K}/9$ 。所以, 冰点是 $T_i = 491.67 \text{ R}$, 而 $T_i = 32^\circ\text{F}$; 三相点则是 $T_{tp} = 491.69 \text{ R}$, 而 $T_{tp} = 32.02^\circ\text{F}$ 。

总结

本章的重要信息中, 包含了不少历史情节。如果把这些轶事拿掉, 留下来的是温度和温度测量的要点:

- ▶ 1. 温度是一个物质热度的数值测量。它的存在是真实世界的一个特性, 为热力学第零定律的基础: 如果两个对象各自和第三个对象接触时, 不会改变自己的热度, 那么它们之间相互接触时, 本身的热度也不会改变。
- ▶ 2. 温度计是一种仪器, 将它和一个物体接触时, 会以某种可观测的性质, 指明该对象的温度。常用于测温的性质包括: 液柱高度、定容气体的压力、一条金属线的电阻、两个金属接点的电位差。
- ▶ 3. 一个温标的建立是基于: 选定两个恰当的参考温度点, 各赋予一个数值, 或者, 指定其中一点的数值, 并指定两点间的比值或差值。水在一个大气压下的沸点和冰点, 就曾作为参考温度点。在华氏温标上, 冰点是 32°F , 沸点是 212°F 。更广泛使用的摄氏温标上, 冰点是 0°C , 沸点是 100°C 。
- ▶ 4. 理想气体温标已成为世界公认的标准温标, 它的定义式为:

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tp}}$$

其中 p 是一个定容气体在温度 T 时的压力， T_{tp} 则是水的三相点(冰、水液、水蒸气共存时)的温度。 T_{tp} 的数值为 273.16。为了得到精准的测量，我们必须在定容气体的量愈来愈小、趋近于零时，取得比值 p/p_{tp} 的渐近值。

▶ 5. 气体温标是个绝对温标，因为它的定义中包含真正的零。它与绝对凯氏温标的读数相同，不会受任何气体的性质所影响。我们以 K 来标示气体温度计测出的绝对温度。基于华氏温标的绝对温标，其定义是 $1\text{ R} = 5\text{ K}/9$ 。于是，兰金度数等于华氏度数加上 459.67，凯氏度数等于摄氏度数加上 273.15。

▶ 6. 由于气体温度测法是一项复杂而困难的技艺，我们透过万国公约，有了国际温标。这是以若干易于实验复制的温度定点，赋予气体温度计测出的数值，并和气体温度计的值无比近似。这些定点通常是几个纯物质的熔点、沸点以及三相点。除此之外，国际温标的定义也包含了如何在这些定点之间内推温度值的程序。热偶温度计和铂电阻温度计，在内推程序中被广泛利用。

温标练习

- ① 尽量列出所有你认为可以观测到的量，是会随温度变化而变化，所以可能用来测量温度。不必局限于实际的难易与否。比如说，吉他弦的音高是取决于它的张力，因此会随温度变化，所以音高可以用来测量温度，虽然可能很勉强。
- ② 常压(1 大气压)下，氦气的沸点是所有物质中最低的， -268.93°C ，钨则是金属中熔点最高的， 3410°C 。这两个温度值对应的凯氏度数、华氏度数、兰金度数各是多少？
- ③ 在凯氏度数多少时，摄氏和华氏度数会相同？



- ④ 把液玻璃管温度计放入沸腾的水中,液柱高 80mm;把它放入冰水中,则液柱高 40mm。如果改放入一桶 40°C 、 200K 、 110°F 或 620R 的液体中,液柱高分别是多少?

- ⑤ 某位科学家以气体温度计研究某种合金的熔点时,取得以下数据:

$$p_{tp} \quad 100.0 \quad 200.0 \quad 300.0 \quad 400.0$$

$$p \quad 233.4 \quad 471.6 \quad 714.7 \quad 962.9$$

p 为合金熔点时的气压, p_{tp} 为其三相点的气压(单位为托;1 大气压等于 760 托)。试求出当 p_{tp} 趋近于零时,比值 p/p_{tp} 的渐近值。如果三相点的温度为 273.16K ,则合金的熔点是多少?

- ⑥ 如果一个理想气体用于定容气体温度计, $T_s/T_{tp} = p_s/p_{tp} = 1.36605$,而一般来说, $T_1/T_2 = p_1/p_2$ 。右下角的小字母 s 表示沸点, tp 表示三相点,而 1、2 表示任意两个温度。让我们定义一个新的绝对温标,“牛顿”温标,该温标中 $t_s - t_{tp} = 23$,试求出 t_s 和 t_{tp} 。如果在一个非绝对的牛顿温标上, $T_{tp} = 0^{\circ}$,那么在绝对零度时,“牛顿”温度值为多少?

- ⑦ 如果摄氏原来的建议被采纳,即冰点为 100°C ,沸点为 0°C ,那么气体温标的方程式会变成:

$$\frac{T_i}{T_s} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i}, \quad T_i - T_s = 100$$

其他任何温度则为

$$\frac{T_i}{T} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_i}$$

在这样的温标中,试求出以下各值:

(a) 冰点的温度?

(b) 沸点的温度?

(c) 凯氏绝对零度的对应温度?

(d) 10^8K 的对应温度? (这是将达成热核融合的温度)

- 8 一个热偶的电动势, 以下列方程式来描述:

$$\mathcal{E} = a + b(t - t_0) + c(t - t_0)^2$$

其中 a, b, c 为以参考热偶定出的常数, t 为摄氏温度, 小字 0 表示冰点 0°C , 或 273.15K , \mathcal{E} 为电动势(emf)。

(a) 用 a, b, c 来定义一个以 \mathcal{E} 来测量的百分温标(即冰点和沸点之间平均分为 100 度的温标)。

(b) 试把 \mathcal{E} 改以 a, b, c, T (T 为凯氏温度) 来表示。在绝对零度时, \mathcal{E} 的值是什么?

(c) 如果我们定义一个温标 θ , 符合 $\theta/\theta_i = \mathcal{E}/\mathcal{E}_i$, 而 $\theta_i = 200$, 那么当 $t = -100^\circ\text{C}$, θ 的值是多少?

- 9 假定我们以气体测温法的同样方程式, 定义一组温标:

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_i} = 1.36609$$

为了求解所需的第二式, 我们改采用兰金温标来定义沸点 T_s 和冰点 T_i : $T_s - T_i = 80$ 。

(a) 找出沸点和冰点的绝对兰金温度值。

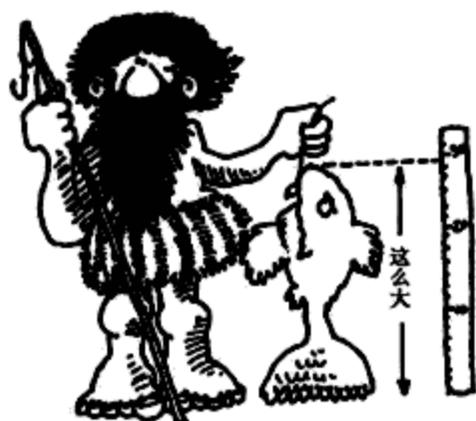
(b) 如果冰点在一般兰金温标的值为 $t_i = 0$, 则绝对零度时 t 为何值?

(c) 铅熔于 327°C , 其绝对兰金温度为何值?

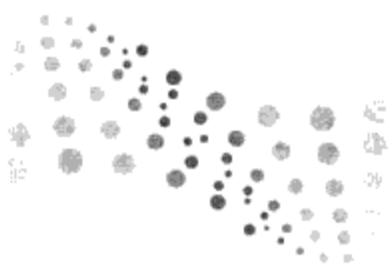
- 10 按上一题的办法, 但假设不用兰金温标的定义, 而代之以 $T_s = 100$ 。此新定义下, 冰点、沸点和铅熔点(327°C)的度数各是多少?



SHORT HISTORY
OF HEAT 热的简史



如果当年用了校正过的刻尺，
钓鱼者大概不会说出这种大话了吧！



3

系统、性质、状态

我们在上一章里回溯了测温术的发展,这门科学和技艺是为了要给一个物体的“热度”标定个数值。温度便是我们赋予这个测量出的数值的名称。

物体或“系统”也有别的特性,可以用数量来表达,我们称为“性质”。现在我们将检视温度和其他性质之间的关系,这种检验将引导我们到状态方程式(equation of state)的概念,这是不同性质(的数值)之间的一个代数关系式。



一些通用术语的特定意义

从某个角度说,科学的每一个学门,都可以单纯地看做是一些定义的组合,连同定义之间的关系,以描述此学门所关注的“系统”。

系统的英文字 system 来自希腊字,意思是放在一起或组合、结合。它有许多文脉上的含义,要看上下文前后的关系而定。然而,在我们的讨论当中,系统一词单单只是“现实世界中,我们集中注意的那一部分”;它可以是一缸气体、一桶水、一片云、一个引擎、一株植物或一颗行星。

通常,我们以其边界来界定一个系统,这是个魔术般的字眼,差不多可

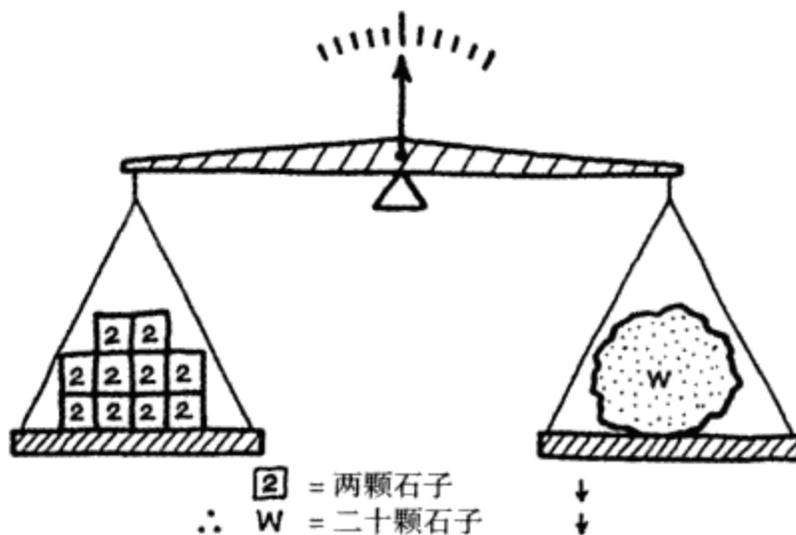
以赋予任何我们想要的特性。“边界”可以是绝对刚硬的,或是完全的橡胶弹性;可以是无法穿透,或是有渗透性;可以是完美的热阻材料,也可以是理想的导体。它对于系统或其外界的内容,不提供任何质量或物质,完全无关紧要。一般来说,我们以一个封闭的几何表面来标明边界:它的内侧是系统,外侧则是其他的真实世界,也就是外界。在平面图上,我们总是用一条不规则的简单封闭曲线来代表边界。

看看力学吧,在这一门科学中,关于系统的量化描述,完全归纳到以质量、长度和时间的关系式来表达。“力”有时被看做是一个独立的量,可是,牛顿的运动定律里,力也可完全以质量、长度和时间来表达(这些定义和单位,参见附录 I)。这些量,以及其间的许多组合,比如面积(长度 \times 长度)、压力(力/面积)、体积(长度 \times 长度 \times 长度)以及密度(质量/体积)等,都是经由详细定义的操作或运作程序所得到的数值。比如,一个物体的长度,是用一支标准尺,从物体这头到另一头,看看可以将标准尺前后相接地摆放多少次来决定的。当然,我们平时只是用把有刻度的卷尺或长尺来“计数”。同样的,一个物体的重量,是用天平来平衡它和另一边的若干个标准重量的砝码(图 3-1),或者也可以简单地用一个经过标准重量校定的弹簧秤,来读它拉长了多少。由这些经过规定的测量运作程序所定出的量,称为性质(property)。一个系统的状态(state),则由这些系统本身性质的数值所定义。

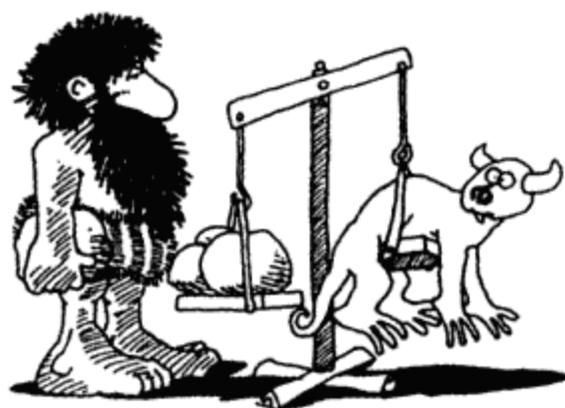
看来似乎查理洞人知道计数之后,便开始玩起这类的数字游戏了。他可能以天数、月数、年数来计时,看的是太阳、月亮和季节。短一点的时间,他就以地上日影的位置,及星星或月亮在天空中的位置来定出。长度距离可用杖长,或步数、或走多少天的路来衡量。他想知道水的容积时,也许是用个海螺壳来量;关于种子的多寡,他可以用手抓满一把,然后看看一共可以抓满多少把。重量或质量就让他费心一点,直到他明白天平的道理,并以此“发明”了一些秤子。

图 3-1
性质测量的一个例子

欲知某个系统的质量，便将它的重量对照比较另一个参考重量。



德国、日本、瑞士的都没关系，任何一只表都比这方便多了。



要等到这羔子够肥重，
不然还不好意思上盘子。

前一章中，我们晓得了温度就像长度一样，也是从一套规定好的操作程序里所得出的性质数值。长度可以有不同的“尺度”，多多少少是任意指定的，像英尺（呎）、公尺、丈或光年等尺度单位，都用得上；温度也有若干不同的尺度（温标）和单位。

但温度和力学性质并不同类，它可没法归纳到完全以质量、长度、时间三者来表示。就算我们用了某一种力学性质来测量温度，好比用液柱高或气体压力，“温度”这个性质所蕴涵的，远超越了所用来测量的那个力学变



数。为了从这个变量的度量中,可以完整地描述温度,我们永远需要将该变量在某个可复制的特定热度点(比如水的冰点或沸点),定出一个“温度的”参考数值。所以,对一个系统的描述、处理和分析而言,温度是在质量、长度、时间之外的另一个独立向度。



温度为何登场

让我们看看一个理想单摆的案例。其运动和周期完全取决于摆臂的长度和重力场的强度。摆锤的温度并不重要,也不出现在描述其运动的方程式里。可是,我们知道,一个真实的单摆并非完全可以只用理想的力学定律来描述(图 3-2)。一个真实世界里的单摆,即使在没有空气阻力的真空中,也会慢慢慢慢地停下来。在停摆的过程中,摆臂的长短和重力场并没有改变。这就是说,纯粹力学的描述或处理,一定还少了点什么东西。

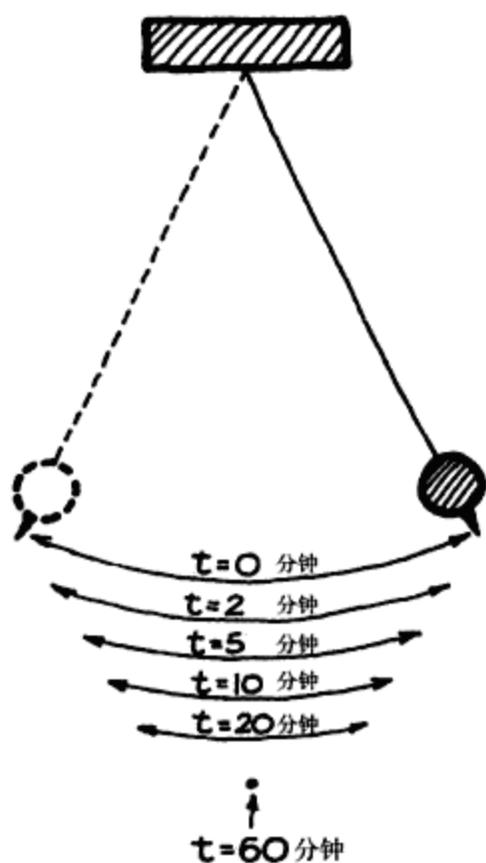


图 3-2
真正的单摆

摆动的幅度将慢慢地越来越小,趋向于零。
单摆运动的完整描述,牵涉到温度,加上足以说明理想单摆的纯粹力学性质。(理想单摆是永不停息的!)

真实的情况是,悬臂有所谓的“摩擦”现象,使得单摆系统有损耗或“不守恒”,而力学对理想单摆运动的分析,仅仅是针对一个完全守恒的、没有摩擦或其他损耗的系统。

实际上,我们常常模糊地使用“摩擦”、“损耗”两个词。我们许多人对这两个词有个直觉,但恐怕没办法解释得清清楚楚。目前,我们只须简单地认识到,摩擦与损耗的现象是:对真实的系统不继续做功的话,其运动最终就一定会无可避免地(哪怕是慢慢地)完全停止下来。对我们现在所关注的课题而言,更重要的是,这慢慢停止的过程中,一定会伴有其他可被观测到的改变。

如果我们仔细观察一个真实的单摆,会觉察到它慢慢停下来的同时,摆臂也热了起来。类似的“热起来”,也发生在其他的真实的运动系统里,比如,在地上弹跳的球、转动的飞轮等,慢慢停下来时,它们的温度会上升。当然,如果继续对它们做功,维持运动,它们也还是会热起来的,通常会升高到一定的温度,稳定在那里,此时,它们与外界周围的热交换速率,等于对它们做功生热的速率。由此看来,对一个真实的系统做完整的分析,必须考虑其温度的变化或者其中所发生的热交互作用。

事实上,温度这个量度,让我们得以全面分析一个“非守恒”机械系统(或力学系统)。同样的,针对其他会损耗的系统及现象,只要加入温度变化以及相关的热交互作用,便可以做比较完整的分析。比如,电路中的电流,遇到电阻,会使温度升高;在流体中,黏滞性使它增温。这类的发热增温,一般是电磁学和力学领域里被认为无可奈何惹人厌的琐事,被看做是真实系统的“不完美”,不过,它们可正是热力学(thermodynamics)的活力特色。热力学这门科学,关注的主要就是温度变化,以及温度和功、热交互作用的关系。

热力学(thermodynamics)一词从希腊语根的“热”和“能力”混合而来,本书说东道西,说的全都是这个。此词发明的初衷,是想知道热引擎的效率有



多少,多少燃料可以产生多少功,不过,如今热力学已经演变成一个通用的科学簿记方法,适用于所有的系统,尤其当温度是个重要变量、有热交互反应的场合。



和温度的关系

我们已经指出,温度是物质系统中的一个量化“性质”,它为系统增加了一个向度,基本上不同于其他可以用质量、长度和时间来表达的性质。可是我们也已经看到,温度测量的操作程序依赖的是“别的性质依温度变化而变化”,譬如液玻璃管温度计之可行,是因为液体加热时就会膨胀。有的温度计则利用电的性质对温度的变化关系,比如热偶便是依赖两种金属接点之间的电位差,而电位差又随温度变化而变化。气体温度计则基于定容气体里压力和温度的比率关系,提供了最可靠的温度测量,因为它给出相同的数值,不管用的是哪一种气体都一样。

让我们回顾气体温标,进一步检查若干性质和温度的依存关系:

$$\frac{T}{T_{tp}} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tp}} \quad \text{而} \quad T_{tp} = 273.16$$

我们现在特别关注,当压力够低,则 $T/T_{tp} = p/p_{tp}$, 上式就可以重写为:

$$\begin{aligned} p &= (p_{tp}/T_{tp})T \\ &= KT \end{aligned} \tag{1}$$

此处, K 代表一个常数,它等于三相点的压力除以温度的比值(三相点是指冰、水液和水蒸气共存的状态)。这个定容和定量气体的关系式,包含了两个实验得来的定律,这两个定律早在气体温度计成形之前,就已明

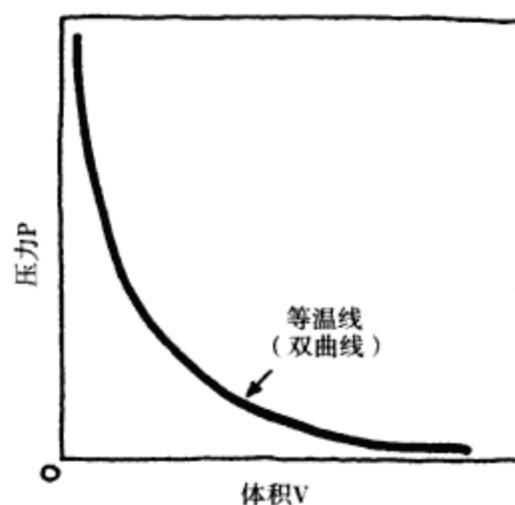
确叙述过。

第一个定律,是英国自然哲学家波义耳(Robert Boyle)在1660年代早期宣布的。波义耳定律是说:在定温下,气体的压力和其体积(容积)成反比。如果将压力加倍,则其体积便减少一半,反之亦然。图3-3勾画出压力和体积的关系曲线,正是数学家所谓的“双曲线”。我们通常称它为等温线(isotherm),因为它轨迹上的每一点都处在相同的温度下。大约十年之后,此定律又由一位法国的物理学家马利特(Edme Mariotte)独立发现,因此有时也被称为马利特定律。(在法国总是这么称呼!)不管它的名称是什么,都只不过是 pV 图上的图像表示,代表一定量气体的压力和体积的对应关系。

图 3-3

波义耳定律

固定温度(等温)下的气体,其压力 p 与体积 V 的乘积 pV 亦为定数(常数)。把压力与体积的关系画在平面图上,就会画出一条双曲线。



第二个从实验数据归纳出的“气体定律”,我们已经提到过,是1787年法国物理学家查理发现的。他就是首先用氢气来做气球的人。这一定律又于1802年被查理的同胞盖吕萨克独立发现,并发表出来。查理定律(或称盖吕萨克定律)描述的是:在定压下,气体的体积与温度成正比线性关系。当然,早期的实验家们并未以绝对温标来测量温度,他们用的是液玻璃温度计的(摄氏或华氏)实验温标。

如图3-4所示,当压力够低的情况下,气体的体积和温度有成正比的线性关系,温度可以是摄氏、华氏或者绝对温度。其间的不同点是,当绝对温度为零时,气体体积也为零(以资料外推法得之),而在实验摄氏和华氏

温度下, 体积为零时, 温度就得是负值了, 因为当初指定温度的零点, 是任选一个方便实验的点, 比如指定水的冰点的温度为零。

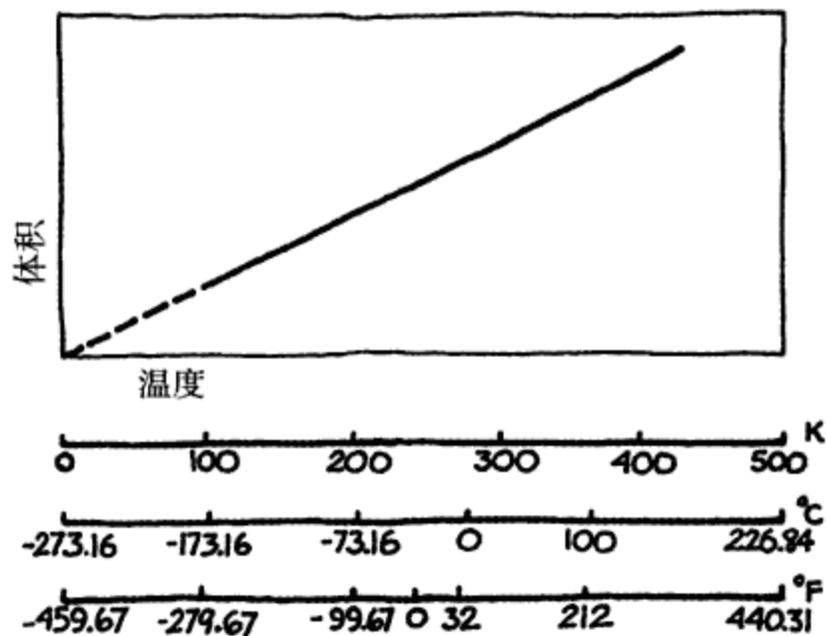


图 3-4

查理—盖吕萨克定律

固定压力(等压)下, 气体的体积随温度的上升而加大, 呈线性关系, 而且用任何一种温标皆然。只有在绝对温标(如凯氏或兰金温标)上, 体积 V 和温度 T 才会在同一点归零(理想气体的场合)。

如果采用绝对温度, 我们可以将以上两个气体定律写成:

波义耳—马利特: $pV = \text{常数}$ (温度 T 固定)

查理—盖吕萨克: $V/T = \text{常数}$ (压力 p 固定)

将上列的两式结合, 则可简化为:

$$pV/T = \text{常数} \quad (2)$$

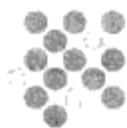
这个一般式, 列出压力、体积与绝对温度之间的关系, 它对任何符合波义耳定律与查理定律的定量气体都有效。这种关系式, 将两个或多个性质联结起来, 叫做状态方程式。我们该注意到, 当体积定下(一个数值)之后, 方程式(2)就变成前面的式(1)了。

摩尔和分子

如果你对式(2)做点小试验, 很快就可以验证你的直觉: 式中的常数取

决于气体量的大小。显然,在一定的温度和压力之下,2立方米的气体,要比1立方米的气体多一倍。从式(2)可见,如果固定 p 和 T ,将 V 加倍,则等号右边的常数加倍。同理,如果在定温和定容积下,要将压力加三倍,则必须加三倍量的气体才行。

为了要知道如何得出这个常数的值,你得先了解“分子量”这个词。如果它看起来很陌生,你就得先读一下所附关于原子理论的概说(见第 $\times\times$ 页);如果一点也不陌生,你大可继续全速前进。



原子理论:粗枝大叶地说

化学从古老的炼丹术脱胎换骨,始于法国科学家拉瓦锡(Antoine Lavoisier)对化学现象的定量观测分析。之后,人们遵从他的方法,小心翼翼地测量物质(特别是会和别的物质发生反应,形成新物质的那些物质)的重量。当数据愈来愈多,便产生了一种实际需要,得有个简单有效的形式去组织、分类以及关联这些庞大的数据,同时,也迫切地想从一些基本的原理,来理解诸多的观测数据。十九世纪初期,英国化学家道尔顿(John Dalton),将这些定量分析和古代希腊的原子说结合在一起。古希腊人认为,原子是个小到不可再分割的终极粒子,从而构成了所有的物质。道尔顿的原子假说及物质理论,如此有效地描述了当时所有已知的化学和物理现象,以致科学家在尚未找到原子存在的直接证据之前许多年,便接受了原子存在的真实性。

在现代化学的原子理论里,所有的物质都是由原子组成的。每一个原子的核心叫做“原子核”,由一定数量(称为原子序)的带正电的质子,以及有时会有一些中子所组成(中子和质子的质量相同,但不带电)。原子核外,围绕着和它原子序相同数目的电子,如卫星般,每个电子带有负电,质量只有质子的 $1/1840$ 。当一个原子少掉一些或



多了几个电子,整个原子便带有电荷,叫做离子。原子序决定了该原子的化学性能,自然界里的元素的原子序,从1(代表氢)到92(代表铀)。从93到105的十三个“超铀”元素,是在实验室里用中子冲击一些重原子而生成的。事实上,原子序94的钍是自然界里存在的,因为在美国加州的某些岩石里曾发现微量的钍,应该也列入自然元素。

原子中的原子核,可以有不同数目的中子,但仍有相同数目的电荷,于是化学性质类似而质量不同,它们就叫做同位素。一个元素的原子量,等于其原子与碳12的相对质量,碳12是自然界中最丰富的碳同位素(12是一个任意选定的方便值)。以这个尺度,氢(H)是1,氮(N)是14,氧(O)是16,铜(Cu)是63,银(Ag)是108,铀(U)是238(括号里的字母是通用的元素缩写符号)。附录4的表列出了原子量,其中的数值并非整数,主要是因为取值是自然元素的天然同位素的平均值。我们采用最近似的整数值,比如,原子量实重107.868的银,被赋予108之数。

虽然只有93个天然元素,天底下的化合物可不止百万。化合物是指由超过一个元素所组成的物质。如此的多样性,是因为不同的原子几乎可以有无数种结合,合成的稳定群体叫做分子。分子是任何一个物质最小而又稳定维持其特性的单一个体。一个氢分子具有所有氢的特性,由两个氢原子组成,以 H_2 的符号(分子式)来代表。一个二氧化碳分子,则有两个氧原子和一个碳原子,分子式是 CO_2 。汽油的主要成分辛烷,分子式为 C_8H_{18} ^①,便是含有八个碳原子和十八个氢原子。分子量是组成一个分子的所有原子的原子量总合,所以, H_2 、 CO_2 、 C_8H_{18} 的分子量分别是2、44、和114。

习惯上,为了方便,我们会将式(2)中的常数值,与“1摩尔”这么多的

^① 译注:这是按“天干”甲乙丙丁“叫号”,辛为第八,所以叫做“八烷”亦可。

气体量“挂钩”。1 摩尔(mole, 简称 mol)的物质的重量,就等于该物质的分子量乘以质量单位。如此,1 克摩尔的氢重 2 克;1 磅摩尔的水,重量为 18 磅;1 吨摩尔的氧,重量为 32 吨,1 盎司摩尔的二氧化碳,重量为 44 盎司。

仔细想一下,你就会明白,因为分子量是基于分子的相对重量,所以一摩尔的任何物质,所含的分子数量必定都是一样的,这个数量就称为阿佛加德罗数。以 1 克摩尔而言,这个数值为 6.023×10^{23} ,于是,1 公斤摩尔的氧,即 32 公斤的氧,便含有 6.023×10^{26} 个氧分子。这是不可思议的大数目。假如 2 克氢气的每一个分子都转变为一颗沙子,堆到地球表面,将可以覆盖全球地表约 1 公尺的厚度!

阿佛加德罗(Amadeo Avogadro)是位意大利物理学家,1811 年时,他提出新论:不论是哪一种化学成分的气体,在一样的温度和压力下,只要体积相同,就含有相同数目的分子。

这个假说后来证实了,有时叫做阿佛加德罗定律。实验上发现,只要压力趋近于零,也就是和气体温度计相同的做法,此定律对所有的气体都适用。对多数气体而言,一般的常温常压下,此定律大体为真,其中之一的说法,你可能并不陌生:1 大气压(atm)及 0°C 时,1 克摩尔的任何气体的体积为 22414 立方公分(约为 22.4 公升)。



理想气体定律

现在让我们根据阿佛加德罗定律来考虑式子(2)。

按定义,1 摩尔的任何东西都有相同数目的分子,而阿佛加德罗定律则要求,在一定的温度和压力之下,同样数目的分子必定会有同样的体积,因此,式(2)中的常数,对 1 摩尔的任何气体来说必定是相同的。果然,许许多多的实验都证实了这个结论。所以,我们可以把式(2)重写成:



$$pV/T=R \quad \text{或} \quad pV=RT \quad (3)$$

R 是所谓的通用气体常数,它的数值得看压力 p 和体积 V 是用什么单位。如果 p 用大气压 atm, V 用立方公分 cm^3 ,则对于 1 克摩尔而言, R 的值是 $82.07\text{cm}^3\text{atm/K}$;如果 p 用每平方吋多少磅(后文用简写 psi 来表示此单位), V 用立方呎,则对 1 磅摩尔而言, R 为 $10.71\text{psi ft}^3/\text{R}$ (此 R 为兰金绝对温度)。

表 3-1 列出了若干 R 常数的值;每个值的单位都是功 / 摩尔度。(我们在下一章将可以看到, pV 的乘积事实上和功有相同的量纲)。请注意传统习惯的罪过,用上了同样的字母 R 来代表两个不一样的量。所幸,通常上下文会让你明白哪个是通用气体常数,哪个是代表兰金温标。

表 3-1 气体常数值 R (单位及符号定义见附录 1)

(绝对)压力	体积	R
大气压(atm)	立方厘米(cm^3)	$82.07\text{cm}^3\text{atm/g mol K}$
牛顿 / 平方米 (帕斯卡 pascal)	立方米(m^3)	8314 J/kg mol K 8.314 J/g mol K
磅 / 平方英尺(psf)	立方英尺(ft^3)	$1545\text{ ft lbf/lbm mol R}$
磅 / 平方英寸(psi)	立方英寸(in^3)	$18540\text{ in lbf/lbm mol R}$
磅 / 平方英寸(psi)	立方英尺(ft^3)	$10.71\text{ psi ft}^3/\text{lbm mol R}$

式(3)只针对 1 摩尔的气体。若气体量超过 1 摩尔,我们就用:

$$pV=nRT \quad (4)$$

其中 n 是气体的摩尔数,表示有多少个摩尔。

我们曾经说明,像式(3)或式(4)的方程式,它们将一个物质系统的压力、温度和体积联系起来,叫做状态方程式。只要压力够低的话,我们刚刚提到的方程式 $pV=nRT$,对任何一种气体都适用。这个式子有时叫做理

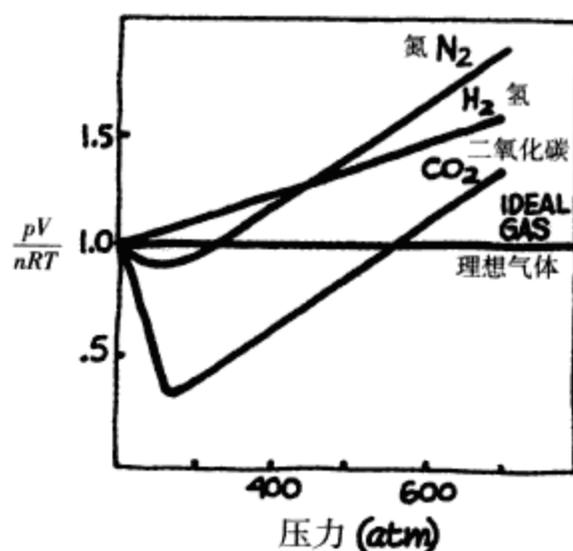
想气体定律,或者完美气体定律。只要一个气体的行为符合该定律,就称为是理想气体或完美气体,会在气体温度计中给出“正确”的温度值,而不论压力为何。

既然所有气体在压力接近于零的时候,都符合 $pV=nRT$,因此,气体温标有时也称为“理想气体温标”。在高压的时候,所有真实的气体都表现了偏离 $pV=nRT$ 的一面。图 3-5 显示了一些典型气体的实际行为,反映在“ pV/nRT 依压力而变”这件事上。

图 3-5

理想气体和真实气体的比较

只有在理想气体的场合,才会无论在哪个压力下, $pV=nRT$ 。



要图示完整的状态关系式,就得用上三维度的立体图,因为有 p 、 V 、 T 三个独立的参数。这样的三维图曲面上,每一个点都得有温度、压力、体积三个轴的数值;这就像地球上的每一个地点都有纬度、经度、高度三个数值,通常在一张凸凹的地形图上都会标出的。

图 3-6 显示了理想气体状态方程式的三维形象,图中的虚线代表了等温线,也就是前面图 3-3 所示的波义耳定律曲线,如今,它们是理想气体定律曲面和定温平面相交的曲线了。图 3-6 所示的等温线,其实就像是一张二维平面地形图上的等高线那样。

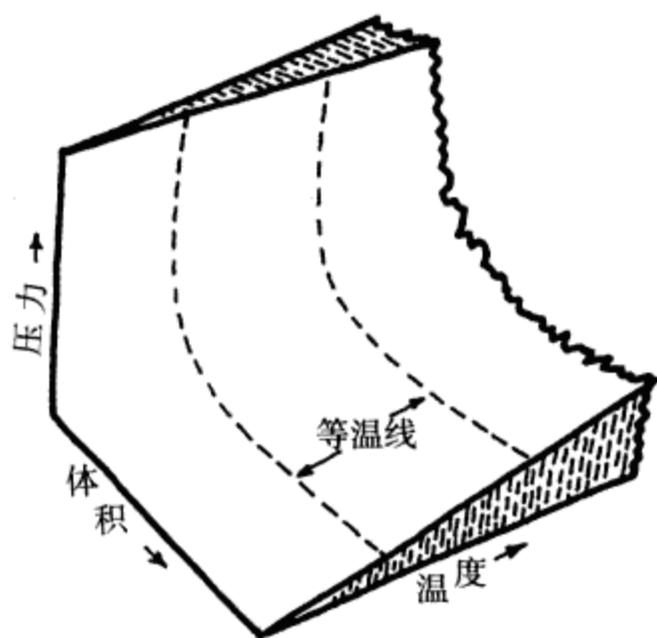


图 3-6

理想气体的 pVT 曲面图

虚线代表等温线, 其中的一条投影到 pV 平面, 便是图 3-3。



其他的状态方程式

因为其单纯性, 而且也相当准确地反映了许多气体在大范围条件下的行为, 理想气体方程 $pV = nRT$ 是很有用的。不过, 它可不是真的放诸四海皆准的。当液体或固体“现形”的时候, 它显然不管用。当压力增加一倍, 我们从没有看见过, 有哪一个“凝结”物质的体积会缩小到一半。在高压下, 或接近液化点或者冷凝点的时候, 气体都会相当程度地偏离了 $pV = nRT$ 。于是, 许多更为精心推敲、更为复杂的状态方程式给提出来了, 其中有些在一定的条件范围内非常的准确, 有些则针对特定种类的物质, 有些比较一般性的, 并不十分精准。这些状态方程式不值得我们在此深入检视, 不过, 明白个中的一些概念是有用的。

让我们假定, 气体分子是有绝佳弹性的小小“圆球”, 加起来的总体积相对于装下它们的容器来说, 是小到不足以言了。我们也假定, 它们之间既无吸引力也无相斥力, 它们在容器内完全无序地活蹦乱跳, 互相混乱碰撞, 也碰撞到容器的内壁。如果把基础古典力学用到这样的气体模型上,

我们将可以得出 $pV=nRT$ 的关系式,根本用不着波义耳定律和查理定律这样的经验定律。

换句话说,我们以前称为“理想”的气体行为,只不过是说这些相互间除了碰撞之外,再无其他相互作用的小小圆球,而所谓的气体压力,正是指稳定状态下,它们碰撞容器壁的动量转移速率。当一个质量 m 的分子,以垂直方向的分量为 v_a 的速度撞上了墙壁,又以垂直分量为 v_d 的速度反弹离去,就力学来说,之间的动量转移是 $m(v_a + v_d)$ 。气体分子的速度相当快(空气中,大约是每秒钟几百米),所以,碰撞时间非常短促,不连贯的动量转移不断发生。不过,由于碰撞次数庞大(以 1 大气压的空气来说,每平方厘米上每秒钟要碰撞上几个 10^{23} 次),所以对任何压力计看来,都像是完全连续而稳定的。事实上,对气体的直接观测,似乎都显示它们看起来是连续性的流体。若说它们必定是由数量庞大的个别分子所组成,这说法反而更像是出于纯粹推理。

我们从经验得知,真正的气体并非像刚刚描述的理想气体那样。在够低的温度和够高的压力下,任何气体都会凝结成相对而言不能再压缩变小的固体或液体;如此,分子总体积有一定的大小,相对于容器的体积不一定就是小到可以忽略。而且,显然分子之间有某种引力存在,让它们在低温时会捆绑在一起,成为凝结的形态。这些观察指出了一条路子:要将理想气体状态方程式修正到更符合一般的真实分子,就得考虑到真正分子的一定体积,以及它们之间的引力关系。

至少在定性的基础上,对分子体积的考虑还算是直截了当的。我们可以简单地认为,气体可以自由行动的体积,等于容积 V 减掉其分子的实际体积 b (有时称为分子的“协体积”),于是,理想气体方程式可以改写为:

$$p(V-b)=RT \quad (5)$$

此关系式被称为克劳修斯状态方程式,是为了纪念在热力学发展中有重要



贡献的德国物理学家克劳修斯(Rudolf Clausius)。下一章中,我们还将学到不少他的研究结论。有一点要注意:式(5)针对的是1摩尔的气体;对 n 摩尔而言,则为 $p(V-nb)=nRT$ 。

要把分子间的引力考虑进去,就复杂得多了。一个远离墙壁、处在气体中心位置的分子,将在各个方向都“看”到相同数目的分子,因此,在各个方向的引力可以说都差不多一样,彼此平衡的结果,在它身上的净作用力为零。当一个分子“靠近”墙壁,则会看到背后的分子多于它前面的分子,于是,它感到背后有个净力,要把它拉回到气体中心去,撞向墙壁的速度就给减缓下来,撞上去就不那么猛。因为压力来自分子与墙壁间的动量转移,这就表示,分子间有引力的气体,压力要比没引力的的小一点,这之间的压力差,与气体密度的平方成正比。所以,我们可以写下:

$$p = p_i - a\rho^2 \quad (6)$$

ρ 代表密度,即一个单位体积里的气体量,单位为“摩尔/单位体积”; p_i 为理想气体的压力; a 为一个特定的常数,关系到分子间的引力,依分子的种类而定。如果有 n 摩尔的气体,则 $\rho = n/V$ 。重新排列一下,式(6)可写成:

$$p_i = p + a/V^2 \quad (7)$$

式(7)的右边,代表一个“修正过”的理想气体压力,可以取代 $pV=RT$ 中的 p 。将式(5)及式(7)合在一起,我们便有了对分子本身体积及引力双重考虑后的修正方程,就1摩尔的气体,我们有了:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (8)$$

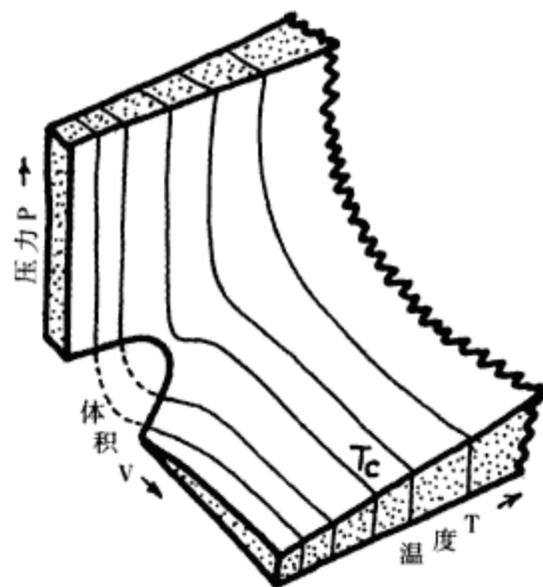
这是1873年荷兰物理学家范德华(J. D. van der Waals)首先提出的。就 n 摩尔的气体而言,此式则变为: $(p + a(n/V)^2)(V - nb) = nRT$ 。

范德华方程式以简单明了的形式,包含了两种使得真实气体偏离理想气体的作用因素。用来代表范德华状态方程式的曲面,当然不像理想气体

的图示那样单纯。图 3-7 勾画出其中一部分,等温线以实线标出,其中的一条以 T_c 标出,叫做“临界等温线”。比 T_c 高温的等温线,看来和图 3-6 理想气体的等温线形状类似,没有特别的低谷和起伏转折;比 T_c 低温的等温线,就会有高点和低点。事实上,在温度足够低时,会有一段范围,其压力变成负数,在图 3-7 上以虚线示出。

图 3-7
 pVT 曲面图

这个图描述的气体,遵守范德华方程式: $(p+a/V^2)(V-b)=RT$ 。



然而,这些高低起伏和负压力,只不过是范德华方程式的“人造产物”,表现了此式不足以完全描述物质的真实状态。真相是:当温度低于 T_c ,压力 p 又够高的时候,分子间的引力会将气体转变为液体或固体。此时,范德华方程式所预测的高低谷起伏行为,在真实世界里已变为混合的气、液、固相共存的状态。图 3-8 描绘的正是这种情况。如此的“非连续”行为,根本无法以任何一个相对单纯的“连续”方程式来描述。

尽管如此,范德华方程式仍然不失为一个有用的修正。若干气体的 a 、 b 值,已经从实验观测中获得。表 3-2 中列出了一些实例。不幸的是,在大范围内,以单一数值的 a 、 b 值,范德华方程式都无法准确地描述一个真实气体的行为。然而,表 3-2 中的数值足以告诉我们各种气体“偏离”理想气体的大概程度。

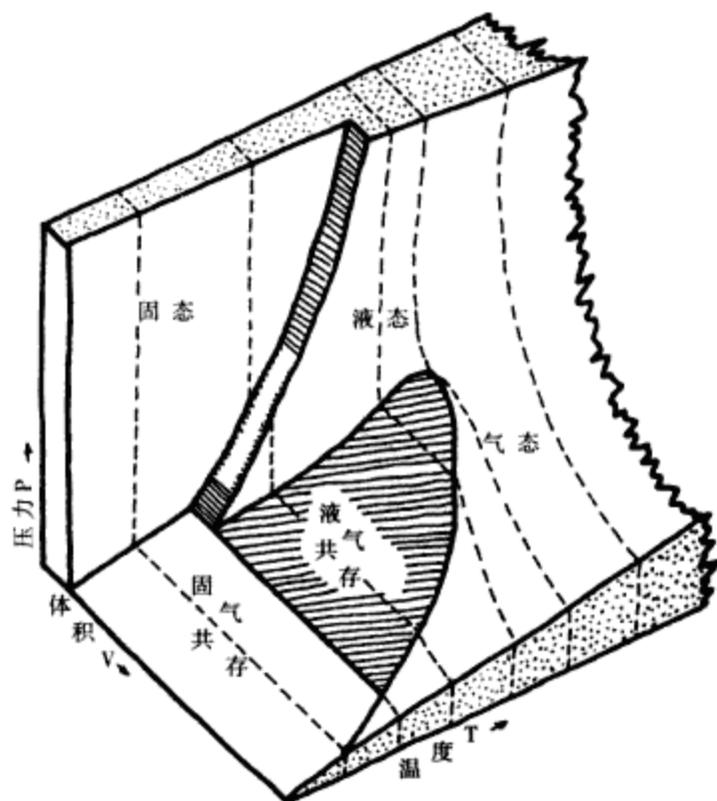


图 3-8
 pVT 曲面图

这个图描述的,是一种凝固时会收缩的物质。这样的立体曲面,无法以一个状态方程式描述,得按具体的实验数据来绘制。

表 3-2 范德华常数值实例

气体	$a(\text{cm}^6 \text{ atm/g mol}^2) \times 10^{-6}$	$b(\text{cm}^3/\text{g mol})$
氦	0.034	23.7
甲烷	2.253	42.8
水	5.464	30.5
氮	1.390	39.1
氧	1.360	31.8
氩	1.345	32.2
二氧化碳	3.592	42.7

现在,我们来检视一个案例,以各种方程式得出的结果,与实验值互相比,也许更有助于明白个中道理。

假定有 1 克摩尔的水蒸气,容积为 1384 立方厘米,温度在 500K。前面说过, R 值为 $82.07 \text{ cm}^3 \text{ atm/g mol K}$,而从表 3-2 可知, $a=5.464 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm/g mol}^2$, $b=30.5 \text{ cm}^3/\text{g mol}$,于是我们就能从以下几个方法算得结果:

(a)理想气体定律:

$$\begin{aligned} p &= RT/V = 82.07 \times 500/1384 \\ &= 29.64\text{atm} \end{aligned}$$

(b)克劳修斯方程式:

$$\begin{aligned} p &= RT/(V-b) = 82.07 \times 500/(1384 - 30.5) \\ &= 30.31\text{atm} \end{aligned}$$

(c)范德华方程式:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \\ &= \frac{82.07 \times 500}{(1384 - 30.5)} - \frac{5.464 \times 10^6}{1384^2} \\ &= 27.46\text{atm} \end{aligned}$$

(d)实验测出:

$$p = 26.07\text{atm}$$

这个例子中,理想气体定律高估了 14%,克劳修斯方程式更糟,高估了 16%,而范德华方程式则高估了 5%。有趣的是,克劳修斯方程式比理想气体定律还有更大误差。其原因是:加入分子本身体积的修正,会提高压力,而分子间的引力修正,则会降低压力,这两者刚好互相抵消。所以,仅仅考虑少掉自由体积的克劳修斯方程式,反而比两者都不考虑的理想气体方程更偏离事实。然而,当密度更大,“自由空间”的修正就会变得更有意义,于是,克劳修斯方程式便要比理想气体状态方程式更近于事实。

一般而言,我们并不知道真实物质的 p 、 V 、 T 和 n 之间的明确关系式。对于大部分的液体和固体而言,我们甚至连粗略的近似都没有。不过,我们万分确定,对每一个物质来说,某种关系式一定存在,而物质本身“知道”



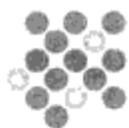
这个式子。一块铝永远精确而重复无误地在一定的温度和压力下,占有一定的体积。我们可以用一个数学函数式,来表明这个普遍的真理:

$$f(p, V, T, n) = 0 \quad (10)$$

这个叙述,表明 p, V, T, n 之间存在某种函数关系,可以写为一个方程式。(如果这个方程式中,所有的项都放到等号左边,则式子右边必定为零)这样的数学式子,就叫做固有的状态方程式,它意味着,变量间必定存在某种关系,也意味着纵使 we 不知道这种关系式(因为我们写不出来),物质本身仍然知道!

你可以从图 3-7 中体会到这个关系式之复杂。图中的曲面反映了大部分物质在凝固时会收缩的事实(除了水之外)。我们也许没有聪明到事先知道,在任选的 p, T, n 下,一个物质的体积有多大,但我们有个固有的认识,确信该物质“明白”它会占有多大的体积。当我们对它重复做实验,这种认识和确信总是证实无误(也就是给定了 p, T, n 的值, V 的值亦决定了,不会改变)。

物质绝对不会精神分裂!!



把状态方程写成展开形式

为了方便起见,适用于 1 摩尔气体的方程式(4),等号的右边通常可以展开成一个“幂级数”,在这种级数中,每一项都是变数的某个次方:

$$pV = A + B/V + C/V^2 + \dots$$

这个展开式,就叫做维里(virial)状态方程式,问题变成了去找到 A, B, C 等的系数,以及它们和温度的关系。就我们已谈到过的状态方

程式,下表列出了这些系数的值。你可以用代数验证它们。

表 1

维里系数	理想气体 $pV=RT$	克劳修斯气体 $p(V-b)=RT$	范德华气体 $(p+a/V^2)(V-b)=RT$
A	RT	RT	RT
B	0	RTb	$RTb-a$
C	0	RTb^2	RTb^2

因此,级数中第一个项之后的其他项,都可以视为偏离理想气体的修正。需注意,压力够低的话,任何一种气体的体积 V 都变得极大,于是,即使 B 、 C 等系数有一定的值,第一项之后的各项都会趋近于零。可见,压力趋近于零时,维里方程式趋近于理想气体定律,就像真实的气体近似于理想气体行为一样。



一些案例

为了阐明状态方程式的运用,让大家更熟悉相关的单位,我们现在来练习做一些简单的问题。为了方便起见,在每个例子中,我们将假定理想气体的状态方程式为 $pV=nRT$ 。

1. 考虑一个直径为 10 米的气球,装满了 1 大气压和温度 300K 的氢气。气球里面的氢气质量是多少?

(a)前面说过,在 $pV=nRT$ 中,当 p 的单位是大气压, V 的单位是立方厘米,则对于 1 克摩尔, R 的值是 $82.07\text{cm}^3\text{atm/K}$;1 克摩尔的氢气,重 2g。



(b)对于球体, $V = \frac{4}{3} \pi r^3$, 其中 V 是体积, r 是半径。因此, 这个气球的体积为 $V = \frac{4}{3} \times 3.14 \times 5^3 = 523.3 \text{ m}^3 = 5.233 \times 10^8 \text{ cm}^3$ 。

(c)状态方程式可以改写成: $n = pV/RT$, 其中 n 是(克)摩尔数, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 300 \text{ K}$, 而 $V = 5.233 \times 10^8 \text{ cm}^3$, 所以 $n = (1 \times 5.233 \times 10^8) / (82.07 \times 300) = 21254 \text{ g mol}$, 就等于 42508g 或 42.5kg 氢气。

2. 一个气球所产生的升力或浮力, 等于气球以及球内气体的总重量与被取代的同体积空气重量的差值。假设大气分子的平均分子量为 29, 气球外壳重 10kg, 而且球体周围大气的温度和压力与球体内的氢气相同。计算气球的浮力。

(a)忽略球壳所占的体积, 则被取代的空气体积、温度和压力与球内的氢气一样。由亚佛加厥定律可知, 被取代的空气摩尔数一定与球体内的氢气摩尔数一样, 就是 21254。

(b)1 克摩尔的空气重 29 克。因此, 被取代的空气重量为 $29 \times 21254 = 616366 \text{ g}$ 或者 616.3kg。

(c)气球和氢气的总重量为 $42.5 + 10 = 52.5 \text{ kg}$, 被取代的大气重量为 616.3kg, 因此, 气球的升力为 $616.3 - 52.5 = 563.8 \text{ kg}$, 大约 1242lb。

3. 有位汽车司机, 在大热天开始长途旅行之前, 检查了轮胎的压力。轮胎压力是 31psi, 气温是 72 °F。经过了几个小时的驾驶, 他又一次检查了轮胎压力, 发现是 37psi(我们假定这些标示的压力值是“绝对”的; 在下一章将会讨论“绝对压”和“计示压”的不同)。轮胎里的空气温度是多少?

(a) 我们假定 $pV=nRT$, 没有漏气, 而且没有体积改变。

(b) 因为 V 、 n 和 R 保持不变, 我们可以用小字 1 代表初始状态, 小字 2 表示最终状态, 写出下列的式子:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2 / nR}{p_1 V_1 / nR} = \frac{p_2}{p_1}$$

(c) 从上式

$$\begin{aligned} T_2 &= T_1 \times p_2 / p_1 \\ &= T_1 \times 37/31 = T_1 \times 1.194 \end{aligned}$$

(d) 在 $PV=nRT$ 里, T 代表绝对温度, 或气体温标的温度。在华氏温标中, 此绝对温度(或兰金温度)的值, 就等于华氏温度加上 459.68, 因此, $T_1 = 531.68R$, 而 $T_2 = 1.194 \times 531.68 = 634.82R$ 。我们减去 459.68, 得到 175 °F, 这是轮胎里空气的最终温度, 上升了华氏 103 度, 大约是摄氏 39.4 度。

刚才计算出的轮胎温度变化是挺常见的。所以, 你就可以明白为什么汽车和轮胎制造商总是建议顾客, 在轮胎冷的时候测量轮胎压力, 而且不要在轮胎跑得热的时候, 放气降低胎压, 以免导致正常温度下胎压的严重不足。同时要注意到, 这个问题也是气体测温法的应用练习!

重点

下面的陈述总结了本章提到的要点:

- ▶ 1. 系统是真实世界里, 我们特别挑出来进行观察和记录的一部分。它通常是一些物质的组合, 一个对象或一组对象, 它可以简单到是一桶水, 也可以复杂到是一个发电厂。边界是一个有用的概

念,用以辨识一个系统。它是一个封闭的几何曲面,曲面的其中一边是系统,而另外一边就是外界。

- ▶ 2. 我们以性质来定量地描述一个系统。性质是一些量,像长度、体积、质量、压力和温度。它们只是从一些测量得出的数字,而测量的操作步骤是经过精心定义的。一组特定的性质数值,便描述或定义了系统的状态。
- ▶ 3. 表达性质和交互作用(热和功)所用的单位,是基于任意选定,但广为接受的一些基本标准。对于机械力学性质,用到了三种单位系统:公制,或称 cgs 制,以公分、克、秒为基础;国际单位制(以前称为有理单位制或 MKS 制),以米、千克、秒为基础;英制系统,以呎、磅、秒为基础(见附录 1)。温度有别于纯粹力学的量,其测度按照第 2 章所讨论的方法,有不同的标度系统。
- ▶ 4. 描述系统状态的一组性质数值(特别是 p 、 V 和 T),有时候能够以一个代数式来表达它们之间的关联,称为状态方程式。有些物质的状态方程式已经找到,并可以写出来;对大多数物质来说,是无法这样的。
- ▶ 5. 有个简单而又实用的状态方程式,叫做理想气体定律,可写成: $pV = nRT$ 。 R 是通用气体常数,它的数值取决于 p 、 V 、 T 的单位,但是它的向度一定是功 / 摩尔度。注意,在所有的状态方程式中,压力和温度“必须”是它们绝对标度的值;不要用计示压,一定要用凯氏或兰金温度,当然,还要有对应的 R 值。
- ▶ 6. 状态方程式 $pV = nRT$ 中,气体的量用 n 来表示,即摩尔数。1 摩尔的物质是一个特定的质量数,或是重量单位(克、磅、吨等),数目等同于该物质的分子量。一种物质的分子量,是该物质一个分子(最小的稳定原子团)的重量,相对于自然界含量最丰的碳同位素的一个原子重量(被定值为 12.0000)。

状态测试（“政治家才能”^①测验）

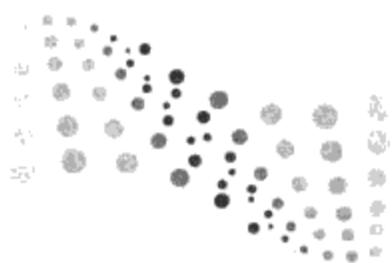
- ① 参考原子质量表(见附录IV),计算下列分子的分子量:
- | | | | |
|-----|-------------------------|--------|---------------------------------|
| 硫化氢 | H_2S | 四氯化碳 | CCl_4 |
| 氰酸 | HCN | 氯化钠 | NaCl |
| 氨 | NH_3 | 乙醇 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |
| 硫酸 | H_2SO_4 | 六氟化铀 | UF_6 |
| 丙烷 | C_3H_8 | 三氟一氯甲烷 | CClF_3 |
- ② 空气的有效分子量是 29,换句话说,1 千克摩尔的空气是 29kg。(这就是说,空气像是一种气体,其分子的质量是碳原子的 29/12。)在 0°C 和 1atm 的标准温度和大气压(STP)下,一个大小为 $10\times 10\times 3\text{m}$ 的房间里有多少千克的空气?多少磅摩尔?
- ③ 假设某种气体遵守状态方程 $pV=nRT^2$,这里 T 是理想气体温度计的温度, n 是摩尔数, V 是体积, p 是气体压力,而且 R 的值是 10^4J/kg mol K^2 。当温度是 27°C ,压力是 10^7N/m^2 ,分子量是 100 时,该气体的密度是多少 kg/m^3 ?
- ④ 气体 A 遵守理想气体定律 $pV=nRT$,其分子量是 50。当温度为 300K ,压力为 $3\times 10^6\text{N/m}^2$ 时,容器中装有 1 千克摩尔这种气体。气体 B 遵守状态方程 $p(V-nb)=nRT$,其分子量为 100。温度 400K ,压力 $2\times 10^6\text{N/m}^2$ 时,气体 B 占有 1m^3 的体积。哪一种气体有更大的摩尔密度(n/V)?哪一种有更大的质量密度(m/V ,其中 $m=nM$, M 为分子量)?假设 $b=0.06\text{m}^3/\text{kg mol}$ 。
- ⑤ 气体“亚芳”的状态方程是 $pV=RT$ 。气体“嘎芒”的状态方程是 $p(V-b)=RT$ 。气体“罗荃”的状态方程则为 $(p+a/V^2)V=RT$ 。

① 译注:英文为 statesmanship,则为本书畅言之“状态”,此乃作者的一语双关也。



假设三种气体有相同的分子量,而且 $b=0.05\text{m}^3/\text{kg mol}$, $a=4\times 10^5\text{J m}^3/\text{kg mol}^2$ 。在给定 T 和 p 下,哪个气体有最高的密度? 哪个密度最低?

- ⑥ 某种气体遵守状态方程 $p(V-b)=RT$ 。当 $t=27^\circ\text{C}$, $p=10^5\text{N}/\text{m}^2$, 它和分子量为 100 的理想气体具有相同的密度。若 $b=0.10\text{m}^3/\text{kg mol}$, 该气体的分子量是多少?
- ⑦ 地球的重力场吸引着大气,也因此形成了地球表面的大气压,此气压足以支撑 76cm 高的水银柱,一如在气压计中所显示的。假设地球半径为 6400km,水银的密度是 $13.5\text{g}/\text{cm}^3$,大气的分子量为 29,且 $pV=nRT$,其中 $R=82\text{L atm}/\text{kg mol}$ 。忽略地心引力随着海拔高度的变化,试着回答以下各问题:
- (a) 大气的总质量是多少? (提示:作用于单位质量气体的引力,等于作用于单位质量水银的引力。)
- (b) 假如大气中每一个分子的质量增加了,分子量变为 87 而非原来的 29,那么地球表面的气压是多少?
- (c) 假设没有引力效应,所有的大气可以装进一只容积与地球体积相同的空心球,且温度为 300K,则气压为多少? 回想一下,球的体积为 $V=4\pi r^3/3$,表面积为 $S=4\pi r^2$,其中 r 是球半径。
- ⑧ 一架飞机的舱容量是 5000m^3 。在巡航高度时,舱内气压为 500 托,在起飞时为 750 托。假设大气分子量为 29,舱内的温度保持在稳定的 300K,舱内空气重量在起飞和巡航高度时有什么不同?



4

回到工作(功)

先前谈到一些我们称之为“功”的交互作用,现在,我们要检视更多的细节,以及如何测量它。能够“计”功是很重要的,不管是怎么办到的,付出了多少代价,我们得知道是做了多少功,或需要多少功。我们将特别着意去计算一个膨胀的气体所做的功,因为所有的热引擎(热机)都涉及这种膨胀的过程,而热引擎正是我们科技社会赖以为基础动力的主要源头。



概说机械功

对查理洞人而言,甚至对今天大多数的我们而言,讲到“功”的最原始最单纯的感觉,就是“会使我们疲累的东西”。从日常经验里,我们会感到自己有多累,便知道做了多少工作(功),这取决于我们的肌肉用了多大的力来推、拉或举了多少距离。从简单原始的经验,我们引申出了功的机械定义:力和长度的乘积。就像我们在第1章里提到过的,这个定义用符号形式来写便是:

$$W = F \times L \quad (1)$$

当一个力 F 用上一段距离 L , 所做功的量便是 W 。如果你举起 10 磅重的东西, 移动了 2 呎(英尺)的距离, 你就做了 $10 \times 2 = 20$ 呎磅的功。力和距离有其他的度量单位, 所以功也有其他的单位。这些单位的细目我们放到附录 I 里去讨论, 其中常用的一些, 就列在表 4-1 里。

表 4-1 三种计测功的单位, 取决于你用的尺和秤

力	(作用的)距离	(所做的)功
达因 dyne(=g cm/sec ²)	公分(厘米)	尔格 erg(=10 ⁻⁷ joule)
牛顿 Newton(=kg m/sec ²)	公尺(米)	焦耳 joule(=0.73756 ft lbf)
磅 pound(=slug ft/sec ²)	英尺(呎)	呎磅 ft-lb(=1.35582 joule)

应该注意到, 如果有做“功”, 则“力”和“距离”都必备。从式(1)中可以看到, 如果力 F 和距离 L 两者中有一个为零, 则功 W 为零。所以我们前面说过, 不管你使多大的力去推一堵墙, 也不管你推得多累, 只要墙没动半分, 你就没有做“功”, “苦”劳不能记为“功”劳也!

同理, 一个自由落体的运动, 若不受制于任何阻力, 比如滑轮上的一根绳子拉住它, 则不管它落下多远, 运动多长的距离(位移), 它还是没有做功。不过小心点, 地球的重力场对这个自由落体是有做功的; 也就是说, 重力会以 980cm/sec^2 的加速度让它加速。如果用个滑轮和绳子吊住, 这个物体得以缓缓下降而不加速, 那“重力”仍然会对它做同等量的功。进一步说, 这个物体也会做同等量的功。这一点可以单独被验证, 因为它“拉”住绳子, 形成了张力, 大小和重力一样, 乘以它下降的距离, 结果是和重力对它做的功一样的大小。这个功可以被利用上, 比如, 透过那个绳子和滑轮, 拉抬滑轮另一边的一个重物。当这个物体自由落下时, 地球重力场对它做功的结果, 是使它的动能增加, 而动能的大小, 相当于它的质量与速度平方的乘积的一半, 即 $mv^2/2$ 。

查理洞人早就知道, 如果他掷的石头愈重, 或丢得愈快, 他的手就会感

到愈累。只不过,他从来没想到过取个名目,用些数字,来描述石头出手时,他对石头所做的功。

累坏了,背痛得不得了,
全都是为了扛这块大肉回家。



膨胀气体所做的功

我们现在要大力关注一个膨胀气体所做的功,特别是气体在气缸里推动活塞的例子,这就是世界上第一个实际有用的蒸汽引擎的做功机制。今天,这一机制也还同样在大多数的汽车引擎里应用。让我们仔细研讨一下,如何计定气体推动活塞所做的功。

如图 4-1,我们设想一个圆筒气缸,里头有个活塞,让其下方的气体以压力 p 给顶住了。假定这个活塞是无摩擦的,而且和气体处于“力学平衡”状态,即“不动”的状态。于是,气压往上推活塞表面的力,完全等于活塞和其上面砝码往下压的重量。我们现在打开一点节流阀门,让气体得以进入气缸,这样,诸如锅炉产生的水蒸气之类的气体,得以缓缓流入,气缸内的压力就增加了。向上推力变得大过向下压的重量,所以活塞往上移升,气体继续流入,活塞上升一段距离。然后,我们关上阀门,活塞便停在那里,又处于上下推力平衡的不动状态。

只要知道活塞移动的距离,我们便可以相当容易地计算出这个活塞所做的功。假设它上移了 10 公分,活塞加上砝码的重量是 8 公斤。在地球的重力场里,1 克的物质压在静止物件上的力是 980 达因,8 公斤的力是

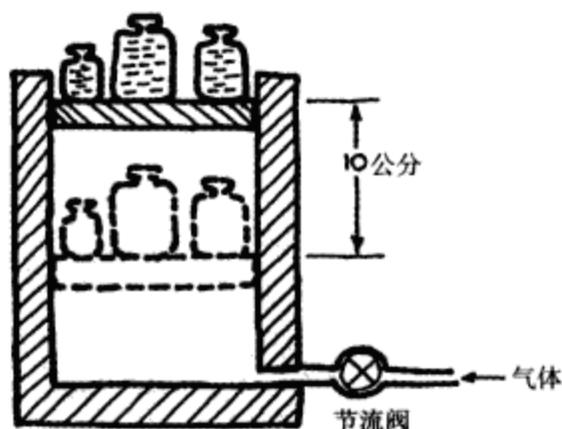


图 4-1

膨胀的气体可以做功

在此图中，膨胀的气体正在举起活塞和其上的砝码。

高压气体通过节流阀进入缸筒，使筒内的压力保持固定不变，但又稍稍足以推动活塞缓缓上移。

$8000 \times 980 = 7840000$ 达因。因此，所做的功是 $8000 \times 980 \times 10 = 7.84 \times 10^7$ 尔格 = 7.84 焦耳 (1 焦耳 = 10^7 尔格)。

也可以用别的办法来计算功。如果我们知道气体的压力和活塞的面积，则显然的，活塞下方的气体推力会等于气压乘以面积 (假定我们让气体慢慢流进气缸，以便活塞缓缓上升，而缸内的气压保持不变)。就我们正在讨论的案例，假定活塞的直径为 10 厘米，而气压为 105 达因 / 平方厘米，气体的推力便是 $10^5 \times 25\pi = 7.85 \times 10^6$ 达因。活塞移动了 10 厘米，所以，做的功是 7.85×10^7 尔格或 7.85 焦耳。这和我们先前以活塞和它所支撑的重量所导出的结果，没啥子不同。我们所假设的气压值是不是太巧合了！

事实上，我们挑的气压值稍有一点点大了，因为其推力为 7.85×10^6 达因，比向下压的重量 7.84×10^6 达因稍微大了一丁点儿。如果活塞上下的力真的完全一样，仅仅是方向相反，那活塞就不会移动，也就不会做功。一个系统中的力刚好互相完全抵消，便会处于平衡状态，即没有改变或不动的状态。如果活塞及其上面的重量，只稍稍超过气体上推的力一丁点儿，活塞就会以无限小的速率缓缓下降，对气体做功。相反的，只要推力增加了一点点儿，活塞改为向上提升，便又造成气体对活塞做功。

当系统在这种非常接近“平衡”的状态，力只要有无限小的一丁点儿改变，其运动便会改为相反方向，如此的程序称为可逆的程序，而这过程中所

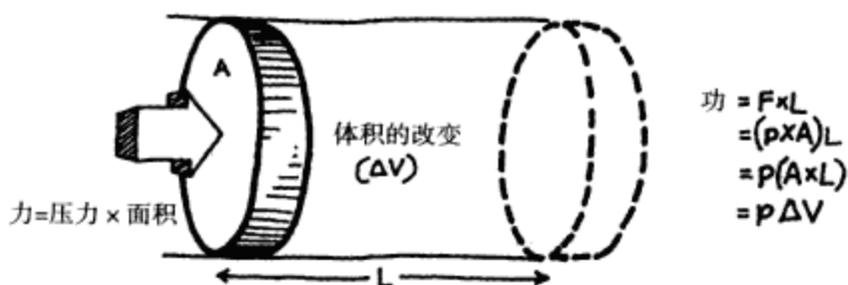
做的功称为可逆功。真正可逆的过程只是个想象,如果真要有的话,就得要有无限长的时间去让它发生,结果是没法观测。查理洞人仔细看后,会说根本没事情发生!即使是这样,“可逆”的概念依旧蛮有用的,我们也常常会引用来作为理想化的极致案例。

刚才在计算功的时候,我们发觉:功是气体压力、活塞面积和位移的乘积。不过,如图 4-2 所示,面积和距离的乘积实际上是个体积,所以我们可以说:气体所做的功,等于它的压力乘以其体积的改变。因为压力是单位面积上的力 F/L^2 ,而体积是 L^3 ,所以 pV 的乘积和功的量纲都一样是 $F \times L$ 。事实上,如果要做功,就得有体积上的变化(记得,推墙无功!)

图 4-2

有个简易妙方

计算膨胀气体在等压下的做功,只需将压力乘以体积的改变量。



我们说了那么多,若以符号来简单表示,便是:

$$W = p(V_{\text{终了}} - V_{\text{初始}}) = p\Delta V \quad (2)$$

三角符号 Δ (发音 delta)是个缩写,代表变化, ΔV 就是代表起始的体积与终了的体积之间的差异。通常,可以方便地将一个定量的变化,看成是很多很多个极小量变化的累积。于是,以符号 $\delta W = p dV$ 来表示,其中的 δW 代表的是无限小的功,或“微分”量的功, dV 也表示是无限小或“微分”量的体积变化。(我们以 δ 来表示极小的“交互作用”量,而以 d 来表示“性质”的极小变化量,个中道理以后自会呈现出来。)运用这些术语,伴随系统体积变化的“功”,普遍就叫做 $p dV$ 功。

即使变化并非简单的直线位移,我们仍然得以用“压力乘以体积的变化”来计算其 $p dV$ 功。比如说,想知道吹起一个气球所做的功,只需要以

气球里气体的压力乘上气球前后体积大小的差异,而不论其形状为何。在气球膨胀的过程中,气体实际上做了两件事:其一是克服气球外面的,向球挤压的大气压力,其二是伸展气球球壳本身。

在上述气缸的计算里,我们假定了活塞是没有摩擦的;如果将活塞和气缸之间的摩擦算进去,气体做的功就要大一些,而不仅仅是活塞及其所支撑的重量乘以位移的距离。更且,上述的气缸还假设没有大气压力使劲在活塞上;如果活塞外是大气,则气缸里的气压还要更大,事实上,必须是外头的大气压加上 10^5 达因/平方厘米的压力才行。

顺便提一下, 10^5 达因/平方厘米只不过是海平面大气压的十分之一。海平面大气压力公定为 1.013246×10^6 达因/平方厘米,或者 $1.013246 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (牛顿/平方米,又称为“帕斯卡”)。你也许会回想起来,这样的大气压力正好足以支撑 76 厘米(即 29.921 吋(英寸))高的水银柱。更通俗的英制单位,则是 14.696psi(磅/平方吋)。

实用上,大多数用来量度气缸内压的压力计,其感测组件必然也暴露在大气当中,我们前面拿来计算的 10^5 达因/平方厘米,正是由这些压力计读出的数值。意思是,大多数的压力计直接读出的是个“压力差”,通常是待测的压力与参考压力(通常是用周围大气的气压值)之间的压力差。这样的压力差叫做“计示”压力,一般以一个小写字母 g 来表示。例如,25psig 是指计示压为 25 磅每平方吋,而 25psia 则代表 25 磅每平方吋的“绝对”压力。在正常的大气条件下,海平面上的绝对压等于计示压的读数加上 14.696 磅每平方吋。

简单地说,计示压和绝对压之间的差值,就等于当地的大气压,即:

$$p_{\text{计示}} = p_{\text{绝对}} - p_{\text{周围大气}} \quad (3)$$

附录 I 中讨论了压力的测量。

计算气缸气体所做的功时,如果考虑到摩擦和周围大气的压力,结果

必然是：

$$\begin{aligned} \text{气体所做的功} &= \text{活塞所做的功} + \text{克服摩擦力做的功} \\ &+ \text{向上推回大气压力所做的功} \end{aligned}$$

于是，气体所做的“全部”的功，总是等于作用于活塞上“全部”的力乘以其位移，也就是它的“绝对”压力乘以体积的改变。此系统所做的“净”功，即扣除了对大气所做的功，等于“计示”压力乘以体积的改变。

在上一章，我们讨论了状态方程式这一概念，用以描述一个系统的基本性质，压力、体积和温度之间的关系。对气体系统而言，我们有了关系式 $pV=nRT$ ，此式对所有压力趋近于零的气体皆为真，而且在相当宽的范围内是个不错的近似。我们也刚刚学得， pV 必定含有和功一样的量纲。因为 n 只不过是一个表示多少摩尔的数值，所以 R 的量纲必定是“功每度每摩尔”，在前面我们只是信其然的，我们现在可以眼见为实了。

我们已经知道， R 是 82.07 立方厘米大气压每度每摩尔，或 $\text{cm}^3 \text{atm}/\text{mol K}$ 。假设有个活塞，面积 10 平方厘米，被一大气压 ($1.013 \times 10^6 \text{ dynes}/\text{cm}^2$) 的气体所推动，如果活塞移动了 8.207 厘米，则气体做功为 $10 \times 1.013 \times 10^6 \times 8.207 = 8.314 \times 10^7$ 达因 = 8.314 焦耳。当然，压力乘以体积的改变为 $1 \text{ atm} \times 10 \text{ cm}^2 \times 8.207 \text{ cm} = 82.07 \text{ cm}^3 \text{atm}$ 。所以，如果 R 的值为 $82.07 \text{ cm}^3 \text{atm}/\text{mol K}$ ， R 也必须等于 8.314 J/mol K，就像表 3-1 所列出的那样。

在这个再造(娱乐)活动中，
带来膨胀的，是功，而非金钱。



压力变化下的功

我们以前一直谈的,都是压力不变而体积改变的情况。所做的功,可以直接写成:

$$W = p(V_f - V_i) = p\Delta V \quad (4)$$

V_i 代表开始体积, V_f 代表终了体积, ΔV 是其间的体积差。然而,如果体积改变的同时,压力也改变的话,将如何计算? 要回答这个问题,我们先回顾一下图 4-3 所示的等压程序: 压力保持一定, 而体积由 V_i 变为 V_f , 所做的功可知是 $p(V_f - V_i)$, 即图中斜线所画出的面积。

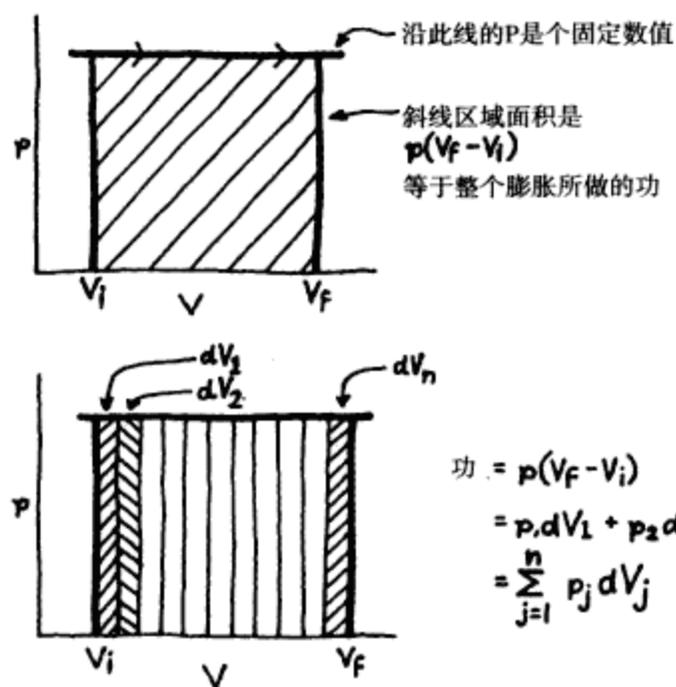


图 4-3

等压下的膨胀气体所做的功

在 pV 图(有时叫做“ pV 指示图”)上,面积代表功的大小。此处,水平线表示气体膨胀的路径,一路上压力固定不变(等压),直线下方的斜线区域,代表“整个膨胀过程所做功的总量”。【图中文字】沿此在线的 p 是个固定数值/斜线区域的面积是 $p(V_f - V_i)$, 等于整个膨胀所做的功/功。

现在,让我们将这块区域切成许多垂直小块,如同许多细柱。所切出的第一小块面积为 $p_1 dV_1$, 第二块的面积为 $p_2 dV_2$ 等, 众 dV 小块的宽度, 都是小到不能再小的微分值。注意到每一小块 $p_j dV_j$ 代表了一个微分量

的功 δW_j , 于是, 整块斜线区域的面积, 便等于所有的小块面积加起来的总和, 也即是全部的功:

$$\begin{aligned}
 W &= p_1 dV_1 + p_2 dV_2 + p_3 dV_3 + \dots + p_n dV_n \\
 &= \sum_{j=1}^n p_j dV_j
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

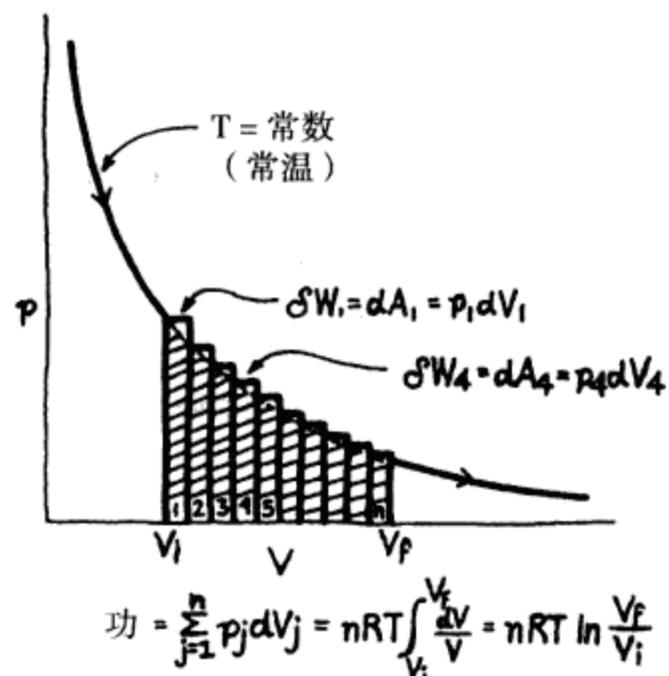
第二行的符号, 用上了一般的数学缩写形式; $\sum_{j=1}^n p_j dV_j$ 只不过单纯的表示所有从 $j=1$ 到 $j=n$ 的各项都加起来的总和。

现在我们可以回到压力变化的情况了。图 4-4 有条等温线, 代表的是在一个固定温度(等温)下, 压力和体积之间的关系。对一个气体沿着等温线(或直或曲)的操作来说, 气体所做的功便是曲线下方介于起始和终了之间的面积。问题是如何计算出来。我们沿用上述的切为许多小块的办法, 并进一步假设, 在这么微小的体积改变里, 压力是几乎不变的。结果是如图 4-4 的一排小柱块, 像书架上的书从高到低排在一起。如果将这些小柱块的面积加起来, 我们可以得出由 V_i 到 V_f 的一个相当不错的面积近似值。如果我们将 dV 变得更小, 小柱块变得更多, 这个近似值就更接近于曲线下的实际面积。当 dV 变得无限小, 则 $p dV$ 的总和就会真的等于

图 4-4
等温下的膨胀气体所做的功

所做的功大小仍然等于膨胀曲线(等温线)下方的斜线面积, 但不再是一个压力值乘以一个体积的改变值, 因为压力也和体积同步在改变。

要估算出功的大小, 我们只好用积分法; 意思就是, 必须将许许多多非常小片的面积全部加起来。





曲线下的面积了。

不过,为了要执行 $p dV$ 的加总,我们必须知道每一个 dV 所对应的 p 值。我们找来状态方程式,看看有没有帮助。为了简化,我们假定现在面对的是个理想气体,即在任何时候,都符合理想气体定律 $pV=nRT$,由此我们解出 $p=nRT/V$,把它代入式(5):

$$W = \frac{nRT_1}{V_1}dV_1 + \frac{nRT_2}{V_2}dV_2 + \frac{nRT_3}{V_3}dV_3 + \cdots + \frac{nRT_n}{V_n}dV_n \quad (6)$$

只要是理想气体,上式对任何一种膨胀都适用。以我们正在讨论的等温例子,还可以进一步简化上式。因为是等温的情况,所以曲线上所有的 T 都相同。于是我们得到:

$$\begin{aligned} W &= nRT(dV_1/V_1 + dV_2/V_2 + \cdots + dV_n/V_n) \\ &= nRT \sum_{j=1}^n dV_j/V_j = nRT \int_{V_i}^{V_f} dV/V \end{aligned} \quad (7)$$

现在,我们又用上了一个通用的数学缩写符号。

符号 \int 叫做“积分”符号。它代表了 Σ 的极限情形,即当 dV 变成无限的小,而小方块的数目变成几乎是无限大的时候。 V_i 和 V_f 出现在积分符号的上下端,代表积分的“上下限”,它们只是意味着,这相加(积分)的过程是有区间的,从 V_i 开始到 V_f 終了。我们注意到 \int 有点像拉长的英文字母 S,其字源是希腊字母 Σ (发音 sigma)。 Σ 可以用来表示任何一种大小的 dV 加起来的总和,不管 dV 有多大。然而 \int 一定代表无限小的 dV 的总和。

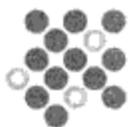
跟在 \int 符号后面的叫做“被积分函数”,只要被积分函数是以 d 开始的,积分的结果就是 d 后头的函数“于区间終了”的值减掉“于区间起始”的值,

比如, $\int_{x_1}^{x_2} dx = x_2 - x_1$ 。(当下我们得小心,前面提到过符号 δ ,如果被积

分函数是以 δ 而非 d 来写,则我们不可以写下 $\int_1^2 \delta w = w_2 - w_1$ 。这个道理

以后再详细说明。)

式(7)所写出的总和或积分是如此重要,在科学领域里又老是要碰到,我们待会儿将花点时间特别巡游一番,来看看如何计算这个式子。为了让这趟旅途值回票价,你得先知道一点“对数”的概念。你们当中尚未碰到过这种数值表达形式的,就请先逛一趟附录2的对数花园。你们当中已经熟谙对数的,不妨进去以下的对数小园回味一下,可能会有点帮助。



对数小园

任何一个数目都可以是某个底数的自乘若干次数,表达时以底数右上角加个小写的数字,叫做指数。在对数言语中,这自乘的次数被称为对数。比如 $y=a^x$, 即“ y 以 a 为底数的对数为 x ”, 或写为 $\log_a y=x$ 。一个常用的底数为 10, 比如 $100=10^2$, 或 $\log_{10} 100=2$ 。以 10 为底数的对数, 称为常用对数, 其对数表广为利用。当我们写下 \log 而不指明底数, 则无疑是用 10 为底数的常用对数。

另一重要的底数为 $e=2.71828\dots$ 。像圆周率 π (圆周长除以直径之比) 一样, e 和 π 都只能以小数点后无穷多的数字来表达。尽管看来笨拙, e 和 π 都非常有用。以 e 为底数的对数, 称为自然对数, 或纳皮尔对数^①, 通常以 \ln 代表。所以, 如果 $y=e^x$, 则 $\ln y=x$ 。

因为 $a^x \times a^y = a^{x+y}$, 很容易可以看到对数的特性:

$$\log m + \log n = \log(m \times n) \quad (8)$$

$$\log m - \log n = \log(m/n) \quad (9)$$

$$\log m^r = r \log m \quad (10)$$

不论底数为何, 以上的陈述都为真。

^① 为纪念发明对数的数学家纳皮尔(John Napier, 1550—1617)。



有时候我们可能只会有一张对数表以供查阅。为了换算,我们得搞清楚自然对数和常用对数的差别何在。假设 $y=10^r$, 于是 $r=\log y$, 则

$$\ln y = \ln 10^r = r \ln 10 = (\log y)(\ln 10) \quad (11)$$

$\ln 10$ 为一个定数: $\ln 10=2.302584092994045\dots$, 取近似值, 则为

$$\ln y = 2.303 \log y \quad (12)$$

同理, 我们也可以假设 $y=e^r$, 然后用同样的推理方法, 并取 $\log e=0.434294481903151\dots$ 的近似值, 写出以下的换算式子:

$$\log y = 0.4343 \ln y \quad (13)$$

可见, 我们可以简单地将对数之间互相换算。此外, 自然对数的重要特色之一, 是当 x 为一个很小的数目(也就是 x 比 1 要小得多)时:

$$\ln(1+x) = x \quad (14)$$

这是个很好的近似, x 愈小, 上式愈真。显然, 如果 x 趋近于零时, 等号两边都趋近零, 上式变成确切为真。查表可见, 当 x 的值大到 0.1, $\ln(1+x)=\ln(1.1)=0.095$, 上式的准确度仍在 0.1 的百分之五以内。



回到等温膨胀之旅

就我们当下的目标, 自然对数的一个关键特色就包含在对数小园的式(14)中。我们可以将“一个很小的数”换成“此数加 1 之后的自然对数值”, 反过来也可以。我们将好好地利用这个特性到式(7)中, 为方便参考, 我们

把这个式子重写于下：

$$W = nRT(dV_1/V_1 + dV_2/V_2 + dV_3/V_3 + \cdots + dV_n/V_n) \quad (7)$$

每个 dV 都是 V 的极小增量, 因此 dV/V 都比 1 要小很多, 我们就可以比照式(14), 将它们换成对数形式:

$$\begin{aligned} dV/V &= \ln(1 + dV/V) = \ln\left(\frac{V + dV}{V}\right) \\ &= \ln(V + dV) - \ln V \\ &= d \ln V \end{aligned} \quad (15)$$

最后一步可能没那么直白, 需要想一下才懂。倒数第二步的 $\ln(V + dV) - \ln V$ 代表的是: 当 V 值从 V 走向 $V + dV$, 自然对数 $\ln V$ 的改变。而按微分的定义, 这正是自然对数 $\ln V$ 的微分变化量 $d \ln V$ 。于是, dV/V 本是一个小小的对 V 的比数改变, 最后等同于小小的“对 $\ln V$ ”的微分改变。如果我们把它代入式(7), 则

$$\begin{aligned} W &= nRT(d \ln V_1 + d \ln V_2 + d \ln V_3 + \cdots + d \ln V_n) \\ &= nRT \sum d \ln V_i = nRT \int_{V_i}^{V_f} d \ln V \\ &= nRT(\ln V_f - \ln V_i) = nRT \ln(V_f/V_i) \end{aligned} \quad (16)$$

因此, 一个理想气体膨胀时所做的功, 在等温条件下, 可以容易地以对数形式计算出来, 结果等于: 气体膨胀前后体积比率的自然对数值乘以 nRT , n 为气体的摩尔数, R 为气体常数, T 为绝对温度。

这么长而细致的推论, 有个关键, 值得节录于下:

$$\begin{aligned} \int_{V_i}^{V_f} dV/V &= \sum_1^n d \ln V_i = \int_{V_i}^{V_f} d \ln V \\ &= \ln(V_f/V_i) \end{aligned} \quad (17)$$

同理,上式也必定适用于任何其他的变量,例如 p 或 T 。所以我们可以写下:

$$\int_{T_i}^{T_f} dT/T = \ln(T_f/T_i), \int_{p_i}^{p_f} dp/p = \ln(p_f/p_i) \quad (18)$$

最好把上式牢牢记住,因为对一个变量本身比数(分数)的积分屡屡出现。当然,一般而言,可以用 x 来代表任何一个变量:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \ln \frac{x_2}{x_1} = 2.303 \log \frac{x_2}{x_1} \quad (19)$$

让我们以实际的计算来结束这趟巡游。假定有个气缸和活塞整个浸在沸水里面,也就是处在定温 373K 当中,如图 4-5 所示。

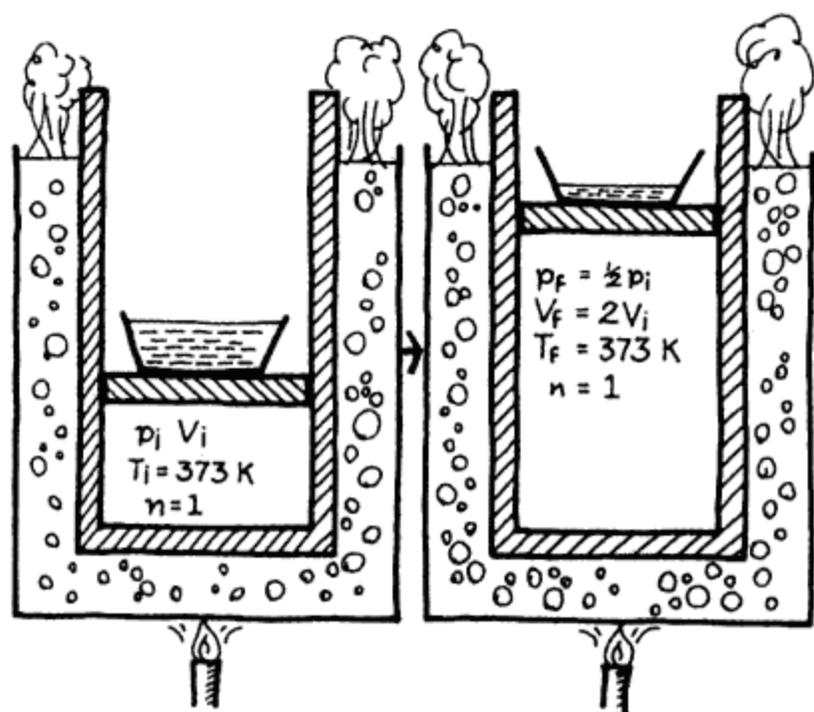


图 4-5
用等温膨胀气体做工
(功)的一个方法

假定有 1 克摩尔的气体在气缸内,开始的时候,气体压力恰恰足以支撑活塞和其上的一盆水。当这盆水蒸发掉了,它向下压的重量就愈来愈轻,于是活塞往上移升,直到气缸内气体的体积比开始时大了一倍为止。从式(15),可算出所做的功:

$$\begin{aligned}
 W &= RT \ln(V_f/V_i) = RT \ln 2 \\
 &= 8.314 \times 373 \times 0.693 \\
 &= 2150J
 \end{aligned}$$

注意到以下这一点：只有终了和开始体积的比率才重要，实际的体积本身是多少，则毫不相关。也许活塞加大重量，气缸加大重量，也许实际气体的体积一开始就减半了，也许压力增加了一倍，但这个一定量的气体在定温下膨胀一倍的体积时，它所做的功都是一样，而不论实际的压力与体积的大小。特别要声明，只有理想气体才这样。真实的气体得上别的状态方程式，对 $\int_{V_i}^{V_f} p dV$ 的积分计算原则仍相同，但要繁杂一些。

现在可以比较一下等温和等压两个不同的案例，这可有意思了。我们可以将图 4-5 的气缸从沸水里头提出来，直接放在火炉上，同时将活塞上的那盆水加个盖子罩住，这样子，活塞和那盆水的重量就不会改变，代表固定的压力，而火炉加热的结果，气体的体积便在等压状态下慢慢膨胀，活塞也会慢慢上推。从式(4)，如果体积加倍了，就变成：

$$\begin{aligned}
 W &= p(V_f - V_i) = \frac{RT_i}{V_i}(2V_i - V_i) \\
 &= RT_i = 8.314 \times 373 = 3100J
 \end{aligned}$$

可见，等压膨胀比等温膨胀几乎多做百分之五十的功。就以上的例子，等压膨胀多做的功是因为要抬高那盆水，而等温膨胀中，那盆水不断蒸发掉，也就不需要更多的力气对它做功了。



案例

在第 3 章结束的时候,我们计算过在温度 300K,1 大气压下,一个直径为 10 米的气球里有多少的氢气。我们计算得知,气球的体积是 523.3m^3 ,气体的量是 21.25kg mol ,或者说是 42.5kg 。现在计算一下气球在充气膨胀过程中,为了抵制大气,得做多少功?

我们将假设膨胀过程发生在一个定压为 1 大气压的大气环境中,最终的膨胀体积与第 3 章的例子相同,而且可以忽略在膨胀过程中,为了伸展球壳所需做的功。

(a)通过方程式(4)可知。在等压膨胀过程中所做的功是: $W = p(V_f - V_i)$;

(b)开始的体积 V_i 为零,最终的体积 V_f 是 523.3m^3 ,大气压力为 $1.013 \times 10^5 \text{N/m}^2$,因此:

$$\begin{aligned} W &= 1.013 \times 10^5 \text{N/m}^2 \times 523.3 \text{m}^3 \\ &= 530.1 \times 10^5 \text{Nm(或 J)} \end{aligned}$$

我们从前一章的计算得知,气球可以浮重 564kg (等于气球的浮力),而每一千克所施的向下的力是 9.8N ,因此,气球负载为 564kg 时,每升浮一米,它就做 $9.8 \times 564 = 5527\text{Nm(或焦耳 J)}$ 的功。

假如气球的升浮能力和高度无关,则对它充气所做的功,足以使它的有效载荷上升到 $530.1 \times 10^5 / 5527 = 9591\text{m}$ 的高度。这个高度比圣母峰(珠穆朗玛峰)还要高 700m ! 事实上,大气的密度随着高度的增高而显著降低,所以了,气球的升浮能力在它爬升到那个高度之前,老早就逐步消失殆尽了。(然而,用于天文和气象研

究的气球在离开地面时,其球壳有很大程度是松弛的,所以它们的体积可以随着高度的升高,因周围大气压力的降低而增加。透过这种方法,比起固定体积的气球,它可以在更高的高度上保持浮力。)

总结

以下的陈述包含了本章所谈的要点:

- ▶ 1. 当力作用于一段距离时,便是做了机械功。功的大小取决于力(的数量)和位移(的数量)的乘积:

$$\text{功} = \text{力} \times \text{距离} = F \times L$$

- ▶ 2. 功的量度单位,和力的单位以及距离的单位有关。1磅的力作用了1呎(英尺)的距离,便是做了1“呎磅”的功。1达因的力作用了1厘米的距离,等于做了1“达因厘米”的功,也叫做尔格。类似的,1“牛顿米”叫做1焦耳。1焦耳等于 10^7 尔格。

- ▶ 3. 注意,要有做功,力和距离的值就都不能为零。

- ▶ 4. 压力 p 是单位面积上的力。如果我们把面积的单位表示为长度 L 的平方,压力的单位则为 F/L^2 ,而体积的单位是 L^3 ,因此,压力 \times 体积 $=F \times L^3 / L^2 = F \times L$ 。结果,压力乘以体积变化的量,其量纲(单位)和力乘以位移的量的量纲相等。当流体膨胀(也就是说,它的体积增大),就会做功。通常,我们把这种功称为 $p dV$ 功,其中的 dV 代表体积的微小变化。

- ▶ 5. 假如膨胀过程中的压力保持不变,功的计算可简单的表示为 $p(V_{\text{终}} - V_{\text{始}})$,经常写成 $p(V_f - V_i)$,有时候也写做 $p(V_2 - V_1)$ 。



- ▶ 6. 假如在体积变化过程中,压力也同时发生改变,则计算过程中也得纳入压力的改变。一种解决的办法是,把总的体积变化量,划分成许多小的体积微变 dV ,所做的功于是可以表示为:

$$\begin{aligned} W &= p_1 dV_1 + p_2 dV_2 + p_3 dV_3 + \cdots + p_n dV_n \\ &= \sum_j^n p_j dV_j = \int_{V_i}^{V_f} p dV \end{aligned}$$

其中的 $\sum_j^n p_j dV_j$,表示所有各项的总和,而不论 dV 的大小。最后的 $\int_{V_i}^{V_f} p dV$ 则表示当体积 dV 趋近于零,从起始体积到终了体积之间各项的总和,也就是说,“从 V_i 到 V_f 之间, $p dV$ 的积分”。

- ▶ 7. 在等温膨胀过程中,假如流体遵循理想气体定律 $pV=nRT$ (如果 T 保持不变),则:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln(V_f/V_i)$$

如果不是理想气体,则须采用其他的状态方程式, $\int_{V_i}^{V_f} p dV$ 的计算要变得复杂一点。

学会计功

- ① 蒸气在绝对压 20 atm 的定压下,接入引擎的气缸里。活塞的臂长为 60cm,直径为 20cm。活塞伸展一整个臂长时,蒸气将会做多少焦耳的功?
- ② 氩气的分子量为 40。假定 $pV=nRT$ 。当温度保持在 600K 不变的情况下,把 80kg 的氩气从密度 4kg/m^3 增加到 8kg/m^3 ,将需要多少的功? 如果压力保持在初始的条件下不变,又要多少的功?

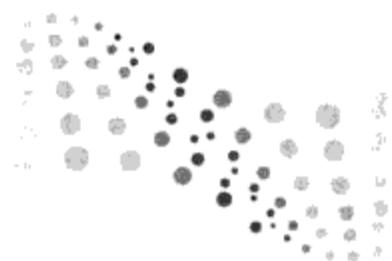
- ③ 1kg mol 摩尔的蒸气,在大气压力下占据大约 $V=nRT/p$ 的体积。水的分子量为 18,在液态下的比容为 1L/kg。假如 1kg mol 的水在正常沸点 100°C 下蒸发掉,把大气往回推所做的功总共是多少?
- ④ 在 300K 下,5kg mol 的氧气占有的体积是 10m^3 ,试计算:(a)在恒压下;(b)在恒温下将体积减少到 5m^3 所需要的功。(c)过程(a)的最后温度是多少?过程(b)的最后压力是多少?(d)在 pV 图上画出两个过程的简略图。
- ⑤ 在温度 400K 下,使 1kg mol 的理想气体的体积变为原来的四倍。假如把此膨胀过程中所做的功,用于压缩 1kg mol 的另一种遵循状态方程 $p(V-b)=RT$ 的气体,如果起始的压力为 10atm,温度为 700K,那么第二种气体的最终体积将会是多少?假设压力保持固定。
- ⑥ 当起始温度为 500K 时,保持温度不变,而使压力减半的条件下,计算 1kg mol 的理想气体所做的功。假如沿着 $p=3V$ 这条途径,直到压力减半,那将会做多少功?在 pV 图上画出两个过程的简略图。
- ⑦ 一位潜水员在水深 100m 的水下工作,水的密度是 $1000\text{kg}/\text{m}^3$,他呼出了 1L 分子量为 30 的气体。假设这气体的气泡在上升到水面的过程中,保持定温 300K。在上升过程中,这些气体做了多少的功?
- ⑧ 在 300K 温度下,一个圆筒内装有 0.25kg mol 的氦气,起始压力为 100atm。圆筒内装的气体,可以将多少个直径为 30cm 的球形气球,充气到 1atm 的压力?为了抵制大气压力,总共需要做多少的功?假设温度保持在 300K 不变,而起始压力值为计示压的读数。伸展气球橡胶壳需做的所有功均忽略不计。



- 9 一个汽车轮胎的内(轮)径为 16 英寸,外(外围)径为 28 英寸。假设轮胎的剖面是圆形,而轮胎的体积等于剖面的面积乘以直径为 22 英寸的圆周长。某一天的大气压为 14.7psia,温度为 300K,把轮胎充气到 29.4psig 所需要做的功是多少?在美国丹佛市,气压为 12.3psia,温度为 280K 时,要把同样的轮胎充气到压力 29.4psig,所需要做的功是多少?假设膨胀的过程足够缓慢,因此在两个过程中,空气温度保持不变。
- 10 某天晚上,歌剧院内温度为 293K,气压为 750 托,一位歌剧男高音维持了一个高音 20 秒,呼出了 1L 的空气(测定条件是 0°C , 1 大气压,也就是 760 托)。当他演唱的时候,肺内的压力是 780 托。为了呼出空气,替他的呼吸腾出空位,他需要做多少瓦特的功?他胸腔的容积变化忽略不计,另外要记得:1 瓦特等于 1 焦耳 / 秒。



任何船队里的风帆,
靠的都是太阳的热能,古今皆然。



5

再加把“热”

故事到此,我们知道,从查理洞人开始,我们的祖先业已历经“热”的阵仗,并利用了许多热现象。到十八世纪中叶,枪炮已成为人们偏好的武器,蒸汽机正开始大量地取代劳动力,但解释“热到底是什么”,以及如何建立一个模型来理解热的交互作用,当时还是一个尚未解决的问题。我们将在本章中,检验一些早期关于热的本质的概念,藉此来特别探讨这个问题。



热是一件事

有些学者论证,人类胚胎的发展和人种的演化有很强的相似对照。我们同样可以论证,整个物种与个体的学习过程十分相似。当然,要合理地重新建构一个信得过的描述,来形容早期智人经验到的“热”,在很大程度上,得依赖我们本身每个人的基本感官知觉。作为探讨问题的出发点,我们先简单说一下早期的经验,并循着测温学和温度概念的发展,来逐步强化对“热”的理解。

1. 在描述热的触觉经验时,我们说:某物比另一物更热。愈热的物体,温度也愈高。

2. 当两个温度不同的物体放在一起时,热的会冷下来,冷的会热上去。换句话说,它们之间的温度差别在变小,最终达到平衡时,这种温差就消失了。

3. 有些东西被置于两个不同温度的物体之间时,会减缓或阻断温度改变的速率,我们称这些东西为热绝缘物。

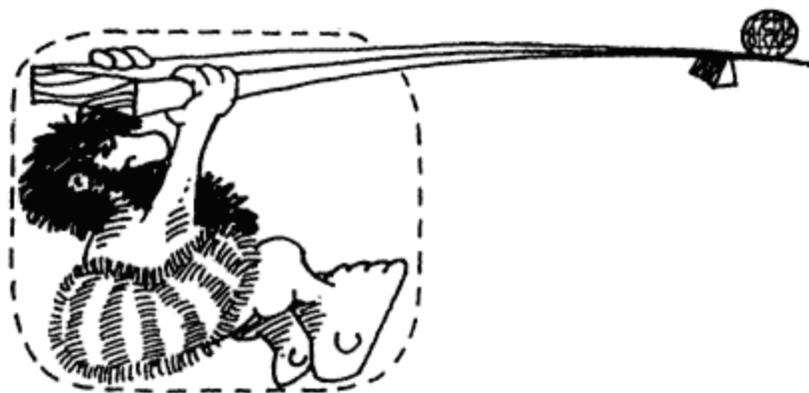
让我们想一下,两个不同温度的物体接触时,会发生什么事情?

我们会观察到其中一个物体的温度上升,另一个物体的温度则下降。因为同样的现象每次都会发生,我们得以宣称:两个物体的温度变化,其间存有一种相关性,一种对应性。每当一个系统(或物体)的某个可观测到的变化,与其外界(或另一个系统)的可观测到的变化,两者之间存在一种“一对一”的关联时,我们就假设在这两个变化之间,存在一种关系。事实上,这个假设是个不证自明、信以为然的“信条”,它是所有科学的基础。

有时,显而易见,有一种交互作用存在,而且也十分清楚它是哪一种作用。如下图显示,每当查理洞人在系统边界(虚线)内全身向下拉时,系统外的杠杆上的重球就往上升。于是,就存在一种交互作用——功。即使我们不知道如何描述或解释这种联系,只要这种关联发生,我们仍可确信这种联系的存在。如果你走进一间屋子,随手掀动电灯开关,你不需要看到藏在墙后面的电线,便确“知”一种因果关联:掀动开关,导致灯亮。事实上,如果查理洞人再生于今日,即使不懂得任何电学知识,在第一次遇到“掀动开关,灯就会亮”的现象,并试过几次后,他就会全然相信:开关和电灯之间存在一种因果关系。因与果通常在被“理解”之前,就已经被“察觉”到。人们在理解水气凝结的机理之前,早已意识到乌云出现与降雨之间存有一种关系。

每当一个系统里的变化与其外界(或另一个系统)里的变化之间存在着一种并立一致的关联时,我们说:此系统与其外界(或另一系统)之间发生了一种交互作用。于是,当两个不同温度的物体放在一起时,我们知道

阿基米德已找到杠杆支点，他现在只要用点力，地球就会移动了。



它们彼此有交互作用，因为它们各自的温度改变了。

我们大家同意，称这种交互作用为“热”。很容易可以笼统地说：热是发生在两个不同温度的物体之间的一件事。至于如何解释这“一件事”，则困难得多。我们绝对确信它的存在，尽管我们除了宣称它在那儿之外，对于两个相触物体的这种温度变化之间的关联，还不能从运作的角度讲出些什么（譬如怎么变、变多少之类的陈述）。这个关联，就是两个物体之间存有一种交互作用的充分而且必要的证据。

有多少热发生？

在进一步检视我们称为“热”的现象的本质之前，我们注意到测温学提供了方法，来测定所发生的热交互作用的量，这是我们尚未直接探讨的一个概念。起初，一个物体的热度（我们现在正式把它称做“温度”）和导致物体热度改变的热交互作用的量，这两者之间的差别是混淆不清的。布莱克（Joseph Black）在区别这两个概念上，做了大量的基础工作。

1770年代，布莱克在格拉斯高大学，很仔细地检测了初始温度不同的几种液体以各种不同的量混合时所发生的变化。他不仅小心检视了温度有所改变的情形，也检视了温度没变的，比如，水和冰两态混合的结果。他能够证明，温度在热交互作用过程中不一定守恒，而且通常都不守恒。意

思就是说,如果质量相同的两个系统相互作用,其一的温度有所升高,另一的温度并不一定会是等量下降;事实上,有可能温度根本就没有变化。但是,布莱克展示了有一种量是存在的,而且是守恒的,那就是:热的量。这些观察,导致了一种观点,认为热是一种从一个系统流到另一个系统的东西,这种观点盛行很多年才被抛弃。

热这个词,应该更确切而单纯地解释为:发生在两个相邻而温度不同的系统之间的交互作用。

布莱克是第一个清楚分辨出物体的“温度”和“热容量”的人。后者的这个量,是提高1度的温度,所需要的热交互作用的量。这是定量测热的基石。布莱克也认识到了“显热”以及“潜热”的不同,前者与热交互作用过程中的温度变化有关(它是检测热容量的基础);后者则与热交互作用中的物相(形态)变化有关,但在过程中温度没有改变(图5-1)。于是,我们现在把这个用来融化一个单位质量的冰所需的热量,称为冰的融化潜热(latent heat of fusion)。同样的,用来蒸发一个单位质量的任何物质所需的热量,就是这个物质的蒸发潜热(latent heat of vaporization)。

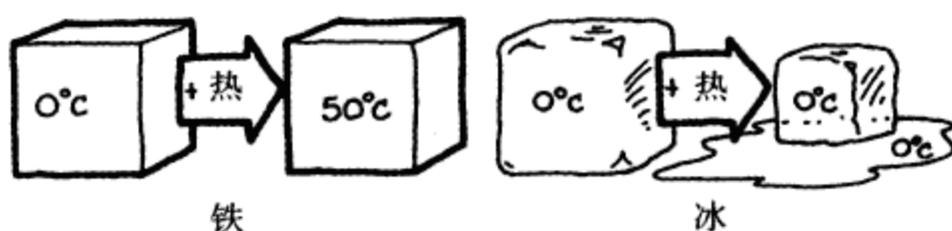


图5-1

有些热可以感知,有些无法感知

可感到的热(显热),会增高温度,比如此处的铁块。

热引发一些事情,但温度不变,比如此处的冰块融化了,这叫做“潜热”。

过去,在发展力学性质(诸如质量、长度和时间)的测量方法时,人们很快就发觉,针对这些量,有必要明确地定义出大家一致同意的参考值。要

想建立一个尺度标准来测量热交互作用,也同样需要选择一个热交互作用的参考量。曾经出现了两种广泛使用的尺度,两者最初都以水为参考物质。第一种是英制热单位(British Thermal Unit),简称为 BTU,相当于把 1 磅的水从 59.5°F 升到 60.5°F 所需的热。第二种是卡路里(calorie),简称卡(cal),相当于把 1 克的水从 14.5°C 升高到 15.5°C 所需的热量。温度区间必须精确界定,因为使一定质量的水变化 1 度的温度,所需的热量依温度区间而稍有变化。

实际上,还有其他的卡路里定义,有别于上述所谓的 15° 卡路里,也就是刚刚所指定的加热温度范围下的定义。另外一种叫做平均卡路里,是指把 1 克的水从 0°C 升到 100°C 所需热量的百分之一。类似的变形定义,也用于 BTU。目前,卡路里和 BTU 是以“功的单位”来正式定义的,至于为什么要这样定义以及如何定义的,将在后面讨论到。

由于卡路里是如此小的单位,因此我们经常使用到所谓的大卡(大卡路里)。它是小卡路里的一千倍,定为“千卡”,通常用来衡量日常食物的摄取热量,缩写成 kcal,或一个大写 C 开头的 Cal。一磅是 454 克,一华氏度相当于一摄氏度的九分之五,稍微算一下你就知道,1 BTU 大约为 252 小卡路里。

有了这些定义,现在我们可以多谈点热容量:任何物体或一定量物质的热容量,相当于把它的温度升高 1 度所需的热交互作用的量。一个单位质量的热容量,称为比热容,或简称比热。于是, 60°F 的水,比热是 $1\text{ BTU/lb }^{\circ}\text{F}$; 15°F 的水,比热是 $1\text{ cal/g }^{\circ}\text{C}$ 。由于这两个值都是 1(且它们随温度的改变甚微),任何其他物质的比热,可以简单视为:“改变该物质温度所需的热量”除以“与它相同质量的水,做同样的温度改变所需的热量”的比值。相对于一个单位质量的物质,我们更常用一个摩尔(亦即与一个物质的分子量这个数目相等的单位质量)作为参考单位。于是,摩尔热容量以若干 $\text{BTU/lb mol }^{\circ}\text{F}$ 或 $\text{cal/g mol }^{\circ}\text{C}$ 来表达。以绝对温度为单位时, $^{\circ}\text{F}$



和 $^{\circ}\text{C}$ 可由 R 和 K 取代。

例如在室温中,铁的比热为 0.11,这意味着把 1 磅的铁升高 1°F ,需要 0.11 BTU 的热量,或把 1 克的铁升高 1°C ,需要 0.11 卡路里的热量。水银的比热只有 0.033,这意味着,使 1 克水升高一定温度所需的热量,可以使 30 克的水银升高同样温度! 如果仅仅基于这两个例子,你便下结论认为,相对于其他液体或固体材料,水具有超乎寻常的高比热,你还会是完全正确的。即便是冰的比热,也只有液态水的一半。

虽然现在我们还没有准备好,去考查“等压”加热和“等容”加热的区别,先提一下气体的热容量倒也无妨。在室温下,像氮气、氧气和氢气这类的双原子气体,它们的克摩尔热容量(以摩尔为准的)几乎是相同的。在等容加热过程中,它大约为 $5/2 R$,或 $4.97 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{C}$ 。对于氢气而言,这个值意味着它的比热(以单位质量为准的)为 $4.97/2$ 即 $2.49 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$,几乎是水的 2.5 倍。另一方面,氧气的比热为 $4.97/32$ 或 $0.155 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$,大约只有水的 $1/6$ 。等压加热下的热容量,要比这些数值高一些(其原因我们以后会谈到),由于它们更容易测得,特别是对液体和固体,所以也更常见。表 5-1 列出了一些具有代表性的值。

一般而言,气体的摩尔热容量,随着分子复杂度(即每个分子所含有的原子数目)的增加而增加。因为分子量也随着分子复杂度的增加而增加,所以每克热容量(比热)的变化就相对不那么明显。

我们可以把关于热容量的这些讨论,归结成一个简单的方程式:

$$\begin{aligned} Q &= C\Delta T = C(T_f - T_i) \\ &= mc(T_f - T_i) \end{aligned} \quad (1)$$

式子里的 Q 代表热交互作用的量(单位用 cal 或 BTU), C 代表系统的总热容量,温度变化为 ΔT 。在单一物质构成的简单系统里, C 可以用 mc 来表达,其中 m 为总质量, c 是此物质的比热。

再说一次：水的 c 为单位值 1，铁的 c 为 0.11，水银的 c 为 0.033，等容下的氧气，其 c 值为 0.155，它们通常的单位是 $\text{cal/g}^\circ\text{C}$ 或 $\text{BTU/lb}^\circ\text{F}$ 。同样的， C 可以用 $n C_m$ 替代，这里 n 是摩尔数， C_m 是以 $\text{cal/g mol}^\circ\text{C}$ 或 $\text{BTU/lb mol}^\circ\text{F}$ 为单位的摩尔热容量。对于液态水， C_m 是 $18 \text{ cal/g mol}^\circ\text{C}$ 。要注意，小写 c 通常指的是单位质量的物质，而大写的 C 指的是一摩尔的物质，右下角的 m 经常省略不写。

表 5-1 室温下等压加热的热容量

物质	c_p ($\text{cal/g}^\circ\text{C}$ 或 $\text{BTU/lb}^\circ\text{F}$)	C_p ($\text{cal/g mol}^\circ\text{C}$ 或 $\text{BTU/lb mol}^\circ\text{F}$)
铝	0.215	5.80
氨(气)	0.525	8.94
氩	0.124	4.95
苯(液)	0.415	32.4
苯(气)	0.249	19.5
二氧化碳	0.199	8.76
四氯化碳(液)	0.206	31.7
四氯化碳(气)	0.129	19.9
铜	0.092	5.85
乙醇	0.586	27.0
汽油(异辛烷)	0.494	56.5
玻璃(燧石)	0.117	—
金	0.031	6.11
花岗岩	0.192	—
氢	3.41	6.87
铁	3.106	5.92
水银	3.033	6.62

续表

物质	c_p (cal/g °C 或 BTU/lb °F)	C_p (cal/g mol °C 或 BTU/lb mol °F)
氮	3.249	6.98
氧	3.219	7.01
盐(氯化钠)	3.207	12.10
糖(蔗糖)	3.299	102.3
铀	3.028	6.67
水(冰, 0 °C)	3.508	9.15
水(液)	3.998	17.98
水(气, 100 °C, 1 atm)	3.482	8.68



模型及缘由

关于热交互作用,在许多情况下,对许多人来讲,我们前面所做的、带有数字可以运算的简单定义,也许已经是完全足够的陈述了。换句话说,所现(发生)即所见(观察);例如,可以指陈,两个温度不同的物体放在一起时,热的会降温,冷的会升温,直到它们的温差为零。这样的说法,就相当于把地球和苹果之间的交互作用描述为:当苹果从树上脱离,就会掉到地上。显然,当年牛顿就不满足于这样的说法。传说,当苹果掉下来,打到牛顿的脑袋,由此引发了万有引力的灵感。无论这件事是真的还是想象的,或者兼而有之,牛顿的确以数学公式阐述了物体之间相互吸引的这一定律。(有意思的是,牛顿对热学的发展也做出了贡献。他的冷却定律阐述:一个物体的温度变化速率,和此物与其外界之间的温差,成正比关系。此外,牛顿也是第一位提议用“水的凝固点”和“人体温度”作为测温参照点的人。)

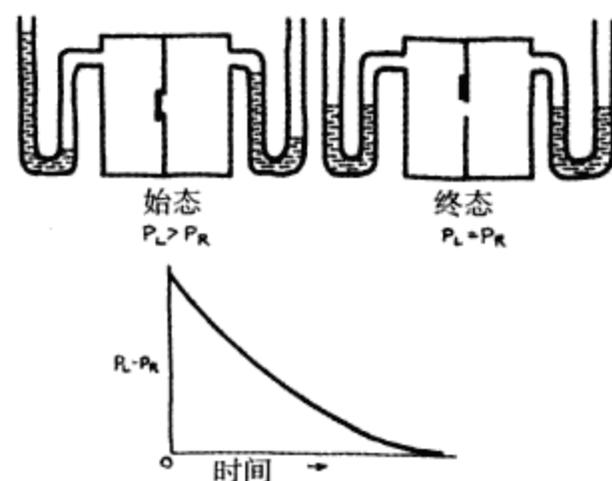
就像牛顿不满足于只断言“苹果会落下”，而且还要说出“会以怎样的速度落下来”，同样的，有些科学家也不满足于只断言“相接触的物体，它们的温度会达到相同的温度”，而且还要说出“它们的温度变化会有多快和多大”。其中有不少科学家开始考虑这样一个问题：“产生热交互作用时，当中到底发生了什么？”他们按理推想，当一个系统的温度发生变化，显然是有些什么东西跨越了系统的边界。由于过去个人和集体的经验是如此绝对的令人信服，人们完全确信“相关联的事物当中，一定存在某些有形的联系”，这里头“一定”有个真实存在的东西（即使看不到摸不着），跨越了正在经历热交互作用的系统边界。可这到底是个什么东西？

尽管热交互作用在生活中扮演重要的角色，查理洞人却毫不关心这类问题的答案。他根本没有时间去想要解答。他太忙于寻找食物及木柴，根本无暇思考“温暖”的道理。只有相对富裕的社会，才养得起科学家和哲学家。

为了解释一个高温物体与一个低温物体交互作用时发生了什么，当时力学上已理解的“流体从一个高压容器流到一个低压容器”模型，提供了一个难以抗拒的模拟：高压的变低了，而低压的变高了，流体定会继续流到两个容器的压力相同了才停止。图 5-2 略示了这一过程。液体压力计中的液柱，显示了气体的压力。直觉让实验证明了：两个容器间的流速，取决于压力差与连接容器间的孔洞或导管的截面积。更进一步讲，在导孔中插入

图 5-2
液体从高压区域流到低压区域

直到两边压力均等为止。
压力相差愈大，流速也愈大。



一个栓子或筛板,可以降低流速,也就是说,可对流动施加阻力。

上述所有这些特征,在两个物体的热交互作用中,都有其对应的角色。温度类似于压力的角色,每个物体的温度变化速率,取决于两物体间的温差以及接触面积或连接它们的“导管”(比如,一块铜条)的截面积。只要有温差,交互作用就会持续,作用的速率则会因两物体间置入绝缘物(产生阻碍)而降低。图 5-3 表示了整个热交互作用的过程。温度计中液柱的高度(又是液柱!),显示起始和终了的温度。

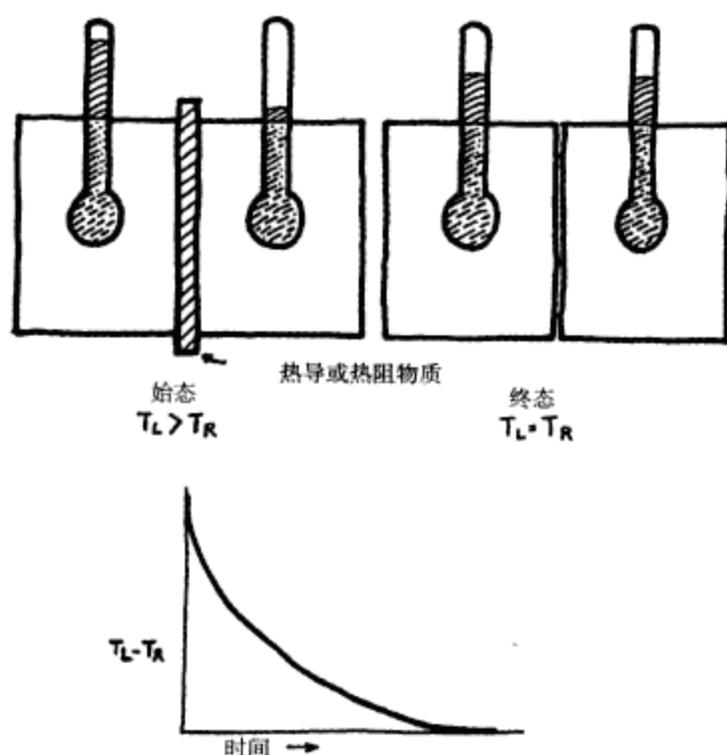


图 5-3

两个物体(L和R)之间的热交互作用发生的速率与温差成正比,并将温度均等化。情况与流体运动模拟,是如此的相似,以至于早期的研究者建构了一个“热流”模式,以为热交互作用来源于“热子”的流动。

热交互作用和流体运动的这种模拟,被普遍接受,流传广泛。到18世纪末,它被用进热子理论(Caloric Theory of Heat)。在这一复杂但可解释得通的一整套概念和规则里,热被视为一种流体,称为“热子”(或热质、热素),是由彼此间相互排斥、但牢牢被吸引在物质上的粒子所组成。

在该模型中,是假想每个物质的原子被一团热子所包围,原子之间靠着重力般的力而彼此吸引,它们的热子则提供了一种排斥力,这种引力和斥力刚好互相平衡。如果对物质加热,添进更多的热子,原子间斥力的成分增大,原子间的平衡距离便增长,这样,该物质温度升高的同时,体积就

膨胀了。如果物质被压缩,原子间的距离缩减,当中的热子便会被挤出来,好似把水从海绵中挤出来一样,此物质的温度就会升高。一个物体的温度,标示的是其热子的逃逸倾向或“压力”,其实只是间接地反映了所含热子的数量。

诸如冰融化的潜热效应,则被归因于物质与热子间的化学反应。直到反应完毕,温度都不会变化。在不同的温度下,仔细称量物体,以及在冰融化前后,仔细称量冰(包括变成的水)的重量,发现质量上没有丝毫可侦测到的差异,所以,热子是没有重量的。因为在冷却一个物体时,所释放的热量,和加热此物体回到相同温度,所吸收的热量,两者是相同的,所以断定热子是守恒的流体;它既不能被造出来,也不能被灭掉。

这个模型的合理性,以及对许多热效应的定性解释,让它极其吸引人,而它能对许多热程序提供“定量”描述,因此更具说服力。傅立叶(Fourier)对热传导的整个理论架构,都是基于“热子流动”的概念。事实上,很多现代热力学的数学架构,都是从热子理论照搬过来的。难怪历史上许多重量级的科学家,包括拉瓦锡、拉普拉斯(Laplace)、普里斯特理(Priestley)、杜朗(DuLong)、波提(Petit)、傅立叶、克拉佩荣(Clapayron),都接受了这个热子理论。但尽管拥之者众,仍有不少异议者,例如笛卡儿、波义耳、培根、虎克、牛顿都相信(但他们无从证明),热或多或少与组成物质的粒子的运动息息相关。事实上,这个由“摩擦做功生热”而直觉推导出的热的“动态”理论,出现得比热子说还要早,但是它“记录不良”,无法从中提出简洁的解释以及数值预测。



“热子法典”与“伦福德钻孔实验”

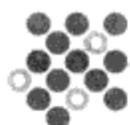
最反对热子理论的学者之一,是个迷人的鬼才,叫做汤普森,别名:伦

福德伯爵(见下文的伦福德伯爵小传)。他曾经说：“但愿能够活得够长，亲眼看到热子被送进燃素的同一座坟墓里，我这辈子就心满意足了。”你或许听过燃素这个词，在古时候它被视为是火和化学反应中的基本要素，它是个流体，在金属氧化时被释放出来，矿石要被还原成金属元素时，则被吸收。在解释化学反应时，燃素所扮演的角色，颇类似于热子在热交互作用中的角色。拉瓦锡透过他的水银氧化实验，来深入探索燃素说，从而建立了现代化学。伦福德伯爵试图在多方面步其后尘，甚至在后半生还娶了拉瓦锡的遗孀为妻，但这段婚姻没能维持长久。

1798年，伦福德在英国皇家学会上，发表了他最著名的学术交流报告：“探讨摩擦生热之源”，报告了著名的炮筒钻孔实验。用一个钝钻头钻炮筒，伦福德在两个半小时里，成功地产生出足够的摩擦热，将26.5磅(约12千克)的水煮沸成了蒸汽，整个过程仅产生了4145喱^①(约9盎司或268克)的刨花。伦福德论证，因为这些刨花的比热和原金属块的比热相同，所以热的产生，不可能是从金属中挤出或磨掉热子而来的。

事实上，伦福德的这个论证是个没有前提的推理。一个物质的总“热含量”(可包含的总热量)或许完全与它的“比热”(热容量)无关，而热容量乃是改变其温度所需的热量。热子说的拥护者可以简单地反驳说，不论比热的异同，刨花明显比整个金属大块“含有”较少的热。于是，为了使人确信，伦福德就得验证，那些刨花可以重新组合回金属大块，而且显然不需要“吸收热子”，也就是说，不需要从外界吸取热。

^① Grain, 或作“格令”, 英制重量的最小单位, 原为一粒小麦的重量; 1 盎司 = 427.5 喱, 1 喱 = 0.0648 克。



伦福德伯爵

汤普森 (Benjamin Thompson) 1753 年生于美国麻省渥伯尔尼 (Woburn) 一个家境小康的农家。他是个在自然科学、医学和数学方面早慧的学生。他 13 岁时在萨伦 (Salem) 的一家商铺做学徒, 进行化学和机械方面的试验, 并学习雕刻。几年后, 在美国独立战争开始期间, 他搬到波士顿。19 岁时他娶了长他 14 岁的, 英军上校罗尔弗 (Benjamin Rolfe) 的富有遗孀, 因此得以进入重要的上流社会圈子, 谋得了当地民兵团少校的职位。但是, 他受到美国独立运动人士的怀疑和敌视, 出于小心谨慎, 他转而谋派到英国做了个传令官。一到英国, 他即获任于殖民部, 并在四年内, 成为该部的次官。同时, 他一直保持科学方面的兴趣和活动, 1779 年, 他获选为皇家学会的院士。政府阁员改组后, 他辞去公职, 返回美国, 并于 1783 年以中校的职称退役。

在一次对土耳其的战役中, 他决定加入奥地利军队, 由此结识了马克西米连王子 (Prince Maximilian), 应邀进入巴伐利亚的军政机构。受惠于英国政府的护佑, 包括英王乔治三世册封的爵士头衔, 他住在慕尼黑 11 年, 先后任军事部长、警察部长以及马克西米连的内务长官。他能力高强, 行政有方, 完全重组了慕尼黑的军队。他大力增进劳工阶层的福利, 救济乞丐, 扶持穷困潦倒的社会边缘人, 是个社会改革的先锋。1791 年, 他受封为神圣罗马帝国的伯爵。他选定为伯爵称号的名衔“伦福德”, 是他妻子在美国的家乡小镇的名字 Rumford (这个镇后来改名为 Concord)。

1795 年他短期逗留英格兰, 但很快又被召回慕尼黑, 因为慕尼黑面临了奥地利和法国军队的威胁。伦福德的努力, 使慕尼黑免遭军事占领。之后, 他被提名为巴伐利亚驻英大使, 但他的英国国籍造成问题, 结果, 他以普通公民的身份回到了英国。1798 年, 他力促并协

16



助创立英国皇家研究院，选聘戴维(Humphry Davy)为首任化学讲师。1804年他离开伦敦到巴黎，与拉瓦锡的遗孀开展了一段不甚美妙的婚姻生活。离婚后，他搬到奥得尔(Auteil, 位于巴黎近郊)。1814年他突然去世，享年62岁。

伦福德是位光彩耀眼、恣意妄为的行政者。他设立了英国皇家学会的“伦福德奖章”，并成为第一个获奖者。他还设立了美国人文与科学院的“伦福德奖章”，以及哈佛大学的“伦福德讲座教授”席位。尽管他的能力不容置疑，他的行事作风虽不至于引发丑闻，却总带点营私投机的意味。他晚年的离英赴法，可能并非完全出于自愿。

不管政治操守如何，伦福德一生都保持着对科学和技术的浓厚兴趣。他是个实证主义者，非常重视科学知识的实际应用。他对于火药爆破力的研究、枪炮的研制以及信号系统在海上的应用，特别感兴趣。他还发明了冲击摆(ballistic pendulum)和滴滤式咖啡壶。为了解决壁炉冒烟的问题，他开发出一套壁炉设计原则，沿用至今。他甚至为英国皇家研究院安装了近代最早期之一的中央暖气系统。在热学方面，他坚信热子理论的谬误，始终关注热现象的研究。他也开发新技术，使秤可以量到百万分之一的精确度，用来证明：对物质加热，不会造成任何可感测的重量变化。

回头去看，许多人常常把伦福德的研究赞叹为终结热子说的开端。然而，在当时，它的冲击却非地动天摇，没什么了不得。“在加热时重量不变”这一现象，人们轻轻带过，认为热子和电子一样，只具有极小的质量，以致实验无法测知。“热子没有质量”这一特征，丝毫无碍这个热子理论。至于“摩擦可以生出几乎任何量的热”这一点，只不过说明了物质的原子“本来”就有非常大量的热子流体在里头。好比摩擦产生静电的例子，从摩擦中释放出的那些热子，相对于物质整体的热子，比例上小到可以忽略不计了。

伦福德实验的结果，不但没成为反证，反而大受热子理论的党羽们欢迎，拿来解释此前一些模糊不清的细节！

一年后的 1799 年，热子论者们同样泰然处之地接受了戴维 (Humphry Davy) 的实验结果：摩擦两块冰，可以使冰融化。在一定意义上，戴维的实验比起伦福德的钻孔实验更加明确，更不含糊。依据布莱克的仔细测热工作，以及其他人的结果，每个人都同意，水的热含量要比冰的大。然而，既然热子是守恒的，在戴维的实验中，为什么冰会融化成水？热子说无法给出令人满意的答案。

如果伦福德的大炮打响，查理洞人就会看到一只吓褪羽毛的乌鸦！



尽管如此，面对戴维和伦福德的实验结果，热子理论不仅没有过时，反而在后来达到了发展的顶峰。它优美的数学形式，在拉普拉斯和帕松 (Poisson) 的一系列论文中继续演进。其中一个著名的结果，是拉普拉斯纠正了牛顿关于声速的计算。牛顿假定声波的传递所产生的气体膨胀和压缩是发生在等温下，由此计算了气体中的声速；他所算出的值，比实验值低了 15%。拉普拉斯则假定，气体的膨胀和收缩会导致气体温度改变，以他的修正公式算出的值，极为接近实验值。

这些声速模型的差别当中的意义，随着后续的阅读，你将更加有所体会。同时，我们也要注意，傅立叶所做的固体导热分析，发表于 1822 年，而卡诺 (Sadi Carnot) 的理想热机 (热引擎) 分析，发表于 1824 年，这两篇经典之作，都是在伦福德和戴维的实验之后很久才出笼的。这些重要研究，以及伦福德和戴维实验之后的许多其他研究，也都是以热子说作为热交互



作用的模型。

有证据显示,卡诺曾对这一模型产生过疑虑,特别是对于热子守恒与否。事实上,从他没有发表的笔记中,可以看出他很可能已经抓到了热的真实本质,以及热与功的等同性。不过,历史还要等到一个英国酿酒师的儿子,焦耳(James Prescott Joule),来展示热和功这两个交互作用的完全等同性,这才对热子理论锤下了最后一枚棺钉。不过,在述说焦耳著名的实验之前,我们在下一章要先讨论他的前辈卡诺,在英吉利海峡对岸的法国,所做的贡献。



案例

1. 一块 5 磅重、温度 400 °F 的石块,被投入一个盛有 9 磅重、温度 40 °F 的水的容器内。石块的比热为 0.20 BTU/lb °F。假设没有因蒸发或容器壁的吸收而导致的热损失,计算一下最终的温度。

(a) 假设最终的温度是 t_x , 那么石块的“热损”是

$$\begin{aligned} C_{\text{石}}(400 - t_x) &= (5 \text{ lb} \times 0.20 \text{ BTU/lb } ^\circ\text{F})(400 - t_x)^\circ \\ &= 1.00(400 - t_x)\text{BTU} \end{aligned}$$

(b) 同理,水的“热获”是

$$\begin{aligned} C_{\text{水}}(t_x - 40) &= (9 \text{ lb} \times 1.00 \text{ BTU/lb } ^\circ\text{F})(t_x - 40)^\circ \\ &= 9(t_x - 40)\text{BTU} \end{aligned}$$

(c) 石块失去的热等于水获得的热:

$$9(t_x - 40) = 1.00(400 - t_x)$$

$$10t_x = 760$$

$$t_x = 76 \text{ }^\circ\text{F}$$

因此,热石块使水从冰凉变得微温。

2. 冰的融化热大约是 80 cal/g。也就是说,融化 1 克的冰,需要 80 cal 的热交互作用。假若三块温度为 0°C、重量为 100 g 的冰,被放进盛有 500 ml、初始温度 20°C 的茶水的保温瓶中。有多少冰会融化掉? 假设茶水的比热和水相同,即 1.00 cal/g°C。

(a) 若所有的冰都融化,此过程将吸收 $300\text{g} \times 80\text{cal/g} = 24,000\text{cal}$ 。

(b) 如果这 24,000cal 的热量都从 500g 的茶水中吸取,则温度的变化为:

$$\begin{aligned} 24,000 \text{ cal} &= C_{\text{水}}(t_i - t_f) \\ &= 500\text{g} \times 1.00 \text{ cal/g}^\circ\text{C}(t_i - t_f) \\ &= 500(20 - t_f)\text{cal} \end{aligned}$$

$$500t_f = 10,000 - 24,000$$

$$t_f = -14,000/500 = -28^\circ\text{C}$$

显然,由于 t_f 不能低于 0°C,所以会有剩余的水。

(c) 因此,假设有 M 克的冰融化:

$$80\text{cal/g} \times M = (1.00\text{cal/g}^\circ\text{C})(500\text{g})(20^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C})$$

$$M = 10,000/80 = 125\text{g} \text{ 的冰融化了}$$

$300 - 125 = 175\text{g}$ 的冰剩余下来。

热的细目

下面这些是本章中值得一记的部分。

▶ 1. 热是一个系统与其外界之间的一种交互作用，因两者之间的温度差而发生。通常，热交互作用会导致这个温差的减小。

▶ 2. 一个系统与其外界之间的热交互作用的量为

$$Q=C(T_{\text{终了}}-T_{\text{起始}})$$

这里， C 是系统的热容量， T 是系统的温度， Q 的单位是基于使一个单位质量的水升高一个单位温度所需要的热交互作用的量。一个英制热单位(BTU)，是使 1 磅的水温度升高 1 度的华氏度或兰金温度所需的热量。1 卡路里(卡 cal)是使 1 克的水的温度升高摄氏或凯氏 1 度所需的热量。1 个 BTU 相当于 252 卡。

▶ 3. 任何一个物质的比热，是使 1 克的该物质升高摄氏(或凯氏)1 度所需的热量，或使 1 磅的这种物质升高 1 华氏度(或兰金温度)所需的热量。

▶ 4. 有时，热交互作用并不改变一个系统的温度，但是却改变了其中液体、固体或蒸气的量。用来熔化(融化)一个单位质量的物质所需的热量，称为熔化潜热(融化热)。用来蒸发一个单位质量的物质所需的热量，称为气化潜热(蒸发热)。

▶ 5. 热子理论试图把热交互作用描述成一种流体从高温系统流向低温系统的流动，这种流体称为热子，没有重量，但是守恒。

▶ 6. 汤普森，即后来的伦福德伯爵，是如今已经被摒弃的热子理论的最著名的早期反对者。他于 1798 年报告的大炮钻孔实验，是科学史上最著名的实验之一。奇怪的是，这个实验无论在当时，还是从随后的历史角度透视，它的影响都不大。

热身练习

- ① 一个隔热容器中盛有 1kg 的水。然后又倒进去 400 K 的汞半升。汞的密度为 13.5 g/cm^3 ，比热为 0.033 cal/g K 。如果水的起始温度是 20°C ，此容器达到热平衡后的最终温度是多少？
- ② 一个保温瓶盛了 2 夸脱(quart)的咖啡，是刚刚煮沸的。现在把 20 颗 50 克、温度 5°F 的冰块丢进去。冰的比热为 0.5 cal/g K ，融化热为 80 cal/g 。试描述保温瓶内达到热平衡后的状况。
- ③ 粒状物质诸如糖、盐、沙子等，并非良好的热导体，所以不容易确定它们的温度，也就不容易定出比热。克服此难题的一个办法，是将它们悬散在持续搅拌的非溶性液体中，这样可以确保温度均匀，并且得以测量。然后，对改变整个混合物的温度所需的热量加以测量，并和单单是液体的情形比较，其间的差异，便是为了改变粒状物质的温度所需的热量。以下是这种测量的一例。把 200 克的四氯化碳，置于搅拌均匀、且又隔热的热量计瓶里，测出从温度 31°C 到 42°C 需要 412.5 卡的热量；然后，加入 52.3 克的粒状物质，并测得需要 496.6 卡的热量，才足以提升相同的温度。该粒状物质的比热是多少？
- ④ 一个重 10^8 kg 的冰山，温度 -10°C ，漂流到 20°C 的墨西哥湾流里。假定和大气或来自其他水域的水没有相互作用，至少需要多少湾流里的水，才能融化此冰山？如果湾流的水恰是两倍于此量，则融化后的最终温度是几度？（所需的数据可参考第 2 题）
- ⑤ 将一块 10kg 、 -40°C 的冰块置入隔热容器中，并灌进 5kg 、 200°C 的水蒸气。如果水蒸气的比热是 0.4 cal/g K ，凝结热为 540 cal/g 。试描述瓶内最终的状态。
- ⑥ 100 克 60°C 的化合物 X 掉进 1kg 20°C 的水中，整个装在一个隔热的盆里。盆里的最终温度是 21°C 。假定 X 不溶于水，也和水没有任何的化学反应。该物质的比热是多少 $\text{BTU/lb }^\circ\text{F}$ ？又是多少 cal/g K ？



- 7 有人在缅因州置产,买了一间加强保温处理的小木屋。一月下旬,温度 -40°F ,他穿了雪靴来到,随即开上电热器,将小木屋加温到 68°F 。假定小木屋体积为 1000m^3 ,原先空气的密度为 $1.4\text{kg}/\text{m}^3$,比热为 $240\text{cal}/\text{kg K}$ 。设若小木屋里的气压不变,因为总有通气的小缝隙。试问,有多少热是用来加热留在小木屋里的空气?电热器是否输出了更多的热?果真如此,热归何处?
- 8 一克摩尔的甲烷(天然气),需要差不多10摩尔的空气来完成它的燃烧,并放出212.8千卡的热。(确切地说,需要212.8千卡与环境的热交互作用,来冷却燃烧生成物,以便维持甲烷和空气于未燃烧前的温度。)假如1摩尔的甲烷和10摩尔的空气混合物,燃烧成11摩尔的生成物,其摩尔热容为 $10\text{cal}/\text{mol K}$,起始温度为 300K ,燃烧为隔热程序(无热损失到环境),混合物的最终温度为何?
- 9 某物质的比热,按照下列方程式而依温度变化:

$$C = a - b/T$$

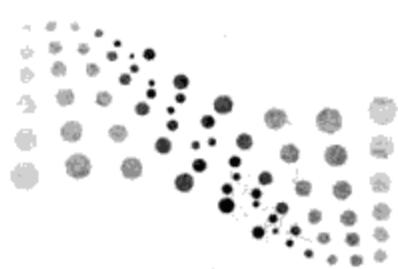
C 代表比热, a 和 b 是常数, T 代表凯氏温度。试以 C 、 a 、 b 和起始温度 T_i ,来描述要将温度提高为起始温度的两倍所需要的热。

(提示: $Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT$,关于积分 $\int_{T_i}^{T_f} b \frac{dT}{T}$ 的计算,参考第4章。)

- 10 铝的密度 $2.17\text{g}/\text{cm}^3$,比热 $0.215\text{cal}/\text{g K}$ 。银的密度 $10.5\text{g}/\text{cm}^3$,比热 $0.056\text{cal}/\text{g K}$ 。本书初版时的铝价为每磅美金66分钱,银价每盎司美金44元。将温度 150°C 价值两美元的铝,和 -10°C 价值两千美元的银,一起放进保温瓶,里头已有一公升 50°C 的水。保温瓶里最后的温度是多少?

这玩意儿真不得了，
热子肯定是个管用的东西！





6

循环分析的起源

19世纪早期,一位年轻的法国陆军军官,在理解“转热生功”的过程中,向前迈出了巨大的一步。卡诺(Sadi Carnot)在对理想热引擎(热机)精致而简明的分析中,对所有实用热机的效率提出了一个上限。他的结论,成为我们现在的“热力学第二定律”这一基本原理的基础。因为它的重要性,我们将回顾卡诺此项科技贡献的一些具体细节。



这引擎不是闹着玩的

18世纪时,尽管对于热的本质争议纷杂又多抽象,但利用热来做功的引擎,倒是实实在在地快速发展了。看起来,人们挺愿意投身做的一件事,是找些方法逃避劳苦。在人类适应自然的努力中,能够节省劳力的器械一直处于最优先之列。如果说“需要”是发明之“母”,则“懒惰”必是其“父”。不论因缘如何,在18世纪末,伦福德用笨重的钻镗机做实验时,蒸汽引擎已经在欧洲各地实际“工作”了。当时,蒸汽泵忙于排出矿井地下水已经有三十几年了,而且正准备用来推动火车和轮船。

查理洞人对于用泵抽水也许不太感兴趣,但他肯定会喜爱蒸汽轮船。

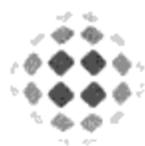
作用力和反作用力相抵，
他得靠桨或风，才动得了！



显然，蒸汽机或其任何的衍生机器，能够节省劳力的有效程度，取决于从燃料燃烧、放热并转变为功的效率。要给锅炉添加燃料维持火力，就需要砍柴或挖煤，如果所花的力气超过蒸汽机能节省的力气，这个游戏就失败了，“懒惰”定会起而造反！结果，不管是过去还是现在，引擎的效率一直是个紧迫灼人的问题。

自从萨弗利在 1698 年发明第一个矿井抽水泵，蒸汽机经过科技人诸如纽科门、帕潘、瓦特的直觉和发明，得到很大的改进。但是这种改进，极大部分是基于亲身试验的累积，不断的试验、犯错、再试而得到的。引擎的设计和构造，是一门技艺，没有什么量化的科学基础。“从一捆木头或一吨煤，最多能获得多少功？”这个问题，在当时即使有人问，也没有人能答。

第一个真正抓住这个问题的，居然是个年轻的法国军官。他以一小篇专题论文《论热的动力以及用此动力的机器》而名垂不朽。论文发表于 1824 年，正好是史蒂文森 (George Stephenson) 在英格兰开办第一条蒸汽火车客运铁路的前一年。



循环（但非绕圈子）的思维

卡诺对今天所说的“热力学”的贡献，是他在循环程序方面提出的概念和分析。在对蒸汽机冥思苦想后，他悟到其中连续发生的实质是：一次次

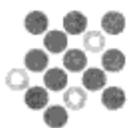


通过的一定量的水,在锅炉里蒸发成水蒸气,水蒸气在气缸中膨胀,推动活塞,耗尽能量后,在冷凝器里又变回了水。

那个时代,引擎都直接排掉冷凝水。但是卡诺明白,冷凝水可以再回到锅炉,这样一来,水便经历了一个完整的循环,经过一系列的步骤或程序,最终回到其起始状态。卡诺更进一步抓住了要点:要使蒸汽机持续不停地运转下去,水不只需要从锅炉中“吸”热,还必须要在冷凝器中把热“排放”给冷却水。换句话说,功的产生,需要有热从一个高温源(炉火)传递到一个低温槽(冷却水)。更确切地说,以我们现代的观点(即热是一种交互作用,而非流体)来看:

如果要持续产生(做)功,引擎必须同时和热源与冷槽有交互作用。

在写下他的分析时,卡诺的论证用的是热子理论的术语。他认为“热子流体落下了”一段温差,好似水从高处流到低处。两相对比之下,做功的量取决于源槽两端的差距大小——对热子流体来说是温差,对水则是高度上的落差。在这些术语中,排放到低温槽的热子和从高温热源吸取到的,有相等的数量(热量)。根据当时仍普遍接受的理论,热子是一种守恒的(即不可破灭的)流体。



萨迪·卡诺:将门虎子

尼古拉斯·雷翁哈德·萨迪·卡诺(Nicholas Léonhard Sadi Carnot)诞生于1796年。其父是著名的法国将军拉扎尔·尼古拉斯·马格瑞特·卡诺(Lazare Nicholas Marguerite Carnot),他是推翻法国君主政体建立共和的领导人物之一。

拉扎尔·卡诺的公众生涯多采多姿,位居要津,曾经整个重组法国军队,但在波旁王朝复辟后遭驱逐,在流放中度过他最后的几年。拉扎尔受过工程师教育,曾发表不少几何学和力学论文,同时又跨出民用

范畴,在军用防御工事方面亦有论述。此外,他肯定对文艺也情有独钟,因为他给儿子取名萨迪(Sadi),是用了当时一位著名普鲁士诗人的名字。(萨迪的弟弟的名字希波勒特(Hippolyte)则出自希腊神话,亚马逊女王的儿子!)

萨迪十六岁时进入巴黎综合理工学院。这个学院在他出生前两年才成立,网罗了科学界一些赫赫有名的教师和学生。拉格朗日(Lagrange)、拉普拉斯(Laplace)、傅立叶(Fourier)、贝托雷(Berthollet)、安培(Ampere)以及杜朗(Dulong),都在那里任教;柯西(Cauchy)、科里奥利(Coriolis)、帕松(Poisson)、盖吕萨克(Gay-Lussac)、波提(Petit)、菲涅耳(Fresnel)、必欧(Biot)、克拉佩荣(Clapeyron)、泊肃叶(Poiseuille)以及萨迪·卡诺,则是那里的学生。求学了两年后,萨迪于1814年离开,接受了一个工程兵团的委任状。然而不久,波旁王朝复辟,他父亲拉扎尔被流放,萨迪也被分派到乡下的驻防部队去打杂。他调任总参谋部,但旋即就拿半薪退役了。之后他搬到巴黎,开始广泛研读物理和经济。

萨迪凭借自修,熟谙了工业及工厂组织,成为整个欧洲的经贸和工业专家。1823年,他父亲在流放中去世后,他弟弟希波勒特来到巴黎,两个人一起打理家务。萨迪曾短暂回到军队,但1828年辞职,告别行伍,全心投入研究。1831年他病倒于猩红热,虽然康复了,但一年后却因感染霍乱而逝世,死时年仅36岁。

萨迪·卡诺一生只发表了一部论述,就是1824年那篇关于“热的动力”的名作。起先,它并未引起人们的注意,比一部畅销书差远了,但它的主旨从此奠定了卡诺在科技年鉴中的崇高声誉。如今,每位学习工程、物理和化学的学人,都逃不开卡诺的“循环”,都得和卡诺循环格斗一番。现在活着的人,生活不被卡诺当初进行量化分析的“引擎”所左右的,几乎找不到一个。(尽管如此,他的父亲拉扎尔在《大英百科全书》中所占的篇幅,却是他的三倍之多!)

一如我们稍后要学到的,把热描述成一种守恒流体的这个模型,最终会被抛弃掉。事实上,卡诺死后,从他弟弟所公布他的笔记当中,可以清楚看到,卡诺认识到热子理论的缺陷,并已经以我们现代的概念,理解到热的关键本质。他或许只是有意把他的辩证摆进热子理论的框架里,让这些论点更容易接受,毕竟在那个年代里,大部分科学家和工程师都相信热是一种守恒流体。最终的结果是:他因此做了些错误的结论,而且其后几十年都没有得到更正。不过,他最重要的结论至今仍然成立。

一旦体认到“蒸汽机从炉吸热,到冷凝器放热,从而做了功”整个程序基本的“循环”性质,卡诺构思了一个简化的理想循环,其中是以空气为工作物质的。这个想法避开了相变(态变)的复杂性。所谓的相变,就是指从液态水到水蒸气,再从水蒸气回到液态水。我们接着就要踏着卡诺的脚印,一步一步地重温卡诺的理想循环分析。



著名的卡诺循环

在详细分析卡诺循环之前,我们应该注意到气体行为的某些特征,一些我们尚未特别谈到的。在第3章中,我们考虑了一个气体的温度、压力和体积之间的关系,并发现在许多情况下,这种关系可用公式 $PV=nRT$ 来恰当的描述。

我们尚未谈到的是,当经历热和功的交互作用时,气体会怎么样。显然,如果只加热(没做任何功),温度会上升。另一方面,用个打气筒给自行车胎充气,会发现加压(只有做功)使得气体温度升高,这应该没有人会感到惊讶。直觉而言,如果压缩会使气体温度升高,相反的,膨胀就应会使气体冷却下来。这种冷却其实天天上演,只是我们通常不会(也不可能)直接去“碰触”以作为验证,如果你还没经历过这种现象,且相信这是真的。不

过,当你明白大气膨胀,空气“本身”升到高处之后,导致的“冷却”会引来雨雪,或许你就会感到心安理得。

当然,有可能一面压缩或膨胀气体,一面又保持温度,只要我们在膨胀或压缩的过程中,允许热交互作用。事实上,在第4章中,我们正是这样做的;我们把装有膨胀气体的气缸浸在沸水里,进行等温膨胀程序,所以当气体推动活塞,因膨胀而冷却的同时,气体也通过气缸壁吸热变暖,可以两相抵消。关于在有或没有热交互作用下的气体膨胀或压缩,我们还会讨论很多,但此刻,我们只需要知道:在没有热交互作用的情形,即在“绝热(隔热)”条件下,如果气体被压缩,它的温度就会上升,如果气体绝热膨胀的同时也做功,温度就会下降。

现在,我们开始讨论卡诺循环。

首先考虑一个气缸,其中有一个无摩擦作用的活塞,并装有1摩尔的气体,比如说空气,如图6-1所示。活塞及气缸壁皆是完美的热绝缘体,让气体和气缸壁间没有热的交互作用。气缸的底部是个良好的热导体,但在这个理想实验中,假设它薄到无足轻重,热容量为零。开始的时候,我们让气缸坐落在一块良好的热导体上,比如是铜,铜块的温度为 T_1 ,并假设铜块和某个热源接触,无论有多少热“流”进出,该热源都能让铜块的温度始终保持为 T_1 。

注意,我们仍旧把热说成是流进流出,好像热真的是一种流体——可见热子理论是多么难以消逝!如今,我们其实应该说:无论铜块和气缸之间有多少热交互作用,其温度保持不变。

无论有多少热被吸进或抽走,都能保持固定温度的热源,通常称为热贮。这是一个理想化的东西,但我们可以想象一个系统能够提供热,而且同时保持温度固定。例如,一大桶与热水处于平衡的水蒸气,可以放热或吸热而不改变其温度:当热被抽走,一些水蒸气在相同温度下凝成了水,当热被吸入,一些水就蒸发成水气;只要压力固定,水液和水蒸气两者同时存

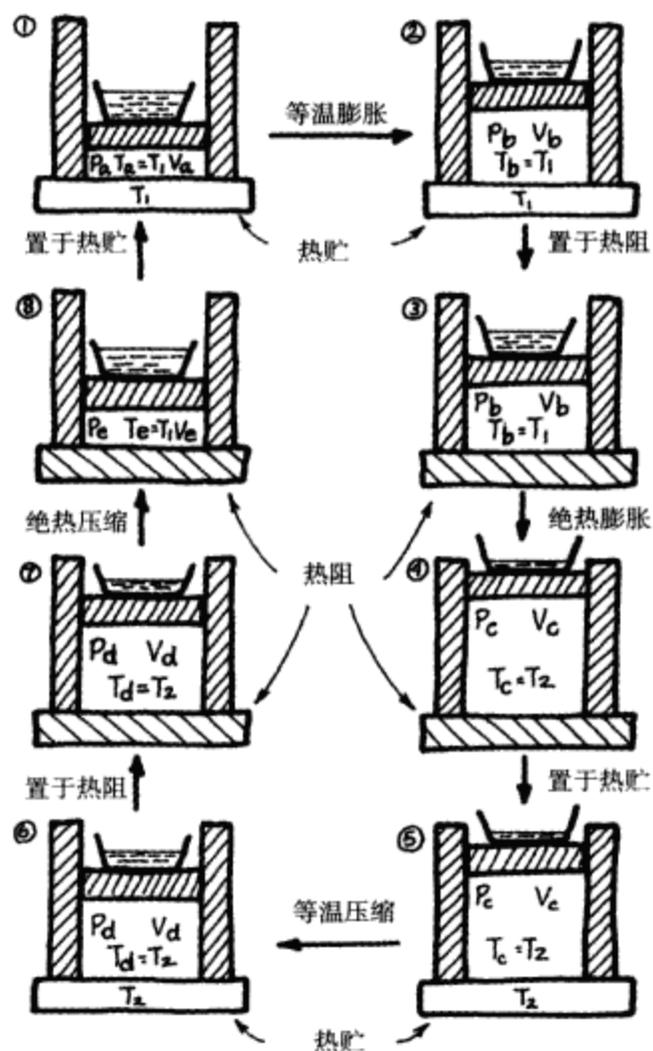


图 6-1
一个理想的卡诺循环

沿着活塞运动方向的力,永远大于阻力,但只是大了一丁点。只要推力稍微减低一点点,或是阻力稍微增加一点点,就会逆转活塞的运动方向。所以,整个程序是可逆的。

在,即使有热交互作用,温度都一点也不会改变。同样的,水和冰的混合,也组成了一个恒温热贮,能够释放或吸收热而保持温度不变;吸热时,冰融化成水,放热时,水结成冰。

图 6-1 的左上角,显示了我们的气缸坐落在温度 T_1 的热贮上。我们假设它在那里已经足够长的时间,所以气缸内所有的气体,温度也为 T_1 ,相应的压力与体积则为 p_a 和 V_a 。

开始时,活塞处于被锁定的位置。现在,我们放开活塞,允许它被气体缓缓地向上推动。实际上,由于气体遵守状态方程式 $pV=RT$ (n 在此是整数 1,因为我们假定在气缸中的气体量为 1 摩尔),而且,温度 T 经由与热贮的热交换,而保持固定在 T_1 ,所以,膨胀发生时,压力减小。即使压力减小,如果我们允许活塞上那碗水蒸发掉,活塞仍可以向上移动,因为水蒸发后所产生的重量损失,慢慢地减低了支撑活塞所需的气体压力。我们假

设活塞(加上它头顶的那碗水)施加在气体上的力,总是比气体施加在活塞上的力,要稍微小个“无穷小”的量。于是,活塞非常缓慢地上升,所以我们可以忽略速度可能带来的任何副作用。由于气体和热贮之间良好热传导(透过薄薄的缸底),因此气体的温度维持固定在 T_1 。

我们让这种可逆的等温膨胀持续,直到气体的压力与体积达到 p_b 和 V_b ,如图 6-1②所示。温度 T_b 和 T_a 相同,即 T_1 。现在,我们把活塞瞬间挪到一块热阻(热绝缘体)上,如图中的③所示。膨胀可以继续,但此时气体完全被封闭在绝热材料中,和外界没有任何热交互作用。于是,气体是在隔热的情况下膨胀,并且冷却下来。

让这种可逆的绝热膨胀继续进行到温度下降为 T_2 ,这是我们预先设想的低温热贮的温度,并打算将气缸再来个瞬间转移。图④代表了此时的情况;此时,气体压力为 p_c ,体积为 V_c ,而温度为 T_c ,即 T_2 。现在,如图⑤所示,我们把气缸移到温度可维持为 T_2 的热贮上,并使活塞的运动方向改变:我们在活塞上加重(加水到那碗中),使它开始压缩气体。因为气体和热贮之间良好热传导,气体的温度得以保持固定在 T_2 。

我们继续这一可逆的等温压缩过程,直到图⑥所示。此时,气体的压力为 p_d ,体积为 V_d ,温度为 T_d ,与 T_2 相同。在这个等温压缩的过程中,有一股热从气体流向热贮。接下来,我们把气缸挪移到如图⑦所示的热阻上,并继续隔热压缩气体,直到它的温度上升到 T_1 ,即起始的温度,如图⑧所示,此时,压力为 p_e ,体积为 V_e 。因为气体始终遵守状态方程式($pV=RT$),所以压力 p_e 和体积 V_e 的乘积一定等于 $p_a V_a$ 。

只要适当选择各个步骤的终点,我们便可以调控整个过程,使气体回到最初的压力、体积和温度,也就是: $p_e = p_a, V_e = V_a$,且 $T_e = T_a = T_1$ 。如果使气体回到 T_1 之后,发现 p_e 和 V_e 不同于 p_a 和 V_a ,我们就让气体等温压缩或膨胀,直到达到目标值 p_a 和 V_a 才罢休。总之,我们总是可以使气体准确地回到它的初始状态。在这场演练中,我们相信便是这样调回初始

状态的。

我们用了相当长的篇幅来描述理想的卡诺循环。它可以更简单地用个 pV 图解来表示,如图 6-2 所示。

循环开始时,气体在 a 点,气压为 p_a ,体积为 V_a 。然后,气体沿着等温线 $T=T_1$,进行等温膨胀,到达 b 点,气压为 p_b ,体积为 V_b 。简言之,这条等温线就是所有 $pV=RT_1$ 的点在图上的位置。

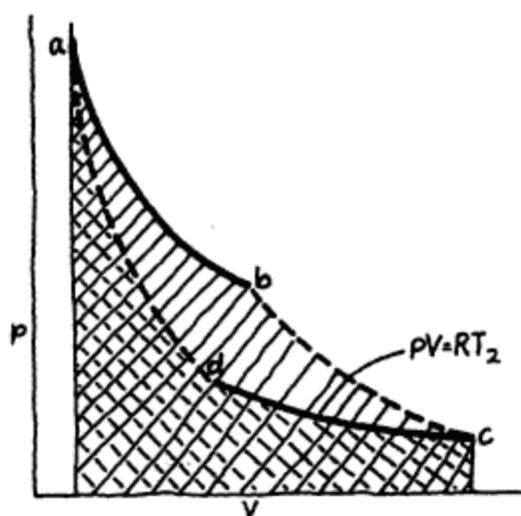


图 6-2

pV 图上的卡诺循环(顺时针方向)

曲线所包含的面积,等于所做功的净值。

在 b 点,气体开始了它的隔热膨胀路线。在考查的这一阶段,我们还不知道一个绝热膨胀过程中 p 和 V 的关系,但是我们的确知道温度降低了。因此,绝热路径的斜率看来要比先前的等温过程更陡;否则的话,温度就不会改变。我们在图中画一条虚线,表明对这一绝热路线还不确定是怎么走的,此线从点 b 到点 c ,在点 c 温度达到了 T_2 。

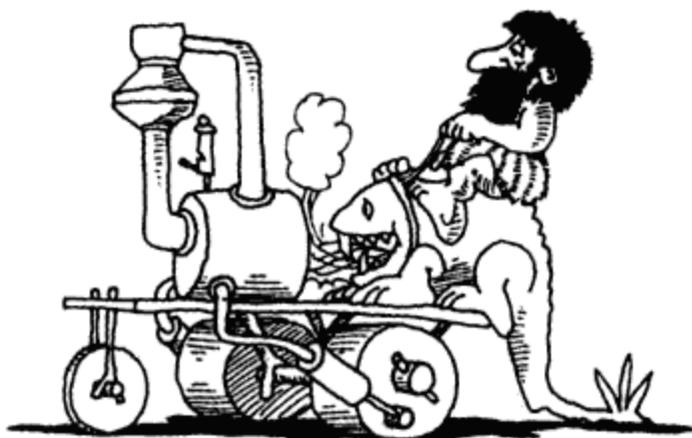
我们现在从 c 点沿着一条等温线的实线,开始等温压缩到 d 点。在 d 点,我们再循着代表绝热程序的虚线压缩,以回到起始点 a 。如果我们没选好 p_d 和 V_d 的值,隔热压缩也许会把我们带到 T_1 等温线上不同于 a 点的某个位置。一如我们之前提到的,这个失误不会引起什么困难,我们只需要在 T_1 等温线上,或压缩或膨胀,便可回到 a 点;要不然,也可以干脆把刚刚抵达的 T_1 等温线上的“某个位置”,选为我们的新起始点。于是,我们可以完全重复和上述刚刚进行的一模一样的步骤,而循环回到这一个新起

始点。最重要的目标是：回到和起始时完完全全相同的条件，这样一来，气体就经历了一个完整的“循环”。

接下来，我们回到分析的本题：如何确定气体经历这场循环的净结果。在膨胀步骤中，气体有“做”功，在压缩步骤中，气体则“被做”功——哪个比较大？答案很容易：考查图 6-2。

在第 4 章中我们学到，在 PV 图上，任何一条代表程序路径曲线下的面积，即曲线与 V 轴（横轴）之间的面积，它的数值就等于所做的功的大小。因此，图 6-2 中从 a 到 c 的 ab 和 bc 两段曲线下的面积，代表了系统膨胀时“所做”的功。这部分的面积，由“右上向左下”的斜线标出。当系统沿着 cda 的路径被压缩时，在此曲线下的面积则是系统“被”外界做的功，在图中则由“左上向右下”的斜线所标明。显然，整个循环中，系统对外界做功的净值，是系统“做”功和“被做”功的差额，这个差额，或净功，就是由 ab、bc、cd 和 da 四段曲线所围起来的面积。“净功”除以“从 a 到 b 的等温膨胀中所吸入的热”所得的这个比值，称为卡诺循环的效率。

——龙两用——
长舌吐火兮热锅炉，
刺尾垂地兮力耕耘！



沿着 pV 图所代表的顺时针循环 $abcda$ 上的每一个步骤，都是可逆的。在膨胀过程中，只要在活塞的外力上加一点点劲，哪怕是个无限小的劲，来抗拒气体的推力，就会把膨胀变成压缩；也就是说，外界将会反过来对系统做功。同样的，在压缩过程中，外力的一个无限小的减弱，都将使压缩反过来变为膨胀；换句话说，这么一个小小的力的转向，就可以使系统反向，沿着 $adcba$ 进行一个逆时针的循环。在这种情况下，曲线 adc 部分下

的面积,代表了系统膨胀时对外界“做”的功,曲线 cba 部分下的面积,代表了系统压缩时“被”外界做的功,而封闭曲线内的面积,则代表了系统“被”外界所做功的净值。

如果你停下来想一想,再用笔在纸上“实验”几次,你就会意识到: pV 图上的任何一条封闭曲线内的面积,都代表了一个系统与其外界之间,所进行的功交互作用的净值。如果系统沿着顺时针的方向循环,此面积代表了系统对外界所“做”的功的净值,如果是逆时针的方向,面积则代表系统“被”外界做的功的净值。这一结论适用于所有的物质,无论是气体、液体,还是固体,也无论其状态方程式是什么。当然,在固体和液体的情况下,因压力而产生的体积变化非常小,结果,由曲线所包围的面积也非常小;简言之,这样的系统不会做多少功。

需要指出的另一点是,当我们使系统沿着顺时针方向循环,从 a 到 b 的等温膨胀过程中,系统会从温度为 T_1 的高温热贮吸热,然后,在 c 到 d 的等温压缩过程中,向温度为 T_2 的低温热贮排热。在逆时针方向循环时,情况则恰恰相反,即在从 d 到 c 的等温膨胀中,系统会从温度为 T_2 的低温槽中吸热,然后在 b 到 a 的等温压缩过程中,向温度为 T_1 的高温槽排热。

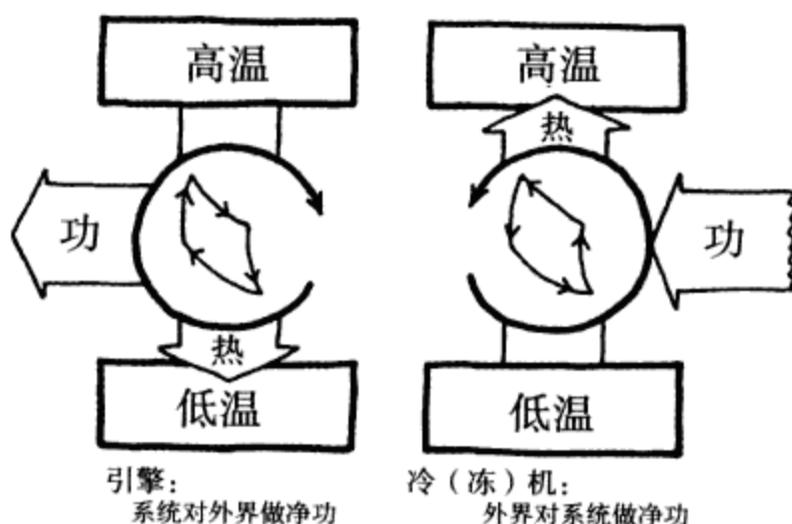
总之,顺时针循环的净结果,是系统从高温槽吸热,向低温槽排热,并对外界做功;在逆时针的循环中,反过来,是从低温槽中吸热,排热到高温槽中,同时是被(外界)做了功。当净结果是热从高温槽(锅炉)流向低温槽(冷凝器),系统对外界做功(顺时针运行),我们就称此系统是一个“引擎”(热机)。当循环是逆时针运行,外界对系统做功,热从低温槽流向高温槽,我们就称这样的系统为一个“热泵”,或冷(冻)机(见图 6-3)。

图 6-3

热和功的正负号, 取决于步骤程序

顺时针的循环, 热从高温流过系统到低温热贮, 系统产生功(做功)。

逆时针的循环, 系统用外界做的功(被做功), 使热从低温逆流到高温。



卡诺连续循环的结果

首先, 做一个小小的历史注解。为了纪念卡诺的贡献, 任何由一对绝热程序和一对等温程序组成的循环过程, 现在都叫做卡诺循环。正如我们即将看到的, 世间还有许多不同的循环, 其中一些以它们的发明者或开发者的名字来命名: 兰金(Rankine)、奥图(Otto)、狄塞尔(Diesel)、艾立森(Ericsson)、斯特林(Stirling)、布雷顿(Brayton)——其中的任何一个, 都会使查理洞人头昏眼花。但历史上所有这些循环当中, 最有意义的, 声名最著的, 还是卡诺所构想和分析的这个循环。

卡诺的结论非同小可: 可做的功, 其大小直接取决于高温源和低温槽之间的温差。这一点, 可以用定性的方式来简单说明。在图 6-4 的①, 1 摩尔的气体经历卡诺循环, 746K 时, 从 a 到 b 它进行高温膨胀, 在 373K (即水的一般沸点) 时, 从 c 到 d 它被压缩。在图中的②, 高温膨胀也是在 746K, 低温压缩则在水的凝固点 273K。

显然的, 封闭面积所代表的功净值, 于愈低温的条件下压缩, 面积愈

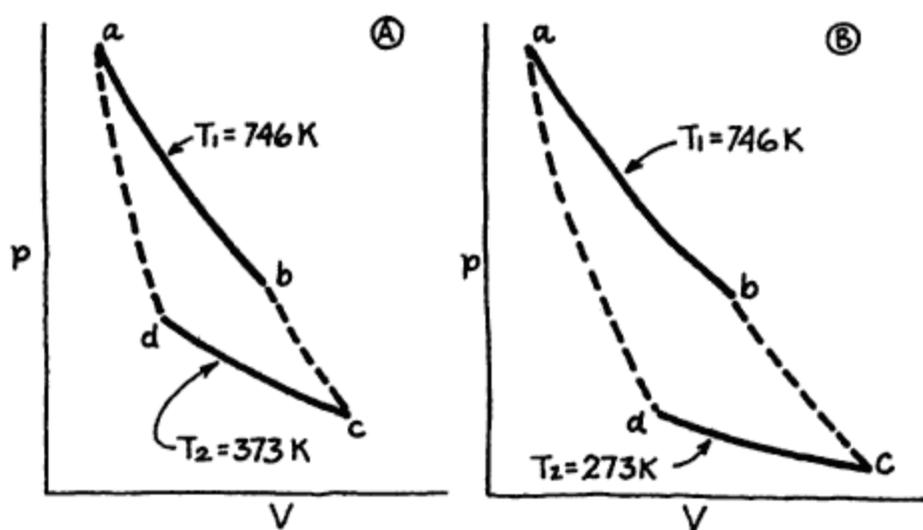


图 6-4

差异就在温度

高低温之间的温差愈大，步骤曲线包含的面积也愈大，因此，做功的效率也愈大。

大；两条等温线相隔得愈远，代表整个循环所封闭的面积就愈大。（当然，我们假定体积变化相同。）总之，两个热贮之间的温差愈大，对于在高温时被系统吸收的每一单位热量而言，所能做的功就愈大。换句话说，热机的效率，与吸热和排热间的温差成正比。

准确地画出图中的曲线，我们便可以量度曲线所封闭的面积。只要用个适当的缩放比例，就能够确定做功的实际大小。此外，如果我们有一组恰当的方程式，把功以压力、体积及温度来表达，我们就可以将这些性质的数值代入方程式，计算出所做的功。事实上，我们在第 4 章里已学到如何精确地计算“理想气体等温膨胀或压缩过程中”气体所做的功：

$$W = nRT \ln(V_f/V_i)$$

这里 W 是功， R 是理想气体状态方程式 $pV = nRT$ 的气体常数， T 是绝对温度， V_f 是终了的体积， V_i 是初始的体积， n 是气体的摩尔数， \ln 是自然对数的符号（在这里刷新一下你的记忆：如果 $\ln(V_f/V_i) = x$ ，则 $V_f/V_i = e^x$ ，这里的 e 为 2.71828...）。有了这个公式，我们可以计算循环的两个等温程序中，系统与外界之间的功交互作用。

本书到此，我们尚不知道如何“计算”绝热的膨胀或压缩程序的功交互作用。当时，卡诺也还不知道；所以，他也不能准确地计算出系统完成循环

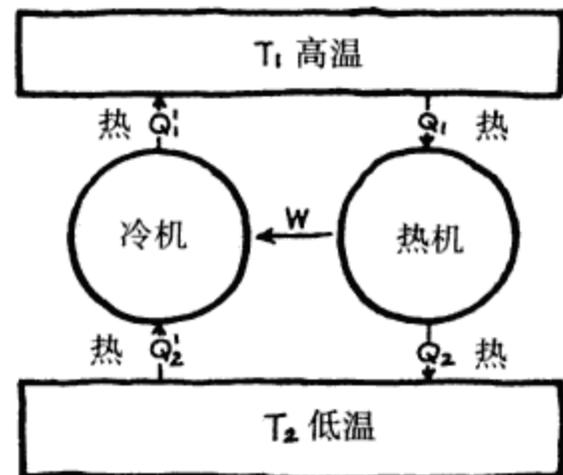
时,所做功的总值。即便如此,他得出了一个最重要的结论,所用的论证方式,成为热力学家们的“最爱”,我们也可照用来达到这个结论。

根据截至目前已经阐述的,我们可以构想出如图 6-5 所示的安排。图中右边的圆圈,代表一个在 T_1 高温热贮和 T_2 低温热贮之间运作的卡诺引擎(热机)。当热流过引擎,它产生功来推动一个卡诺热泵(冷机),由图中左边的圆圈来代表。

因为热机(引擎)和冷机(热泵)两者唯一的区别只是循环的方向,相对应的功和热交互作用具有同样的大小,只是方向不同,因此,引擎“产生”的功 W ,在大小上完全等于热泵所“吸取”的功。类似的,引擎和 T_1 之间的热交互作用 Q_1 ,其大小相等于热泵和 T_1 之间的热交互作用 Q'_1 ,但方向相反。以此类推, Q_2 的数值大小等于 Q'_2 。由引擎和热泵共组的一个完整循环,其净结果为零。做功或被做功,整个循环没有净功;两个热贮中的任一个,也没有热的净得或净失。

图 6-5
零和游戏

一个理想的卡诺热机(引擎),推动一个理想的卡诺冷机(热泵),既没有净做功,也没有净传热。



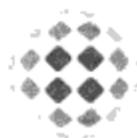
现在,假设我们用另外一种引擎 X 来取代卡诺引擎,它进行不同的循环,但仍旧在 T_1 和 T_2 之间运作;也就是说,都是从温度 T_1 的热贮吸热,并排热到温度 T_2 的热贮。假如说, X 比卡诺引擎更高效,这个高效意味着:对于从 T_1 吸取来的同样热量而言, X 比卡诺引擎能做更多的功。于是, X 除了可以带动卡诺热泵,使热回流到 T_1 ,还会有些多出的“功”可用。这样的净结果是能够不断地产生功,而无需从高温热贮吸收

任何净热量！这些多出来的功，可以用来带动一个热泵，把热从 T_2 传输到 T_1 ，因此，总的结果会是：有一个自发性的热传导，从低温热贮传到高温热贮。

卡诺推定，像这样的自发流向高温的热传导，违反自然现象，因此是不可能的。（查理洞人早就可以告诉他这一点！）于是，他得出结论：没有其他的引擎循环可以比他的卡诺循环更有效率。

透过类似的论证，可以证明没有任何一个工作物质，能够使卡诺热机或冷机的效率超过其他的工作物质；否则的话，就会导致同样的“不可能”，即可以永久地产生功，或者，热可以自发地从低温向高温流动。因此，所有的工作物质，无论哪一种，一定都提供同样的效率。

卡诺结论的这个衍生推论，后来为凯文提供了一个基础，让他意识到温标可以完全独立于测温物质的性质之外。如果所有的工作物质，在卡诺引擎中都具有相同的效率，而这个效率仅由两个热贮之间的温差所决定，那么我们就可以用这个引擎效率，来“测量”两个热贮之间的温差。完整的论证要牵涉到更多细节（我们将会在第 10 章讨论到），但是直觉上来说，由引擎效率来决定的温标，显然不会依工作物质而变，这一点和我们前面一直使用的理想气体温标完全吻合。



引擎和定律

此刻该回顾一下历史。

卡诺所做的这段论述：“没有任何一个引擎循环和工作物质的组合，可以导致从低温到高温的自发性的热传递”，实在是我们现在称为热力学第二定律的第一个正式表述。与此相等的表述有：(1) 不存在比卡诺循环的引擎有更高效率的引擎；或者，(2) 没有引擎能够产生功，而不向低温热贮

有净热排放。

注意到,这些陈述并非是从一个更基本的普遍原理中推演出来的。这些陈述是从经验中提炼出来的,代表了真实世界本质的一种通性;它们是最原初的真相,值得列在基础定律当中。

有趣的是,在人们以经验总结热力学第一定律之前,热力学第二定律就已经被明确叙述。然而公平而言,我们应该知道,人们在理解第一定律的基础“能量守恒”之前,卡诺原理的普遍性定律条文和含义,并未得到肯定和完全接受。世界各国的专利机构,在拒绝考虑违反第一定律的“发明”(即“第一类”永动机,宣称可以永续不断地做功而根本不需要凭借热的交互作用)之后的很长一段时间,还没有彻底拒绝违反第二定律的“发明”(即“第二类”永动机,宣称可以把热转化为功,而不需向低温热贮排热)。可见,第一定律虽然“后出”,却“先得”到世人广泛的理解和接受。

类似的时代错位,也发生在第零定律。如我们所知,这个原理断言了“温度”这一性质的存在,它是说:如果两物体当中的任一个都和第三个物体达到热平衡,则它们两者间亦达到热平衡。这个假设是温度定义操作面的基础,但这一点长期没被认知,直到卡诺做出他的结论之后几乎整整一百年,焦耳、凯文和克劳修斯制定第一定律之后五十年,它才终于为人所理解。然而十分清楚的是,“温度”这种概念,以及所蕴涵的“能够”对温度进行测量,都是卡诺工作的基本假设。所以,第零定律是第二定律的前提,而且正如我们将会看到的,它也是第一定律的逻辑前提。因此,尽管在年代顺序上殿后,在正式宣告中它仍居首位。



案例

考查一个如图 6-2 所示的,在理想卡诺循环中运作的引擎。假设在绝热膨胀 bc 过程中产生的功,其大小等于在绝热压缩 da 过程中所需用的功。再假设 $V_b/V_a = V_c/V_d = 2$,而引擎中有 1kg mol 的气体,高温源温度 T_1 为 746K 。计算一下:低温槽为 273K 时所产生的净功,相对于其为 373K 时产生的净功,两者的比值。

1. 此循环输出的净功为(假设 $W_{bc} = -W_{da}$):

$$\begin{aligned} W_{abcd} &= W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da} \\ &= W_{ab} + W_{cd} \end{aligned}$$

2. 对于 1 摩尔理想气体的等温膨胀或压缩过程: $W = RT \ln(V_f/V_i)$, 因此,

$$W_{ab} = RT_1 \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) = RT_1 \ln 2$$

$$W_{cd} = RT_2 \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) = RT_2 \ln(1/2) = -RT_2 \ln 2$$

$$W_{abcd} = W_{ab} + W_{cd} = (RT_1 - RT_2) \ln 2$$

3. 当 $T_2 = 273\text{K}$, $W_{abcd} = (746 - 273)R \ln 2 = 473R \ln 2$

$$\text{当 } T_2 = 373\text{K}, W_{abcd} = (746 - 373)R \ln 2 = 373R \ln 2$$

$$\text{因此, } W_{273\text{k}}/W_{373\text{k}} = (473 \ln 2)/(373 \ln 2) = 1.27$$

记取循环

- ▶ 1. 循环程序是系统经历的一种过程,过程结束时,系统性质的任何游移都是回到其初始状态——这组性质的初始数值。
 - ▶ 2. 一个可逆循环是这样的一种循环:它内部不存在机械(力学)摩擦,相对互抵的机械(力学)力只有无限小的差异,任何热交互作用发生时,在系统和外界之间的温差,都小到可以忽略不计。
 - ▶ 3. 任何一个在重复循环中持续运作的热机,如果产生净功,就一定在低温排热,并于高温吸热;如果系统在一个可逆循环中吸收净功(被做功),就将在低温吸热,并在高温排热。
 - ▶ 4. 一个卡诺循环,按顺序是由一个等温膨胀、一个绝热膨胀、一个等温压缩和一个绝热压缩所组成的。
 - ▶ 5. 在 pV 图上,任何一个循环程序的次序,如果方向是顺时针的,热就会在高温时被吸收,在低温时被排放,并有净功产生;如果方向是逆时针的,热将会在高温时被排放,在低温时被吸收,而系统要从外界消耗掉一些净功(被做功)。
 - ▶ 6. 一个引擎的效率定义为:所产生的功(你所得到的)除以从高温源所吸收的热(你所付出的)。
 - ▶ 7. 没有一个引擎的效率可比得上可逆的卡诺引擎。
 - ▶ 8. 所有的可逆引擎都具有相同的效率,无论什么样的循环,或什么样的工作物质。
 - ▶ 9. 上述第7点和第8点的论断,等同于热力学第二定律这一普遍原理的阐述。
-



卡诺训练

- ① 1 千克摩尔的理想气体,开始时,压力为 1 大气压,温度为 300K。然后,维持压力在 1 大气压下,而体积膨胀到原来的三倍,接着再以等温膨胀到原来体积的三十倍。
 - (a) 在 pV 图上绘出此程序。
 - (b) 气体的终了温度为何?
 - (c) 终了压力为何?
 - (d) 气体在程序中的哪个步骤做较多的功?
- ② 1 千克摩尔的理想气体,开始时的状态为压力 p_0 , 温度 T_0 , 体积 V_0 。它经历了如此的循环:(i) 等温下,密度减少一半;(ii) 等容下,温度降低一半;(iii) 等压下,体积减少一半;(iv) 在 pV 平面上以直线路径回到初始状态。
 - (a) 在 pV 图、 TV 图、 TP 图上,各绘出此循环的曲线。
 - (b) 以 R 和 T_0 表示出每个步骤中的功交互作用(别忘了 $pV=RT$)。
- ③ 一个理想气体经历了卡诺循环,其中等温膨胀于 600K,等温压缩于 300K。如果想要从循环里产生多一倍的净功,膨胀的温度得多高才行? 假定体积的改变与冷槽的温度(压缩步骤)都维持相同,而循环过程中绝热步骤的净功均为零。
- ④ 一具用理想气体为工作流体的卡诺冷机,从 7°C 的环境取热,并排到 27°C 的空间。如果外界环境温度要维持在一 13°C ,它需要做多少功?
- ⑤ 考虑一个卡诺循环,其冷槽的温度为 T_0 ,热源的温度为 $4T_0$,再假定绝热步骤的净功为零。试证明:对遵守 $pV=RT$ 的理想气体和遵守 $p(V-b)=RT$ 的气体而言,两者在此循环的净功相同。(提示:当 b 为一个常数不变, $d(V-b)=dV$ 。)

- ⑥ 一摩尔的理想气体经历了以下的循环程序：(i) 等温膨胀从 V_1 到 V_2 ；(ii) 等压膨胀从 V_2 到 V_3 ；(iii) 等温压缩从 V_3 到 V_4 ；(iv) 等压压缩从 V_4 到 V_1 。让 $V_2 = 2V_1, V_3 = 3V_1$ 。
- (a) 在 pV 图上绘出此程序。
- (b) 找出 T_3 和 V_4 ，并以起始状态的值来表示。
- (c) 在循环中的哪些步骤，气体有吸取热量？
- (d) 如此运行的系统，是个引擎？还是冷冻机？试说明之。
- (e) 循环中的净功交互作用为何？试以 R 和适切的起始值来表示。
- ⑦ 今有卡诺冷机和热机各一具，各以理想气体为其工作流体。热机吸热于 900K ，放热于 300K ，并且，于高温膨胀时，气体体积加倍，于低温压缩时，体积减半。冷机则于 300K 吸热，气体在膨胀时，体积增为三倍，压缩时，减为初始体积的三分之一。热机的一场完整循环所生的功，适足以推动冷机运行一个完整循环。
- (a) 在 pV 图上，画出这两个循环。
- (b) 冷机释热于什么温度？

一定是个真魔术，
不然便是个幻觉！

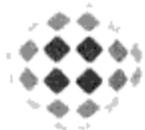




7

热即是功，功即是热， 相去唯“能”

百万年前左右，在查理洞人因摩擦棍子而使其变暖后，热和功这两个交互作用之间的确切关系，便开始若隐若现地浮现出来。历史选择了一个酿酒商的儿子，来领进一门关于热的真正定量科学。在这一章里，我们将会得知他对热、功等同性（等效性）的精细实验，是如何导致热力学第一定律（即能量守恒）的形成的。



变换场景：从军火库到酿酒厂

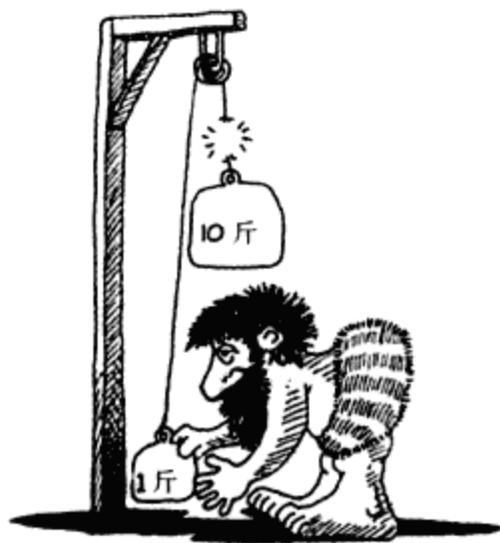
伦福德伯爵去世后不过四年，也是著名的大炮钻孔实验二十年后，焦耳（James Prescott Joule）于1818年圣诞节，出生在靠近曼彻斯特的萨阜德（Salford），一个英格兰小镇。焦耳的性格和烈焰般的伦福德迥然不同，但在促使热子理论的破灭上，却更有成就。他以“精准”弥补了“热情”的不足。说实话，正是焦耳在实验上的小心准确，才使他达成的结论具有无比的说服力。

焦耳的父亲拥有一个很大的酿酒厂。它的厂房和其他设施，对后来成

为现代热力学基石的焦耳实验工作,极为重要。因为出生时背脊受损,焦耳一辈子都被视为有点残废,只能在家里接受教育。他的老师中,有原子理论之父约翰·道尔顿(1799年之前,道尔顿一直在曼彻斯特的新学院(New College)教数学和哲学,随后,他离校成为一位“数学和化学的公众及私人教师”。)。

不同于实验方面粗枝大叶型的道尔顿,焦耳从一开始就笃信准确性的重要。他对定量测定的投入与执著(这一点,查理洞人着实特别难以理解!),从一个关于他的故事中就可以看出:即使到法国的阿尔卑斯山区度蜜月,他都不忘随身携带温度计。他想要测量一个瀑布顶、底之间的水温差别!为什么他对这样的差别如此感兴趣?随后我们重温他的工作,你自然就会知道所以然。

哟,这个掉落的重块所做的功足以砸破这个“牛顿”的脑袋!



在很大程度上,由于法拉第(Michael Faraday)的发现,电磁理论和实验方面的兴趣,主导了19世纪中叶的物理学。因此,理所当然的,焦耳的第一批实验,是关于伏打电池中发生的化学反应与释放的电流,以及所伴随的热效应。在这些早期的实验工作里,他建立了一个如今以他的名字命名的关系式——焦耳定律,该定律是说:电流 I 通过一个电阻 R 而“产生的热”,与 I^2R 成正比。(其实,“产生的热”一词,更确切地说应该是:为了保持电阻温度不变,所需的“电阻与其外界之间的热交互作用量”。)

焦耳随后开始探索机械功与热的关系。他发表于1843年的一篇论文里,描述了一个精巧细密的实验,运用一组下落的砝码和滑轮来操作一个发电机,所产生的电流,会通过一个浸在水中的电阻。仔细比较水温度的上升与砝码下落所做的机械功之后,他测出838 ft lb(呎磅)相当于1BTU(英制热单位)。非常有趣的是,这一实验牵涉到了电流(与法拉第的影响同步),但在论文中,他做了一则注解,说明更直接将水加热的方法,是强压水流过细管(摩擦生热),如此得出的值,是770呎磅相当于1BTU。

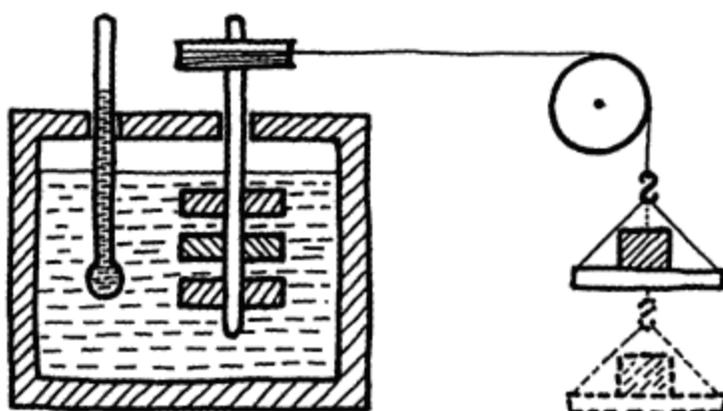
1845年,焦耳记述了他在大气压下,对空气压缩时放出的热和气体膨胀时吸收的热的测量值。结果显示,从呎磅换算到英制热单位的转换因子是798。他还以实验展示了,让压缩气体自由膨胀,不做任何功,则温度没有变化。

然后,焦耳做了他最著名的实验。实验中,下落的砝码搅动了浸在各种液体中的搅拌浆,这些液体包括水、汞和抹香鲸油(图7-1)。焦耳用一个灵敏度达到约华氏1/200度的温度计,来测量这种由搅拌而引起的温度上升。这些测量给出的值是782呎磅=1BTU。几年后,他再次测量有电流通过的电阻,浸在水中的水温上升,结果和先前的发现颇有出入,于是,他在1850年又特别小心地重复“砝码加搅拌浆”实验,以决定热的“机械当量”(相当于多少机械功)。结果显示,1BTU相当于772.5呎磅,他因此能够指出英国协会所采用的(即他在电热实验中所引用的)电阻标准是错误的!

自从焦耳的实验之后,有不少实验家对“热的机械当量”进行了几个非常仔细的测定。较近期的特意仔细测量,是1939年由奥斯伯恩(Osborne)、史廷森(Stinson)和金宁思(Ginnings)在美国国家标准局所做的。以功的单位而言,目前公认的数值是4.1858焦耳=1卡(15℃),单位名称叫“焦耳”,就是为了纪念焦耳。你如果计算一下,会发现焦耳在1850年对于热机械当量的最终测定值772.5ft lb/BTU,相当于4.155J/cal 15℃,这

图 7-1
划时代的焦耳实验(示意图)

搅了“一定”会热,热了“可能”会搅(靠自然对流)。



个数值与现今最好的实验值,相差不到百分之一! 测量技术和经验,经过一个多世纪的发展演进,也不过比焦耳的结果稍微增加不及 $1/100$!

不久前,历史上这些关于热和功的各种“独立单位”,经由国际法令予以统一。在《新国际蒸汽表》上,卡路里被精确定义为 $3600/860$ 焦耳;若精确到五位有效数字,这个比值给出的数值就是 4.1860J/cal 。相似的,英制热单位现被定义为 778.28 呎磅。以“焦耳”来定义“卡路里”,是对功、热“等效性”的最终体认。这具有实用的价值,因为它排除了实验报告中由于功和热的单位换算关系而带来的不确定性,而这些单位都被广泛用于各种不同类型的实验数据中。(另一个类似的标准统一化,是把吋(即英寸),“定义”为刚好等于 2.54 公分。)

或许我们不禁要问,为什么焦耳的实验工作,在这段热的历史中占有如此重要的地位? 毕竟,搅拌水、鲸油和汞,一点也不出奇,遑论激动人心。焦耳所做的,本质上只是平淡地重复伦福德的大炮钻孔实验。关键是,焦耳的实验工作是如此的谨慎,精确度如此之高,所以他的实验结果几乎被毫无疑问地全盘接受。虽然这些实验结果的所有内涵,要过了好一阵子才被锤炼出来,但是因为实验本身如此具有说服力,基于它们所得到的结论,便呈现出一种绝对确实可靠的光芒。

焦耳的实验工作,最终导致热力学第一定律,此律定义了一种量,称为“能量”,并确定能量是守恒的。随着我们进一步继续讨论,焦耳实验和这一重要原理的关联会愈加清晰。焦耳本人,是第一个认识到他的实验所暗



示的一些含义的,并早在 1845 年叙述了能量守恒的原理。但是,第一定律的明确公式化表述,则通常归功于克劳修斯和汤姆生(凯文勋爵),他们在 1850 年至 1851 年间,几乎同时认识到焦耳所展示的“热和功在数量上等值”这一重要性。

直到克劳修斯和凯文把事情搞清楚之前,当时看起来似乎不是焦耳对,就是卡诺对,但不可能两者都对。这个困境的破解,在于领悟到个中涉及两个分别独立的原理:热力学第一和第二定律。

从焦耳实验而来的第一定律,表明了:卡诺循环中释放到低温槽的热量,必须少于从高温槽吸收的热量,两者之差,必须等于所做功的大小。从卡诺循环的分析中浮现出来的第二定律,只表明“一定会有一些”热被释放到低温槽;而第一定律本身并不蕴涵这一规定,它并没有说明热的多少。事实上,卡诺的分析(透过热子理论的术语)假定的是:释放到低温槽的热量,相等于从高温槽吸取的热量。

你和查理洞人也许不认为“一定会有一些热被释放”这条律令会有那么重要,但它却有着极为实际的含义。例如,海洋事实上可以看成无穷的热源,使一立方哩(英里)的海水冷却仅仅摄氏一度,便足以供应全美国所需能量达二十四小时以上,而海洋中有的的是千百万立方哩的水。此外,太阳光照在海面上,使海水加热的速率,是每 10 平方哩获得相当于整个美国所需用的能耗率。问题在于,如果从海洋中吸热,转而运作一台引擎,我们就必须把其中一些的热“倾倒”到一个温度更低的地方。

事实上,根据卡诺的分析,如果我们要产生相当数量的功,低温槽就必须有足够低的温度。问题是哪里去找这样一个低温槽?一个可能的答案是海底。曾经有过几个认真的提案,想利用洋面和洋底间的温差,这种温差在一些地方可高达 30K。1980 年在夏威夷外海进行的一次小规模实验,就非常的成功。

“效率取决于高低温槽之间的温差”以及“可能达到的最大效率与工作

流体或循环的细节无关”——卡诺分析的这两个结论,都和热力学第一定律的制约“释放的热必须少于吸收的热”同时并行。我们在下一章会回到当时明显的“焦耳—卡诺困境”,届时将更详细地检视这两大定律之间的关系。现在,我们且先追溯第一定律如何从实验先例中,步步现身说法。

让我们反思一下焦耳实验。简单来讲,这些实验说明了,系统的一个特定变化,可以是透过热交互作用,或者经由功交互作用而发生。一桶水的温度,可以经由搅拌或者放在炉上加热而升高;只要对气体压缩做功,或者把它和热的物体相接触,就可以加热气体。当然,焦耳实验的这个面向,可并不是什么新鲜东西。正如我们所熟知的,查理洞人早已清楚地“知道”,他可以摩擦木棍(做功),或者把木棍放在火边(加热),而使木棍热起来。

焦耳对这一“知道”的贡献,在于加入了准确的量化。从他的实验结果,他得以断言:对于系统的任何一个变化,所需的功的大小(因做功而改变),与产生同样变化所需的热量(因加热而改变),两者的比值永远是相同的,即为 778ft lb/BTU。更正确地讲,他证明了:对于各种不同的系统和各种形式的功,这个比值完全相同,结果大家接受这是一个普世而绝对的真相。

实际上,功热等效性“并没有”在世间“所有”可能的情况下受到检验。但是每一次的仔细测量,都得以确认这个等效关系。更重要的是,以这种等效性为前提而得出的结论,总是正确为真的。于是,我们如今把这个“功热等效性”当作不证自明的信条来接受;我们对这个原则是如此的确信,以至于当一个实验看起来出现热和功在总量上不相等时,这个实验马上就会引起质疑。

然而,“功热等效性”究竟有什么大不了的?为了理解它的内涵,我们就得回顾焦耳实验的时代,检视当时对于机械力学的了解。更重要的,我们必须思索,当一个力学系统和其外界有功交互作用时,究竟发生了些什么。



力学和能量概念的源起

让我们考虑一个质量为 m 的重物, 悬挂在距离地面 h_0 的高度。它在坠落到地面的过程中有做功的潜能。例如, 我们可以用根绳子系住它, 绳子另一端通过滑轮, 便可用来举起另一个重物。于是, 我们说, 因为这个重物在地球重力场的位置, 它具有位能(势能)(PE), 大小相当于 mgh_0 , mg 是地球重力场施加在物质 m 上的力。

但是, 当我们根本不拉住此重物, 让它自由下落, 则它没做任何功。我们会发现, 正如伽利略从前所见, 此物会以一个不变的加速度(以常数 g 代表), 愈来愈快地落下, 直到撞击到地面为止。在撞击时, 此物不再有任何势能。取而代之的, 此物由于运动而具有动能(KE), 大小等于 $mv_f^2/2$, v_f 是撞击地面时的速度。

动能也可以做功, 正如下面这个日常可见的现象: 一个球撞到地面, 会反弹到一定高度, 这个高度取决于球的速度与质量(动能)以及它的弹性。于是, 球的动能足以把一个重物抬高到某种高度, 也就是“做功”。(如果这个球只是抬高其自身, 当然就没有做功, 因为它离开地面后, 它与外界之间没有交互作用。)

如果我们把这种情况理想化, 所有这些情景的重要性就会显现出来。首先, 假定“重物加地面”这一系统是隔离的, 就是说, 系统和外界之间没有热或功的交互作用。其次, 我们视此系统为守恒的, 就是说, 没有任何摩擦或损耗效应。这样, 我们就可以说, 在撞击的一刹那, 动能相等于起始时的势能。事实上, 在重物下落途中的任何一点上, 它的动能($mv^2/2$)和势能(mgh)之总和, 都是一个不变的定数:

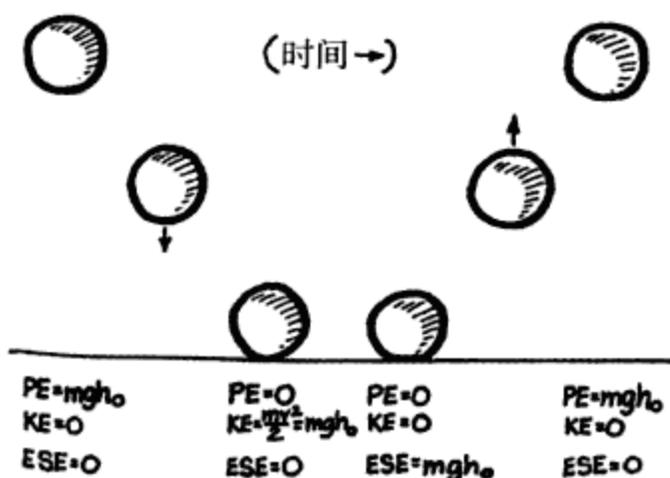
$$GPE + KE = mgh + mv^2/2 = \text{常数} = mgh_0 = mv_f^2/2 \quad (1)$$

现在,会出现一个问题。在理想情况下,弹性球体将永不停止地在理想弹性体的表面上弹跳,但弹球“停”在表面上的瞬间,能量在哪里?(图 7-2)此刻,球在掉落区段的最底端;所以它的势能为零。它正要反弹,没有速度;所以它没有动能。但是,有一种称为“弹性应变能”的东西(ESE),例如一个压缩的弹簧或绷紧的弯弓里的能量,它是一种势能的形式。在撞击的短暂瞬间,系统里所有的能量都储存在球和弹性地面里,其大小等于应力(它是一种力)和应变(它是一种位移)的乘积,来源于球及地面受冲撞时的弹性变形。在弹回原形的过程中,球及受撞表面把“弹性应变能”转化成动能,动能又把球弹回到它的起始高度,使动能变成重力势能。

图 7-2

弹跳的球总能量守恒不变

PE 是势能(来自重力),KE 是动能(来自速度),ESE 是弹性应变能(比如压缩的弹簧或伸展的橡皮筋里的势能)。



功和守恒系统

对于一个“只有”重力势能和直线动能的隔离理想系统,我们可以将上式(1)稍微变一下,将势能与动能的总和称做“能量”:

$$E = GPE + KE = mgh + mv^2/2 = \text{常数} \quad (2)$$

意思是,如果我们比较一下在两个不同时刻(时间 1 和时间 2)的能量 E,则

$$E_2 - E_1 = \Delta E = \text{常数} - \text{常数} = 0 \quad (3)$$

能量在时间的过程中不变(守恒)!

现在,如果这个系统对它的外界做了功,会发生什么情形呢? 当一个重物(系统)缓慢地落到地面,同时透过绳子和滑轮,抬起了另一个重物,又会发生什么事情呢? 落在地面上而处于不动的静止状态时,系统总能量的减少,就等于抬起另一个重物所做的功。可见,一个系统总能量的变化,等于此系统对外界(或另一个系统,在此为重物),或外界对系统,所做的功:

$$\Delta E = \Delta PE + \Delta KE = W \quad (4)$$

或

$$\Delta E = \Delta mgh + \Delta mv^2/2 = W \quad (5)$$

注意:我们没有使用符号 ΔW 来表示功。功不是能量,功不是一个系统“具有”的东西,而能量则是;功是“发生在”系统上的东西,这个东西就是我们所称的“交互作用”。一个系统“有”能量,但它“做”功。功是一种交互作用,透过它,系统可改变其能量。我们不能说一个系统“含有”多少功,所以,我们不能以一个系统的“功含量”的变化,来表达功的大小。于是乎,没法以 ΔW 来代表所做的功,只能用 W 本身来表示。

方程式(5)只是说:能量的变化,在“数值上”等于所做功的大小。它并不是说“功”和“能”是等同的“量”。

如前所述,为求方便,我们的分析往往从一个系统的微小变化入手。于是,我们通常使用符号 d 来说明小小的微分变化,而专用 Δ 来代表大的变化。式(5)以微分形式可表达成:

$$dE = d(mgh) + d(mv^2/2) = \delta W \quad (6)$$

这里,在 W 的前面用 δ 而不是 d ,是为了提醒我们,功这个“量”,和能量、高度等是不同种类的量。 d 意味着“其中的一个微小变化”,而 δ 则应仅仅解

读为“小量的”。势能和动能这两项的实际变化,分别在于 h 和 v^2 ,所以式(6)可再改写成:

$$dE = mg dh + m d(v^2/2) = \delta W \quad (7)$$

让我们进一步考查 $d(v^2/2)$ 这个量,它代表“速度的平方”有个微小的变化量,也就是 $(v_2^2 - v_1^2)/2$,而 v_1 和 v_2 是在十分相近的情况下。回忆基础代数:

$$\frac{v_2^2 - v_1^2}{2} = \frac{(v_2 + v_1)(v_2 - v_1)}{2} = \bar{v}(v_2 - v_1) \quad (8)$$

这里 $\bar{v} = (v_1 + v_2)/2$,是 v_2 和 v_1 的平均值。显然,如果 v_2 和 v_1 非常接近,即在 v 上的变化非常小,则平均值 \bar{v} 和 v 的差别可忽略不计,而 $(v_2 - v_1)$ 即变成 dv ,我们就可以写下:

$$m d(v^2/2) = mv dv \quad (9)$$

于是,式(7)可重写成:

$$dE = mg dh + mv dv = \delta W \quad (10)$$

注意到,速度 v 是“距离的变化”除以“时间的变化”的比率,可直接表达为 dx/dt ,是在“极小的时间区间 dt 内”发生的“微小距离变化 dx ”。于是,

$$mv dv = m(dx/dt)dv = m(dv/dt)dx \quad (11)$$

但是 dv/dt 是速度对时间的变化率,也就是“加速度”。所以,按牛顿定律, $m(dv/dt)$ 是个“力”。结果, $mv dv$ 相当于“力乘以距离”,按定义,这与“功”具有相同的量纲。同样的,我们稍早注意到 mg 是个“力”, dh 是个距离(高度的变化),因此势能 $mg dh$ 也和“功”有同样的量纲。总之,能量总是具有功的量纲,所以方程式(7)在量纲上是一致的。诸如此类的考虑,导致了“能量”的大众化定义:“做功的能力”。以后,我们还将清楚地看到,这



一吸引人的说法,对“能量”而言真是太过于简单化了。



踏进力学

现在让我们稍微踏入古典力学,并以此来检视焦耳的实验结果。假如我们取 1 磅重的水为一个系统,再假定我们想对它做 100 呎磅的功,我们至少有三种选择:

1. 我们可以把它抬高到空中 100 呎的高度,使其具有 100 呎磅的重力势能。

2. 我们可以把它加速到大约每秒 80 呎的速度,它便具有 100 呎磅的动能。

(如果 80ft/sec 并非一目了然,回想一下,在英制里,质量的有理单位是 slug,1 磅的力可以使这样的质量加速到 1ft/sec²。所以,质量(单位是 slug)与重量(单位是磅)之间的关系是:质量等于“磅重”除以重力加速度,即 32.16ft/sec²。因此,对于一磅重的物体,

$$\frac{mv^2}{2} = \left(\frac{1}{32.16}\right)\frac{v^2}{2} = 100 \text{ 呎磅}$$

所以 $v = (64.32 \times 100)^{1/2} \approx 80 \text{ ft/sec.}$)

3. 我们可以用桨搅拌它,使它的温度变化等于“相等的热量”吸收后所产生的温度变化。使用 778ft lb/BTU 这个值,我们计算出温度的变化为 100/778,即大约华氏 0.13 度。(回想一下:1BTU 可使 1 磅的水温度升高华氏 1 度。)

现在我们写下代表上述三种选择的方程式。对于前两者:

$$(1) PE = mg \Delta h = W = 100 \text{ 呎磅} \quad (12a)$$

$$(2) KE = m \Delta v^2 / 2 = W = 100 \text{ 呎磅} \quad (12b)$$

为了对称,我们将(3)写成:

$$(3) IE = C \Delta T = W = 100 \text{ 呎磅} \quad (12c)$$

这里我们使用了缩写 IE 代表“内能”,与前两种情况中的“势能”和“动能”相对应。系统内可观测到的变化是 ΔT , C 作为比例常数,代表水的热容量。

以这样的方式,我们说:势能的变化反映在重力场里高度的变化,动能的变化表现为速度的变化,内能的变化则观诸于温度的改变。所有这些组成了简洁的一整套,非常吸引人。如果为真,我们将可以把古典力学中对于能量守恒的纯力学陈述,扩展到涵盖“内能”在内。方程式(4)则变为:

$$E = \Delta PE + \Delta KE + \Delta IE = W \quad (13a)$$

或者以直接可观测到的性质,写成微分变化的形式:

$$dE = mg dh + m d(v^2 / 2) + mc dT = \delta W \quad (13b)$$

小写的 c 在这里是“比热”。

现在,我们可以认为:总能量 E 包括所有这三种形式的能——势能、动能、内能。因此,我们可以写下:

$$dE = \delta W \quad (14)$$

这个概念另有引人之处。还记得我们可以把力学能量守恒定律写成

$$PE + KE = \text{常数}$$

这个式子,只适用于孤立隔离的守恒系统,也就是其中不存在任何损耗的系统。在这样的理想守恒系统中,钟摆可以永远地摆下去,球永不停止地弹跳,飞轮永远不会慢下来。我们都知道,在现实世界里,摩擦的损耗终究会使所有正在运动的系统停下来。但是,仔细测量一个慢下来的不守恒系

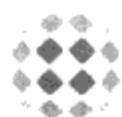
统时,伴随着系统的停止过程,总会测得温度的上升。

把内能包括在内之后,我们对这种损耗有了一个很好的解释。它反映了系统内,势能或动能朝向内能的转化,也就是说,没有转化为跨过系统边界的功或热交互作用。这种转化,颇类似于一个物体在重力场下落时的势能转动能。当然,有一点差别很大。势能到动能的转化是“可逆的”,意味着动能可以转化回势能,就像球的反弹或钟摆的来回摆动。不同的是,内能转化回到动能或势能,则有一些基本的限制,后面我们还会谈到这些。目前,我们且安于认识到:焦耳的实验表明了,从功交互作用转化来的内能,在总量上相等于让这种功交互作用发生的势能或动能。于是,能量守恒定律可以延伸到包括非守恒系统,如此一来就更普遍化,也更有用了。

你也许想知道,人类怎么经历了这么长久,才得出这一普遍原理?查理洞人不是早就把两根棍子一起摩擦生热吗!关键的观察,即焦耳的贡献,出于他实验数据的准确性。在很多力学(机械)系统,停息过程中产生的升温是非常小的。记住,焦耳发现需做 778 呎磅的功,才能使 1 磅的水升高华氏 1 度,也就是说,1 磅(454 克)水自由下落 778 呎(237 公尺),达到每小时大约 150 哩(240 公里)的速度,且动能如果完全转化成内能,才能使温度升高不过 1°F (0.56°C) 而已。

要指出的是,很多力学系统,如钟摆、飞轮,并没有足够的动能及势能,来产生一个大的温度变化,即使它们所有的机械能都转化变成内能,也办不到。而且在很多情况下,停息下来的过程要相当长的时间,这使得可能的温度上升已经够小的了,还因为与外界的热交换而要再减小。早期的力学系统观测者,并不特意要把这些系统和外界隔绝出来,也不把温度计带在身边。也许,焦耳之前的科学家们,没能推出如今看来如此显然的这条定律,是可以得到原谅的。

如果树不折、绳没断，他当然很安全，
牛顿爵士的“定律”，他完全遵守的。



现在，把“热”加进来

焦耳实验的深层含义，我们还没有完全触及。

前面的方程式(13b)指出：在力学系统的簿记里，加入温度这一项，我们就能够平衡账目了。功交互作用的结果，没有表现为动能或势能变化的，我们引入了“内能”这一概念来说明。最终，如果动能或势能没有改变，那么外界对系统所做的功，一定可解释成系统内能的增加，它体现为温度的升高，或相变，诸如冰融化成水，水沸腾成蒸气。不过，要记住，我们能够以加热或者做功的办法，来改变一个系统的内能，而焦耳的实验说明了热功两者在数量上的等效性。对系统的某个温度变化而言，以 BTU 或卡路里来计测所需热量的大小，相当于以呎磅或焦耳来计测所需做功的大小，两者都带来同样的温度变化。

结果，我们可以把力学上能量守恒的陈述，延伸到包含热交互作用的计算在内。于是，式(13a)就变成：

$$\Delta E = \Delta IE + \Delta KE + \Delta PE = W + JQ \quad (15)$$

Q 代表热交互作用的大小， J 是焦耳建立的比例常数，代表一个系统内给



定的温度变化下,功对热的等效性比值。用焦耳的“土产”英制单位, J 是 778ft lb/BTU 。因此,如果我们直接把以 BTU 为单位的 Q 值乘以 778,就会得到以呎磅为单位的“热交互作用量”的大小。总之,因为功 W 和热 Q 是等效的,可以用相同的单位来表达,而不必老挂记着比例常数 J 。于是,能量守恒的表述,以微分形式就写为:

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (16)$$

如前所述, d 指的是“性质” E 的微小变化, δ 指的是“交互作用” Q 或 W 的一个微小的量。

式(16)构成了我们现在所称的热力学第一定律。它简明地阐述:一个系统总能量的任何微分变化,等于功热交互作用 δW 加 δQ 的总和。显然,对于系统能量的大改变,我们可以对式(16)的等号两边积分,而维持同样的相等性。就字面上,式(16)意味着所有三个量都有相同的符号,也就是说,如果 δW 和 δQ 是正的, dE 也是正的。稍加思索,你很快就会意识到,这种情形下, W 必定是系统“被”外界做的功,而 Q 必定是系统吸收的热量。对 Q 和 W 的正负符号选择是随意的。通常,“被”系统做的功才被认为是正的,就像“被”系统吸收的热被看作是正的一样。功和热交互作用以此为前提,“被”才是正号,因此,第一定律目前比较通用的微分形式如下:

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (17)$$

这些正负符号转来转去的理由,说起来也许会令人迷惑。通常,直觉可以清楚地说明符号应该是什么。如果系统对外做功,它的能量一定会减少;如果它吸收热量,它的能量一定会增加。

焦耳的实验结果,使得“能量”的概念得以扩展到包括热效应。作为一个守恒的量,能量在力学系统分析上是个极为有用的簿记工具。不过,只要它的定义局限于纯力学的动能和势能两项,它便只在处理全是力学效应的那些系统才有用。因此,从量化角度来看,力学只能处理“总能量为动能

与势能之和,且等于常数”的守恒系统。有了“内能”的概念,非守恒力学系统的完整簿记才能做成。现在,总能量包括了动能、势能——以及内能。一个隔离的系统内,任何动能及势能的明显减少,都可在内能的增加上找到解答。再次注意到,“隔离”意味着没有热或功交互作用;以代数术语,我们可以把“隔离”表达为:

$$\delta Q = \delta W = 0 \quad (18)$$

当然,这只是简单地表明,系统的总能量没有变化,或者从式(17)得出:

$$dE = 0 \quad (19)$$



其他种类的能量

到目前为止,我们所考虑的系统,全都假定动能是肇因于线性速度,而所有的势能都仅取决于重力场里的位置。如果系统里有旋转运动,例如飞轮,或者有压缩弹簧,或者拉伸的橡皮筋之类的,则系统的整个能量列表上,必定还要有更多的项目。同样的,我们假设了内能的变化仅反映在温度的改变;如果有相变或化学组成变化的可能,我们还得多增几项。

不可避免的,我们会想到除了所谓的力学(机械)效应和热效应以外的其他效应。(为什么不呢? 毕竟,焦耳早期的一些实验已经涉及“电流通过电阻”来改变系统的温度,而电流是由下落的重物带动的发电机或发生化学反应的电池所产生的。)

例如,当我们考虑到含磁材料在一个磁场中的位置时,就必须在第一定律的式子中另加一项。把一个铁块拉离磁铁,是需要对铁块做功的,而利用磁铁对铁块的吸引所产生的运动,又可以用来对外做功;在这种情况下,所加的项,完全模拟于物体在重力场中的位置。就这一点而言,电场中

的电荷代表了类似的情况。要让一个电场中的电荷有位移,同样需要对它做功,以克服电荷和电场之间的交互作用,即所谓的库仑力(Coulomb forces)。而电池里的化学反应,则可产生能够做功的电流。于是,一个系统“做功的能力”,也取决于化学成分。

一个系统的“总能量”可以来自所有类型的动能、势能和化学组成,于是,系统总能量 E 的变化,必须把所有这些效应都考虑进去;总能量变化 dE 的微分表达式子中,每一种效应都必须有其对应的一项:

$$dE = d(mv^2/2) + mg dh + c dT + q d\epsilon + H dM + \mu dn \quad (20)$$

后三项分别代表了电位、磁场和化学组成的变化。

当然,我们通常忽略了这式中的许多项,因为我们考虑的系统以及处理的程序,通常并不涉及所有这些项。但是,当我们做简化分析,消去这些项的同时,必须保持警惕,看看有无其他效应出现的可能性。事实上,我们是如此坚信热力学第一定律的普世性,所以当有一个明显的“例外”出现时,我们坚持认为,要么是实验出现错误,要么就是得“创作”一个新类型的能量来平衡账目。

这种“创作”的一个经典例子(1930年代)就是微中子。因为对能量守恒的坚定信念,物理学家们在解释一种产生 β 射线(beta ray,由高速的电子或正子组成)的核蜕变时,认为必然存在一种新粒子,于蜕变过程中产生,并带走了一些能量。在相当长的一段时间,没有直接的证据证明这种新粒子的存在,因为缺乏可直接观测到的证据,比如云雾室或乳剂胶片上的一道轨迹。但是,针对核蜕变前后的已知能量和测得的放射线能量来做能量平衡计算时,总是显示出能量的缺失。以“能量必须守恒”作为前提,则唯一可能的解释,就是有一种看不见的粒子,携带着这部分少掉的能量逃逸了。伟大的意大利物理学家费米(Enrico Fermi)把这种粒子命名为“微中子”,但多年以后(1956年)这种粒子才被直接观测到。尽管如此,当

时,一旦能量的缺失被确定,新粒子的存在就从未被质疑过。



案例

1. 法国最高的瀑布位于嘎瓦尼(Gavarnie)的比利牛斯山脉,总落差是 1385 呎。如果焦耳的蜜月是去了那里而不是阿尔卑斯山,他能够发现的瀑布顶底间的最大水温差是多少?

(a) 发生了什么?

考虑 1 磅水,假设没有功及热交互作用,也没有蒸发所致的冷却,并让它在下落 1385 呎后便停止不动。因为不存在与外界的交互作用(功或热),这磅水的总能量不变。所发生的是,1385 呎磅的重力势能(最初靠做功把这磅水带到瀑布顶端而获得的)转变成内能。

(b) 计算:

焦耳以及后继的工作者,仔细测出 778 呎磅的功(重力势能)相等于 1BTU 的热。1BTU 的热会使 1 磅水的温度升高 1 °F。所以,温度的变化可如下计算:

$$T = \frac{1385 \text{ 呎磅}}{778 \text{ 呎磅/BTU}} \times 1^\circ\text{F/BTU} = 1.78^\circ\text{F}$$

这个温度的增加量,大到即便是个粗略的温度计也可测出。问题在于,水下落的过程中伴有蒸发导致的冷却作用。水的蒸发热是大约 1000BTU/lb。因此,只要有百分之 0.2 的水蒸发,就会使温度的降低大于“重力势能转化成内能”的温度上升。难怪焦耳的蜜月实验是注定要失败了。



2. 一支火力相当强大的来复枪,射出一颗子弹,速度大约是 500m/sec。假设具此速度的铅弹头命中靶子,贯入而不反弹,且靶子是绝热材料的,也就是说,子弹无热量损失。同时假定子弹撞击靶子之前的温度(来自于它和枪管的摩擦以及火药爆炸后气体的接触)是 100℃。如果铅的比热是 0.022cal/g℃,熔点是 327.5℃,熔化热为 26cal/g。那么,中靶后,弹头上有多少的铅会熔化?

(a)子弹(每克)的动能是:

$$mv^2/2 = 1 \times (50,000)^2/2 = 25 \times 10^8/2 \text{ 尔格}$$

如果速度以 cm/sec 表示,质量以克表示,能量的单位即是尔格。

1 焦耳等于 10^7 尔格,1 卡等于 4.186 焦耳,所以子弹的动能是:

$$\frac{12.5 \times 10^8}{10^7 \times 4.186} = 29.86 \text{ cal/g}$$

(b)把子弹从起始温度 100℃,加热到熔点 327.5℃,需要:

$$(T_{mp} - T_i)c_{Pb} = (327.5 - 100) \times 0.022 = 5.005 \text{ cal/g}$$

c_{Pb} 是铅的比热。因此,29.86cal/g 的动能里,只需要 5.005cal/g,便可把子弹铅加热到熔点。结果,有 $29.86 - 5.005 = 24.86 \text{ cal/g}$ 的余热,可以用来熔化铅,而铅的熔化热是 26cal/g,所以, $24.86/26 = 0.956$,也就是有将近 96% 的子弹铅会熔化掉。

等效性的基本要素

- ▶ 1. 焦耳的实验提供了功热等效性的量化证据。这种等效性的意思是:使一个系统发生某个可观测到的温度变化,其所需要的热交互作用,相对于能够产生同样温度变化所需要的功交互作用,两

者间的比值永远是固定的。在公制单位中,这一比值为 4.1858J/cal,在英制单位中,则为 777.9ft lb/BTU。

- ▶ 2. 在力学里,我们发现能量是系统分析上很有用的一种量。动能与物体速度相关,可用式子写成 $mv^2/2$, m 是物体的质量, v 是它的速度。重力势能(势能)则表示为 mgh , g 是重力加速度,而 h 是在重力场中的高度。另一个势能是弹性应变能(ESE),它与弓的弯曲、弹簧的伸张和弹性球的压缩都有关联。另外还有各式各样的势能,反映磁、电和化学现象。
- ▶ 3. 理想化的守恒力学系统,诸如弹跳的球以及摆动的单摆,设若不存在摩擦或损耗,其运动永不止息。通常在这样的系统中,能量重复不断地从一种形式转成另一种形式。例如,一个弹跳的球在下落时,重力势能转成动能;在触地时,动能先转成弹性应变能,然后再转换回动能;在反弹时,动能又转成了重力势能。
- ▶ 4. 在理想的守恒力学系统中,除非系统和其外界存在功交互作用,系统的总力学(机械)能量保持恒定。如果系统对外界做功,系统会失去些能量,反之,如果外界对系统做功,则系统的能量会增加。如果一个物体在地球重力场中被抬高,它的势能的增加量,相当于它被做的功;这功在物体落回到起始位置时,可以重新获得。这样的想法导致了过于简化的动人说法:能量就是做功的能力。
- ▶ 5. 焦耳以数据表明了,在不增加机械能(势能或动能)的情况下,功交互作用能够改变一个系统的温度。这个观测带来了以下的概念:一个系统,具有与其温度相关的内能,与其速度相关的动能,以及与其在重力场中的高度相关的势能。
- ▶ 6. 由于摩擦,现实世界中的系统趋向于失去动能和势能。总与这种能量损失相伴随的,是内能的增加——通常反映在温度的升高上。我

们可以总结说,现实系统的止息,可看成是机械能向内能的转化。例如,功交互作用可以在地球重力场中抬高一个球,在释放后,球上下弹跳;重力势能、动能和弹性应变能不断来回转换。球的反弹高度逐渐降低的同时,它的温度则逐渐升高。当球最终停下来时,所有的重力势能,相当于起始时把球抬高所做的功,都已经转化成内能了。总能量,包括内能在内,在最初的功交互作用之后,始终保持不变,因此,当内能被包括在内,所有系统都可被视为守恒的,只要它们是孤立隔离的;也就是说,在没有交互作用的情况下,它们的总能量保持恒定。

- 7. 热与功“等效”的意思是,功交互作用也可以改变一个系统的内能,因为它也可导致温度的升高或降低(或者导致相变,或化学组成的改变,或是两者都变)。于是,我们得到了关于能量的一个普遍方程式。对于很小的变化:

$$dE = \delta q - \delta w$$

系统总能量的任何变化 dE , 等于系统吸收的热 δq 减去系统所做的功 δw 。这个陈述,便是所谓的热力学第一定律。请刻在你的脑子里,牢牢记住,这是一条你永远不能打破的定律。

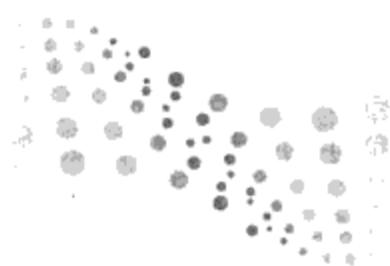
等值练习

- ① 一名体重 160 磅的跳高运动员,刚好跳过 7 呎高的横竿。如果在起跳时,他的重心距离地面 3 呎,他离开地面那一瞬间的起跳速度是多少?(假设是他的重心刚好跃过横竿,并回想一下在动能项 $mv^2/2$ 中,如果 v 的单位是 ft/sec, m 的单位必须是 slug, 动能的单位才会是 ft lbf; 1 slug 近似于 32.2 lbm。)

- ② 一位铅球运动员推出 16 磅的铅球,它的最高点达到 35 呎。如果铅球离手时距离地面 6 呎,它垂直方向的速度分量是多少?与上一个问题中的跳高选手相比,它在垂直方向的动能是多还是少?
- ③ 从纽约帝国大厦的顶端(电视天线塔顶)到街面的高是 1472 呎,华盛顿纪念碑的高度是 555 呎。一个 1kg 的重物从帝国大厦落下来撞击地面时的速度,比一个 10kg 的重物从华盛顿纪念碑落到地面的速度快多少?
- ④ 假若一个重 1kg,飞行速度为 6km/sec 的陨石,陷进一个 0°C 的冰山里。假设陨石的初始温度为 4000K,它的摩尔热容量为 0.10cal/g K,且冰的融化热为 80cal/g。有多少冰会融化?
- ⑤ 一加仑的汽油在空气中燃烧,释放大约 140,000BTU 的热。如果这些热的 40% 被卡车引擎转化成机械能,最少需要多少汽油,才能把一个连货带车共重 40 吨的卡车,从静止加速到 60 哩的时速?
- ⑥ 温度 400K 时,1 千克摩尔理想气体的体积会膨胀到四倍,如果在膨胀时所做的功,都消耗于搅拌 20kg 的水,水温会升高多少?
- ⑦ 1 克的水在 100°C 时蒸发,所需要的热交互作用大约为 538 卡,所产生的蒸汽在一大气压下占有 1674cm³ 的体积。蒸发热当中,有百分之多少是用来做功,以使蒸汽能够在大气里占有此等空间?
- ⑧ 在第 3 章,我们知道分子间的吸引力“约束了”那些在气体边缘的分子,使得这些分子在撞击边界时的速度,比没有这些力存在的情况下要慢些。在液体中,作用于液体表面分子的同类的力,在两面的不平衡下,产生了表面张力的现象,它的确是一种负的压力。于是,为了增加液体的表面积,其表面就要像吹气球那样,球皮被拉长伸张,表面张力加大。表面张力的量纲是“力 / 长度”。结果,表面张力 σ 和面积 A 的乘积,具有与功相同的量纲。于是,功的微分量 $\delta W = \sigma dA$,我们可以写下 $W = \int_{A_1}^{A_2} \sigma dA$,当 σ 保持固定时, W 就等于 $\sigma(A_2 - A_1)$ 。



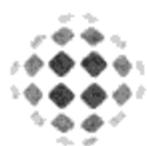
普通室温下的液态水, σ 的值为 73 dynes/cm。试问, 需要多少功, 才能将 1 公升的水, 雾化成直径 10 微米的小水滴? 用同样大小的功去搅拌水, 能使水温度升高多少? 若用来把水举起, 又能使这升水抬高多少?



8

一难两律

热子理论说,热是一种守恒而不带质量的流体。以此模型为准,卡诺分析了热机循环,他做出的结论在十九世纪中叶广为接受;同时,焦耳的谨慎实验结果,则使此守恒流体的模型站不住脚。于是,关于热的理论,在十九世纪中叶有了个大难题。看起来,卡诺和焦耳两人不可能都对,然而又不可能都错。本章中,我们将发现是谁把这个困境解决的,又是如何解决的,从而开创了现代热力学。



异地同时

1847年,牛津举办的一场研讨会中,不列颠物理学家威廉·汤姆生遇见了焦耳。威廉是格拉斯哥(Glasgow)大学的数学教授,詹姆斯·汤姆生的儿子,威廉刚在一年之前接掌该校的自然哲学学院。(由于对横越大西洋电报技术的卓越贡献,他在1866年封爵。1892年他成为拉格斯封地的凯文男爵,之后,大家都称呼他为凯文勋爵(Lord Kelvin),本名反而少提了。他于1899年从教授职位退休下来。)他是个多才多艺的学者,发表过300多篇论文,涉及所有的物理学科。不过,他的名气主要还是来自此次



和焦耳相遇之后,所做出的研究成果。虽然满心不愿放弃热子理论,他最终还是体会到了焦耳实验的深层内涵。

1851年,汤姆生在爱丁堡皇家学会上发表了一篇文章,讨论热的动态理论。这篇论文调和了卡诺和焦耳两人的结论,并将伦福德的大炮钻孔、戴维的搓冰(见第5章),以及其他许多人的(我们不曾谈到的)相关实验结果,都纳入同一个观点。汤姆生开启了“能量守恒”原理,很快就广被接受为“热力学第一定律”。在同一篇论文里,他还提出了“能量耗损”的法则,这成为“热力学第二定律”的另一个化身。

你应该还记得,四分之一世纪之前,卡诺已经呼出第二定律的一个化身,即“热绝不会自发地从冷体流到热体”。即便是未经教化的查理洞人,也都知道这个事实,但查理从不曾称此为定律法则。

其实是克劳修斯(Rudolf Clausius)最早写下了透彻优雅的热力学第一和第二定律。1822年,克劳修斯出生于波美拉尼亚^①的柯士林(Köslin),比汤姆生早两年,他们两个是同时代的人。克劳修斯于1840—1844年在柏林大学念书,1848年,在莱比锡附近的哈勒(Halle)大学获得学位。1850年,他成为柏林皇家炮兵工程学院的定聘教授,同时又是柏林大学的私人讲师(无薪给,得从学生直接收取酬庸)。1855年,他成为苏黎世理工学院的正教授以及苏黎世大学的教授(“正”字在此的意思是最高位阶,比“杰出”还要有声望!)。十二年之后,他搬到符兹堡(Wurzburg)大学任物理教授。再过两年,也就是1869年,他接受波昂大学物理教授之职,一直到1888年在那里过世。他迁居多次,刚好和汤姆生相反,汤姆生在一个学校一待就是六十年。他所居虽不长定,却和汤姆生一样,花了差不多同样的时间来探索热力学的原理。1851年,汤姆生27岁时,发表他的能量守恒和损耗的论文;克劳修斯则于1850年28岁时,在柏林科学院朗

^① Pomerania, 中欧昔日地域名称,位于现今德国和波兰北部。

读自己的论文《热的动力法则以及由此导出的热理论》。

很可能是克劳修斯首先认识到有两个不同的原理，牵涉到从热转变为功的过程。其一是焦耳毫不含糊证明了的“功和热的等效性”（这导致第一定律，包含了能量守恒的观念，我们在上一章已经说明过）；其二是卡诺认识到，在转热为功的连续过程中，必定会有热要被排到一个冷槽，这奠定了第二定律。第二个原理同时也指出了，这转热为功的转换效率，正比于热源冷槽之间的温差；温差愈大，则从热源来的每一份量的热，当中转变为功的就愈多。卡诺还假设：排出到冷槽的热量相等于从热源吸收过来的量，这就好比水流过水车的例子，是那股守恒不变的热，从高温“流”到低温，才得以做功的。

在当时，引擎非常没有效率，排放到冷凝器的热，差不多等于锅炉从炉灶所吸收的热。所以，卡诺依据守恒热流的说法不足为怪，当时也不成问题。直到焦耳万分仔细的实验，才排除了卡诺理论中的这个说法。克劳修斯体会到，卡诺的重要结论，并不因为承认“热并不是个守恒之流”而站不住脚。事实上，他了解焦耳的“能量守恒”和卡诺的“效率取决于温差”原则，两者不但可以并立，而且还互补。卡诺的结论，源于他接受一条“不言而喻”的真理，即热不可能自发地从冷体传到热体。我们已经多次指出，这个卡诺陈述，也是今天所称为热力学第二定律的一种说法。我们早先也提到，第二定律以此陈述，宣诸世人，比第一定律要早了25年，这实在是历史中的一个时代错位。



旧酒新瓶

我们就根据已经学到的，来试着解决卡诺和焦耳的两难困境。首先，我们以第一定律来分析一些单纯的热交互作用，并考查其结果。记得在第

7 章里,我们曾导出第一定律的符号声明:

$$dE = \delta q - \delta w \quad (1)$$

dE 是系统总能量的一个微小变化, δq 和 δw 则是系统和外界之间的热和功交互作用的微小量。上式声明了“能量”这种性质的存在,并定义它的变化在数值上等于“系统所吸收的热”减掉“系统所做的功”。

现在,将此关系式运用到一定量物质的简单加热程序,这个物质可以是一缸气体、一桶水或一块铁。假设该系统是静止的,在加热过程中并不改变其位置,因此它的动能和势能不变,唯一可能的功交互作用,只与它在周遭气压下的体积变化有关,也就是只有 $p dV$ 功。这样,第一定律的方程式(1)就变成了:

$$\delta q = dU - p dV \quad (2)$$

式(2)是经过了一些重写的,其中 dU 代表内能的微小变化,按我们的假定,内能是唯一可以有变化的能量。此式说明了,系统在一个很短暂的过程里所吸收的热,数值上等于系统内能的变化加上所做的功。现在,如果我们对系统加以限制,让它的体积不变,则上式的最后一项为零,只剩下:

$$\delta q = dU \quad (3)$$

每一个人都知道,当系统被加热,它的温度会升高。事实上,我们“定义”系统的热容量为其热交互作用除以其温度的改变,写下来就是:

$$C_v \equiv \left(\frac{\delta q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (4)$$

右下角的 V 代表体积不变,这是我们所加的限制。如果我们正好讲的是一个单位质量的物质,比如是 1 克或 1 磅,我们就用小写的 c ,并称 c_v 为“等容(定容)比热”;如果是 1 摩尔的物质,我们就用大写字母的 C ,并称 C_v 为“等容(定容)摩尔比热”。

我们又不知不觉地溜进了更多的符号惯例之中。当一个“应变变量”(比如内能 U) 可随不止一个“自变量”(比如体积 V 和温度 T) 的变化而改变, 则惯例是, 让每个单独的项, 只代表该“应变变量”随着其中一个自变量而改变所产生的变化量, 而其他的自变量保持固定不变(见图 8-1)。于是, $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 就表示“ U 的微分变化”相对于“ T 的微分变化”的比率, 且 V 保持固定不变。

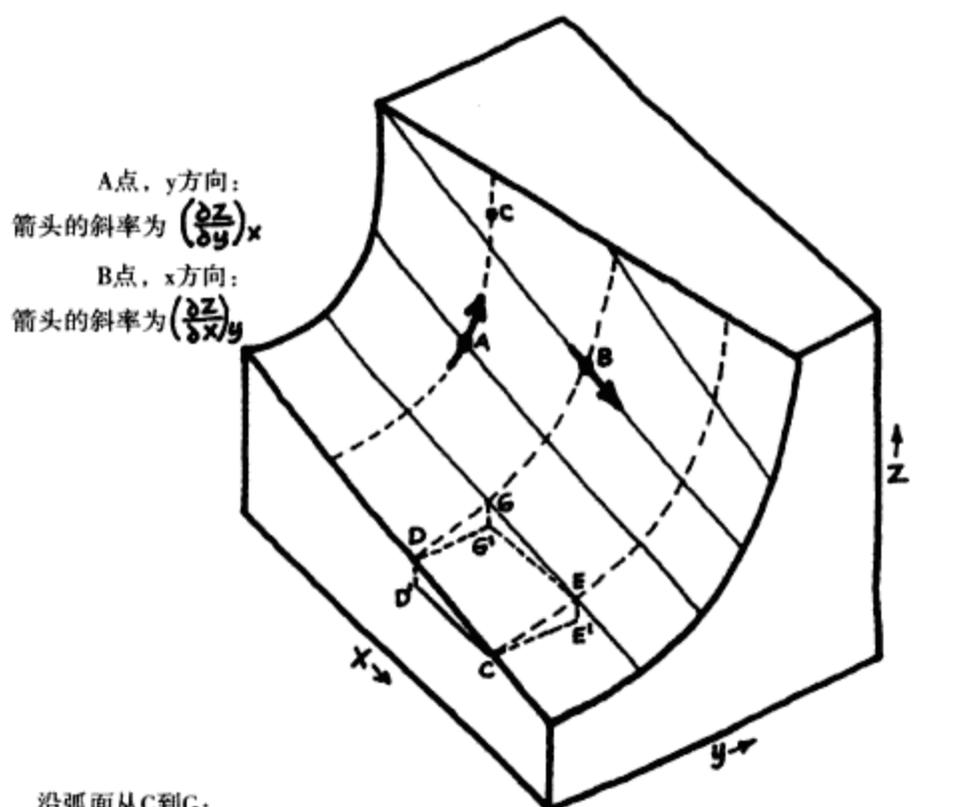
用 ∂ 而不用 d 来表达变化, 意味着某些自变量保持不变。右下角的 V , 是指明了此自变量所代表的体积保持固定。 ∂U 和 ∂T 叫做“偏微分”。整个 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 读做“ U 对 T 的偏微分, V 固定”。当分母(自变量的变化)趋近于零时, 此项的值是取这个比率的极限值。如果是“交互作用”而非“性质”, 我们就不采用偏微分符号, 仍然和前面一样, 用 $\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_V$, 而非 $\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_V$ 。

(再一次提醒, 因为 q 是个交互作用, 并非系统本身拥有的性质, 而是发生于系统的, 所以, 我们沿用 δ 来表示少量的这种交互作用。对于诸如 T, V, p 和 U, E 的这类性质, 就要用 d 或 ∂ 来表示其微小变化。)

就比热的定义式(4)而言, 我们可写成:

$$\delta q = \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_V dT = c_v dT \quad (5)$$

上式其实是个老朋友了。它只不过简单地表明: 系统和其周围外界之间的热交互作用, 与系统温度的变化成正比。这个比例常数就是等容比热, 小写的 c_v 代表一个单位质量的物质, 大写的 C_v 代表 1 摩尔的物质。事实上, 第 5 章里说过, 热交互作用的测量单位是取决于一定量的参考物质的温度变化, 比如“卡路里”原始的定义是“使 1 克的水升高 1°C 所需的热



A点, y方向:
箭头的斜率为 $(\frac{\partial Z}{\partial y})_x$

B点, x方向:
箭头的斜率为 $(\frac{\partial Z}{\partial x})_y$

沿弧面从C到G:

$$\begin{aligned}\Delta Z &= Z_G - Z_C = Z_E - Z_C + Z_G - Z_E = Z_D - Z_C + Z_G - Z_{D'} \\ &= Z_E - Z_{E'} + Z_G - Z_{G'} = Z_D - Z_{D'} + Z_G - Z_{G'} \\ &= \frac{(\Delta Z_{CE}) \Delta Y}{(\Delta Y_{CE})_X} + \frac{(\Delta Z_{EG}) \Delta X}{(\Delta X_{EG})_Y} = \frac{(\Delta Z_{CE}) \Delta Y}{(\Delta Y_{CE})_X} + \frac{(\Delta Z_{EG}) \Delta X}{(\Delta X_{EG})_Y}\end{aligned}$$

当 $\Delta X, \Delta Y$ AND $\Delta Z \rightarrow 0$, 代表极小的变化, 成了微分形成:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx$$

图 8-1

变量之间的关系

曲面上的应变数 z , 取决于 x 和 y 这两个自变数的值。

沿着曲面上的虚线, x 是个常数不变, 所以, 我们得以用偏微分 $(\partial z / \partial y)_x$, 来表示 z 对 y 的微分改变率, 这是曲面上 x 固定的虚线在 y 方向上的斜率。同理, 沿着实线, y 固定不变, 我们可以用偏微分 $(\partial z / \partial x)_y$, 来表示 z 对 x 的微分改变率, 这是曲面上 y 固定的实线在 x 方向上的斜率;

用 ∂z 与 ∂x 而不用 dz 与 dx , 表示这是偏微分, 只有一个自变数在变 (此是 x 在变, 前者则是 y 在变), 我们在括号右下角标示保持不变的变量。一个应变数 (譬如 z) 的总微分变化, 可以表示为其部分变化的总和, 每一个部分变化等于偏微分乘以一个自变量的微小变化, 比如, $dz = (\partial z / \partial y)_x dy + (\partial z / \partial x)_y dx$ 。

量”。所以,如果 δq 以卡为单位, dT 以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位(此单位的大小当然和凯氏温度的大小相同),那么 1 克的水,其 c_v 的值为 1。同理,如果 δq 的单位是 BTU, dT 是华氏温度 $^{\circ}\text{F}$, 1 磅水的 c_v 也是 1。

严格说来,以上说的并非完全准确,因为卡路里和 BTU 都是定义在等压条件下。我们很快将会得知,等压(定压)比热和等容比热可能有相当大的差异,不过,对水液而言,这差异倒是很小。同时,我们注意到可以将式(3)和式(5)结合起来,得到的是适用于 1 摩尔物质的式子:

$$\delta q = dU = C_v dT \quad (6)$$

此式说明:在等容加热的过程中,热交互作用的值等于内能的改变,又等于等容摩尔比热乘以温度的改变。如果涉及的热交互作用相当大,因此温度的改变不小,我们就可以将式(6)积分起来:

$$\int \delta q = \int dU = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

或

$$Q = \Delta U = U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1) \quad (7)$$

如果 C_v 不会随温度而变的话,最后一项才为真。如果 C_v 会随温度的变化而改变,我们就得用温度变化区间内 C_v 的平均值,来代表整个 U 的改变。

“对”照柴“数”,看看温差,他以此“对数”,就算出了热容。



使我们导出式(7)的前提,是假定了 $\delta w = 0$ 。不过,在等容条件下,内

能的改变无论是哪一种交互作用所引起的,我们仍可继续用这个式子,把内能的改变与温度的改变挂钩。换句话说,对于等容程序,我们“永远”可写下:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \text{ 或 } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (8)$$

记住,大小写的 C 或 c 代表的是摩尔或单位质量的物质。再强调一次:式(7)对等容过程“永远”成立。所以,对于一个等容的绝热过程(比如焦耳的鲸油实验),即 $\delta q=0$,我们可以写下适用于 1 摩尔物质的式子:

$$-\delta w = dU = C_v dT \quad (9)$$

其中的一 δw 是指外界藉由搅拌而“对系统所做”的功(如果是系统“对外做”的功, w 就是个正数)。所有这些都表明:内能 U 可以因热交互作用或功交互作用而改变,至于改变的大小程度,则可以由温度的改变程度看出来,而温度是容易测量的。而且,在一定的温度改变下,不管是热或功或两者,所引起的内能变化是一样的。这就是“功热等效性”的真正含义。

那么,以上的演练又有什么大不了的?我们刚才重温过焦耳的实验,这里只不过是个摘要。表面上,这些结论看起来很明显易懂,但即使如此,仍然费了很多年才达成这些结论。从查理洞人的原始观测到焦耳的实验,其间恐怕经历了百万年之久的“人”的努力。进展之所以缓慢,有半分是因为粗心的观察,有半分是由于对观察的解读;不准确的测量酿成有误的思维和观念,并互相影响。

为了记取并歌颂“准确”,让我们再次强调,公式 $dU=C_v dT$ 仅能在小心规范条件下,可以“精确地”从简单的加热实验中推断出来,而这些条件是:体积、物相(物态)、化学成分都没有改变,且其他类别的能量也不变。我们为什么必得这么小心翼翼?让我们检视另一种加热程序,亦即等压过程,其中不变的是压力,而非体积——或许就能回答这个问题。



等压加热

等压条件下的加热,比等容的加热要普遍得多。日常生活中,体积没有限制的任何一个系统,都属于此类,因为周围的大气可以无限地压挤变形,因此不管系统的体积如何改变,都可以使得施加于系统上的压力固定不变。(相对于整个大气,系统是太小了,不过,大气压力是有缓慢的波动变化的,不然,干吗水手和气象人员要老盯住气压计!)事实上,要执行一个真正绝对没有体积变化的加热程序,是非常困难的,因为天底下所有的物质,包括观测用的“系统”容器,本身都会因温度的升高而膨胀一点点。许多时候,这种体积的变化很小,可以忽略不计。比如,水在液体状态下加热,其体积的变化甚微,所以水的热容(比热)在等容和等压条件下,也就没有什么不同。相对的,空气在等压下加热,则要大大的膨胀,因此我们就会料想到,它的等容热容 C_V 和等压热容 C_p 会有很大的差异。这种出于直觉的“定论”,我们将佐以第一定律的量化分析来证实。

让我们看看 1 摩尔的理想气体在等压下加热,会发生什么。如同先前的例子,我们设想位置和速度都不变,所以我们只要关切其内能的改变,以及由于体积改变所做的功。我们可以马上应用第一定律的方程式(2),并重写于下:

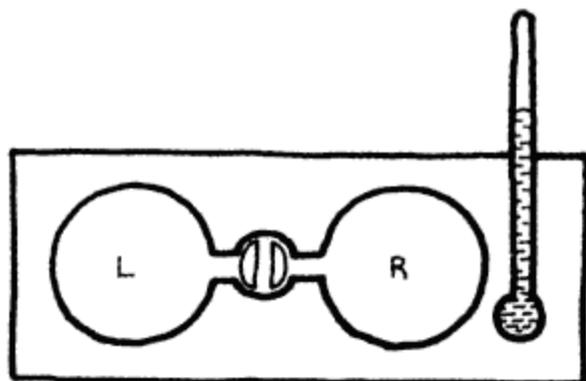
$$\delta q = dU + p dV \quad (10)$$

此处, δq 为系统在一段短暂过程里所吸收的热,不但得用来改变其内能 (dU),而且还得用来做 $p dV$ 功。

先考虑上式中的 dU 项。我们知道,在等容加热时, dU 等于 $C_V dT$, 因为 $p dV$ 这一项归零了。不过,等压加热时,体积的变化为 dV 。我们知

道 U 是有变化的,会随着温度而改变,问题是不晓得 U 是否会随着体积的改变而有其他的变化。

我们曾经提到焦耳做过一个气体自由膨胀的实验,发现并未做任何功,而且气体的温度亦不改变。这个实验略示于图 8-2,两个烧瓶的颈,透过一个阀门连接起来,一起浸泡在一桶水里。左边的瓶子装着高压气体,右边的瓶子则抽成真空,压力为零,或几乎为零。然后打开阀门,气体立刻由左边流到右边,直到两边的压力相等为止。



$$\begin{aligned}
 P_L(\text{起始}) &\gg P_R(\text{终了}) \sim 0 \\
 P_L(\text{终了}) &= P_R(\text{终了}) \sim \frac{1}{2} P_L(\text{起始}) \\
 T(\text{起始}) &= T(\text{终了}) = T(\text{终了})
 \end{aligned}$$

图 8-2

焦耳的自由膨胀实验

由于没有观测到温度的改变,气体不可能有热交互作用,外界又没发生任何事件,所以,也没有功交互作用。我们只能推断:气体系统没有能量的改变。

于是,在实验的误差范围内,这显示了气体(比如说空气)在适当的压力和温度下,其内能不因压力或体积而变,但仅依温度而改变。

关键性的观察是,焦耳发现那桶水的温度不变,因此推断烧瓶和水之间可能没有热交换。烧瓶壁是钢硬的,不可能有变形位移,所以,就包含两个烧瓶在内的系统而言,没有做或被做任何的功。按前面的式(1),既然 δq 和 δw 都为零,总能量 E 就没任何改变,另外,整个系统静止不动,其位置和速度都没有改变,所以总能量不变也意味着内能没变。改变的显然只有气体的压力和体积。依不同的起始条件,包括不同的起始压力、温度、大大小小的烧瓶等等,重复做了许多次实验,总是做出同样的结果:气体自由膨胀后,温度及内能都没变。总之,可以有許多不同压力和体积大小,对应于同一个内能,因此结论显然是:内能 U 不取决于压力或体积,只取决于

温度。

焦耳完全认识到这个实验可能有点瑕疵。气体的热容量比水和水桶的热容量要小得多,因此,即使是相当大的气体温度变化,也不致引起那桶水的温度改变什么。虽然焦耳的温度计可以测出小到 0.005°F 的温度变化,可他很清楚,要断言气体“没有”温度变化是挺冒失的。他后来和汤姆生合作,一起做了一个实验来克服这个问题。著名的焦耳—凯文(有时也叫做焦耳—汤姆生)膨胀实验,证明了以上的结果:大多数的气体,在一般的温度和压力之下,其内能差不多完全只取决于温度。当压力趋近于零,这项结论便完全为真了。

更进一步,以汤姆生和克劳修斯发展出来的公式,就可以推演出,任何一个气体只要遵守理想气体状态方程式 $pV=RT$,以上的结论完全为真。所以,就所有当前的讨论,我们说:一个理想气体的任何内能的改变,“完全”反映在其温度的改变上。得记住的是,只有当气体的行为是被 $pV=RT$ 精确描述时,这个说法才确实为真。

以上喋喋不休的最后结果是,我们可以将式(10)中的 dU ,以 $C_V dT$ 来取代,即使该式并非只用于等容的程序。换言之,因为理想气体的内能 U 只随温度变化而变化,因此在任何程序中,理想气体内能的变化,都等于某个系数乘以温度的变化,而这个系数正是“等容”热容量(等容比热) C_V 。于是,对 1 摩尔的理想气体来说,式(10)就成了:

$$\delta q = C_V dT + p dV \quad (11)$$

同时,对于 1 摩尔的理想气体,状态方程式为 $pV=RT$,所以,如果 p 维持不变(即等压条件),我们可写下:

$$dp V = p dV = dR T = R dT \quad (12)$$

代入式(11),就变成:



$$\begin{aligned}\delta q &= C_v dT + R dT \\ &= (C_v + R) dT\end{aligned}\tag{13}$$

我们把等压摩尔热容 C_p 定义为 $\left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p$, 所以:

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta q}{dT}\right)_p = C_v + R\tag{14}$$

可见,理想气体的等压摩尔热容,要比等容摩尔热容大一个 R 值,即通用气体常数。 R 的值为 8.314J/g mol K ,或 1.986 cal/g mol K 。

这个非常有用的关系式,只适用于气体,而精确地说,只适用于符合 $pV=RT$ 的气体。实验发现,对许多气体而言,甚至当这些气体相当偏离 $pV=RT$,式(14)仍然是个很好的近似。显然,对液体和固体而言, C_p 和 C_v 之间的差距应该比一个 R 值要小得多,因为温度改变时它们的体积变化甚小;也就是说,加热时,它们的体积膨胀甚小,对外做的 $p dV$ 功也就甚小。以液态水为例, $C_p - C_v = 0.0023\text{J/g mol K}$,仅仅是加了 0.003% 。所以,我们先前可以假定液态水的等压热容和等容热容是没什么差别的。

在谈接下来的话题之前,我们再看一次式(10):

$$\delta q = dU + p dV$$

等压条件之下,我们可写下:

$$\begin{aligned}\delta q &= dU + dp V \\ &= d(U + pV)\end{aligned}\tag{15}$$

最后一项里的 $U + pV$,我们经常会碰到。它非常的有用,所以前人特别给了它一个名称及符号,定义为:

$$H \equiv U + pV$$

H 这个符号,代表一个系统的焓(英文叫 enthalpy,中文取“火”“含”,热含也,一点不差),焓 H 的角色在等压程序里,就和内能 U 在等容程序里的角色相同:

$$\text{等容加热: } C_V \equiv (\delta q/dT)_V = (dU/dT)_V$$

$$\text{等压加热: } C_p \equiv (\delta q/dT)_p = (dH/dT)_p$$

以上对任何一种物质都适用。如果是理想气体的话:

$$dU = C_V dT \quad (16)$$

$$dH = C_p dT \quad (17)$$

这对理想气体的“任何”一种程序都适用,不限于等压或等容。

在 pV 图上检视一个理想气体的等压以及等容加热程序,可以使大家更了然。图 8-3 勾画出两条等温曲线;显然 T_1 要大于 T_2 。我们从低温 T_2 的 a 点开始等容加热,沿着“等容线”向上走到高温 T_1 的 b 点。我们也可以走“等压线”向右到 T_1 的 c 点。因为理想气体的内能 U 只取决于温度,所以, $U_b = U_c$, $U_b - U_a = U_c - U_a$ 。可见内能的改变,走哪条路都一样。更且,因为 $pV = RT$, pV 也是个只取决于温度的函数, $H_b = U_b + p_b V_b = U_c + p_c V_c = H_c$; 所以焓的改变,也是两条路径都一样。不过,沿着等压线走,气体会做功,其量等于 ac 路径下的面积。系统吸取了热,以便提供能量来做功,这使得等压热容量要大于等容热容量。当然,沿着等容线走是一点功也没做的。

注意,从 T_2 的 a 点到 T_1 等温线,可以有无数的路子,其中有些以虚线表示出来。在 ab 路线右边的,气体一定会做些功,为了达到温度 T_1 所需的热,就比 ab 路径要大些;所多需要的热,恰是系统所做的功(即路线下方的面积)。至于路线 ab 左边的,就会有功“被做”到气体上,这个功等于是向气体加入能量,因此,要达到温度 T_1 , 气体所需要的热比路线 ab 少。特别有趣的是隔热路线,它不会有热的进出,所有增温的能量需求都只来

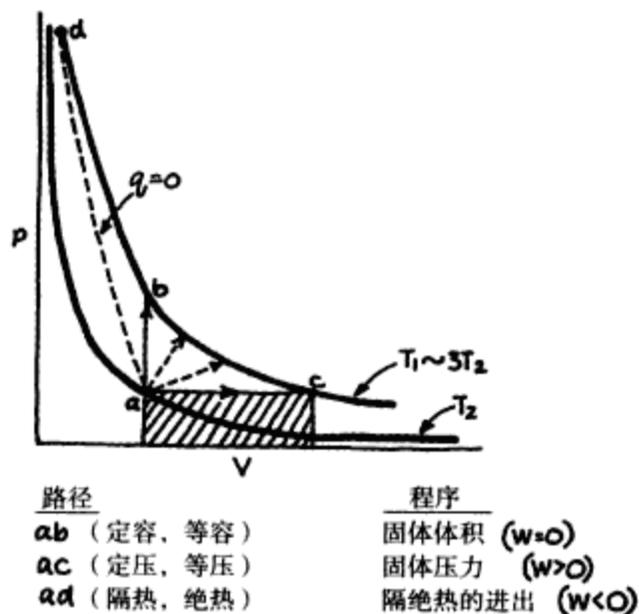


图 8-3
将空气加热的几种方法

提高气体的温度有许多条途径可循, 最常用的是: 绝热(ad 路径, 无热有功)、定容(ab 路径, 无功有热), 以及等压(ac 路径, 有功有热)。

自功。这条隔热路径在图上以 $q=0$ 标出, 它的特色以后再谈。



无热之功——隔热的膨胀或压缩

我们现在要借助方程式(11), 来做一个非常重要的计算。式(11)代表第一定律, 我们所考虑的仍然是 1 摩尔的气体, 速度、位置、物相和化学组成都不变。为了可以牢牢记住, 我们不妨再写一遍:

$$\delta q = C_v dT + p dV$$

还是得提醒, 严格说来, 上式只对遵守 $pV=RT$ 的气体为真, 而且附带条件是除了膨胀之外, 别的功都不会做。让我们开始考虑, 不叫热进出, 也就是隔热状态下, 气体膨胀或压缩会产生什么效应。既然是隔热, δq 为零, 式(11)变成:

$$\delta w = p dV = -C_v dT \quad (18)$$

这看起来像式(9), 但是在前面, 我们曾要求等容的条件。现在, 我们已无此限制条件了, 因为对理想气体来说, $dU=C_v dT$, 不管等容与否。如果改

变比较大,而不是一小步,则用积分(假设 C_V 为常数):

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -C_V(T_2 - T_1) \quad (19)$$

有趣的是,为了要知道做了多少功,我们无须真的去做积分,这可是有点麻烦的困难工作,因为 p 在过程中是会改变的。我们只须知道起始点和终点的温度和等容热容就够了;换句话说,隔热膨胀所做的功,完全只取决于热容和温度的改变。我们很快会用到这个有用的信息。

现在,且让我们把玩一下式(18)。我们可以将 p 代以 RT/V ,以前我们也曾这样做过:

$$\frac{RT}{V} dV = -C_V dT \quad (20)$$

我们不能马上进行积分工作,因为不知道绝热过程中, T 和 V 是怎么改变的。但我们可以将等号的两边重组:

$$\frac{R}{V} dV = -\frac{C_V dT}{T} \quad (21)$$

现在,等号两边都似曾相识;我们早在第4章就计算过等温膨胀所做的功:

$$\delta w = p dV = RT \frac{dV}{V}$$

而由于 R 和 T 都是不变的常数,积分的结果是自然对数形式的

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

同样的,式(21)左边的项不含温度变量 T ,右边的项不含体积变量 V ,又因为 R 和 C_V 都是常数,不会依 T 或 V 而变,所以等号两边都积分起来,就会得到:



$$R \ln \frac{V_2}{V_1} = -C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (22)$$

这些计算有个重要的结论：一个理想气体的绝热过程，其起始和终了的体积比，“只”取决于其温度比，而不论压力是什么。（这一点，我们以后会得上。）你们该记得自然对数的这个好处： $n \ln X = \ln X^n$ 。如果将上式两边都除以 C_v ，便得到：

$$\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_v} = - \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{T_1}{T_2} \quad (23)$$

所以

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_v} = \frac{T_1}{T_2} \quad (24)$$

稍加重组，得出：

$$T_1 V_1^{R/C_v} = T_2 V_2^{R/C_v} \quad (25)$$

因为选择点 1 或点 2 都是随意的，上式表明了理想气体的隔热过程中：

$$TV^{R/C_v} = \text{常数} \quad (26)$$

你还可以继续以 $pV=RT$ 和 $C_p - C_v = R$ 来把玩，只要加入个新定义： $\gamma = C_p / C_v$ （等压热容除以等容热容的比值），上式便可以化为：

$$TV^{\gamma-1} = \text{常数} \quad (27)$$

$$pV^\gamma = \text{常数} \quad (28)$$

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{常数} \quad (29)$$

这三个式子清楚地表达了，隔热（绝热）过程中，理想气体各种性质之间的关系。

至此，我们已经得到了许多不同过程之中，有关理想气体行为的关系式。现在把这些关系式总结在表 8-1 里，注意到 $pV=RT$ 是理想气体的

基本定义,在表中的前三式就隐含了这个定义。表中后三个隔热关系式,不能只从这定义推演出来,它们是经过第一定律的“加持”后才得出来的。

我们虽然没有明言,但也确实隐含其中的,就是每个程序都得缓慢进行,因而气体整体是“均匀”的,可以在任何的时刻都以“一个”压力和“一个”温度来表示其性质,否则我们是谈不上 $pV=RT$ 的。“均匀”的这个条件,通常只有在气体的膨胀受到抵制、进行得很缓慢时才能发生,因此,气体同时会做功。这条件实际上和以前提到过的“可逆性”相同。

表 8-1 理想气体的 pVT 关系一览

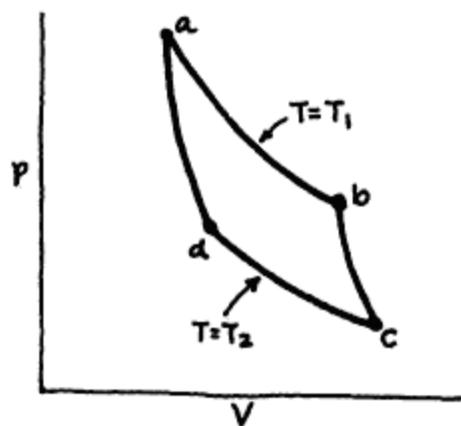
过程	关系式
等温($dT=0$)	$pV=$ 常数
等压($dp=0$)	$V/T=$ 常数
等容($dV=0$)	$p/T=$ 常数
绝热($q=0$)	$PV^\gamma =$ 常数
绝热($q=0$)	$TV^{\gamma-1} =$ 常数
绝热($q=0$)	$TP^{(1-\gamma)/\gamma} =$ 常数



卡诺循环再来一回

我们现在可以从第一定律的角度,来重新检视卡诺循环,并完成我们始于第 6 章的未竟之业。记得卡诺循环是将一个气体置于以下的过程:(1)高温 T_1 下的等温膨胀($dT=0$);(2)从 T_1 到低温 T_2 的隔热膨胀($\delta q=0$);(3)在 T_2 等温压缩;(4)从 T_2 回到 T_1 的隔热压缩。我们再一次将此循环示于 pV 图上(图 8-4)。我们讲的仍然是 1 摩尔的理想气体,状态方程为 $pV=RT$ 。

我们从 a 点开始,让气体沿着等温路线膨胀到 b 点,在此过程中,气体



顺时针：系统吸热 $a \rightarrow b$
 系统放热 $c \rightarrow d$
 系统做功（产生功）
 逆时针：系统吸热 $d \rightarrow c$
 系统放热 $b \rightarrow a$
 系统被做功（需要功）

图 8-4

怎么转都可以，反正都还是卡诺循环

系统与一个温度 T_1 的热贮接触，以便维持气体的温度于 T_1 ，于是，我们可以将第一定律式(10)积分：

$$\begin{aligned}
 Q_{ab} &= (U_b - U_a) + W_{ab} \\
 &= C_V(T_b - T_a) + \int p dV \\
 &= 0 + \int_{V_a}^{V_b} RT_1 \frac{dV}{V} \\
 &= RT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} = W_{ab}
 \end{aligned} \tag{30}$$

最后一项代表气体在等温膨胀下“做”的功，正是我们在第 4 章里计算过的。注意到，由于温度不变，内能就没变，因此，气体所做的功 W_{ab} 等于它所吸收的热 Q_{ab} 。

下一步是从 b 到 c 的隔热过程；此时气体系统被绝缘体（热阻）完全阻隔了任何热相互作用的机会，温度下降到 T_2 。仍然从第一定律：

$$\begin{aligned}
 Q_{bc} &= (U_c - U_b) + W_{bc} \\
 0 &= C_V(T_c - T_b) + W_{bc} \\
 W_{bc} &= -C_V(T_c - T_b) = C_V(T_1 - T_2)
 \end{aligned} \tag{31}$$

因此,气体所“做”的功为等容热容 C_V 乘以温差 $(T_1 - T_2)$ 。关于隔热程序所做的功,我们第一次讨论卡诺循环时还没法计算出来。过去卡诺本人也面临同样的难题,他同样没有第一定律在手。

再下一步是从 c 到 d 的等温压缩。完全模拟于第一步;式(30)正好可以挪用,结果:

$$Q_{cd} = RT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} = W_{cd} \quad (32)$$

注意到 W_{cd} 是代表气体系统所“做”的功。现在,它是个负数,也就是说,外界对系统做了功,而系统是“被做”功的,因为气体体积被压缩了。正负号在此计算中,只要起始和终了的对应位置摆对,就会按情况照料自己,因为 $V_d < V_c, V_d/V_c < 1$, 而“小于 1”的对数是个负值。

最后一步是从 d 到 a 的隔热压缩过程,式(31)模拟可用:

$$\begin{aligned} W_{da} &= -C_V(T_a - T_d) \\ &= -C_V(T_1 - T_2) \end{aligned} \quad (33)$$

这又是个负值的功,因为系统是被压缩的,也就是外界对系统做了功。上式中 $(T_1 - T_2)$ 为正值, C_V 为正值,没有正负号的烦恼。

显然,整个循环中,气体系统所做的“总功”为各步程序的相加:

$$W_{\text{净}} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da} \quad (34)$$

我们看到式(31)和式(33)中,两个隔热过程所做的功,一正一负,正好抵消。结果,系统所做功的净值, W_{ab} 和 W_{cd} , 都在那两个等温过程中。(至此,我们已经证明了我们在第 6 章中还必须假定的东西。)重组一下,可得出

$$W_{\text{净}} = RT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} + RT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} \quad (35)$$



引擎之中通常最叫我们感兴趣的,是所产生的功(我们可以从引擎拿来用的)对比于从热源所吸收的热(要我们花费的燃料钱)。这个比率就是所谓的“效率”。现在,从式(30)我们可以看到,从热源(热贮池)吸收的热 Q_{ab} , 等于系统在 T_1 等温膨胀中所做的功 $RT_1 \ln(V_b/V_a)$ 。所以,效率便是:

$$\frac{W_{\text{净}}}{Q_1} = \frac{RT_1 \ln(V_b/V_a) + RT_2 \ln(V_d/V_c)}{RT_1 \ln(V_b/V_a)} \quad (36)$$

注意到我们将 Q_{ab} 改写为 Q_1 , 以强调这是从温度 T_1 的热源所吸收的热。

早先我们在讨论隔热过程时,得到式(22):

$$R \ln(V_2/V_1) = -C_V \ln(T_2/T_1) = C_V \ln(T_1/T_2) \quad (22)$$

这个式子指明了,理想气体的隔热膨胀过程中,起始和终了的体积比仅取决于其温度比。我们现在所考虑的卡诺循环,其中隔热过程的起始和终了温度都是 T_1 和 T_2 , 因之,我们可写成:

$$(a)bc \text{ 路线: } C_V \ln(T_2/T_1) = R \ln(V_b/V_c) \quad (37)$$

$$(b)da \text{ 路线: } C_V \ln(T_2/T_1) = R \ln(V_a/V_d)$$

综合以上,我们得出:

$$V_b/V_c = V_a/V_d \quad (38)$$

重组一下:

$$V_b/V_a = V_c/V_d \quad (39)$$

对数的妙处是 $\ln V_d/V_c = -\ln V_c/V_d$, 将这些代入(36), 最后很快就会得出:

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (40)$$

这个简单式子断言了:“一个在高温和低温热贮间运作的引擎,所做的

功除以它从高温热贮所吸热,而得到的比值,就等于两个热贮的温差除以高温热贮的温度。”(从这儿你就见识到数学表达式的省事;上面引号中的结论长句,用了 56 字来陈述^①,而式(40)只用了 9 个符号就交代清楚了。)虽然,最后的陈述扼要简洁,其推论却相当长,恐怕算是冗长了。现在,如果你不愿意(或者无法)再走一次所有的推论,你大可放心相信式(40)的正确性。这背后的逻辑推理,已经被那么多人检验了那么多次,其结论又经历了那么多次的实验证明,毫无疑义的,这个著名的式子具体包含了大千世界的某些基本真相。事实上,它的成分中包含了热力学的第零定律(温度的存在)和第一定律(能量守恒)。我们很快将会体验到,它和第二定律也有关系。

除了两个热力学定律,在推演到式(40)的发展过程中,还有其他重要的假设与限制。

我们已经强调了个中气体为遵循 $pV=RT$ 方程式的理想气体。(记住,式(40)中的温度,是理想气体方程所符合的,也就是理想气体温标,或绝对温标,单位是凯氏或兰金温度。你可不能随便使用其他别的温度,而想得到一个有意义的结果。)

我们也假定了每一步的发生都是“可逆的”;这个可逆性的限制,表示没有机械摩擦,所有的热交换都在无限小的温度改变下进行,因此,也进行得无限缓慢。这也同时意味着,循环可以正反两方向进行。在 pV 图上,顺时针方向表示功是被产生的,而热是从高温热贮池吸取过来并排到低温热贮池的;逆时针方向,则表示功是被耗用掉的,而热是从低温吸取来排放到高温的。不论哪个方向,式(40)都适用。

最后,我们还得记住,式(40)是个“特定”的循环过程:它由两个等温过程与两个隔热(绝热)过程组成。

既然有这么多的局限条件,也许看起来有点不可思议,我们居然还对

^① 译注:原文的长句用了 53 个英文单词。



式(40)赋予如此意义深长的重要性。不过,这样想可就大大低估了卡诺的天才洞见。虽然卡诺没能完整计算出他的理想循环所做的净功,他却能证明:“任何”所用的气体必须要有同样的效率,否则就会有净热从冷处流到热处。更且,以相同的道理,没有别的“循环”能有更高的效率,也就是在高温所吸热量相等的条件下,能够提供更大的功。

总之,对于“所有”可以想象出的“高温吸热、低温排热”的引擎而言,式(40)代表了最大可能的效率。我们将此式一般化:

$$\frac{W}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (41)$$

(符号 \leq 读做“小于等于”)。以此形式,上式说明了“任何”一个热引擎,只要是运作于高温和低温两个热贮之间,其效率绝不可能大过高低热贮之间的温差除以高温的值。这个断言,是热力学第二定律可用的文字声明之一。我们也曾指出,这说法等同于说“热不可能从低温传到高温”;后者是热力学第二定律的另一个声明。首先将之呼出的是卡诺,但使用如此明晰的文字来陈述的版本,通常称为第二定律的“克劳修斯表述”。

第三个同等的断言,被称为第二定律的“凯文—普朗克表述”,其声明是:“没有任何一个循环程序(引擎)能够只从一个热贮吸热并且做功”。这个声明也是包含在卡诺的认知里:为了要连续做功,引擎必须从一处吸热,从另一处排热。总而言之,我们可以公平地说,式(40)是第二定律隐约依赖于第零定律和第一定律的一个声明。显然,它的文字带有一点格言警句的味道。在下一章,我们还将看到,这一点也是蛮有用的。

在结束本节之前,我们注意到式(40)有一个有用的化身。在推演过程中,我们选择计算功除以从高温吸热的比率 W/Q_1 。我们当然也可以选择排到低温的热为分母,即 W/Q_2 。如果回头从式(34)做下来,结果是:

$$\frac{W}{Q_2} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad (42)$$

对称关系可能已经让你猜想到了。事实上,因为对称,以上两式就容易记得住。通常,当我们想用“功”来冷却东西,我们就自然而然的对低温的那一头要有兴趣得多,这时,我们是使循环以“逆时针”方向运转,也就是用它来做冷(冻)机或冰箱。此时,热 Q_2 是我们所“得”,功 W 是我们所“付”,所以我们经常将式(42)上下颠倒过来写:

$$\frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (43)$$

Q_2/W 这个比率,叫做冷机的性能系数(COP)。

注意,热机(引擎)的效率 W/Q_1 永远不可能大于 1。你可以自行验证一下,代入几个 T_1 和 T_2 试试。因为 T_1 大于 T_2 ,等号右边的分母一定比分子大。然而对 W/Q_2 就不会这样了。试试几组 T_1 和 T_2 ,就可以明白, W/Q_2 之值可以从远小于 1 到远大于 1。

你可能会有点困惑,上两个式子不对劲,因为将式(42)上下颠倒,同时也会反转其不等号,所以应该是:

$$\frac{Q_2}{W} \geq \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (44)$$

这也是没错的,因为式(41)和(44)谈的是一个“引擎”在 pV 图上顺时针方向循环运作,从高温 T_1 吸热,然后在低温 T_2 排热。然而,式(43)谈的是一个“冷机(冰箱)”,走的是逆时针方向,需要在低温 T_2 吸进热,而在高温 T_1 排出热。关键是理解 Q_2 为“系统实际排出的热值”,然后和理想的隔热过程来比较。

拿卡诺证明最大效率的推论方法,我们可以轻易地说明,为何式(44)对引擎为真,而式(43)则对冷机为真。

以引擎来说,任何不经过引擎,而直接从 T_1 传到 T_2 的热,都会增加 Q_2 值(热排到低温热贮池),而引擎所产生的功 W 并未增加。所以, W/Q_2 会小于最



大理论值 $(T_1 - T_2)/T_2$; 而反转的结果 Q_2/W , 就会大于 $T_2/(T_1 - T_2)$ 。

以冷冻机来说, 任何“自然”的从 T_1 到 T_2 的热流失, 好比漏水或漏电的情形, 就会“减小”正在进行的从 T_2 到 T_1 的热流 Q_2 , 因为是反方向的。这使得 Q_2/W 比其“最大的可能值” $T_2/(T_1 - T_2)$ 还要小。

图 8-5 简示两种情况的比较。注意图中“流道”的宽窄, 反映了真实的情况, 左边不经过引擎或冷机(圆圈)的, 便是漏失的流道, 代表没有用上的热。

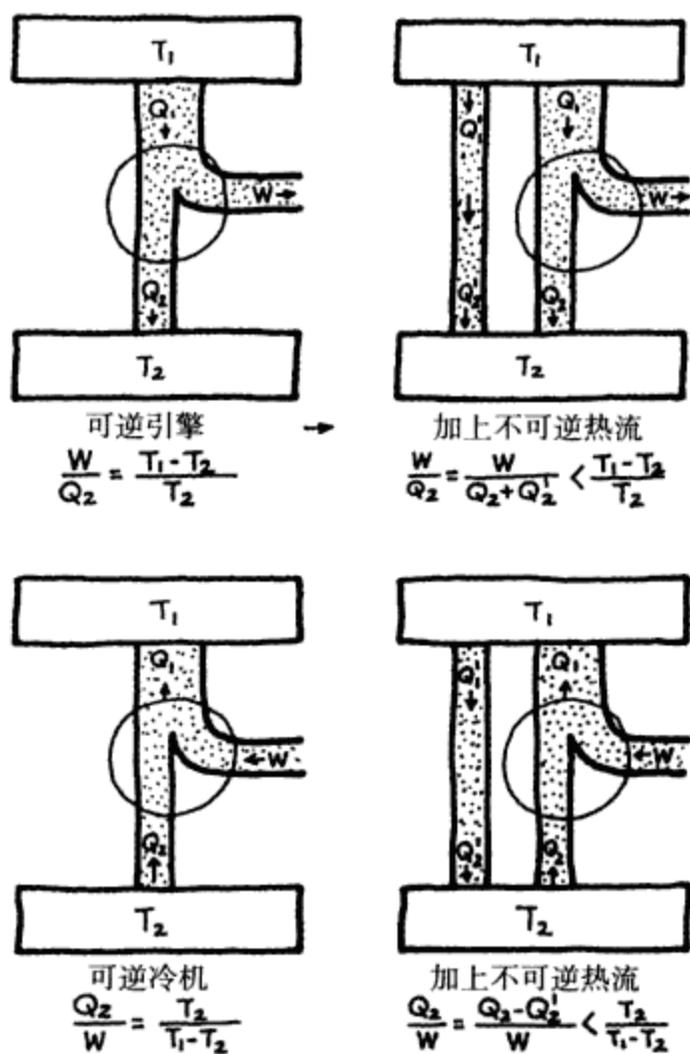


图 8-5

热的流失等于功的浪费, 因为它是不可逆的行为

也许你会认为如此推论未免有点生硬和笨拙。不过, 如果你真进去试试些计算, 你就会发现这些一步步的推理, 都相当简单而符合逻辑。尽管单纯严谨, 也还有人责难这不够优雅, 质疑干吗要在尝试找到并表达最基本物理法则的时候, 却诉诸一个“人为的”无摩擦的引擎和冷机? 他们偏爱以数学的构想来叙说, 也许更优美了, 但却又更远离了我们人类根据试验摸索而获得的经验。

查理洞人不会喜欢这样的。

然而,我们在最后两章中,还要再检视关于这部分的一些数理。



案例

假如有一座重达 10^{10} 千克的冰山,漂进水温为 22°C 的墨西哥湾流中。如果我们利用一个热引擎,以湾流作为“热”源,用冰山作为“冷”池。当冰山融化时,能够产生的最大的功量是多少?假定冰山的温度是 0°C 。

1. 1 千克冰融化所吸收的热大概是 80Kcal。热量换算是 4186J/Kcal 。因此,冰山的融化可以吸收的热量是 $4186 \times 80 \times 10^{10}$ 焦耳,即 3.35×10^{15} 焦耳。

2. 根据热机定则(即式(42),“正名”于第 10 章),可知最大的功 W 可以从引擎在温度 T_2 排出的热 Q_2 得到,它等于

$$W = Q_2(T_1 - T_2)/T_2$$

注意,我们已经得知在温度 T_2 时排放给冷池的热量 Q_2 。

3. 在这个例子中, T_2 是冰的熔点,即 273K,热源的温度是 22°C ,即 295K。因此:

$$W = \frac{Q_2(295 - 273)}{273} = Q_2 \times 0.08$$

Q_2 等于 3.35×10^{15} 焦耳。于是, W 等于 $0.08 \times 3.35 \times 10^{15} = 2.68 \times 10^{14}$ 焦耳。它等于现代一座 1000 百万瓦发电厂三天的工作量。



选用工具,只要判断正确,“功”则冷热两相宜。



总结

在先前各章的结尾,我们都总结其重点。然而,本章涵盖许多重要的结论,我们将特别以整个下一章来整理;另外,为了加深印象,我们也会引用先前各章的材料。

执“法”练习

- 10千克摩尔的理想气体从 400K 加热到 800K。开始时的压力为 2atm。计算所需要的热量以及最终的压力和体积：
 - (a)如果是等容加热。
 - (b)如果是等压加热。
 - (c)上式两种情况下,气体所做的功是多少? 假定 $C_V = 4R$ 。
- 假设 1 千克摩尔的理想气体,它的 $C_p = 5R$;起始温度为 500K,等压 5atm 的条件下被压缩到原来体积的四分之一。
 - (a)释放了多少的热?
 - (b)需要做多少的功?

(c)假如它的温度保持在压缩过后达到的温度值,气体恢复到原来的体积,需要多少的热?

③ 在内燃机引擎气缸的压缩过程中,空气从 1atm 、 27°C 压缩到起始体积的 $1/25$ 。假设空气的 C_V 是 $2R$,并且压缩过程是绝热的。

(a)每克摩尔需要多少的功?

(b)最终的压力和体积是多少?

④ 一位发明家宣称他发明了一种引擎,在温度为 600K 的条件下,可以吸热 1000BTU/sec ,放热到一个温度 300K 的容器中,并且产生 875 匹马力。 1 匹马力相当于 550ft lbf/sec 。你会投资让这种引擎制造上市吗?

⑤ 一具卡诺冷机于 0°C 和 100°C 的冷热贮池容器之间运作。

(a)如果从低温贮池中吸收了 1000 焦耳的热,那么它向高温贮池排放了多少焦耳的热?

(b)性能系数是多少?

⑥ 一座重 10^8 千克、温度均匀为 0°C 的冰山,漂浮在水温为 10°C 的海洋中。

(a)假如一个热引擎以海水为热源,融化的冰山作为冷池,并假设融化冰山所需要的热都来自于引擎释放的热,那么将会产生多少的功?

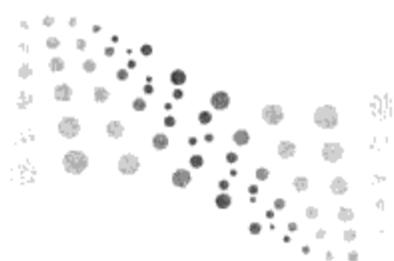
(b)假如这些功被用于从周围的海洋中抽热到一个 100°C 的锅炉中,锅炉可以蒸发多少水? 冰的融化热是 80cal/g ,水的蒸发热是 540 cal/g 。

⑦ 一个家用冰箱的温度保持在 0°C ,安装在温度 25°C 的房间里。每 24 个小时从温暖的房间中渗漏进到冰箱中的热是 8×10^6 焦耳,足以融化大概 50 磅的冰。为了使冰箱的温度保持在 0°C ,这些热必须从冰箱中排掉。



- (a) 假如一个理想的卡诺冰箱是可以做出来的, 需要多少瓦特的电力来运作?
- (b) 假如电力的价格是每千瓦小时 10 分钱, 冰的价格是每磅 2 分钱, 改用冰来排热的话大概要花费多少美金?
- 8 一门 155mm 口径的榴弹炮, 有 2 米长的炮管, 装有 1 千克的推进剂, 占据了 20 厘米炮管。炮弹的质量是 2 千克。开火的时候, 炮弹在射出之前, 火药瞬间产生温度 2400K 的气体。假设气体的分子量为 30, 定容比热是 $3R$, 并且气体膨胀过程是绝热的。
- (a) 炮弹在炮口的速度是多少?
- (b) 假如垂直朝上开炮, 炮弹可达到的高度是多少?
- 9 一种特殊气体的内能可以表示为 $U = A + BpV$, 其中 A 和 B 是常数。在绝热膨胀过程中, pV^n 保持不变。找出 C_v 、 C_p 和 n 的值。假定气体遵循 $pV = RT$ 。用 A 、 B 和 R 来表示你的答案。(可从第一定律 dU 的方程式, 以及题目中关于此气体行为的方程式入手。)
- 10 当冰箱内部温度为 7°C 而室温 27°C 时, 一个家用冰箱的马达平均消耗电能 100W。门上开关控制着冰箱内的灯, 但它有毛病, 门关上后, 灯还一直亮着, 使电力消耗增加到 105W。假定冰箱的整体性能系数是理想卡诺冷机的一半。冰箱灯泡的瓦数是多少? 假设灯泡的所有电力以热的形式消失在冰箱内。
- 11 初始条件为 p_0 、 T_0 和 V_0 的 1 摩尔理想气体, 经过以下的循环: 从 a 到 b 的等温膨胀, 体积变为原来的两倍, 从 b 到 c 定容下加压, 在等压下压缩到起始状态。假定 $C_v = 2R$ 。
- (a) 在 b 、 c 点用 R 、 T_0 和 V_0 来表示 p 、 V 和 T 。
- (b) 在 pV 图上画出循环简图。
- (c) 试计算每个过程中的 Q 和 W , 以及在顺时针方向循环下的效率。用 R 和 T_0 来表示你的结果。

- ⑫ 一个太阳能热水器加热 200 升水, 温度可从 27°C 升高到 47°C 。假设一个热引擎的功率是卡诺热机的 40%, 在 600K 的温度下吸收同样的热量, 释放剩余的热量于 300K 下。假如引擎的功率是可使 90% 转化为电能, 然后消耗在一个电阻加热器中, 可以有多少的水从 27°C 加热到 47°C ?



9

总而言之

在这部“热的简史”中，人类早期进展的步调相当缓慢。早先的每一章，都囊括了许多个世纪的“进步”。然后，我们花了足足三章的篇幅，来描述十九世纪前半叶的发展，这暗示着大步跃进发生在 1800 年之后。因此，此刻看来应该总结一下十九世纪，凯文和克劳修斯整合热力学之后的情况。我们并不打算直接转述他们的原文，但书中真义则与他们无异。事实上，热力学自此之后就少有新点子了。

1. 系统、状态、性质

系统为真实世界中我们集中注意、并为之做簿记的那一部分。系统的状态由一组性质的数值为表征，这些数量化的性质包括压力、体积、质量、速度和化学成分。性质的“量”是经过谨慎定义的测量程序所获得的数值。与这些数值相关的是“量纲”，为特定的测量程序所规定的。例如，力学性质就是指那些能够完全以质量、长度和时间来表述的性质。

2. 温度

衡量系统“热度”的性质，称为温度。温度计通常是以某种力学性质（例如长度或压力），或是以某种电学性质例如电阻，来标示温度。但是我

内外有别！
边界围住系统
以免里头的东西和外界搞混了。



们无法仅仅以力学或电学性质来完整地描述温度。温度的衡量，一定需要依赖某个“参考”热度，比如水的冰点或者沸点。因此，温度为物理系统的描述增添了一个新的向度。平常使用的摄氏温标，指定冰点为 0°C ，而沸点为 100°C ；绝对温度，即凯氏温标(K)，定义为摄氏度加 273.15；华氏温标则规定 32°F 为冰点， 212°F 为沸点。绝对华氏温度，也称为兰金温度(R)，定为华氏度加 459.67。标准参考温度，现在定义为“冰、液态水和水蒸气三相共存时的温度”，即三相点，并把该值定为 273.16K 。

有此一支温度计，他总算知道这火山口有多热了！



3. 状态方程式

每一种物质，其性质之间存在的关系，称为状态方程式。许多气体的“行为”可由一简单公式来大略描述，即 $pV=nRT$ ，其中 p 是压力， V 是体积， T 是绝对温度， n 是分子的摩尔数(气体的数量)， R 为一普适常数。液体、固体及高密度气体的关系式，则要复杂得多。



4. 交互作用

当其中一个或多个性质的数值改变,系统的状态也就改变了。当系统中的某个状态改变,与外界(或另一系统)中的一个状态改变,两者间存在着一对一的对应关系或关联,我们称该系统与外界(或另一系统)之间有交互作用。这意味着:穿过系统的边界,有事情发生了。



每条上了钩的鱼都会把铃铛摇响。一个交互作用亦同此理。——(嗯,是吗?)

5. 热

当两个具有不同温度(T_1 和 T_2)的系统被放在一起,它们之间的交互作用称为热。符号 Q 代表一个相当数量的热交互作用,而少量的交互作用则以符号 δq 来表示。热交互作用总是会消弭温差($\Delta T = T_1 - T_2$),温差是引起热交互作用的原因。如果 $T_1 > T_2$ 且温度确实改变,则 T_1 总是下降而 T_2 上升。如果一直继续下去,两个固定系统间的热交互作用,最终会完全消除导致其发生的温差。有时,热交互作用的结果,会是物质组成的改变而非温度改变(这类例子包括化学组成的变化),以及相变,譬如融化或凝固,蒸发或凝结。

6. 绝缘物

将某些物质置于两种不同温度的物体之间,会减缓其间热交互作用的

速率,它们叫做热绝缘物。软木、毛皮、羽毛、泡沫塑料以及真空区域(尤其是带有反射面者),是几种有效的热绝缘物。

冬季披的兽皮大褂就是要帮你和寒冷的空气“绝”缘。



7. 热的测量

热交互作用 Q 的测量,其单位是由某些参照性的标准加热过程来定义。卡路里(卡, **cal**)是使 1 克水的温度由 14.5°C 升至 15.5°C 的热交互作用的量。英制热单位(**BTU**)是将 1 磅水的温度由 59.5°F 升至 60.5°F 所需的热交互作用的量。自 1968 年以后,卡和 BTU 的值改由“功”的单位来定义:1 卡 = 4.1860 焦耳(J); 1 BTU = 778.28 呎磅(ft lb)。

8. 热流

热交互作用 Q 的方向,是从温度 T 的高值到低值。长久以来,由于人们认为热交互作用的机制在于某种无重量的、守恒的热子流体的移动,于是 Q 常被描述为“热流”从温度高的源头流到温度低的底槽;热源被认为是释放或失去热,而热槽则是得到或吸收热。这种机制模型早已破灭不可信,但这些术语和比喻说法却深深留在日常用语中,至今犹然。

9. 功

一个系统与其外界之间的交互作用,若不是热,即为功。 δW 通常是

用来表示少量的功交互作用的符号,相当一个数量的则以 W 表示。区分功与热的最基本的试验,是在有发生作用的系统之间插入一热绝缘物,检查其效果,如果该作用减缓下来,即为热;反之,不受影响的则是功。

10. 功的种类

功有多种形式,它们全都包含了某种力和某个位移的乘积。一些常见的组合列于表 9-1。

表 9-1 各类型的功的“力—位移”组合

力的类型	位移变数	δW
F —简单机械(力学)力	x —线性距离	$F dx$
p —压力(力/面积)	V —体积	$p dV$
mg —作用于质量 m 的重力	h —高度	$mg dh$
ϵ —电动力(电压)	q —电荷	ϵdq
μ —化学势能	n —物质的量(摩尔数)	μdn

11. 功的可互换性

各种形式的功,相互间可自由转换,也就是说,它们可以从一种形式转变为另一种形式,而原则上,没有损失。因此,有时功也被定义为:系统与



这个交互作用一定是“功”啦,我们“只看到”一个重量的上升。

外界之间任何一种“可以归结为将重量举升为唯一作用结果”的交互作用。如果外界中的重量确实上升,或者可以称为上升,我们称此系统对外界做了正功。

12. 功热等效性

焦耳的精准实验,证明了一个系统状态的某些变化,能够完全同等程度的来自于热或者功的交互作用。此种情形下,导致此变化所需的热或者功,两者间有一确定的比例;也就是说, $W = JQ$,其中 J 被发现等于 778ft lb/BTU,或 4.186 J/cal。这种热与功的等效性,意味着它们都可以由任何一种传统单位来量度。 W 可以用卡或 BTU,也可以用焦耳或呎磅来表达。同样的, Q 可用耳格或牛顿-米,也可以用卡或 BTU 来表达。当使用同一单位时,功和热的等效关系可描述为 $W = Q$ 。

13. 能量与第一定律

以实验证明的功热等效性,衍生出了力学系统能量守恒原理的普世化,进一步包括了热效应,而成为热力学第一定律。以文字来说明就是:系统总能量的任一变化,都能描述为“系统所吸收的热 Q ,减去它对外界所做的功”。能量的微分变化,以符号可表达为:

$$dE = \delta q - \delta w$$

对于相当数量的变化,则为:

$$\Delta E = Q - W$$

14. 能量的类型

系统的总能量 E 可由多种形式组成。因而,我们能够这样来表述:

$$dE = mg dh + m d(v^2/2) + dU + \dots$$

其中, m 是质量, g 是重力加速度, v 是速度, h 是重力场中的高度。为了精确地描述系统程序, 只要有需要, 便可引入其他的电学、化学、磁场、应变(弹力、张力、曲力)等效应的相关项。上式中的头三项, 是我们一般最感兴趣的, 它们按顺序关联到重力势能、动能和内能。最后一项 dU , 对机械力学系统而言是个“新的”项, 它反映了在实际的机械系统中, 人们已意识到热效应的存在。

15. 内能

内能的变化, 显现为温度、物相或化学组成的变化, 它们因热或功的交互作用而起。可以说: 内能 U 是能量形式中, 唯一直接对应于热交互作用的。当两个不同温度的物体 A 和 B , 进行热交互作用, 而不做功时, 温度高者失去内能, 而温度低的得到内能。以符号表示, 依据第一定律, 这一热交互作用的过程如下:

对于温度高的系统 A :

$$\Delta U_A = U_{A_2} - U_{A_1} = Q_{AB} < 0 \text{ (负值)}$$

对于温度低的系统 B :

$$\Delta U_B = U_{B_2} - U_{B_1} = -Q_{AB} = Q_{BA} > 0 \text{ (正值)}$$

因此, 热交互作用可视为内能从 A 向 B 的传递。从这层意义来讲, 内能 U 相当于过去“热流”的角色, 这曾经用以解释热交互作用之流。理论上说, “热流”是守恒的, 既不能无中生有, 也不能毁灭。正如焦耳为之定量明证的, 系统的内能可由于功或热的交互作用而改变。因此, 内能不可被看成一种守恒不变的“物”。只有热交互作用时, 内能才是守恒的, 此时, 热流模型可以准确地描述过程。但是, 由于有限制的条件(亦即只适用于 $W=0$

的情况),因此该模型并非全部真相。

16. 内能与等容加热

Q 与 W 之间紧密而直接的关系,为 U 的变化提供了量度的基础。回想第一定律所定:

$$dE = \delta q - \delta w$$

如果我们考虑仅仅牵涉到 $p dV$ 功的简单系统,其位置、速度和化学组成无一改变,而且也没有电磁效应,那么, $dE = dU$,我们可以将上式重新排列而得到:

$$\delta q = dU + p dV$$

我们想知道温度 T 如何随热交互作用而改变,把两边都除以 dT :

$$\delta q/dT = dU/dT + p(dV/dT)$$

首先,我们来研究体积不变的情况,即 $dV=0$ 。那么,对于 1 摩尔的物质:

$$C_v \equiv (\delta q/dT)_v = (\partial U/\partial T)_v$$

其中恒等符号“ \equiv ”给出了等容摩尔热容量 C_v 的定义。显然, $dU = C_v dT$ 对等容过程成立(右下角的 V 代表容量或体积固定不变)。上式说明了等容过程中,内能的变化,在数值上等同于等容比热 C_v 与温度变化 dT 的乘积。对大多数液体或固体而言,即使不强限制定系统的体积,加热过程中的体积变化 ΔV 也是很小的。对这一类系统, $dU = C_v dT$ 是很好的近似,即便其体积不是完全的固定不变。对气体而言,如果满足 $pV = RT$,则 U 仅取决于 T ,而对于任何程序,无论体积是否改变, $dU = C_v dT$ 总是成立。因为 $pV = RT$ 在相当大的条件范围,是许多种气体的良好近似,因此 $dU = C_v dT$ 也仍然是许多气相变化过程的合理近似。

17. 焓与等压加热

比起等容加热过程更常见也更重要的,是在固定压力下的加热。我们再次假设系统只能做 $p dV$ 功,且仅改变内能 U 。对于这类系统,第一定律可写成:

$$\delta q = dU + p dV$$

对固定的压力 p ,我们得到:

$$\delta q = dU + p dV = d(U + pV) = dH$$

在此, $H=U+pV$ 是一个有用的性质,称为“焓”。我们定义等压摩尔热容量 C_p 为:

$$C_p \equiv (\delta q/dT)_p = (\partial H/\partial T)_p$$

因此,焓 H 在等压加热过程中所代表的意义,与内能 U 在等容加热过程中的意义相同。再回想一次,对于1摩尔的理想气体, $pV=RT$,那么:

$$\begin{aligned} C_p dT &= dH = d(U + pV) = d(U + RT) \\ &= dU + R dT = C_v dT + R dT \\ &= (C_v + R)dT \end{aligned}$$

因此,对理想气体, $C_p=C_v+R$ 。固体和液体的 $p dV$ (定压下)远远小于 $R dT$ (因为 dV 量太小)。结果,导致凝聚态的 C_p 和 C_v 的差异远远小于 R 值。

18. 等温加热

现在,让我们来考虑固定温度下的加热。我们知道冰的融化和水的沸腾都属于这一类,但我们注意的是遵循 $pV=RT$ 的气体的加热过程。同

样的,我们不考虑势能、动能、化学能、电能和磁能的影响,因而第一定律变为:

$$\begin{aligned}\delta q &= dU + p dV \\ &= C_V dT + (RT/V)dV \quad (\text{因为等温,所以 } dT=0) \\ &= 0 + RT d\ln V\end{aligned}$$

在此, $d \ln V$ 是“ V 的自然对数”的一个极小或微分变化。把上式从 V_1 至 V_2 积分,我们得到:

$$Q = RT \ln(V_2/V_1) = W$$

故而对于理想气体的等温膨胀($dT=0$),系统吸收的热 Q 等于该系统所做的功 W 。如同卡诺指出的,这个等式还告诉我们,对于特定的膨胀比 V_2/V_1 ,功 W 与温度成正比,所以热 Q 也与温度成正比。温度愈高,则做的功愈多。

“等温”加热当然改变不了温度。



19. 绝热过程

绝热是指不存在热交互作用($\delta q=0$)的程序或过程。对于我们现已司空见惯的(有限制条件的)简单系统, $\delta w=p dV$ 而且 $dE=dU$,第一定律可写作:

$$dU = \delta q - p dV$$



让我们来考虑理想气体 ($pV=RT$ 和 $dU=C_V dT$) 的例子。绝热过程中, $\delta q=0$, 上式就变为:

$$C_V dV = -p dV = \delta w$$

对一个限定的膨胀而言, 把上式积分可得:

$$C_V(T_2 - T_1) = W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$$

因此, 如果已知 T_2 、 T_1 和 C_V , 我们可得出所做的功。有时, 已知 V_1 、 V_2 , 我们需要线积分 $\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 才能得知功的大小。但除非知道 p 随 V 的变动关系(且温度也变化的情况下), 我们无法完成此积分。若 $pV=RT$ 成立, 则可用 RT/V 置换 p , 代入 $C_V dT = -p dV$, 然后两边同除以 T , 从而, 对 1 摩尔的理想气体而言:

$$C_V dT/T = -R dV/V$$

对此式积分, 得:

$$C_V \ln(T_2/T_1) = -R \ln(V_2/V_1)$$

这一关系式, 让我们能从 V_2/V_1 决定出 T_2/T_1 。只要知道 T_1 或 T_2 中的一个, 我们就可计算出由 V_1 至 V_2 的绝热膨胀所做的功。由于膨胀过程始终满足 $pV=RT$, 若知道 p_1 和 p_2 , 也可算出功。我们只要将 $V=RT/p$ 代入上式, 经过一些简单的代数运算, 便能得出:

$$\ln(T_2/T_1) = \frac{\gamma-1}{\gamma} \ln(p_2/p_1)$$

其中 $\gamma=C_p/C_V$ (回想一下, $C_p - C_V = R$)。这些代数运算所得的结果可概括为: 理想气体的可逆绝热膨胀或压缩程序中, PV^γ 、 $TV^{\gamma-1}$ 和 $TP^{(1-\gamma)/\gamma}$ 保持不变。

20. 卡诺循环和效率

最后,让我们回到卡诺发明的循环程序。它按顺序包含了等温膨胀、绝热膨胀、等温压缩和绝热压缩四个过程。其中,每一过程都可加以调整,直到整个循环顺序结束时,气体回到与起始时完全相同的状态。若以理想气体为工作物质,我们综合上述各段落的结果,可以得到:

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

其中, W 是整个循环中,气体对外界所做的净功; Q_1 是等温膨胀中,系统从高温源 T_1 所吸收的热量;而 T_2 是等温压缩中,低温槽(即系统释放热量 Q_2 的所在)的温度。比率 W/Q_1 称为此循环的效率。

由于其中每一个步骤的进行都是可逆的,整个循环可以逆向反转运行。这样一来, W 就是系统吸收的功(被外界所做的功); Q_1 是释放至高温源的热量; Q_2 则是从低温槽吸收的热量。整个循环变成以冷(冻)机的模式运行,这时,我们通常关心的是,对它输入一定量的功 W ,能够转化成多少冷却的 Q_2 。所以,使用以下的公式:

$$\frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

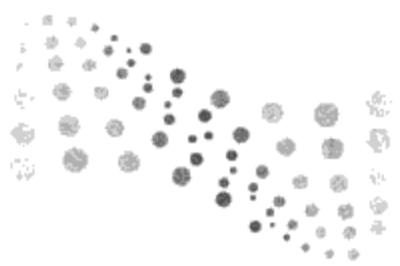
这代表卡诺循环用于冷机的性能系数。卡诺总结:任何引擎的循环效率 W/Q_1 ,都不可能高于上述第一式。假如真有如此高效率的一具引擎,它就可被用来驱动一台卡诺冷机。于是,这具超级引擎排放到低温槽的热 Q_2 (按第一式),将小于冷机从该处吸收的热 Q_2 (按第二式)。净效果将会等于:热可以从低温自发地传递到高温。卡诺断言这种程序不可能发生。

除了理想气体,相同的考虑对其他的工作物质同样适用。因而,“热无法自发地从低温流向高温”的说法,等同于另一种表述法:“没有一种引擎

会比卡诺引擎有更高的效率”，也就是：

$$\frac{W}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

这一表述永远成立，它也是热力学第二定律的一种具体说明。它也依赖于“表明温度存在”的第零定律，以及强调“能量守恒”的第一定律。在下一章，我们将称这个表述为热机定则 (**Heat Engine Rule**)，本书把它简称为“她”(HER)。



10

HER——“她”一言难尽

前一章的 20 条归纳,是人类与“热”和“功”打交道百万多年的经验所得,旨在就人们所了解到的热力学基石,做一番总结。老实说,其中没有任何一条深入人心。就算登峰造极的热机定则,HER(“她”):

$$W/Q_1 \leq (T_1 - T_2)/T_1 \quad (1)$$

也并非那么相貌威严令人难忘。

查理洞人和希罗在对“她”(HER)一无所知的情况下,对热和功的理解,也似乎还过得去。纽科门和瓦特,早在卡诺察究基本原理之前,就已相当有效地改进了蒸汽机工艺。或许,我们现今所“享用”的种种科技,其发展全凭试验就可得到,而无须“她”(HER)的指点。纯粹的经验主义与科学理论,在工艺上是否有同样的价值?是科学从蒸汽机得到更多理解,还是蒸汽机从科学得到更多指点?这些问题都还有待讨论,仍然悬而未决。但是,无论科学是工艺发展进步的因还是果,科学都帮助我们了解工艺的根本原理和一些它们的果实。从这个精神出发,在当今科技社会所面临的一些问题之中,我们将要审视“她”(HER)的角色。我们会来探究一些查理洞人和希罗压根儿从未想到过的问题。

“她”(HER)在发电厂

由于社会大众对电力的需求不已,公用事业中的电力部门长期以来,对“她”(HER)所说的引擎效率,有个很执著的兴趣。因为他们所售出的是 W , 以电功率为名,而所购入的是 Q_1 , 以燃料为名,所以很自然的,他们渴望 W/Q_1 这比率尽可能愈大愈好。如今的燃油价格高,他们的渴望就愈加热切。

按“她”(HER)这个定则,再稍加变形,上式(1)可写成:

$$W/Q_1 \leq 1 - T_2/T_1 \quad (2)$$

因此,电厂总想方设法要将 T_1 推到尽可能的大,同时将 T_2 压到尽可能的小,以便达到尽可能低的成本。“她”(HER)的一些必然结果,一方面威胁到电力公司志得意满地坐收利润,另一方面也警示我们对能量“消耗”(更精确地说,是能量“退化”)的随便态度。这些,理所当然的,就是叫我们得好好地仔细看看“她”(HER)。



烧得乌烟瘴气,空气污染! 挨老婆骂了吧。

热污染

众多的日常废弃物中,“热”是大量排放的一种。所有源于水力或燃料的能量,最终都是以热的形式废弃掉的。1979年,美国的自然环境就必须

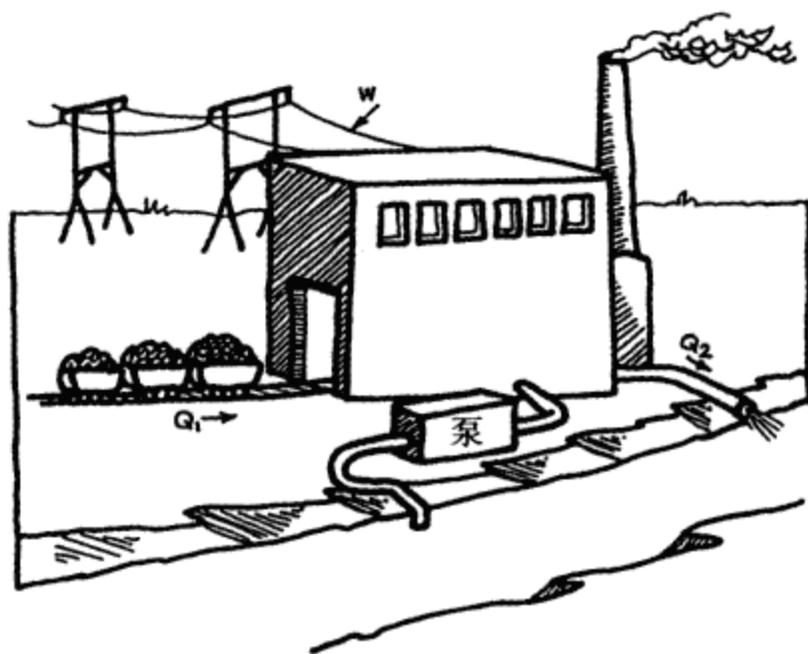
吸纳约 7.8×10^{16} BTU 的热量,这是个庞大的热量,但它也只是美国所受太阳照射能量的六百分之一! 这个向周围排放的热量,对自然环境“整个”能量平衡的直接冲击显然不大,但在某些地方,“局部”的废热排放率已经大到足以对当地产生相当的影响。由此造成的热污染问题,在发电站附近尤为显著。基于目前的“自由”企业体系,经济因素“鼓励”愈来愈大的发电站,结果,在满足大众对电力的放纵需求的同时,在某些地区,废热成了问题。

这些热为什么被“浪费”掉? 根据“她”(HER),我们知道发电机效率 W/Q_1 ,是“输出电力”和“发电机总耗热量”的比值。其余的都被排放到当地的“低温槽”中,一般是湖、河、湾,或是其他的水体(图 10-1)。在式(2)中,“她”(HER)明白地告诉我们,发电机可能达到的最高效率是:

$$W/Q_1 = 1 - T_2/T_1$$

图 10-1

不管怎么办,发电厂的这个 Q_2 是排出的废热,而且还一定得由环境接收。



因为金属器件在高温下会弱化,所以锅炉管道和一些其他重要部件的操作温度,都有一个上限。在当前的技术条件下,这个温度上限可以达到大约 880K。对于排热对象的温度 T_2 ,300K 是个合理的假设。把这两个数值带入式(2),我们得到的效率值是大约 66%。不过,这是在这些温



度条件下,可能达到的最高效率。如果考虑到各种损耗,在实际运转中,一个以石油为燃料的现代蒸汽发电厂的总效率大约是40%。于是,这样的一个发电厂,将大约60%的热能都排到了当地环境中,换言之,超过它所产生的电力,还更赔上50%的能量,都浪费掉了。

如果是核电厂,浪费问题就更为严重。基于安全的考虑,以及核反应堆结构和热传导的综合限制,核电厂的有效运转温度 T_1 ,比其他使用“凝结日光”(石油和水力,浓缩凝结的都是太阳光的热力)为热源的 T_1 要小很多。尽管核电厂没有像一般发电厂那样,从高耸烟囱损失许多热量,但它的总效率还是低很多,大约相当于它所发电力两倍的能量,都以热量形式损失在其冷却水中。另外,经济规模对核电厂而言更为重要,所以,核电厂一般倾向于造得更大,这意味着,当铀取代石油燃料作为热源,当地局部的热污染就相应的更加严重。

然而,一些研发中的系统,有指望在更高的温度下运作,因此可望有更高的效率。磁流体动力发电机,以及冷桨式直接点火燃气涡轮机(直接用燃气作为工作流体,桨叶本身冷却,所达温度可以比常规的腔壁冷却型的温度更高)是其中的两种。基于这两种发电原理的发电厂,向环境排放的废热,可望要比传统的来得低。然而,任何一种新系统,要动摇目前以蒸汽主导的发电模式,尚需很长一段路和时间。任何高效率导向,以便降低热污染的方案,都还一时解决不了问题。

式(2)还另有一个含义值得讨论。相对于产生的电量,废热的量直接取决于 T_2 ,于是,在夏季或温暖的气候中, T_2 上升,相对于每单位电力所排出的废热亦随之升高。然而,此时此地恰恰是空调以及冰箱电力需求的高峰,更且,此时此地周围环境对废热的容忍能力也会降低。例如,主管水质标准的美国技术咨询委员会建议在春、秋、冬三季,发电厂排放的水温不应超过河口水温 4°F ,而在夏季,这个标准则降低到只有 1.5°F 。

几乎毫无疑问,西方社会的发电量已经危及许多自然水体的降温能

力。在报章上,我们读到鱼类被吸入冷却管或吸上水泵防护网而死亡的报导,但我们很少读到的报告,是可能危害更大的影响:电厂下游水温升高,可能导致水中的溶氧量减少,引起江河水中的生态浩劫。

这些危险,正开始被认识到,在有些地方,已经开始有禁令,不准增加向当地水体的排热;透过水的蒸发来降温散热的冷却塔和冷却池,使用的数目也正在增加(图 10-2)。每蒸发 1 磅的水,可吸热百倍于使水温升高华氏 10 度的热量,但这个差额、所需的资金和运作成本,转为大家必须支付更高的电费,并不能教大众真正满意。到 1990 年,据估计,光是美国的发电厂,每秒钟就会蒸发掉多达十万加仑的水!排放到当地大气中如此大量的水(和热),会对环境产生什么样的后果,则还没有完全整理出来。

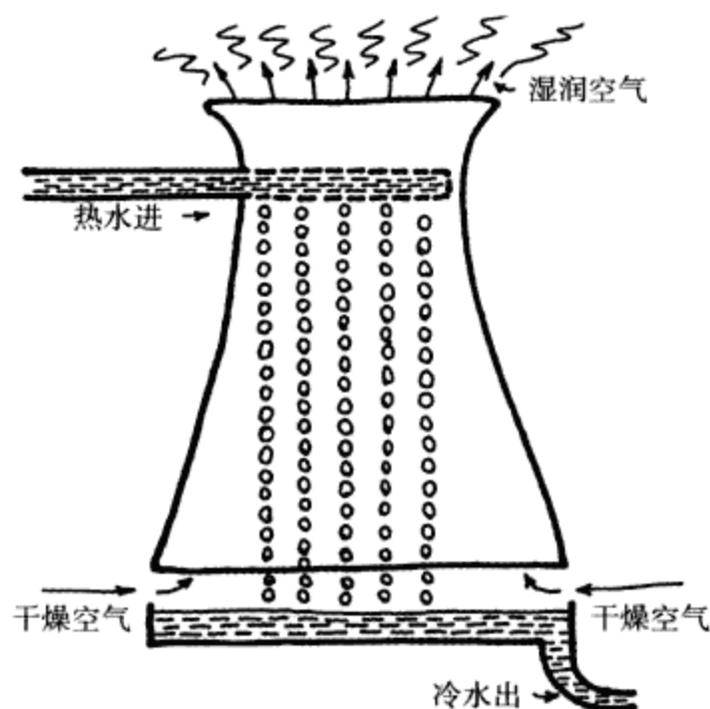


图 10-2

冷却塔利用了水的巨大汽化潜热,这是个简单的方法,将废热倾倒在大气层。

当然,在解决热污染的问题上,比昂贵的冷却塔更理想的快乐方案,是对废热的建设性利用。利用废热给家庭、办公室和厂房供热,是一个可能的选择,这已经在有限的范围内实施了蛮长一段时间。实际上,瑞典的维斯特拉市(Västerås)就利用废热在冬季为街道化除冰雪。当前燃料价格节节上涨,对分送热水和低压蒸汽管道的投资,变得愈来愈有吸引力,尤其是在寒带的人口稠密地区。可惜的是,在温热地带,废热的供需对不上

号;就空调和冰箱而言,夏季电力需求大,却正是对空间供暖需求最小的时候,废热很少派得上用场。

一个更有趣的可能,是利用废热来升高土壤和水分的温度,加速某些动植物群的生长。当然,还会有其他具有想象力的方案随着热污染问题的加重而浮出台面。但可以肯定的是,需要很多的金钱和时间,才有办法认明、开发和部署任何一种规模够大的新型能量系统,以解决哪怕只是一部分的废热处理问题。近期内,冷却塔将会是美国大地上的熟悉画面。

怎么断电了

在这个科技造就奢华的年代,过去连帝王都无法得到的冰箱和空调所带来的舒适,如今普通人就可以享受到。这些降温的设备设计繁多,但它们全都不可避免地受到“她”(HER)的制约。在冷却系统中,HER的一般表达为:

$$W/Q_2 \leq (T_1 - T_2)/T_2 \quad (3)$$

上式中,从温度为 T_2 的低温区抽走热量 Q_2 ,并放热 Q_1 (等于 $W + Q_2$)到温度为 T_1 的外界, W 是所需的功(图 10-3)。

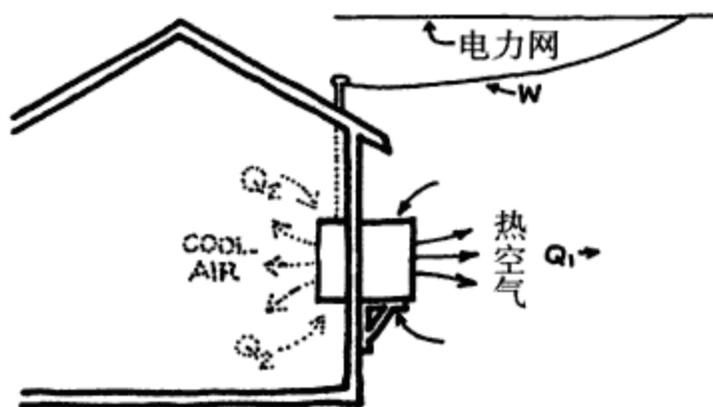


图 10-3

从前的夏天,能够以做功来冷却一下空气,是个大受欢迎的技术发展。假定要维持室内温度于一个舒适的定温,从室外“渗漏”进来的热 Q_2 就得全给排出去。

在稳定状态,我们更关心的是:为了保持其低温,而从低温区移走热量的速率。如果 Q_2 代表这个速率(这也同时是热量“渗漏”回低温区的速率)的话,那么:

$$\dot{W} \geq \dot{Q}_2(T_1 - T_2)/T_2 \quad (4)$$

此式中, \dot{W} 代表移走热量率 \dot{Q}_2 所需的功率, 这也就是冰箱的耗电率。正如我们在第 5 章提到的, 根据牛顿的冷却定律, 两个不同温度物体间的热流率, 与它们之间的温差成正比。因此,

$$\dot{Q}_2 = A(T_1 - T_2) \quad (5)$$

这里, A 是比例系数, \dot{Q}_2 是热量从外界(温度 T_1)流到内部(需以冰箱或空调保持温度于 T_2)的速率。把这个 \dot{Q}_2 的表达式带入式(4)中, 我们可以得到:

$$\dot{W} \geq A(T_1 - T_2)^2/T_2 \quad (6)$$

现在, 我们考虑夏季的某一天, 室外温度 T_1 是 86 °F (30°C 或 303K), 室内温度 T_2 则维持在 77 °F (或 298K)。在这种情况下, $\dot{W} = 25A/298$ 。这时, 如果热浪袭来, 室外温度升高到 95 °F (或 308K), 若要保持室内的 77 °F, 我们从式(6)可以知道: $\dot{W} = 100A/298$ 。简而言之, 室外温度升高 9 °F (5°C 或者 5K), 空调的电力消耗相应增加四倍! 对于其他所有的冰箱、冷冻柜和冷水饮水机来说, 情况是完全相似的。

这时, 回头看看发电厂, 问题要更复杂些。涡轮机不仅需要产生更多的电力来满足需求, 它们还发现直接受到了“她”(HER)的限制。对这些涡轮机来说:

$$\dot{W} \leq \dot{Q}(1 - T_2/T_1) \quad (7)$$

倘若我们假设, 外界的温度 T_2 与热浪齐步升高, 实际的 T_1 大约是 880K。室外温度升高 10 °F, 会使得发电厂的效率降低 6/880, 大约是 0.7%。当然, 事实上, 作为冷却用的水池和河流, 其温度在热浪来袭时的变化, 不像大气温度变化那么快。但是, 毫无例外的, 这些低温槽的温度在夏天都会升高。况且, 当自然水体的降温能力达到饱和, 愈来愈多的人造水池和冷



却塔担负降温任务,而它们的温度却和大气的温度与湿度紧密相应。进一步来讲,当愈来愈多的核电站用于发电,整个“有效”的 T_1 就会下降,结果,一个普通的 T_2 变化,就意味着效率上的一大减少。

热浪袭来时,可用电力降低,其冲击程度还远远不如对电力需求的猛涨。但可以肯定的是,热浪往往来得非常不合时宜。我们已经提到对废热排放的管制在夏季是最严格的。说来说去,在这个空调社会,暖和天气里愈来愈频繁的断电熄灯现象,也就难怪了。

热泵出援

迄今为止,我们只把注意力放在“她”(HER)引发的困难,以及这些困难带来的不便和成本上涨上。现在,让我们来看看“她”(HER)的一个可以预期的收益。我们将检视比率 Q_1/W ,以及它在“热泵”这个相对新的概念中的角色。事实上,热泵的运作完全同冰箱一样,区别在于,对热泵,我们关注的是 Q_1 (排放到高温 T_1 的热),而不是探讨冷却时所关注的 Q_2 (从低温区 T_2 吸收来的热)。任何一个从空调的散热管体验到热风的人,都知道这也可以作为热源。

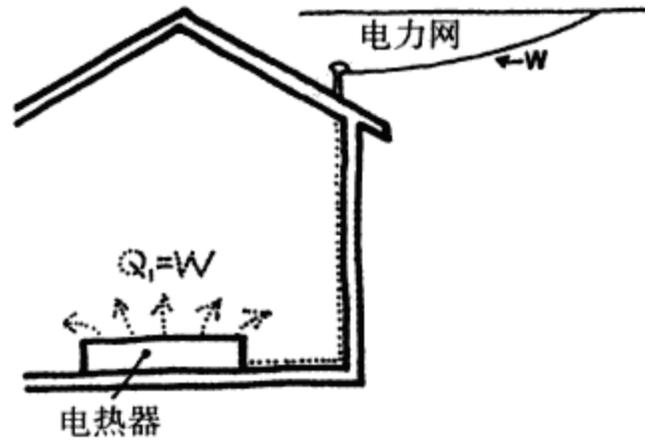
首先,摆好场景,假设我们想要用电来给家庭和办公室供热。图 10-4 示意了一种非常简单的做法。这个办法广泛地应用在电力便宜的地区,或者燃料价格高的地方(因为不是经常在用,而且其设备价廉)。我们只需要将电力接在电阻上作用,电阻的温度就会升高,发热的电阻透过热交互作用,而使周围变暖。电热板、电烤箱、吹风机、焊枪和电毯等,都是采用此类原理的小家电。

在稳定状态下,电阻的温度和内能 U 保持固定不变。因此,从第一定律,我们可以得到:

$$\dot{Q} = \dot{W} \quad (8)$$

图 10-4

直接用电阻加热,是个灵活简易的办法,电热器本身也不贵。只要电力便宜,或无须一直使用,它便大行其道。



这里 W 是电力通过电阻的功率, Q 是电阻与周围环境热交换的速率。简言之,暖化一个房间的电热器,其电阻所生出的热量,等于它所耗费的电功率。电费账单上的每千瓦小时(即每 1 度电),可以提供我们大约 860 千卡,或 3413BTU 的热量,差不多相当于燃烧 3 盎司(85 克)的燃油所放出的热量!

现在,假想我们将冰箱反过来用,以电力来为室外“降温”,并将产生的热排放到室内加温。这种情况下,我们只需让热机逆转运行,这样它就变为从室外吸热,向室内放热。这样的安排,称为热泵(图 10-5)。如果热泵以理想效率运转,我们可以写下:

$$Q_1 = W \times T_1 / (T_1 - T_2) \quad (9)$$

这里 T_1 是室内温度, T_2 是室外温度。在一个天寒地冻的日子,外界的温度是 0°C , 即 273K, 室内调到舒适的 294K(即 21°C 或大约 70°F)。把这些数值带入式(9)中,我们会发现 Q_1 是 14W。以电阻热所消耗的同样电力,改用热泵把热从室外“打”进来,则在室内可得到的热,相当于电阻热的 14 倍!

在暖气系统上,14 倍(1400%)的增益比是不容小看的。尽管如此,基于种种原因,热泵还是没有得到广泛的应用。首先,实际的运作效率要比理想值少很多。再者,一个热泵系统,连同它的热交换器、压缩机和管路系统,一方面需要更大的初始投资,另一方面,和一般的电阻加热器甚或简

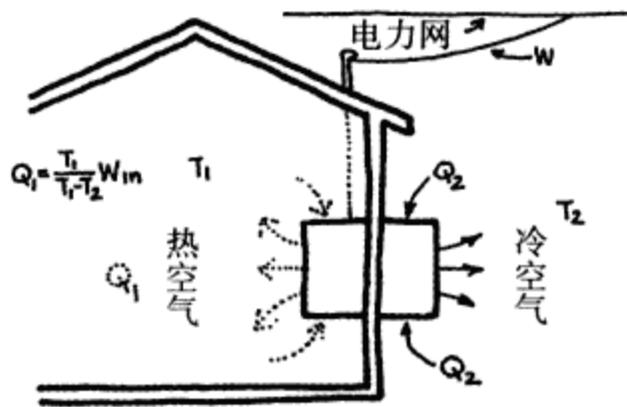


图 10-5

热泵就是冷气机的反向运作。它试图将室外降温(本已够冷的了),而排“热”到室内。

单的燃油或燃气炉相比,它需要更多的机械维护。最后一点,尽管现在燃油很贵,1美分的燃油可提供1500BTU的热量,而同样1美分只能买到相当于500BTU热量的电力。因此,和燃油的价格相比,热泵的实际增益比至少到3倍,始能达到收支平衡。

考虑到购买和维修成本,显然还要更大得多的实际增益比,才能真的打平。试试几个不同组合的室内和室外温度,带入方程式(9),你就可以看出热泵的安装,只有在天气相对不是很冷、气候温和的地带,电力又相对便宜的地方,才会有吸引力。不过,系统的设计不断改进,同一台机器,在冬天作为热泵,夏天则作为空调,结果,可以预期这种机器将逐渐取代美国传统的“暖炉加空调”的组合,特别是在夏天很热而冬天又不是很冷的地区。

另一个为热泵加码的原因正浮现出来。不断攀升的石油和天然气价格,以及对环境的关切,使得热泵更具竞争力。设想有两种方式,可利用燃烧1磅石油燃料所产生的热15000BTU。假定发电厂的总效率是45%,则1磅燃料可产生大约相当于6700BTU热量的电力。我们刚才已经看到,如果以一个不太冷的冬天的室内平均温度和室外平均温度来计算,原则上,一个理想热泵可以有14倍的增益比。如果热泵的实际效率是50%,则增益比下降到7,这样,我们仍可期待从6700BTU的电力,得到46,900BTU的热量。这是一般家用暖炉燃烧同等燃料所得的15,000BTU的三倍。

在燃料价格上涨的时候,这种实质的增益比必然变得更加吸引人。况

且,低度燃料的干净完全燃烧,在大的中央型发电厂,比起分散于住宅区的许多小型家用暖炉,要可行得多。结果就是,对大大小小燃烧系统的排放物管制愈来愈严格,总体趋势可能朝向可控制的中央燃烧系统,而使热泵的前景看好。

这些年来,人类愈来愈依赖于石油和核燃料,其来源充满变数,价格亦日益攀升,热泵、废热回收、改进隔热和其他一些节能方法,始得到它们应得的关注。长远来讲,科技也许可以使我们从核融合中得到取之不尽的能量,即便如此,我们也不能再回到浪费的老路上。人口持续增长,电力消耗也不断增加,终有一天,我们的环境将达到吸纳废热的上限,变得不再适于居住。到那个时候,我们将不得不来个猛然的能量节食了^①。



“她”(HER)与科学

在前面几页,我们发现简单的热机定则有些非常实际的含义。接下来,我们要来看看“她”(HER)的一些比较抽象的内涵,对这些内涵,也许科学家会比工程师更感兴趣吧。

绝对温标

你也许还记得,在我们对温度测定法发展的回顾中,液玻璃温度计的温标,有个恼人的依赖性,它取决于所用的液体。酒精温度计和水银温度计,对固定参照点的读数是定义为相同的,它们在这一点必须吻合,但此外对于其他的温度来说,以液高代表的读数则不相同。这种不一致,在气体温度计中就大大地减低了;我们发现,在极低的压力下,所有的气体在各种

^① 译注:此处的原文是 a power diet,一语双关。



温度的测温结果都一样。但我们也许还心存疑虑,温度这个性质,如果它的值居然会取决于测量它的器具中的物质,还称得上是基本、普世通用的性质吗?

在卡诺的热引擎(热机)分析中,我们注意到他的结论指出了一种绝对温标的基石,完全和测量温度用的物质无关。让我们从“她”(HER)的观点来说明这一论断。第一定律要求:对于任何循环程序, $W = Q_1 + Q_2$,其中 Q_1 和 Q_2 代表所有的热交互作用, W 代表输出的净功。我们可将 HER 表达为:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

因为 Q_2 代表引擎排出的热,它是个负值,经过简单的代数运算,我们可以得到:

$$T_2/T_1 = Q_2/Q_1$$

式中的温度 T 是用气体温度计测量的。热量 Q 是计算出来的,代表以理想气体为工作介质的引擎经历卡诺循环所进行的热交互作用。

卡诺成功地论证:任何运作于两个不同温度热源之间的真正的不可逆循环,其效率都完全相等,也就是说,无论使用哪种工作物质,全都得服从“她”(HER)——热机定则。否则,就会有从低温自动自发向高温输热的怪事。所以,如果我们接受“这种怪事在自然律中不可能发生”,我们就必定会得出这样一个结论:在一个可逆的热机中,任何工作物质(甚至可以是旧轮胎和碎陶渣的混合物!)在两个不同温度的热源(以气体温度计显示温度为 T_1 和 T_2)之间的热交互作用(Q_1 与 Q_2),都应吻合上述方程式的关系。值得注意的是,对任何在这两个热源间运作的可逆引擎,不论使用哪种物质,比率 Q_1/Q_2 都该是相同的,即便温度是以不同的温标来衡量的,比如说,使用华氏温标。然而,如果以华氏温度为读数,直接代入上式的

话,很显然两边的比值不会相等。

要点在于,在任何两个既定温度的热源之间,不管用什么样的温标来测定, Q_1/Q_2 对任何工作物质和所有可逆热机都应是一样的。这样,对一边吸热又向另一边放热的可逆热机来说,我们就可以方便而且任意地“定义”两个热源之间的温度比 θ_1/θ_2 为 Q_1/Q_2 (图 10-6)。这个办法就像是我们在气体温标中,以两个参考热源处于热平衡的定容气体的压力比,“定义”为这些热源间的“温度比”(更具体地说,就是当气体压力趋近于零时的气压比率的极限值)。

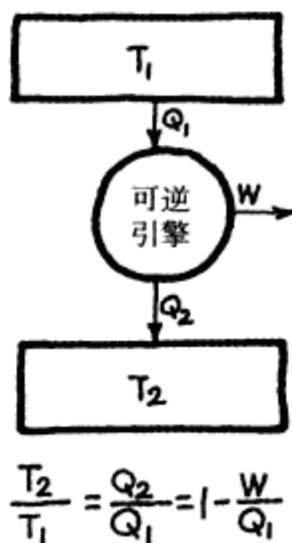


图 10-6

一定要明白,可逆热机可以拿来测量温度,但这样的温度计是没有销路的!
 【图中文字;下方】想要找出 T_2/T_1 , 只须测量 Q_1 以及 W 或 Q_2 之中的一个。为了完成温标的定义,还须指定一个参考温度点,比如水的三相点 $T_{tp} = 273.16\text{K}$ 。

想要找出 T_2/T_1 , 只须测量 Q_1 以及 W 或 Q_2 的其中一个。为了完成温标的定义,还须指定一个参考温度点,比如水的三相点 $T_{tp} = 273.16^\circ$

也如同气体温度计的例子,如果我们做这样的断言:“两个温度间的比率就等于某种别的可观测性质的数值比”,此处我们用的“别的”性质是 Q_1/Q_2 , 但还仍然没完全定义出一种新温标 θ 。我们仍必须对照某个参考温度,来定出温标上的读数。再一次,我们可以选择水的“三相点”作为参考点,并给它一个我们在“标定”气体温度计时所用的同样数值: $\theta_{tp} = 273.16$ 。由此而得的温标,就与我们一直使用的气体温度计温标是完全相同的;也就是说,无论在任何温度, $\theta = T$ 。

这样做的区别在于,凭借着所有可逆热机的特性(这些热机是以任何



一种材料作为工作介质),我们对“温度测量”便再也不依赖测温物质的某些独特性质,比如特定成分的液体,或者极低压力极限下的气体。因为我们已采用了符号 T 作为气体温度计读出的温度,预料它会与我们刚刚定义的“绝对”热力学温标一致,因而我们就不再需要采用新的符号 θ 。于是,我们更有信心继续沿用 T 来代表绝对温度。

实际上,人们不曾,将来也不太可能,真的以测定两个物体之间运作的热机的效率,来测定两物之间的温度差。对以触觉来测温的查理洞人来说,这种测温计未免太费心思了。即便如此,我们可以心安理得,明白我们一直用来标定冷热程度的“温度”,是根本上关系到一个物体的自然属性,不受制于测量它的方法。凯文勋爵是第一个认识到“可逆热机为绝对温标提供了基础”的,为了纪念他,其中一种绝对温标冠上了他的勋名。

“零度”何如

凯文绝对温标,以及和它等同的气体温标,指出绝对“零度”应比冰、水、水蒸气三相共存温度低 273.16°C 。人们自然很想知道,物质在绝对零度时会怎么样。许多科学家都对这课题很感兴趣,他们不断地改进方法和技术,如今的观测可以达到 0.001°C 以下^①。是不是还可以继续更低下去?我们能否造出一个如图 10-7 所示的,可以达到并保持在“绝对零度”的冰箱?

实际上,这样一个冰箱的冷库周围不得不加以极佳的隔热材料。要想保持温度在绝对零度,通过隔热层渗入的任何一点点热量,也不得不被不断地移走。现在,“她”(HER)有话要说了。对冰箱而言,沿用式(4):

$$\dot{W} \geq \dot{Q}_2 (T_1 - T_2) / T_2 \quad (10)$$

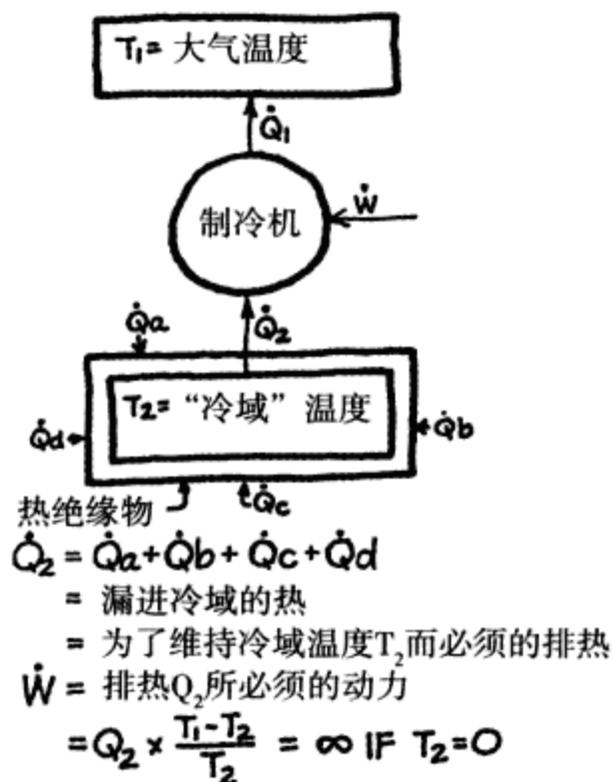
^① 译注:2005年的记录是 1p K ,十亿分之一度。

图 10-7

如何保持温度于绝对零度？

答案是：先找到一个拥有“无限动力”之源。

前景是：根本不可能！



上式中， \dot{Q}_2 是热量穿过隔热层渗入的速率， \dot{W} 是为了保持冷库温度 T_2 ，而不断移走速率为 \dot{Q}_2 的热量所需之功率。 T_1 是外界环境的温度，尽管它可以很小，但毕竟是个不为零的定数。如果 T_2 等于零，式(10)就说明了：只要有热量渗入系统，不管渗漏率是多么小，我们都需要“无限大”的功率来将之移走。除非可以找到一种完美的热绝缘体，否则就算我们一开始可以达到绝对零度，也不可能保持住这个温度。

我们还必须问一个问题：即使有这样一种完美的隔热材料，怎么知道我们确实达到了绝对零度？很明显，必须要有一种温度计在系统里面，而且要有某种传讯办法，让系统外面知道温度计的读数。可是，任何从里到外的信息信道，不论是线、管，或是电磁波“窗口”，也同时是热导的通道。结果，放上完美的隔热层，就变成同时也阻隔掉所有的信息管道！除非有个无限大的能源，不然我们将永远不知道“何时”或者“是否”达到了绝对零度。总之，“她”(HER)注定了绝对零度无法实现，抑或是即使达到了，也无法保持在绝对零度。

冰川流动的秘密

最后再举一个例子,来看一下“她”(HER)的效验:水结冰与冰融化时的变化。我们都知道水结成冰时,体积会膨胀,不然冰不会浮在水上。这种膨胀能够做功,如果你见过冬天的水管因冰冻而爆裂,或霜雪覆盖的人行道冻胀凸起,就会明白这一点。现在,让我们考虑1克液态水的结冰,它在温度273.15K、压力1atm时的体积为 1.0001cm^3 。(冰点的温度略低于三相点273.16K。)当水变成冰,体积将变成 1.0907cm^3 。这个等温膨胀过程,我们以 ab 线标示于图10-8的 pV 图上。由于体积变化甚小,只有 0.0906cm^3 ,我们将表示体积的横轴刻度放大,体积零点移到压力 p 轴(纵轴)的左边,图上看不见了。要注意的是,冰的融化热(79.8cal/g)在结冰过程中被水“排放”出来。前面曾讲过,等温膨胀时,做功的气体得“吸收”热量。

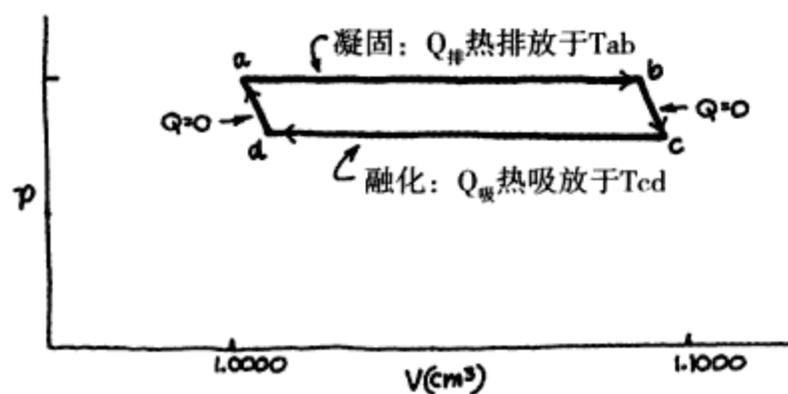


图 10-8

一个“冷热两用”引擎:基于冰与水的卡诺循环。

$$\begin{aligned}
 & \text{冰/水 卡诺循环} \\
 W_{\text{净}} & \approx W_{ab} - W_{cd} > 0 \\
 & = Q_{\text{吸}} \frac{T_{cd} - T_{ab}}{T_{ab}} > 0 \\
 & Q_{\text{吸}} > 0 \\
 \therefore & T_{ab} < T_{cd}
 \end{aligned}$$

水刚结冰之时,处于图上的 b 点。然后,我们让冰做绝热膨胀,从 b 向 c 压力随之降低,这一步的体积变化十分微小。在 c 点,我们开始将冰加热。当冰融化时,体积沿着 cd 线而减小,压力保持不变。吸热过程中,只要冰与水共存,温度也是保持固定不变的。 d 点的体积,是最后一丁点

冰融化时的体积,此时的液态水的压力“低于”开始时 a 点的值。我们沿 da 线将液态水做绝热压缩,以完成整个循环。此刻,你或许已注意到了,我们其实是让 1 克的水经历了一次卡诺循环,按顺序包括等温膨胀、绝热膨胀、等温压缩,和绝热压缩。显然,这和先前分析过的理想气体卡诺循环大不相同;当这个系统对外界做功时,它“释放”热而非吸收热,而当外界对系统做功时,热才被系统“吸收”。

现在让我们仔细探究一下此循环中的各种情况——尤其是,温度是如何变化的? 刚刚所说的循环序列,在 pV 图上是按顺时针方向进行的。我们先前已提到,顺时针方向意味着曲线所围起来的面积代表了系统“对外所做”的净功。“她”(HER)早已有言,如果系统做了功,那么系统一定在高温吸进了热,而在低温放了热。在图中,系统沿着 ab 放热,而沿着 cd 吸热,于是“她”(HER)告诉我们: T_{ab} 一定低于 T_{cd} 。换句话说,如果我们降低冰上的压力,它的熔点温度会升高;如果升高压力,则熔点温度下降。

我们可以更进一步量化上面这个定性的结论。因为绝热步骤中的体积变化微不足道,在计算整个循环所做的功时,我们可以忽略它们的作用。因此,我们可以写下:

$$W_{\text{净}} = p_{ab}(V_b - V_a) + p_{cd}(V_d - V_c) \quad (11)$$

因为 $(V_b - V_a)$ 非常近似于 $(V_d - V_c)$, 式(11)就变成

$$W_{\text{净}} = (p_{ab} - p_{cd})(V_d - V_c) \quad (12)$$

在高温吸收的热为 Q_{cd} 。按热机定则,

$$W_{\text{净}} = Q_{cd}(T_{cd} - T_{ab})/T_{cd} \quad (13)$$

如果我们合并式(12)与(13),稍稍重组,就会得到:

$$\frac{T_{ab} - T_{cd}}{p_{ab} - p_{cd}} = - \frac{(V_d - V_c)T_{cd}}{Q_{cd}} \quad (14)$$

这个式子,把熔点温度从 T_{cd} 至 T_{ab} 的变化以及所吸收的融化热,联系到压力变化($p_{ab} - p_{cd}$)。如同我们在第 7 章讨论过的,等压下,系统和外界之间的热交互作用 Q ,可以由系统的焓变 ΔH 来表示,因而,式(14)能以更简洁的一般形式来表达:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{dT}{dp} = \frac{T(\Delta V)}{\Delta H} \quad (15)$$

其中, ΔV 是与焓变 ΔH 相关联的体积变化。等式右边原先的负号消失了,是因为我们知道 ΔH 代表融化热,这也相当于水在结冰时“释放”的热(因而在此处实为负值)。如果结冰时体积变大,等式右边会是负的(因为 ΔH 为负),这说明如果等式左边的 Δp 是正值, ΔT 必须为负值。归根到底,熔点随压力的增加而降低。

将水的相关数值代入式(15): $\Delta V = 0.0906 \text{ cm}^3/\text{g}$ 和 $\Delta H = -79.8 \text{ cal/g} = (-79.8) \times 41.3 \text{ cm}^3 \text{ atm/g}$ ^①——我们会发现,每增加一个大气压,冰的熔点会下降 0.0075 K ; 1000 个大气压的巨大压力,才使冰熔点降低 7.5 度。这看起来或许不是什么大影响,但却足以让冰川移动。

你应该还记得,压力是“力/面积”。如果受力的面积很小,即使这个力本身不大,所产生的压力仍可能很大。一台高质量的老式唱机,唱针压在唱片表面的重力只有 1 克,但唱针尖的直径仅 0.001 吋(约 0.0025 公分),那么唱片槽内的压力可达近 3000 psi ,约 200 atm 。冰川里的冰重量巨大,因此其下的任何小凸起,例如石块,都承受到极大的压力,导致局部冰的熔点低于冰川的温度。融化就此发生,水好像在石块周围挤溅而出,而石块“面朝下坡方向”的那一侧,受到的压力较小,水又重新结冰。于是,冰川看起来像是自石上“奔流”而过。

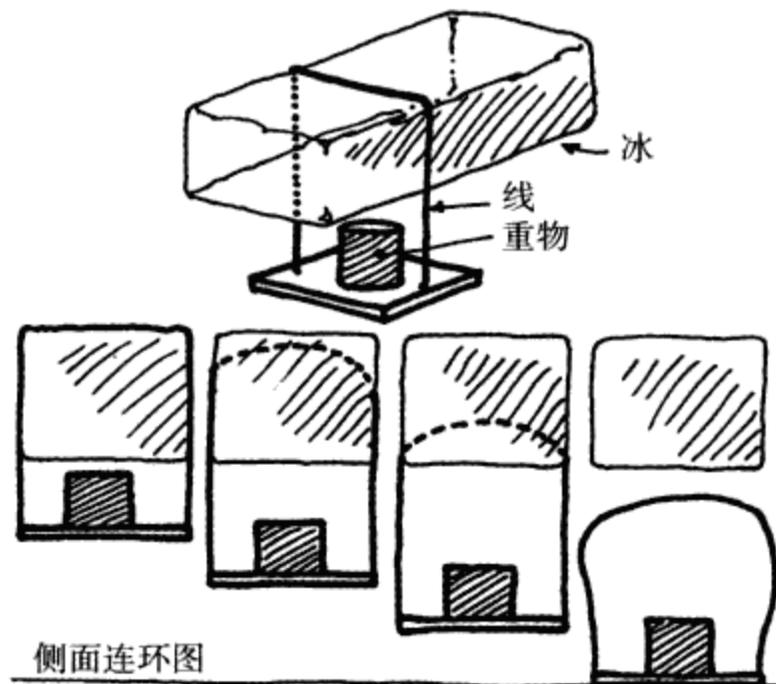
你可以做个小实验来证明这个效果。如图 10-9 所示,把一根线跨放

^① 译注:这是因为 $1 \text{ cal} = 41.3 \text{ cm}^3 \text{ atm}$,直接可从单位换算得出。

在冰块上,线两边垂挂重物。与线的下缘接触的冰,因受重量的压力而融化,生成的水流到线的上面,不再受重量,水就会重新结冰。于是,线切穿冰块,留下的仍是个完整无缺的冰块!线的下缘将冰融化所需的热,来自于线的顶部水冰冻时释放的热,这份热透过线来传递,因此,导热快的铜线,会比不良导体的尼龙线更快切穿过冰块。

图 10-9

加压融冰之一例。在线的下缘,因重物而压力较大,冰于是融化成水,水随即流渗到线的上缘,不再负荷重物,恢复原来的压力,于是重新凝固成冰。最后,线穿冰块而过,冰块却丝毫无损。



凝固点随压力的升高而下降,这在自然界是十分罕见的,极少数物质具有这种性质,水是其中一例,金属铋(Bi)是另外一个例子。很幸运的,水性如斯,因此冰能浮于水面。假如冰比水重,所有的湖泊溪流,除非是在极暖之处,都会常年冰封到底,只在温暖时节,留下一层薄水面!

由于水的这种特性,我们才有滑冰这种运动。滑冰者的重量分布在冰刀和冰之间的微小面积上,压力非常巨大,冰随接触而融化,于是有了可供滑冰者轻掠而过的滑溜水层。这个解释其实并不完整。当外界温度低到 -20°C ,即使滑冰者身体很重,他足下冰刀的压力也不会大到足以融冰。有个补充性的解说是:即使温度达不到熔点,但冰是“湿”的,有一个不稳定的极表层处于液态。



克拉伯隆首先论证了滑冰刀鞋何以轻快溜过的道理。

气化与克劳修斯—克拉伯隆方程

式(15)同样适用于液体或固体的气化,此时, ΔH 指的是气化过程中的焓变(为一个正数), ΔV 是一定量物质的蒸气与此定量物质的液体(或固体)的体积差, Δp 是随着温度变化 ΔT 时的蒸气压力变化。物质的蒸气压,是指在某一特定温度 T 时,该物质的蒸气与凝聚态共存并处于平衡的蒸气压。模拟于先前的液固两态共存的例子,我们可将 T 想成是“沸点”温度;对于固态,这称为升华温度,即该固体的蒸气压等于外界大气压时的温度。对于液态,当外界是一个标准大气压(760 torr)时,这个温度被称为“标准沸点”。

当液体(或固体)气化蒸发,其体积总是变化很大,结果,气液(或气固)共存态的“温度差对压力差的比值”(即式(15)右边),要远远高于液固共存态的情形。此外,“所有”物质气化时都会膨胀, ΔV 永远是正值,于是,一个处于气液平衡的系统,其温度“永远”会随压力的增加而升高;换言之,所有物质的蒸气压永远会随温度的升高而增加。

我们通常对“蒸气压如何随温度而改变”这一问题更感兴趣,因此,就气液或气固的平衡,式(15)通常反过来写为:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (16)$$

其中直接采用了微分差值的比 dp/dT , 来代替原先的 $\Delta p/\Delta T$ 。对于气液或气固系统而言, 由于气体的压力会随温度而有很大的变化, 因相变而产生的体积差 ΔV 也会随着温度大幅变化。于是, 当温度有巨大的变化时, 式(16)右边的整个比值, 也将在该温度区间内有相当大的变化。要找出该温度区间前后蒸气压的改变, 我们必须求助于积分来计算。

相变中压力、温度、体积变化和热交换之间的关系, 首先由一位法国物理学家, 克拉伯隆 (B. P. E. Clapeyron) 于 1834 年推导出来。这大概是首次将热力学应用到物理化学领域。因而, 式(15)或式(16)通称为克拉伯隆方程式, 事实上也代表了科学从蒸汽机的身上学得了一些道理。

一般说来, 气化时的体积变化是如此之大, 比起其气态体积, 凝聚态的体积可以忽略不计。于是, 式(16)中的 ΔV 可代以气体的体积 V 。如果我们进一步假设此蒸气为理想气体, 就可用 RT/p 代替 V , 则式(16)变成:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \Delta H}{RT^2} \quad \text{或} \quad \frac{dp/p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

这其实是:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (17)$$

首先提出要将式(16)演变成式(17)的, 是克劳修斯 (Clausius), 于是, 上式被定名为克劳修斯—克拉伯隆方程式。将等号两边同乘以 dT :

$$d \ln p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H}{R} d(1/T) \quad (18)$$

上式右边的第二项, 来自于合理的数学运算。符号 $d(1/T)$ 是代表 $1/T$ 的一个极微小的变化, 因此, 可被看做等于 T_2 与 T_1 十分接近时的 $(1/T_2 - 1/T_1)$ 。从简单的代数, 可知 $(1/T_2 - 1/T_1)$ 等于 $(T_1 - T_2)/T_2 T_1$, 而当 T_2 与 T_1 几乎相等时, 分母 $T_2 T_1$ 变成 T^2 , 分子的 $(T_1 - T_2)$ 等于 $-(T_2 -$



T_1), 所以变成 $-dT$ 。因此, $d(1/T)$ 就等同于 $-dT/T^2$ 。把式(18)积分, 可以得到:

$$\ln(p_2/p_1) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (19)$$

或者, 我们可以把 p_1 和 T_1 设为参考点, 成为固定的常数, 仅留下 p_2 和 T_2 作为变量。这样, 我们可以清楚地从上式看出蒸气压如何随温度而变:

$$\ln p_2 = \left(\ln p_1 + \frac{\Delta H}{RT_1} \right) - \frac{\Delta H}{RT_2}$$

或者, 将括号里的常数综合称为 A , 并舍去右下角的数字:

$$\ln p = A - \frac{\Delta H}{RT} \quad (20)$$

这是非常有用的安托瓦方程式(Antoine Equation)。整个积分过程都假设 ΔH 是个常数, 通常在温度变化不特别大的条件下, 这是相当合理的近似。以 1 克摩尔的水为例, 其汽化的焓变 ΔH 在 100°C 是 9697 卡, 而在 0°C 是 10717 卡, 在 100°C 的温度区间里, 仅改变了 10% 左右。

安托瓦方程式的好处, 在于 $\ln p$ 和 $1/T$ 间的线性关系。只要测知任何物质在两个温度点的蒸气压, 便可画出 $\ln p$ 对 $1/T$ 的直线图, 并可相当有把握地找出居间任何一个温度点的蒸气压的自然对数值。事实上, 我们还可以将直线适当地外推到已知的两点温度之上或之下。除此之外, 这条直线的斜率是 $\Delta H/R$, 因此, 以两三个温度点的蒸气压测量值, 我们便可定出汽化热的值。反之, 如果已知汽化热的值, 仅需一个蒸气压的测量值, 便可以画出安托瓦直线。



解决三个问题

1. 纽奥良的一月平均气温是 56°F , 或 516R 。七月平均气温是 83°F , 或 543R 。假设城里的一幢屋子与外界的热交换满足这样的关系式: $\dot{Q}_{\text{ex}} = A(T_o - T_i)$ 。(右下角的 o 和 i 分别代表室外和室内。) A 的值为 600BTU/hr R 。假设室内温度 T_i 保持在 70°F (530R), 电费是每度电美金 5 分钱(1 度电为 1 千瓦小时)。试计算以下情况的每日平均电费: (a) 七月份使用空调, 其效率是理想状态(即卡诺效率)的 25%; (b) 一月份使用电阻电热器取暖; (c) 一月份使用与空调效率相等的热泵来取暖。

解:

(a) 热流入屋内的速率是: $A(T_o - T_i) = 600(543 - 530) = 7800\text{BTU/hr}$ 或 $24 \times 7800 = 187,200\text{BTU} / \text{天}$ 。由于 1 千瓦小时为 3413BTU , 流入屋内的热可达 54.84 千瓦小时 / 天。对卡诺效率为 0.25 的空调机(冷机)来说, 功率为 $\dot{W} = 4.0 \times \dot{Q}_2(T_1 - T_2) / T_2$, 这里的 T_1 和 T_2 , 分别对应于室外温度 T_o 和室内温度 T_i , 并且是用绝对温度表示。在此使用兰金温标(绝对华氏温度)更为方便, 可用 $T(\text{R}) = t^{\circ}\text{F} + 460$ 来把华氏温度转换成兰金温度(精确地说, 应把华氏度数加上 459.67)。显然, 为了保持室内温度为 70°F , 流入屋内的热必须被移去, 而 \dot{Q}_2 是这些热流入屋内的速率, 因而, 需用来运转空调的电力就是: $\dot{W} = (4.0)(54.84)(13/530) = 5.38$ 千瓦小时 / 天。由于每度电要 5 分钱, 所以每天平均的电费大约为 27 分钱。



(b)一月里,热流出屋子的速率是 $A(T_i - T_o) = 600(530 - 516) = 8400\text{BTU/hr}$,也就是 $201,600\text{BTU} / \text{天}$ 。除以 3413,得到 59.07 千瓦小时 / 天。如果所需的热全由电阻电热器来提供,则 $\dot{W} = \dot{Q}_1$,那么费用将是 $0.05 \times 59.07 = \$ 2.95 / \text{天}$ 。(\dot{Q}_1 是热流失到屋外的速率。)

(c) 对一个功率是理想值的 0.25 的热泵,我们可得到: $\dot{W} = 4.0 \times \dot{Q}_1 (T_1 - T_2) / T_1 = (4.0)(59.07)(14/530) = 6.24$ 千瓦小时 / 天,或大约 31 分钱 / 天。显然这个例子中,热泵即使效率只有 25%,依然得以节省可观的费用。

2. 在科罗拉多州的丹佛市,那里比海平面高 1 哩。某一天,气压计测出大气压力为 600torr。那天的水沸点是多少?

解:

(a) 对于气液平衡,式(15)可写为 $\Delta T / \Delta p = T(\Delta V) / \Delta H_v$,其中 ΔT 是因大气压的变化 Δp 而造成的沸点变化; T 是绝对温标的沸点; ΔV 是液体蒸发时增大的体积; ΔH_v 是气化液体所需的热。

(b) 就水来说,当 $p = 760\text{torr}$ (海平面上的标准大气压), T 为 100°C (373K)。以 1g 的水为例,其 ΔH_v 在 373K 是 539cal, ΔV 约 1674cm^3 。

(c) 将(a)中的式子稍做重整,得 $\Delta T = T(\Delta p)(\Delta V) / \Delta H_v$ 。注意, $(\Delta p)(\Delta V)$ 具有和 ΔH_v 相同的能量量纲,所以应该用同样的单位来表达。如用大气压表达 Δp ,我们会得到 $(760 - 600) / 760 = 0.21\text{atm}$ 。若以立方公分表示 ΔV ,则分母的单位是度(deg) $\times \text{cm}^3 \times \text{atm}$ 。因而,我们须把 ΔH_v 乘以 41.3 换算成 $\text{cm}^3 \text{atm}$ 。于是, $\Delta T = 373(0.21)(1674) / 539(41.3) = 5.61^\circ$ 。相对于海平面,高处的大气压力及温

度都下降, Δp 是负值, ΔT 也是负的, 因此, 上面的计算告诉我们沸点会下降 5.61°C 至 94.4°C 。实测值为 93.5°C 。想想看, 为什么我们的计算会有此误差?

3.0°C 时氯仿 (CHCl_3) 的蒸气压为 61torr , 50°C 时是 526torr 。那么氯仿的标准沸点温度是多少? 其摩尔汽化热又是多少?

解:

(a) 把已知数据代入式(19), 就得到:

$$\ln(526/61) = \Delta H(1/273\text{K} - 1/323\text{K})/R$$

$$\ln(8.623) = \Delta H(0.003663 - 0.003096)/KR$$

$$2.154 = \Delta H(0.000567)/KR$$

所以

$$\Delta H/R = 2.154/0.000567/\text{K} = 3799\text{K}$$

而 $R = 1.987\text{cal/g mol K}$, 于是

$$\Delta H = 3799RK$$

$$= 3799 \times 1.987\text{calK/g mol K}$$

$$= 7549\text{cal/g mol}$$

(b) 标准沸点是蒸气压为 1atm (即 760torr) 下的温度。再次, 我们代入式(19)得到:

$$\ln(526/760) = \Delta H(1/T_{\text{NBT}} - 1/323\text{K})/R$$

$$\ln(0.692) = \Delta H(1/T_{\text{NBT}} - 0.003096/\text{K})/R$$

$$-0.3682 = \Delta H(1/T_{\text{NBT}} - 0.003096/\text{K})/R$$

$$-0.3682/\Delta H/R = 1/T_{\text{NBT}} - 0.003096/\text{K}$$



从(a)可知 $\Delta H/R$ 是 3799K, 所以:

$$-0.3682/3799K + 0.003096/K = 1/T_{\text{NBT}} = 0.002999/K$$

于是, $T_{\text{NBT}} = 1/0.002999K = 333K$ 。 T_{NBT} 的实验值是 334.7K, 演算的结果颇为吻合。

备忘录

本章中并没有新的信息, 我们只是“温故而知新”, 重新整理了曾经学到的, 而得出了新的形式。得承认的是, 并非总是显而易见地就能看透“新的形式包含于往昔所习之中”。热力学方法的出色之处, 就是它能够揭示那些固有但不明显的本质。所以, 要说有哪些真的应该长记我心, 不妨重读第 9 章吧。此外, 回顾本章的一些结论也是饶有趣味的, 这些结论即是:

- ▶ 1. 任何一座我们目前知道如何建造而且是必须以热机来驱动发电机的发电厂, 都一定会在当地排放废热, 这些废热不少于所产出的电能。
- ▶ 2. 一般说来, “把热从低温传向高温”所需用的能量, 应当少于“在高温以做功来产生等量的热”。因此, 热力学上, 热泵是个具吸引力的节能取暖办法。
- ▶ 3. 测量出“一个在两个不同温度热贮之间运转的理想热机”的热和功, 我们就能够定出这两个热贮的温度比值, 而不论热机中的工作物质为何。由此所得到的绝对热力学温标与之前定义的气体温标相同。摄氏和华氏的绝对热力学温标, 分别是凯氏温标和兰金温标。

- ▶ 4. 除非有一个理想的热绝缘体(能够完全阻断系统和外界之间的任何热作用),否则就需要无限大的能量来维持绝对零度。但我們知道其实并没有这样的理想绝热体,结论是:即使可以真的达到绝对零度,它既无法维持,也无法确证。
- ▶ 5. 克拉伯隆方程式可把任何一个平衡状态下,两态共存系统(比如固液、气液或气固)的温度与压力相关联起来。这个方程式可以写成: $dT/dp = T(\Delta V)/\Delta H$,此式定下系统的温差 dT 与压力差 dp 之间的关系。 T 是绝对温度, ΔV 是某一定量的物质从一个相转变成另一个相(相变)时的体积变化; ΔH 是与此定量物质的相变对应的焓变,它的值等于产生这一特定相变所需要热作用的量。因为水结冰时体积会膨胀,于是这个方程式告诉我们:冰的熔点会随压力升高而下降。
- ▶ 6. 对于气液或气固的平衡,情况总是 $V_{\text{蒸气}} \gg V_{\text{液或固}}$ 。如假设蒸气满足 $pV=RT$,我们可以把克拉伯隆方程式里的 ΔV 代换成 RT/p ,从而得到 $d \ln p/dT = \Delta H/RT^2$,此即是克劳修斯—克拉伯隆方程式。通常在相当的温度范围内, ΔH 变化不大,可以看成是个常数,于是克劳修斯—克拉伯隆方程式能积分成: $\ln p = A - \Delta H/RT$,而 A 是个常数。这就是我们熟悉的安托瓦方程式。这个式子可以进一步变成温度和压力之间的关系式: $\ln(p_2/p_1) = -\Delta H/R(1/T_2 - 1/T_1)$ 。在这些方程式中, ΔH 是 1 摩尔物质发生相变时所对应的焓变。



“她”(HER)的更多暗示

- ① 某公司经过多年研究,研制了一种可用于制作锅炉的合金管材。新材料的突出优势是,在温度高达 110K 时仍能完全维持其强度,而先前管材的最高工作温度只有 890K。如果有座使用 22℃ 冷却水的发电厂,采用了这种新材料制成的锅炉和涡轮发电机,将可节省多少燃料成本?
- ② 假设一个电厂将 40% 的燃油热能转化成了电能。又假设人们能买到效率为理想卡诺机的 30% 的热泵。若有一家人保持室内温度为 68 °F,那么当室外温度是多少时,这家的热泵可比得上一个能量获用率 80% 的燃油暖炉? 也就是说,当室外温度为多少时,电厂消耗每加仑燃油来驱动的热泵所提供的热量,会等于暖炉消耗每加仑燃油所能获用的热量?
- ③ 基于输入的电功,有个电动热泵的总体效率是理想卡诺机的一半。用这个热泵来暖化一栋绝热性良好的屋子。当室外平均温度为 -3℃,每月电费为 \$ 100;当室外平均温度为 -23℃,每月电费为 \$ 325。假设电灯和其他家用电器的电耗是每月 \$ 25,且屋子的热损率(这部分恰恰是必须由热泵来补足的)正比于室内外的温度差,那么室内温度是多少? (“热损率”就是指热流失到室外的速率。)
- ④ 一台家用冰箱冷冻库的温度保持在 0 °F。夏季的某一天室温为 92 °F。这台冰箱的有效性能系数(Q_2/W , Q_2 是冷冻库驱散的热量, W 是所需的电功)只有理想卡诺机的十分之一。若电费是每千瓦小时 10 分钱(1 瓦即 1 焦耳每秒),制出一百个 50 克的冰块,需要多少电费? 假设冰的融化热是 80cal/g,而且制冰盒刚放入冰箱时,水温是 77 °F;冰的比热是 0.5cal/gK,是水的比热的一半。

- ⑤ 燃烧一升家用燃料油所产生的热为 144,000BTU。假设你的暖炉能释放这些热量的 70%。现在你有个机会,可以买一台工作效率为理想卡诺机 40%的热泵。假设取暖季节的外界温度是 0°C ,而你想保持室内温度为 20°C 。如果电费是每千瓦小时 7 分钱,油价是多少钱时,买热泵才显得有吸引力?(也就是说,油价是多少时,使用两种取暖设备的费用会相等?)
- ⑥ 一间房间的墙壁传热的速率是 $B(T_{\text{室外}} - T_{\text{室内}})$,现在用一个效率是理想卡诺机一半的空调来降温。该空调由一台 1 千瓦的电动引擎驱动,此电动引擎可把 90%的电力转化成机械功。若 B 等于 $700\text{J}/\text{sec K}$,且室外温度是 310K ,那么室内温度最低可达到多少?
- ⑦ 氨水的沸点是 -33°C ,于 0°C 时它的蒸气压是 4.24atm 。请估计氨水的摩尔汽化热,和 10°C 时的蒸气压。
- ⑧ 乙醚 35°C 时的蒸气压是 760torr 。它的分子量是 74,汽化热为 $88\text{cal}/\text{g}$ 。试计算 30°C 时的蒸气压。
- ⑨ 甘油(丙三醇)在一大气压下的熔点是 20°C ,熔化热是 $50\text{cal}/\text{g}$ 。液态时的密度是 $1.2613\text{g}/\text{cm}^3$,固态时的密度是 $1.2743\text{g}/\text{cm}^3$ 。在 1000atm 的压力下,它的熔点是多少?



11

头巾下的“她”

——引擎盖下的 HER

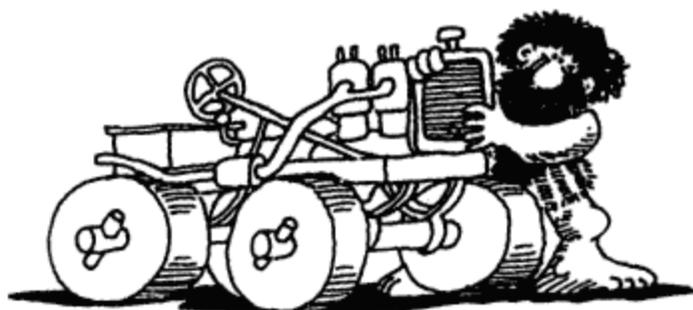
1979年,美国所有的原动机的做功总能力大约为 3×10^{10} 匹马力,大到查理洞人难以想象。这包括了在发电厂、车辆、家庭、工厂、矿场、船只、飞机,和农场里,使用到水力、风力和燃料能源的所有机器。(但电动马达不在此列,因为它们的动力“电”来自原动机,所以就做功而言,电动马达位居第二线。)

在这么巨大的总马力当中,只有2.5%是用于发电的,而大约90%居然是用在装有橡胶轮胎的各式车辆的车盖之下!假定在任何时候平均有5%的车辆奔驰于路上,而且这些车子的输出动力都在其标定值的一半左右,则在马路上持续耗掉的废能,大约便等于所有发电厂加在一起的产出,而在周末假日以及上下班的高峰时段,车辆早把发电厂比下去很多了。如果再进一步考虑到,家用电仅占大约三分之一的发电量,我们就得说:不管在家里对电力的需求如何殷切,人们坐在车子驾驶座的时候肯定更加贪婪。

显然,大多数人最直接遭遇到“热”转为“功”的地方是在车子里,因此,我们得探讨一下大多数车辆动力机里的循环过程。本质上,它们都是内燃机。特色是,其循环过程里高温阶段的维持,并非藉由和外界热源接触的办法,而是直接将燃料和空气混合,点火燃烧,这高温的混合燃气又是引擎

的工作流体。热的排放或冷却,也是简单干脆地把燃气排出了事,重新再进新一轮的混合油(燃料)气(空气)。如此的设计十分吸引人,因为不需要锅炉和其他导热装置,同时,因为和高温燃气接触的所有表面(诸如气缸管壁和穿梭活塞)可以被冷却,工作流体得以比引擎结构体“热”很多——这与锅炉的情形大不相同,锅炉的加热和冷却依靠穿过炉壁的热传导。以上这些因素,使得内燃机比较轻巧而且更有效率。

就运输的灵活快捷来说,无马的“单座四轮马车”是没得比的啦!



奥图循环或“火星点火”引擎

曾有人说:法国人发明,德国人开发,美国人利用。对车辆引擎而言,这个顺序看起来似乎一点不差。1862年,一位叫做波德罗夏(Alphonse Beau de Rochas)的法国人,首先提出了如图 11-1 所示的四冲程循环:

1. 进气冲程:打开入气阀,活塞从气缸筒顶下降,吸入混合油气。
2. 压缩冲程:关闭入气阀和出气阀,活塞从气缸筒底上升压缩油气。由于升速很快,可看成隔热压缩,因此压力和温度都增加。
3. 动力冲程:活塞上升近气缸顶时,火星点火。混合油气燃烧成为高温高压燃气,推动活塞向下,做功于转轴曲柄,带动运转。
4. 排气冲程:打开出气阀,活塞由气缸底上升,将燃气排出。

波德罗夏是位理论家,自己从来没动手做过半个引擎。直到 1876 年,他这一构想才由一个德国工程师,奥图(Nikolaus Otto),付诸实现。奥

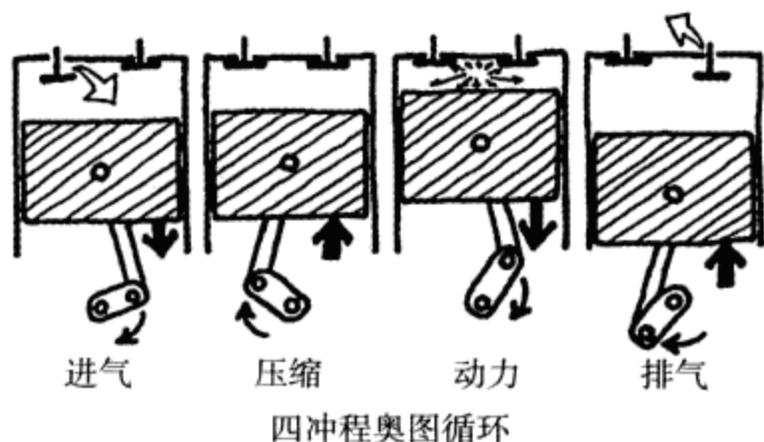


图 11-1

我们今天的“自动循环”引擎，便是基于四冲程的奥图循环。

图制作了第一具样机。1877年，美国授予专利权给奥图，随后在1878年，内燃机开始在美国制造生产。人们总是对“行者”礼敬有加，逾于“思者”，或许就因为这个缘故，四冲程内燃循环，以开发实做者奥图而非发想者波德罗夏闻名于世。除非追忆往昔，“思者”早已无名。然而，每天开车的人们乐在其中，知道两位之中任一位的，恐怕寥寥可数。

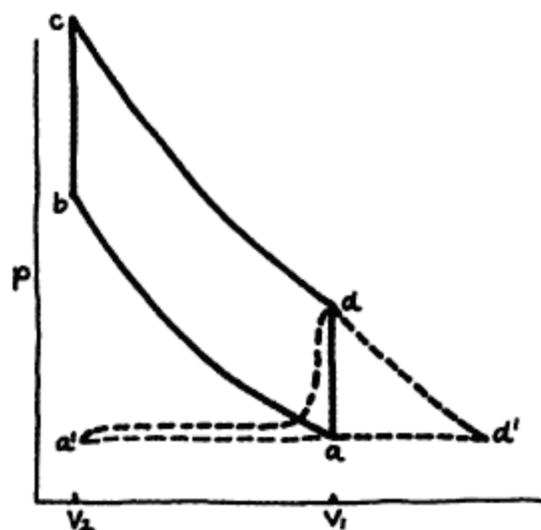
现在，让我们在 pV 图上走一趟奥图循环(图 11-2)。我们从 a 点开始，此刻，活塞处在进气冲程之末， $V=V_1$ 。压缩冲程中，活塞上升，气体沿着 ab 路线到 b 点，此时 $V=V_2$ 。由于活塞运动快速，气体和气缸管壁之间几乎没时间做热交换，所以此压缩基本上是个隔热程序。在 b 点，火星点燃油气，燃烧如此迅猛，因此我们可以忽略不计活塞的运动，把当下的情况看成是个体积不变(定容)的加热程序。于是，气体沿着 bc 途径来到 c 点。这种加热实际上是化学反应的结果，不过，为了方便，我们在分析当中，可以把这个燃烧步骤等同于“气体与外界热源的热交互作用”。

接着，气体膨胀，动力冲程开始，活塞被推着沿 cd 路径迅速下移，再一次因为过程短暂，几乎是个隔热过程。在 d 点，一如在实际引擎当中，出气阀打开，活塞上升排挤出燃后气体。紧接着，再打开入气阀吸入混合油气，活塞降回 a 点。最后这一系列有点复杂的动作，牵涉到气缸里的气体更换，我们用虚线 $da'a$ 标示在图上。然而，就如同将路径 bc 理想化，我们也可以把这出气与进气的程序理想化，最终简化成相当于沿着 da 路径的定

容排热程序。原则上,这也可以看成是“沿着实线 da , 气体和外界热源的热交换作用”。

图 11-2
 pV 图上的奥图循环

为了方便分析, da 这一步以定容冷却来处理。在实际的引擎上, 相应的步骤是从 d 到 a' 排出燃后气体, 然后从 a' 到 a 喷入新的油气混合物。



奥图循环
 ab 隔热压缩 (等熵)
 bc 定容加热 (等容)
 cd 隔热膨胀 (等熵)
 da 定容冷却 (等容)
 daa' 实际的排气, 进气
 相当于 da (几乎等压)
 dda' 可能的进一步膨胀 (为了多作一些功课)

于是, 奥图循环的关键步骤是:

1. 隔热压缩 ab
2. 定容加热 bc
3. 隔热膨胀 cd
4. 定容排热 da

以分析卡诺循环的相同技巧, 我们接着要判定奥图循环的理想效率。根据第 8 章的式(19)(或参照第 9 章的第 19 条), 1 摩尔的气体在隔热压缩或膨胀时所做的功为:

$$W = -C_V(T_f - T_i) \tag{1}$$

所以, 图 11-2 的奥图循环所做的各个功如下:

$$W_{ab} = -C_V(T_b - T_a)$$

$$W_{bc} = 0 \quad (\text{体积不变})$$



$$W_{cd} = -C_V(T_d - T_c) \quad (2)$$

$$W_{da} = 0$$

$$W_{\text{净}} = -C_V(T_b - T_a + T_d - T_c)$$

我们关切的是效率 W/Q_b , 所做净功除以所加热(烧掉的燃油)的比值。对一个定容程序来说, 第一定律的微分形式为:

$$dU = C_V dT = \delta q \quad (3)$$

以起始温度到终了温度为积分范围, 对上式积分, 会得到:

$$U_b = C_V(T_c - T_b) \quad (4)$$

将式(2)和式(4)结合, 重组之后可得到:

$$\frac{W}{Q_b} = \frac{T_c - T_b + T_a - T_d}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_a - T_d}{T_b - T_c} \quad (5)$$

我们在第 8 章的式(25), 就隔热压缩或膨胀, 已证得 TV^{R/C_V} 是个常数。因此, 可以写下:

$$T_b/T_a = (V_1/V_2)^{R/C_V} = T_c/T_d \quad (6)$$

由此, 我们得知:

$$T_b/T_c = T_a/T_d \quad (7)$$

两边各减 1:

$$T_b/T_c - 1 = T_a/T_d - 1 \quad (8)$$

或

$$\frac{T_b - T_c}{T_c} = \frac{T_a - T_d}{T_d} \quad (9)$$

重整一下:

$$\frac{T_a - T_d}{T_b - T_c} = \frac{T_d}{T_c} \quad (10)$$

将式(5)和(6)结合这个等式,就可以得出:

$$W/Q_{bx} = 1 - T_d/T_c = 1 - (V_2/V_1)^{R/C_v} \quad (11)$$

“活塞冲到底时的气缸容积 V_1 ”除以“活塞到顶时的容积 V_2 ”,称为压缩比 (compression ratio, 简称 cr)。于是,

$$W/Q_{bx} = 1 - (1/cr)^{R/C_v} \quad (12)$$

上式说明了,奥图引擎的效率会随着压缩比增加。如果压缩比可以达到无穷大的极限,则引擎效率可达到百分之百!不幸的是,气缸和冲臂就得不知怎样的长,冲程到顶时的最终体积又得小到恼人,遑论那最终压力要大到不知如何来掌握了!!

把卡诺引擎和奥图引擎的效率比一比,一定很有趣。就运作于最高温 T_c 和最低温 T_a 之间的卡诺引擎而言,“她”(HER)告诉我们:

$$W/Q_c \leq (T_c - T_a)/T_c = 1 - T_a/T_c \quad (13)$$

上式右边代表的正是两个温度间,所可能运作的“最大”效率。就奥图引擎的效率而言,引用式(11):

$$W/Q_{bx} = 1 - T_d/T_c$$

两者一比,可以看出苗头了:奥图引擎的效率比卡诺引擎要低,两者的差值等于 T_d/T_c 大过 T_a/T_c 的部分。这是因为卡诺引擎里,所有的吸热都发生在最高温,所有的放热都发生在最低温;而在奥图引擎里,吸热是在点火燃烧的瞬间,温度从 T_b 到 T_c ,放热在排气的同时,温度从 T_d 到 T_a ——实际上,放热的温度比较高,因为缸内的所有气体处于温度 T_d ,未经冷却,就全从排气阀给“抛弃”了。

需注意到,处于温度 T_d 的热气体,其压力也大于外界的大气压力 p_a 。

所以,如果允许继续膨胀,则可以做更多的功,这部分以图 11-2 中虚线 $dd'a$ 内的面积来代表。

奥图引擎应用到飞机时,这部分的功通常被回收使用。办法是将排放的高压热废气连通到一个涡轮机,用以推动一具压缩机。压缩机转而将进气在注入之前加压,即图上的 a 点,这样每一个循环可以有更多的燃料和空气来燃烧。这就是所谓的“涡轮增压器”,可以增加引擎的动力,超过平常的“自然吸气式”引擎。对于高空飞行,这一点更为重要。

增压器偶尔也用在一般的汽车,但大多数是用在赛车上,一般用途而言,它的成本高过所带来的燃油节省,并不划算。可是,别因此而推断说引擎效率不重要,或者没人想节约燃油;正相反,汽车工程人员长期以来继续不断地想方设法,总想要增加引擎效率。迄今为止,他们打的是“经济”算盘,下工夫在提升“压缩比”上。不过,想增加压缩比,也绝非易事。接下来,我们还要探讨一些此事的诸多方面。



“辛烷数”游戏

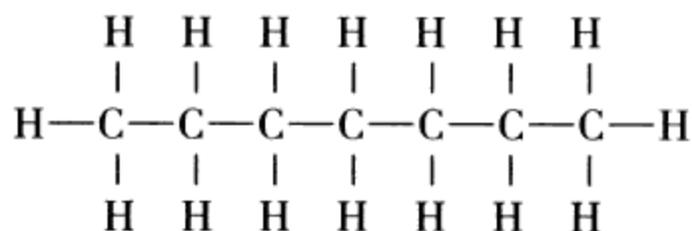
从式(12),我们看到奥图循环的效率取决于“压缩比”,所以,当然要想法子让压缩比愈大愈好;从机械设计角度,活塞冲到顶时的顶部“自由空间”要愈小愈好。不过,要达到高压压缩比,有些实际的难题。

在我们所分析的理想奥图循环中,把热加进工作流体,是视为发生在定容(体积保持不变)情况下的。但在实际的引擎中,活塞飞快地运动,同时燃烧发生,所以,加热进行很小的一段时间,而体积并非真的完全不变。为了让燃烧(加热)发生在最小体积的当下,火星栓通常设计在活塞快要冲到顶时点火。点燃的火头虽然急速蔓延,但也需要一点点时间蔓延整个混合油气,所以,最大压力尖峰的形成应在活塞开始动力冲程,从顶转向下移的稍后。

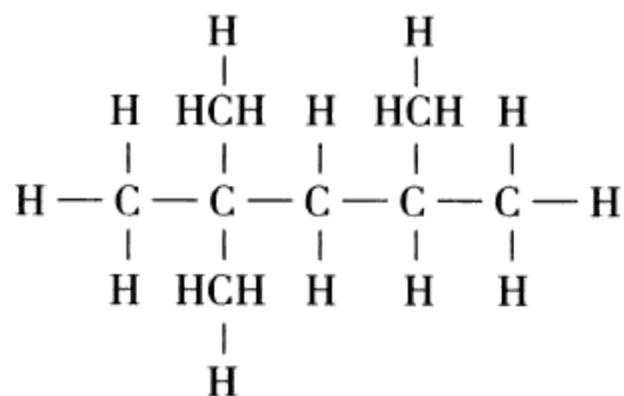
我们知道,在隔热压缩过程中,体积减小的同时,温度和压力都增加。对于油气混合物,这压缩带来的增温增压,导致一些初步的“点火前”自燃氧化。这种自燃反应“闷烧”得比原来进气的燃油碳氢化合物要快速。事实上,当火星“点燃”这块闷烧中的混合油气,有时火势是如此迅猛,形同“引爆”,带有爆炸特有的震波,好似霹雳打雷,或是突破音障。结果,你可以听到砰砰作响或引擎里有如“敲打”般的“爆震”,这种断断续续的冲击,对活塞和轴承可能造成破坏。进一步说,爆炸性燃烧让压力瞬间高峰出现于活塞冲到极顶之前,这就造成一些动力的损失。

当“爆震”开始发生,代表奥图引擎的压缩比达到了实际的上限。已经有非常多的研究瞄准“爆震”现象,想要了解并克服它。科学家至今虽然还没完全明白这个现象,但已经得到一些有用的线索。

汽油是碳氢化合物分子,主要含有 6 到 10 个碳原子。如果碳原子组成一条直线长键,较低的压缩比就会有爆震现象。如果组成的是分叉键,爆震来临前,可以达到更高的压缩比。例如,以 H 代表氢原子,C 代表碳原子,正庚烷的结构式为:



正庚烷的“爆震倾向”很强。另一方面,异辛烷高度的分叉结构,则有很高的“抗爆震”性:





这两种化合物代表两个极端,成为测定燃油“抗爆震”性能的基础。

辛烷值标定基准的建构方法如下。用一具单气缸引擎(叫做 CFR 引擎,CFR 代表 Cooperative Fuel Research“联合燃油研究所”),这种 CFR 引擎经特别设计,其压缩比是可变动的。把不同比例混合的正庚烷和异辛烷导入此引擎,来点火燃烧,而且对每一种混合进行测试时,不断增加压缩比,直到发生某一特定强度的震荡敲打(爆震)为止。将这个临界压缩比在图表上绘出,以异辛烷在混合物中的百分比作为横轴,就可以得到一条如图 11-3 的曲线。想要知道任何一种汽油的爆震级数,我们把该种汽油注入 CFR 引擎,并测出特定强度爆震发生时的临界压缩比。

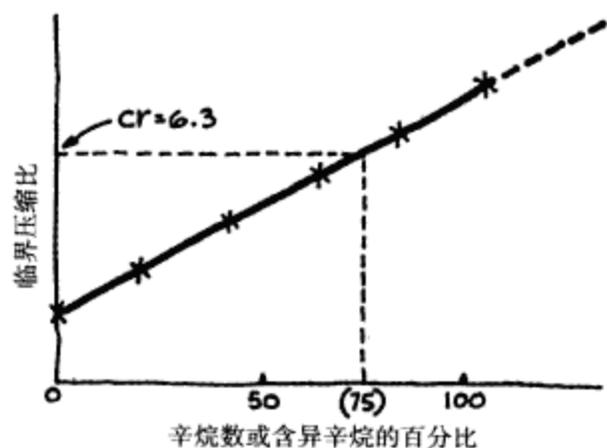


图 11-3

辛烷数的标定规格

利用一台可容许不同压缩比的特定引擎,检测不同“异辛烷/正庚烷”比例的混合物,就可以定出图中的直线。如果一种汽油被测出临界压缩比为 6.3,其抗爆震性就相等于“异辛烷/正庚烷”75:25 的混合物。于是,这种汽油的辛烷数就定为 75。

汽油的辛烷数(辛烷值),其实就是与该汽油有相同临界压缩比的“异辛烷、正庚烷混合物”当中,异辛烷成分所占的百分比。如果某种汽油的爆震行为,类似 80—20 比例的异辛烷和正庚烷混合物,这汽油的辛烷数就定为 80。你可能注意到有些汽油的辛烷数高出 100,这样大的级数,是指该汽油抗爆震性良好,所达到的临界压缩比,甚至纯的异辛烷都已经疯狂爆震了;其辛烷数值,仍可由图上曲线读出,只不过是依赖实测曲线的外推,也就是图中实线延伸的虚线部分。

研究爆震现象的另一个重要成果,是发现抗爆震剂“四乙基铅”,将之加入汽油可以有效抑制爆震。只要在每加仑汽油里掺入几立方厘米的四

《蒙田的政治学》为蒙田的政治理论（以及实践）提供了一份清晰易懂的概述，更提出了新的见解。作者对蒙田的《随笔集》、与其有关的二级文献及历史背景均了如指掌。

——安托万·孔帕尼翁（Antoine Compagnon），哥伦比亚大学和索邦大学

这部构思精巧的作品填补了学术上一项重大的空白。书中运用的历史和文本材料以及参考文献皆十分充实，富于启发性。作品涵盖的领域广泛，论述极具深度。

——迈克尔·莫里亚蒂（Michael Moriarty），伦敦大学玛丽女王学院

通过详尽地展现《随笔集》的政治与历史背景，冯塔纳使我们能够更容易地理解蒙田，理解他那超越了他所处时代和立场的政治哲学与他对于那个时代和立场不得不表达的话语之间的关系。

——安·哈特尔（Ann Hartle），《政治学评论》

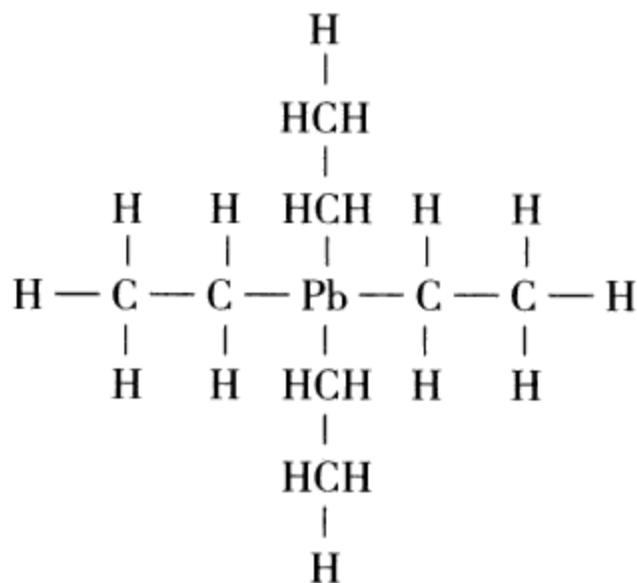
ISBN 978-7-301-15782-4



9 787301 157824 >

定价：29.00元

乙基铅,便可以大大增加辛烷数。四乙基铅的化学结构式如下:



一般来说,在汽油里增加分叉键成分,所费不赀,不如在炼油厂的汽油产品中直接加入四乙基铅来得经济。结果,每年都有千百万磅的四乙基铅通过内燃机,变成非常微细的铅盐粒子,洒到大气里、水里、土里,然后又给我们吸入、喝进、渗入果菜而吃进肚里。

打从工业革命以来,我们环境中的铅和铅化合物的含量,就一直稳步增加。虽然人们早已知道铅(还有汞及其他重金属)中毒的病状和对健康的影响,但对于长期低度暴露其中的危害性还是近年才被认知。许多铅中毒的病例,指向油漆里的含铅染料,这些颜料过去大量应用,如今已被禁止。还没有什么证据显示汽车废气使人中铅毒,但四乙基铅掺入汽油,可能是个健康威胁。四乙基铅已愈来愈少使用,但在检视为什么会这样之前,我们得先来瞧瞧狄塞尔引擎(译按:即“柴油引擎”,发明人狄塞尔

如果超过你所需要的“八”烷,就没有更高的动力、里程,或速度。





(Diesel)之名成了柴油(diesel)的通称,可见影响之巨)——这是奥图引擎的弟弟,它达到了没有爆震的高压缩比和高效率。



温顺的柴油

大约在奥图成功建造第一个火星点火引擎之后 25 年,他的同胞狄塞尔(Rudolf Diesel)发明了“压缩并点火”引擎,获得一纸专利,引擎以他的名字流传至今。狄塞尔的目标,是要开发出一种连煤粉粒都可用为燃料的引擎。虽然他没有达到这个目标,但对于燃料,他的引擎并不像奥图引擎那样挑剔。狄塞尔引擎可以“烧”更高沸点、更低级别的油料,而且每单位燃料可产生更多的功。现在许多车辆使用这种引擎,但大多数人对它的印象仍停留在吵闹、冒烟、有臭味,用在卡车、巴士、火车的动力机头。(这个引擎还有点法国“关系”:它的发明者虽是个德国人,却是在巴黎出生的。)

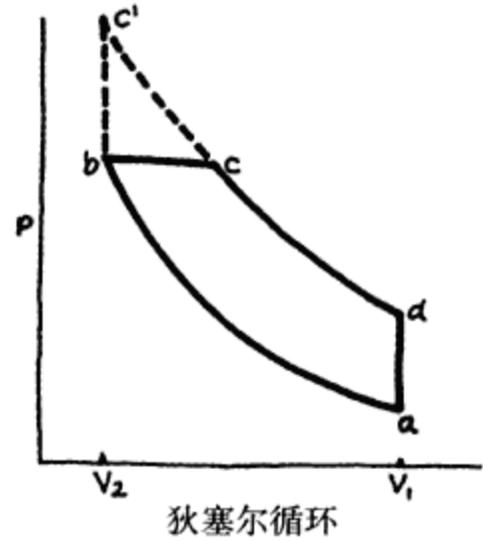
运作上,狄塞尔引擎和奥图引擎最大的差别在于如何点火。奥图引擎里,油气混合物先被压缩,然后被电火花点燃。在狄塞尔引擎里,只有空气先被隔热压缩,大概是以两倍于奥图引擎的压缩比来压缩。压缩所导致的温度相当高,当燃油被喷进气缸,面对高温空气,当下便自动引燃。因为燃料的喷入、混合和燃烧,需要相对长的时间(此时活塞下移,而气体的体积在动力冲程中膨胀),因此加热实际上是在定压下进行,而非奥图循环中的定容程序。所以,理想的狄塞尔循环(图 11-4),看起来和奥图循环就不一样。

从 a 点开始,此刻,活塞处在冲程的底端。接着,隔热压缩,从 a 到 b 点。然后,燃料喷入,燃烧发生,压力保持不变,从 b 到 c 点。接着是动力冲程,从 c 到 d 点隔热膨胀。然后,和四冲程的奥图引擎一样,四冲程的狄塞尔引擎也有个排气冲程,排掉燃后热气,接着又有进气冲程,吸进空气,整个循环回

到 a 点。

图 11-4
狄塞尔循环

虚线代表相同的压缩比之下,奥图循环与狄塞尔循环的比较。会有此差异,是因为奥图循环的定容加热 bc' ,在狄塞尔循环被等压加热 bc 给取代。



在理想化的循环里,排气和进气冲程等同于定容放热程序,一如奥图循环,此处也以 d 到 a 的直线来标示。也如同奥图循环,有可能“挤出”多一点功,只要将排出的热气经过一个涡轮机,膨胀至大气压力为止。这个回收步骤,通常大量应用到狄塞尔引擎,因为狄塞尔引擎在实用上比较讲求效率。船只、大卡车、火车头的引擎,多少都需要持续不断地运转,这和一般汽车平均只有百分之五的使用时间相比,引擎本身的成本相对于燃料的成本,比较不那么重要,于是,增压器和其他燃料节省装置,在狄塞尔引擎上更易得到认同。当石油价格不断爬升,可以想见,汽车引擎也会更加精心设计,而且因为其省油特点而更加昂贵。

狄塞尔循环和奥图循环两者间的主要不同,在于燃烧是怎样进行的。回到图 11-4,以同等的压缩冲程 a 到 b ,如果是奥图循环的燃烧和加热程序,那就会变成一条 b 到 c' 的等容虚线,接下来的隔热膨胀到 d 点,便会包含一个更大的面积,在 pV 图上,这意味着整个奥图循环可以做更多的功。因此,若以相同的压缩比来比较一个循环的效率,奥图引擎要比狄塞尔引擎更有效率。那为什么大家还看重狄塞尔引擎呢? 因为可以达到更大的压缩比,进而达到更高的实用运作效率。如果用奥图引擎,以这么大的压缩比,早在压缩冲程的初段,混合燃油气便已点燃了,结果会导致严重的爆

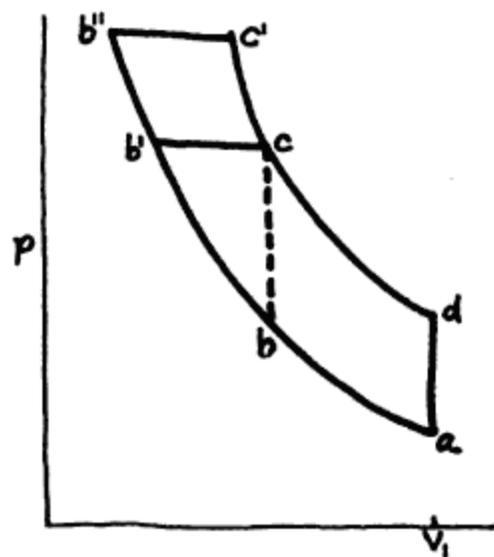


震,效率也会降低,事实上,这样的引擎可能根本无法运作。至于狄塞尔引擎,燃料是在空气压缩之后才注入的,也就是在压缩冲程的末段,这样就根本没有先燃的可能性。

两者的对比应该放在尖峰(最大)压力的基础上才更有意义。如图 11-5 所示,奥图循环随着 $abcd$ 路径,而狄塞尔循环依 $ab'cd$ 之途。显然,以此而论,狄塞尔循环路径所包围的面积要大于奥图循环的。这增加的面积,当然意味着更高的效率。从热力学第一定律,我们知道 $Q_{bb'c} = (U_c - U_b) + W_{bb'c} = Q_{bc(dv=0)} + W_{bb'c}$, 其中 bc 代表定容路径,即 $dV=0$ 。演绎为文字说明就是:狄塞尔循环中所加的热(循等压线 $b'c$)减去奥图循环中所加的热(循等容线 bc),等于两者所做功的差异;即 $W_{ab'cd} - W_{abcd} = W_{bb'c}$ 。所以,达到相同的尖峰压力时,狄塞尔循环的效率大于奥图循环:

$$\eta_{\text{狄塞尔}} = \frac{W_{ab'cd}}{Q_{bb'c}} = \frac{W_{abcd} + W_{bb'c}}{Q_{bc} + W_{bb'c}} > \frac{W_{abcd}}{Q_{bc}} = \eta_{\text{奥图}} \quad (14)$$

我们可以写下上面这个不等式,是因为把一个“真分数”(小于 1 的分数)的分母和分子各加同一个数,所得到的新的分数一定大于原来的分数。



$abcd$ 奥图循环
 $ab'cd$ 狄塞尔循环, 同等的尖峰压力
 $ab''c'd$ 狄塞尔循环, 更高的尖峰压力

图 11-5

奥图循环与狄塞尔循环的比较

实用上,狄塞尔引擎运作于比奥图引擎更高的压力,所以,狄塞尔引擎的效率还要更高得多。

【图中文字】奥图循环/狄塞尔循环,同等的尖峰压力/狄塞尔循环,更高的尖峰压力

事实上,狄塞尔引擎总是设计成比奥图引擎所能达到的尖峰压力还要

更高,因此,更合适的对照,应该是以狄塞尔循环 $ab''c'd$ 和相同起始路径“可以做得到”的奥图循环来比较。那样,狄塞尔循环在 pV 图上所包含的面积还要大得多,其优势就更加明显。

运作上,狄塞尔引擎还有一项长处:它总是回到相同的起始压力,开始新的循环。面对荷载的变化,引擎的调控只需控制燃油的喷入量(喷进高压热空气里),如果是奥图引擎,这种调控是透过一个节气阀来控制进气(燃油和空气的混合物)的压力。在低荷载的场合,油气混合物会给“扼住”,不让它喷入,于是整个循环的压力就变得很低。在这种情况下,燃烧通常不完全,相对的散热损失(透过气缸壁)比较大,结果,奥图引擎的工作效率,会随着荷载变小而降低得更快。狄塞尔引擎则仍然保持高效率。

狄塞尔引擎的第三个长处是:可以使用低等级的燃料。在美国,公路上来往车辆的车辆税,曾经占燃油税的很大比例,过去,除了船只和固定装置,柴油实质上的低基准成本对于车辆并不重要;由于燃油税的征收是以“每加仑”为基础,其中含有固定的车辆税,因此还“看不太见”随着油价上涨而大幅上升的油税。但近年来,燃油的高基准成本超过车辆税,对行车的经济重要性比从前大得多了。可以使用低等级燃料固然重要,但狄塞尔引擎吸引人的地方,主要是它消耗的燃料比较少。例如,就同等级的车辆而言,以每加仑燃油所能跑的里程数来比,狄塞尔引擎往往比奥图引擎要多跑约 50%。

狄塞尔引擎当然也有短处。它要忍受高压压缩比所必需的运作压力,无可避免的就会更大更重,造价也更贵。因此,重量是个重要因素的时候,更轻的奥图引擎经常能够胜出。此外,狄塞尔引擎因为大而重,临场反应并不是很快。

这两个内燃机兄弟的真实差异,可以概括在两个普遍却相反运输业应用上。最常用于火车头的狄塞尔引擎有 16 个气缸,重达 31,000 磅(约 14,000 公斤),可发挥 1,500 匹马力。第二次世界大战中,最好的奥图飞



机引擎也有 1,500 匹马力,但是只有 12 个气缸,重量仅 1,200 磅(544 公斤)! 不过,尽管有点笨重,反应有点迟钝,狄塞尔引擎一直在汽车产业里,挑战奥图引擎的优势支配地位。可以打赌,还有得瞧的。



效率 vs. 环境

“她”(HER)铁面无私地指示,任何一具转燃料为做功的热引擎,若要有高效率,就必须达到高温。我们知道,内燃机的高压缩比,可化为高效率 and 每加仑有更高的里程数。然而,我们在前面发现,高压缩比给奥图引擎带来了爆震问题。我们还看到,加入四乙基铅或者使用高度分叉键的碳氢化合物,可以某种程度地解决问题。不过,在汽油里掺进铅会带来污染,使用分叉键,又得忍受费用的增加。狄塞尔循环提供了另一种高压缩比和高效率的选择,稍微容忍它的笨重,则实际运作上,可以经济得多。

但是,“她”(HER)的指示,是令高压缩比无可避免地和高温连在一起,不论怎样达成,引擎都有一个叫人不快的副产品,那就是排气中的氧化氮。循环的温度愈高,氧化氮的生成速率愈高,在排气中的浓度也愈大。这种物质的分子式为 NO, N 代表氮原子, O 代表氧原子。离开汽车排气管后, NO 和大气混合,会进一步氧化成 NO_2 , 这是一种刺鼻的气体,导致棕色的污染烟雾团。够讽刺的是,为了解决汽车的另一种污染,氧化氮污染却愈演愈烈。

许多大城市(比如洛杉矶)早晨烟雾团的元凶,已经证实大多是来自汽车废气里未完全燃尽的碳氢化合物。换作是查理洞人,会怪罪“烟”熏得他泪盈满目,肯定要转头察看“火”出了什么问题。不过,进行一些谨慎的化学斟酌后,可确定这些排出的碳氢化合物在日光和大气中氧气的作用下,氧化成有害的刺激物,使鼻子受不了,让眼睛流泪,叫人担心更严重的危害。

为了降低碳氢化合物的排放,引擎给调到更“清淡”的燃气混合,以过量的氧气来确保燃油的完全燃烧。氧气来自进入引擎的空气,空气含氮80%,这过量的氧却又可以和氮结合。结果,汽车废气里,碳氢化合物的含量降低,氧化氮的浓度却增加了。这可是个两难之局。

为此,美国环保署制定了标准,将两者的排放都加以限制。汽车制造业的响应,首先是调低引擎的压缩比,并回收部分的废气,加进燃油空气混合物中,再喷入引擎。循环温度降低下来,排出的 NO_x (所有氧化氮化合物的缩写)也随之降低。1974年购买新车的人,痛苦地发现每加仑的里程数大大不如以往。1975年,触媒消音器问世,为的是将残余的碳氢化合物“烧光”。这些触媒消音器在排气内佐以空气流,利用触媒剂将排气氧化,于是汽车制造商可以调高压缩比和油气混合比,效率得以恢复到从前的水平。不过,触媒剂会很快被铅化物“毒”坏,因此,无铅汽油成为必要,连带的,为了迁就触媒,人类对铅毒的暴露倒减少了!

多数工程师相信触媒消音器只是个短期的镇痛药方,解决不了长期的污染问题。一个还不错的选择是“分层进气”引擎,燃油和空气不均匀地分散进入,针对爆震、污染和燃烧效率,按照引擎过程中各部分的需要,予以最大化。当年,日本的本田(Honda)汽车便有一款设计,有个“启燃缸”,燃油和空气混合物以高混合比在此点燃,然后,将这已燃气体和低混合比的再混合,才进入气缸。这种引擎的排气,并不需要触媒消音器。到了1980年,美国对排放气体的管制标准进一步强化,“分层进气”的改进工作则继续使触媒器不必上场。

只要不是超荷载,狄塞尔引擎可以“完全”燃烧碳氢化合物,但是,这种引擎也无可奈何地产生它们自己的 NO_x 。而且,倘若你曾经跟在满载的卡车后面爬坡的话,便很清楚,不负责任的司机可以把柴油引擎(狄塞尔引擎)搞得像个烟囱!近年来,还曾有人声称,柴油引擎的废气中含有某些致癌微粒,但事实上,这些微粒排出物是柴油引擎特有的燃油喷进和燃烧程序的结果。



也许有一天,科技可以解决这些污染和危害健康的问题,而无须放弃使用狄塞尔引擎和奥图引擎来做为运输的推动力。不然的话,我们就被迫要开发全新种类的动力机,例如电动车辆,以及必需的可携式高效电力储备装置。

另外,可能还有其他形式的热引擎可以取代内燃机。等在一旁可供选择的还不少,其中大多是基于“外燃”,就像蒸汽机那种。连续稳定在大气压力下进行的燃烧,比较容易控制得多,一般也不至于产生高压。这种燃烧有望降低燃烧不全的碳氢化合物以及氧化氮;另一方面,任何一个外燃系统,其循环程序的温度受制于材料的限制,大约不超过 900K,这大约是内燃机有效温度的一半。因此,以同等的动力输出率,外燃机的效率注定要小得多,体积则要大得多,启动时间将更长,适应性可能更小,碰撞危险可能更大。

尽管有这种种难处,改变之风正在吹起。我们有生之年,说不定可以看到曾经风光一时的蒸汽车起死回生! 有个更可能的胜出者,是斯特林循环(Stirling cycle),一度普遍用于抽水用途的热空气引擎。斯特林循环在本章的习题 7 和 8,请大家自己琢磨琢磨。(也许对人类最自然最健康的选项是:学学查理洞人,开始多多走路吧!!)



为了省油? 毫无疑问。敢上路了? 怎么可能!



净化空气的成本问题

某型号的汽车有压缩比为 9.0 的气缸 6 个。为了达到氧化氮排放的

法定标准,该型号的新款车不得不改装气缸头,把压缩比减为 7.0。旧款汽车在高速公路上以时速 50 哩奔驰时,平均每加仑汽油可跑 18 哩。如果汽油里程数与引擎的循环效率成正比,新款车每加仑汽油可跑多少哩?假定燃气的比热 C_V 是 $2.7R$ 。

(a)按式(12),理想奥图循环的效率是 $W/Q_1 = 1 - (1/cr)^{R/C_V}$ 。

(b)如果 $cr=9.0, C_V=2.7R$,则

$$W/Q_1 = 1 - (1/9)^{1/2.7} = 1 - (1/9)^{0.37}$$

注意, $(1/9)^{0.37} = 1/(9)^{0.37}$,还记得 $\log x^n = n \log x$,所以, $\log 9^{0.37} = 0.37 \log 9 = 0.37 \times 0.9542 = 0.3530 = 2.25$ 。于是, $W/Q_1 = 1 - 1/2.25 = 1 - 0.444 = 0.556$ 。

(c)比照上面的做法,如果 $cr=7.0$,那么 $W/Q_1 = 1 - (1/7)^{0.37} = 0.512$ 。

(d)假定汽油里程数正比于引擎的循环效率,则新款车的汽油里程数为每加仑 $(0.512/0.556) \times 18 = 16.6$ 哩。

开车时想一想

- ▶ 1. 用来推动大多数车辆的引擎,其气缸内工作流体的加热方式,是借着空气和燃油混合物的燃烧,而冷却的方式则是把燃后气体排掉,再换进新一轮的油气混合物。这种引擎叫做内燃机。它之所以大行其道,是因为无需锅炉,而且比起热传导得穿过炉壁的系统,工作流体可以达到大得多的热度。
- ▶ 2. 多数汽车引擎是基于奥图循环,命名自德国工程师奥图,他是率先做出四冲程引擎的人,而设想出这种循环的原创者却是个法国人,波德罗夏。奥图循环依序由隔热压缩、定容加热、隔热膨胀、定容冷却这四个程序组成。空气和燃油的混合物是由电花火星



点燃,所以,奥图引擎有时称为“火星点火”引擎。

- ▶ 3. 活塞冲到底时的气缸容积除以活塞冲到顶时的容积,称为压缩比。压缩比愈大,引擎效率愈高。奥图引擎中,实用压缩比的上限取决于爆裂性燃烧,即“爆震”的开始。燃料里若含有高度分叉键的碳氢化合物,或者少量的四乙基铅,便能减低爆震,提高压缩比。辛烷数被用来作为燃料的抗爆震指数,数值愈大,压缩比可以愈高,而不致引发爆震。你的汽车引擎定会标明所需汽油的辛烷数,使用更高辛烷值的燃料完全不会带来任何好处。
- ▶ 4. 另一种常用内燃机的原理是狄塞尔循环,这是德国工程师狄塞尔所开发的。此循环由隔热压缩、等压加热、隔热膨胀、定容冷却四个程序组成。狄塞尔引擎(俗称的柴油引擎)中,气缸先将空气隔热压缩之后,燃料才注入,此时温度已高到发生自燃。因为燃料喷入的当下即自发燃烧,所以不会积有未燃的油气混合物来造成爆燃和爆震。于是,狄塞尔引擎能够比奥图引擎运作于更高的压缩比,效率也比较高,低荷载时亦然,同时,还能用低等级的燃油,通常比较便宜。不过,狄塞尔引擎比较重,造价稍高,所以一般轿车少用,多半用于卡车、巴士、火车和轮船。油价节节攀高之际,可以预期会有更多的轿车采用狄塞尔引擎。
- ▶ 5. 目前所有的内燃机都会污染大气,主要的污染物是燃烧不完全或部分氧化的碳氢化合物、一氧化碳、氧化氮、氧化硫,以及铅化合物。科技的进步也许足以在近期内解决污染问题,但长期而言,运输用的动力引擎最终可能得舍弃当今惯用的奥图循环和狄塞尔循环。

引擎问题

- ① 一部车上的奥图引擎,压缩比为 6,时速 40mph 时的里程油耗量为 12mpg(每加仑跑 12 哩)。假定循环效率对油耗之比不变,且引擎内气体的实际定容热容 C_V 为 $2R$ 。如果提高压缩比到 9,则里程油耗量可达多少?
- ② 假如 1 克摩尔的理想气体经历了一个完整的狄塞尔循环,在其等压加热步骤中,气体温度增加了 1500K。狄塞尔循环的压缩比为 16,气体的定容热容 C_V 为 $2R$,起始状态的温度和压力分别为 300K 和 1 大气压。试在 pV 图上绘出此循环。找出输出的净功为多少? 效率多少?
- ③ 上一题中同样的气体和起始条件,如果经历的是奥图循环,而压缩比为 8,在等容加热时增温 1500K。在 pV 图上绘出此循环,并计算净功为多少? 效率多少?
- ④ 第 2 题的狄塞尔循环中,假定其等容冷却步骤改为:继续绝热膨胀到起始压力的 1 大气压,再以等压压缩到起始体积。那么,每次循环可多做多少功?(注意:让排放的废气流过一具涡轮机,便足以让功增加到这么多。)效率可增加多少?
- ⑤ 假如第 3 题的奥图引擎真的加装了一个废气涡轮机,按前一题的相同办法把功加以回收,则可多做多少功? 效率可增加多少?
- ⑥ 一具狄塞尔引擎从 p_0, V_0, T_0 开始,运作以下的循环:(a)隔热压缩到 $V_0/25$;(b)等压加热到 $V_0/16$;(c)隔热膨胀回到 V_0 ;(d)等容冷却回到 T_0 。在 pV 图上绘出此循环。假定气体的 C_V 为 $2R$,试计算出每一步骤的温度变化。整个循环的效率为何?
- ⑦ 苏格兰教士斯特林发明的循环,“斯特林循环”,由以下程序所组成:等温膨胀、等容冷却、等温压缩、等容加热。假如有一具这样的引擎,等温膨胀时气体体积成为四倍,等容冷却时则将压力减半。另外再假设气体的 C_V 为 $3R$,气体量为 1 摩尔,从 p_0, V_0, T_0 开始循环。



(a) 在 pV 图上绘出此循环。

(b) 每一步骤中的热交互作用为何？

(c) 循环的整体效率如何？假定等温膨胀的吸热来自与其同温的热贮，等温压缩的放热也排到与其同温的热贮。

- 8 假如某个卡诺引擎运作于第 7 题斯特林循环相同的热贮温度间，则此引擎的效率是多少？并解释卡诺引擎和斯特林引擎的差异。现在，再假定我们在斯特林引擎中，加个热回收器，将等容冷却的排热加以回收，然后用到等容加热步骤。如果理想的热回收器可以百分之百完全回收，则除了等温膨胀和等温压缩之外，并无热进出于热贮。这样一来，效率是多少？和卡诺引擎比较之后，你当可明白为何运输业会认真地考虑斯特林引擎了。



12

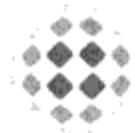
进入熵的世界

我们在这部“热的简史”中，尚有个未竟之处，就是得寻求一个比“她”（HER）讲得更为普遍化的（往往也就显得更为抽象的）陈述，来表达热力学第二定律。

首先，我们得介绍一个谜样的物理量——“熵”，它过去迷惑了许多世代的学子，而同样多世代的老师们也被搞得很狼狈，总想向学子们解释清楚。虽然如此，熵终究是个十分重要而有力的概念（它曾被很形象化地譬喻为“时间之箭”），如果现在不好好试着理解它，我们可就会犯上“再次射偏”的怠忽之罪。

展开讨论之际，请记在心里头，其实“熵”就如同它的近亲“能量”一样，不折不扣是个“人”想出来的量，在热力学簿记上颇为有用。“熵”不会比“能量”更抽象，但由于大部分的人对它比较陌生，所以觉得它抽象。因此，我们将用相当多的时间来定义、描述、计算它。

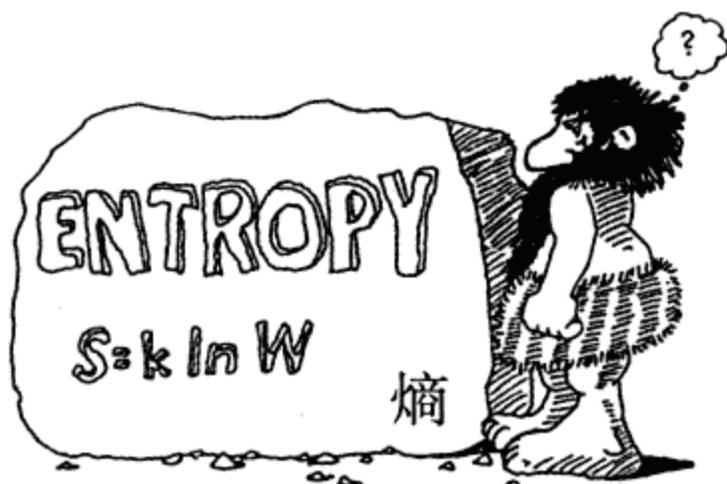
查理洞人可能会觉得挺无趣的，然而身在现代的你，即使开始时不见得“乐在其中”，但终会若有所悟。



性质属性 \Leftrightarrow 交互作用

我们先前曾不时地点出性质和交互作用的不同,这两个不同类型的量是热力学着眼的重心。为了应付即将到来的讨论,我们先回顾一下这两个字眼的意思是什么。

性质,或曰属性(诸如温度、压力、体积、质量),单纯的就只是那些经过仔细规范的测量运作后得来的数值。要描述一个系统的状态,就必须用上这些数值。应该要了解,数值只是反映测量当下的系统状态,并未涉及过去或未来的状态。



真是生错时代了——查理洞人一定心想：“这是哪门子象形文字啊！”

如果在周一早上 10 点钟,你插了一个温度计到炉子上的一锅水里,读出温度是 22°C ,周二早上同一时间读到的为 27°C ,你只能说:温度增加了 5°C 。你没法子从温度计的两个读数,“知道”过去 24 小时内,那锅水究竟是烧开、放凉了、结了冰、又融化了、再加温回来,或者只是给稍微加温了一下。“ 5°C 的温差”这一现象是确定的,不管其间经历过哪些状态,起了哪些变化,我们只知道水温从起始的 22°C 升到最终的 27°C 了。

这种与历程或路径的“无关”或“独立性”,是性质最重要的一个属性。它意味着,对任何一段区间做积分只能有一个结果。以数学符号形式来表

示“温度”，这个陈述便是：

$$\int_1^2 dT = \Delta T = T_2 - T_1 \quad (1)$$

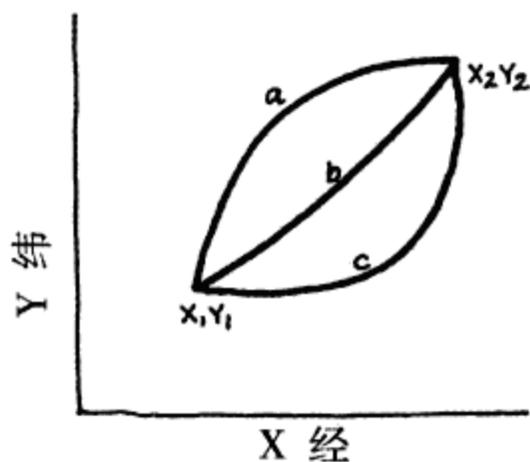
其中的 $\int_1^2 dT$ 表示“从 T_1 到 T_2 的温度区间，许多无限小的温差 dT 的总和”。我们先前已提到过， dT 代表一个小小的温度微变，所以式(1)成立，而不论系统从 T_1 到 T_2 是怎么个路径。更正确的说法就是，在一段给定的区间上，对 T 这个量的微小改变做积分，都一定会得到相同的结果，而无论在这段区间里 T 是怎么样的迂回变化。所以，我们用符号 dT 来表示此小小的微变，并称之为精确、完整或完全微分。类似 T 的量，只要有这种精确微分的特性，我们便称为性质。

如此小题大做地细细阐明，是因为有些量的数值的确会依路径而变化。想想看一条船的航程。我们可以用经纬度标出它在任何一个时间的位置。比如图12-1上，时间 t_1 时经度 X_1 纬度 Y_1 ，两天以后的 t_2 时间，可能该船的位置走到了经度 X_2 纬度 Y_2 。然而从 $X_1 Y_1$ 到 $X_2 Y_2$ ，可能有很多不同的航路，每一条航路走的距离长短不同，图12-1上标示了其中的三条。

图 12-1

从 $X_1 Y_1$ 到 $X_2 Y_2$ 有三条路可走

船的位置(即“状态”)的改变，完全取决于它所在的经度 X 与纬度 Y (即“性质”)的改变。两定点本身的经纬度是一定的，无论其间的航程为何。不过，航程的“距离”长短却非定数，得看是走哪一条路。



但是，仅只知道两个位置的经纬度，并不能告诉船上的人，三条之中哪一条才是船真正走过的路径；每一条路径的始末位置的确相同，但走的



距离却大不同。这就可以说,船的位置是它的状态,而以其性质经纬度来描述。在此,性质的改变,即经纬度数值的改变,“无关乎”船如何从一位置航行到另一位置。另一方面,航程的距离长短,则不是一个性质属性,它是完全依两个位置之间的途径而定的。

我们所谈的“依路径而定”的量,即是交互作用,而热力学确认出了固定质量系统的两种交互作用,即“热”和“功”。当系统从一个状态变成另一个状态,所吸收的热或所做的功,是依变化过程中的每一步或路径而定的。例如,我们考虑 1 摩尔理想气体,以图 12-2 中的三条途径,从 p_1V_1 的 a 状态变化到 p_2V_2 的 d 状态。沿着每条路径,系统所做的功是:

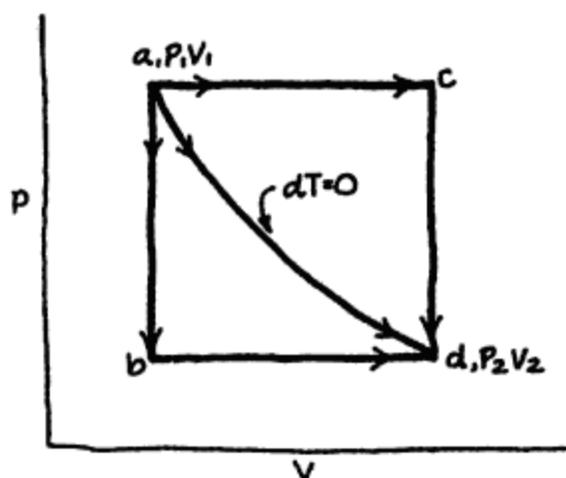
$$W = \delta w = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (2)$$

上式等于系统从状态 a 到状态 d 所走的路径,与横轴(V 轴)之间所夹的面积。若走 abd ,则首先是在固定体积下压力下降,然后在固定压力下体积膨胀;曲线下的面积,也就是所做的功,很简单,就是 bd 直线下的矩形面积 $p_2(V_2 - V_1)$ 。走 acd 的话,面积变成大得多,所做的功是 $p_1(V_2 - V_1)$ 。如果走 ad 弧线,这是一条等温线,那么所做的功(即面积大小)就介于前两者之间。还记得我们在等温线的案例中讨论过,此值是 $RT \ln(V_2/V_1)$,而 RT 即等于 p_1V_1 或 p_2V_2 。如果你不相信,回头温习一下第 4 章和第 9 章吧!

因为做功的数值大小与路径有关,我们便以符号 δw 来表示功的微分变化量,以有别于 dw 。这就是说, δw 不是一个“精确”“完整”微分。它的值等于 $p dV$,但这个定义还不完备,因为除非确知 p 如何随 V 而变动,否则式(2)的积分工作无法进行。所以, δw 是一个不完全或非精确微分。要知道 p 如何随 V 而变,即等同于在类似图 12-2 的 pV 图上定义一条路径。因此, $\int p dV$ 有时叫做“线积分”或“路径积分”,因为它的值只能沿着

图 12-2

一个气体从 p_1V_1 膨胀到 p_2V_2 的三条可能路径。所有性质数值的改变,也就是状态的改变,不管对哪条路径都是一样的。相对的,系统所做的功却依路径而各不相同。



路径: 做功:
 abd $p_2(V_2-V_1)$
 ad $RT \ln(V_2/V_1) = p_1V_1 \ln(V_2/V_1)$
 acd $p_1(V_2-V_1)$

一条清楚描述或定义的途径去计算,此路径决定了 p 是怎样随着 V 来变的。

依路径而定的量,常常是很重要的。查理洞人知道越过一个山头要比绕过它费劲很多。尽管乘客们关切的主要是(从此港到彼港的)位置转移,船主可就非常注意他的船要航行多少距离。同样的,在热力学中,我们感兴趣的往往是沿着某些路径发生了多少的交互作用。但许多时候,我们可以只从始末状态的差异(性质数值的变化),便得知系统发生了什么改变,而不必知道其路径。

比如说,要知道一个系统从起始状态 (p_1, V_1, T_1) 到终了状态 (p_2, V_2, T_2) 所做的功,我们得先指定过程中 p 和 V 的相依关系(即途径),才能计算出功 $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ 。但是,如果我们只想知道究竟可以做多少功,则第一定律告诉我们: $W = \Delta E + Q = (E_2 - E_1) + Q$,也就是说,可以做的功等于始末两状态间的能量差,加上系统所吸收的热,整个值与途径无关。“实际”做的功,则仍然与路径有关,因为吸收的热 Q 与路径有关,不过,了解到功的裁定,“可以做到”的部分是取决于一个与路径无关的性质的改变(即能量变化 ΔE),仍然是大有帮助的。同时,“性质变化与路径无关”这件



事,也有助于我们识别任何一条路径的起点和终点,使积分的工作变得明确可行。举例来说,在计算 $\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 之值时,要注意到 V_1 和 V_2 两个值的重要性。

让我们换个角度,来看一看你的银行账户。存入和支出是账户和外界之间的交互作用。如果你只看紧支出,你会知道自己已经花费了多少。但如果你忽略了存入,你便不清楚账户的结余状态。事实上,结余正是你的账户的关键“性质”,它的值就等于存入和支出之间的差数。所以,我们可以用下面这个式子,来表示户头余额 B 的一个小变化:

$$dB = \delta D - \delta W \quad (3)$$

B 代表结算, D 代表存入, W 代表支出。 δD 代表一小笔存入, δW 代表一小笔支出。

B 这个性质的数值改变量,等于存入的总额减掉支出的总额。式(3)道出了性质(结余)的变化和交互作用(收入与支出)之间的关系。你和银行在任何时候想知道账户结余的情形,便得将上一次结余到此刻之间所有的存入和支出加总起来。当然了,如果不以存入和支出两项来衡量,你和银行不管怎么查银行记录,都极难算出你的户头里还剩多少钱。

并非偶然,式(3)像极了我们前面已用过的第一定律的微分形式:

$$dE = \delta q - \delta w \quad (4)$$

这式说明了“能量”性质的存在,并定义它的变化量是热交互作用 δq 与功交互作用 δw 的差。我们也已说过,能量 E 是个很有用的物理量,因为当系统从一个状态到另一个状态,其能量的变化是个不因路径而变的定数。于是:

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 dE = \int_1^2 \delta q - \int_1^2 \delta w \quad (5)$$

或

$$\Delta E = Q - W \quad (6)$$

不但能量这个“性质”是经由热、功两“交互作用”的变化关系所定义的，实际上，它的变化量几乎总是由这两个交互作用的变化量来决定的。就像银行账户余额的例子，我们通常无法直接定出系统能量的绝对数值，但幸运的是，经常是相对的差额比较重要，而这正是我们得以利用式(5)，从可测的热功交互作用数值来计算的。



“交互”出“性质”

从可测的交互作用来定义一个性质并定出该性质的变化量，未免令你感到疑惑，而且听起来像是费了好大的劲去做没啥大不了的事。不过，请耐心等待一点，我们所谈的确实是很重要的。

考虑一个 1 摩尔理想气体的系统，它与外界之间有功交互作用。我们可以写下：

$$\delta w = p dV \quad (7)$$

当系统有了相当的改变，我们要对上式积分，就得先知道 p 随 V 的变动关系，也就是系统在 pV 图上所走的路径。

我们先把上式两边都除以 p ，则：

$$\frac{\delta w}{p} = dV \quad (8)$$

然后做积分：

$$\int_1^2 \frac{\delta w}{p} = \int_1^2 dV = V_2 - V_1 = \Delta V \quad (9)$$



这个积分的结果与路径无关。无论系统怎样从状态 1 到状态 2, $\int_1^2 \delta w/p$ 都有相同的值 ΔV 。除以 p 之后, 本来的非精确微分 δw 就成了一个精确的微分 $\delta w/p = dV$ 。至此, 有点名堂了, 但还不算大, 我们继续瞧吧。

假设现在我们将式(7)两边同除以 T , 而非 p 。那么, 由于是理想气体, $pV = RT$, 所以我们得到:

$$\frac{\delta w}{T} = \frac{p}{T} dV = \frac{R}{V} dV = R d \ln V \quad (10)$$

积分结果是:

$$\int_1^2 \delta w/T = R \ln(V_2/V_1) \quad (11)$$

这结果也与路径无关。 $\int_1^2 \delta w/T$ 的值完全取决于开始和终了的体积值; 虽然不似式(9)那样简单, 却也十分的“完全”。可见, 除以 T , 也教一个不完全微分 δw 转变为一个完全微分 $\delta w/T$ (它等于 $R d \ln V$)。

上面的两个结果都不算太有趣。我们已经知道 $\delta w/p$ 只关系到性质 V , 所以, 新定出的 $\delta w/T$ (也只关系到 V) 并未对分析工作注入新鲜血液。不过, 如果我们对 δq 做同样的举动, 情况即将改观。我们从第一定律开始试试:

$$\delta q = dE + \delta w \quad (12)$$

对一个不受重力、动能、磁力、化学能、电力等因素所影响的简单系统而言, 只可能有 $p dV$ 功, 也就是:

$$\delta q = dU + p dV \quad (13)$$

如果是理想气体, $pV = RT$, 式(13)就会变为:

$$\delta q = C_v dT + \frac{RT}{V} dV \quad (14)$$

若要就一段改变来积分,等号右边的第一项没有问题,因为 C_V 是个不变的常数。但对第二项积分,则得要有 T 和 V 之间的变化关系才行,也就是需要知道要沿着 TV 图上的哪条路径做积分。这不难回答,因为我们早已晓得热交互作用的总量是取决于哪条路径的。

现在,把式(14)两边都除以 T :

$$\frac{\delta q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (15)$$

因为 C_V 和 R 都是常数不变,此式很容易就可以积分(如果你忘了,可以看第4章):

$$\int_1^2 \delta q/T = C_V \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1) \quad (16)$$

显然,式(16)右半边的值,完全取决于 T 和 V 的起始值和终了值。换言之,不论系统如何从开始状态 T_1 和 V_1 走到终了状态 T_2 和 V_2 ,左边的 $\int_1^2 \delta q/T$ 都只有一个值。这种“与路径无关”的本色,说明了 $\delta q/T$ 一定是某种量的精确微分,而这个量本身也必是系统的一个性质。

式(16)还告诉我们一个重要的结论,即:沿着一个循环路径,对一个性质做积分,其结果为零。前面说过,循环程序的意思就是指,系统经过一系列变化之后,会回归到始点状态。对此种程序来说, $T_2 = T_1, V_2 = V_1$,于是很明显的,式(16)的右边会消失归零。

碰到循环路径(程序),我们可把积分式简写为 $\oint \delta q/T = 0$,在积分符号当中加上一个小圆圈,指明了这是个循环过程。对循环程序积分之后会得到零,就足以证明被积分的对象是一个完全或精确的微分;套用数学家们的说法,就是:沿着循环路径积分为零,是其被积分函数成为精确微分的“充分必要条件”。这种证明(微分)精确性的方法相当管用,因为有时我们可以



证明循环程序的积分为零,然而像式(16)那样明明白白的积分,其结果反而不是那么容易可得出。

克劳修斯首先认识到 $\delta q/T$ 这个量的本质及重要性。他将它所代表的精确微分性质取名为熵(entropy,从希腊字源而来,原意是“变形”),并给了一个符号 S 来代表。他的命名留存了下来,我们也用不着去和百多年的传统争辩:“说不定可有个更好的名字。”所以,我们沿用:

$$\frac{\delta q}{T} = dS \quad (17)$$

dS 就代表系统的性质“熵”的小小改变。极其重要的是,要注意到上式中,每一个 δq 都连带上系统“整体”的温度 T 。这暗示了系统有定义明确的“一个”温度,否则我们不知道该用哪个 T 值。此外,我们在上面的式(14),给了 $p=RT/V$ 的假设,这同样暗示了定义明确的压力和体积。所以,我们得以宣称,系统在任何时候都处于热平衡和力学平衡,而且系统经历的变化是由一系列的平衡状态所组成,其中的每一个平衡状态与下一个平衡状态之间都只有无限小的差别。

这样的情况,永远存在于我们称为可逆程序的条件中。我们曾经定义过,真正的可逆程序,是指系统以及外界都可以重回到它们原来的状态。但在刚刚的讨论中,我们根本没有提到外界。结果就是,从宇宙(包括系统和外界)的角度来说,以 $\delta q/T$ 来代表 dS ,并不需要指定整体程序(包括系统和外界)为真正的可逆。这个定义,只默认系统本身的温度 T 必须是均匀的,能以某个单一的数值来代表。

这个宇宙整体的真正可逆,和系统自己“看起来”的可逆,两者有所区别,但又老是没弄清楚划分开来,以至于我们在使用 $dS = \delta q/T$ 时经常感到困惑。这个式子若要成立,经历热变化 δq 的系统必须要有一个可明确识别的温度,即使加热过程对整个宇宙来说是不可逆的(比如,系统的温度大大不同于其外界的温度),这式子仍然有效。总之,式(14)到式(17)可以

直接用到任何一个理想气体系统,只要它有“可明确识别的” p 、 V 和 T 值,也就是处于热平衡和力学平衡状态。

刚才阐明了一个理想气体系统有个熵的性质存在,而且我们发现,任何一个有单一温度值、状态改变都来自于热交互作用的系统,它的熵都遵守 $dS = \delta q/T$ 这个式子。实际的情况就比较复杂了。我们在此不打算去证明一个非理想气体系统也存在有熵,不过,你可以到附录 III 去找到这个证明。当下,我们只简单地断言:式(17)适用于有均匀温度的“任何”系统,只要系统状态的改变纯粹来自热交互作用。等一下我们会考虑“自发性”的改变,以及牵涉到功交互作用的改变。同时,可以让你感到安心的是,过去一个多世纪以来,许许多多严密的检测和推敲,都毫无疑问地证明了式(17)的适用性。如果你真能找到一个实实在在的例外,你的“名字”和“形体”都将永垂不朽!

你或许又要问,究竟为什么要费这么大劲,才找到这个简单的通式(17)? 最重要的理由在本章后面会出现的。现在我们且把玩一下,假如将式(17)代入式(13),则:

$$dU = T dS - p dV \quad (18)$$

这是第一定律再现,但完全是以系统的性质为变量的。当中的各项微分 dU 、 dS 和 dV 都是精确微分,因此,比起牵涉到非精确微分 δq 和 δw 的情形,要更容易做数学推演,也定义得更清楚明确。再提醒一下,在任何时候,系统必须有一个均匀的温度和压力,也就是必须处于平衡状态,否则式(18)便不适用。如果不这样的话,便无法指定 p 和 T 的数值。同时也得注意到,要对式(18)做积分,我们得先知道 T 对 S 的关系和 p 对 V 的关系才行。



计算熵的变化

上一节的主题是,任何一个系统都存在一个叫做熵的性质,我们替它冠上 S 这个符号。对于一个小量的热交互作用 q ,对应的熵微分改变 dS 等于 $\delta q/T$ 。现在,就一些简单而又熟悉的程序,我们将运用此定义,来计算系统的熵变化。

融冰的熵变化 如果在夏天里,我们用保温瓶装满冰和水去野餐。由于保温绝缘不够完美,冰会慢慢融化。因为冰融化得很慢,瓶里的温度均匀地维持在 0°C 。我们要计算 1 摩尔(18 克)的冰融成水时的熵变化量。物理手册上说,水的融化热为 79.67cal/g ,即约 1434cal/mol ,我们可以迅速写下:

$$\begin{aligned} S_{\text{水}} - S_{\text{冰}} &= \Delta S_{\text{融化}} = \int dS = \int \delta q/T \\ &= \frac{1}{T} \int \delta q = \frac{Q_{\text{融化}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{融化}}}{T} = \frac{1434}{273} \text{cal/g mol K} \\ &= 5.27 \text{cal/g mol K} \end{aligned} \quad (19)$$

和以前一样, $\int dS$ 是小小的 dS 的积分总和, $\int \delta q/T$ 则是所有小小 $\delta q/T$ 值的积和。因为温度不变,积分很容易,于是将 $1/T$ 拿到积分符号之外,成为一个定数乘以 $\int \delta q$,而此处 $\int \delta q$ 是冰的熔化(融化)热 $Q_f = 1434\text{cal/mol}$ 。式(19)意指:在 273K 时,1 摩尔水的熵比 1 摩尔冰的熵要大 5.27 卡/度。相反的,如果我们从 1 摩尔、温度 273K 的水抽出足够多的热,使水结冰,则系统的熵要降低 5.27cal/g mol K 。

你可能注意到了,我们在 $\delta q/T$ 的分母一直都用凯氏绝对温度。如果

但不管怎么用力瞧,也看不出融化让“熵”位升高了。



热的单位换成 BTU,我们当然也可以“配上”兰金绝对温标。在英制单位上,1 个磅摩尔(18 磅)的冰融化时,熵的改变量为 $5.27\text{BTU}/(\text{兰金})\text{度}$ 。显然,我们没法用摄氏或华氏温度,但是有时候,连大三以上的学生也会忘记这一点。在此例中,如果用摄氏度数,则 $\delta q/T$ 的分母变成零,熵变化量就要变成无穷大了!

另外还要注意,熵的单位和热容量的单位相同,都是 $\text{cal}/\text{g mol K}$ 或 $\text{BTU}/\text{lb mol R}$ 。为了简化以及避免混淆,熵的单位也常用 e. u. 这个缩写,代表 entropy unit,意思是“熵单位”。于是,1 摩尔的冰融化于其冰点时,熵的变化为 5.27e. u. ,在公制和英制都一样。

水蒸发时的熵变化 另一个大家熟悉的过程,是 1 大气压下水变为水蒸气的汽化过程,通常水的沸点是 100°C ,即 373K ,或 212°F ,即 640R 。水的汽化热在此温度时为 $539\text{cal}/\text{g}$ 或 $9702\text{cal}/\text{g mol}$ 。于是,1 克摩尔的水在沸点的熵变化量为:

$$\begin{aligned} S_{\text{水蒸气}} - S_{\text{水}} &= \Delta S_{\text{汽化}} = Q_{\text{汽化}}/T = \Delta H_{\text{汽化}}/T \\ &= \frac{9702\text{cal}/\text{g mol}}{373\text{K}} = 26.0\text{e. u.} \end{aligned} \quad (20)$$

同样的,计算很容易,因为温度在汽化过程中是不变的。

注意到,水汽化时的熵变化,大约是冰融化时的熵变化的 5 倍。比起其他物质的熵变化, 26e. u. 的数值要显得大些,这说明了水是多么不寻常的物质。许多“正常的”(非极性的)液体在汽化时的熵变化大约是 21e. u. ,这个普遍的现象,是英国物理学家特罗顿(Frederick Trouton)首先于 1884 年

实验得知,被称做“特罗顿法则”。这个法则提供了估计物质汽化热的办法:如果你知道一个物质正常的沸点温度,只要将沸点温度(凯氏度数)乘以成人年纪^①便是,得出的就是汽化热的约略近似值,以 cal/g mol 为单位,或者如果用兰金度数,则单位为 BTU/lb mol。

理想气体等温膨胀过程中的熵变化 我们已经遇上好几回等温可逆的理想气体膨胀了。既然除了 $p dV$ 以外,没有别的功交互作用,就 1 摩尔理想气体而言,按第一定律,我们可写下:

$$C_v dT = \delta q - p dV \quad (21)$$

(因为 $dU = C_v dT$)。由于是等温 ($dT = 0$), 而且又是理想气体 ($pV = RT$), 所以式(21)就变成:

$$\delta q = RT dV/V \quad (22)$$

上式的积分在第 4 章里已经学过,本章稍早也出现过,答案是:

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} RT dV/V = RT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (23)$$

两边同除以 T , 就现出了相应的熵变化:

$$Q/T = S_2 - S_1 = \Delta S = R \ln(V_2/V_1) \quad (24)$$

R 的单位是卡每摩尔度,而对数本身只是个数字,所以式(24)的单位与熵相符,毫无问题。结论是:等温膨胀时,熵随体积的增加而增加。

我们回头再看一下前面水沸腾的例子。我们蒸发了 1 克摩尔的水。你应该还记得,1 克摩尔的理想气体在 1 大气压、温度 273K 时的体积为 22.4 公升或 22,400cm³。那么,在 373K 时,体积将成为 $373/273 \times 22,400 = 30,600\text{cm}^3$ 。在汽化前,水为液态,1 克摩尔水的体积只有约 18cm³,所以体积

^① 译注:成人年纪,约 20 岁,意在好记。

比 V_2/V_1 为 30,600/18,也就是 1700。因此,根据式(24)所算出的 $R \ln 1700$,就为水蒸发(汽化)时因体积膨胀而带来的熵增加量。 R 的值大约是 1.99cal/g mol K,而 $\ln 1700$ 大约是 7.44,于是熵变化大约为 14.88 e. u.。可是,我们在前面计算整个蒸发过程的熵变化量,算出来的答案为 26.0 e. u.——现在我们明白了,其中至少有一半,是由于从液体变为气体的体积改变。

温度改变所导致的熵变化 到目前为止,我们的计算一直是针对等温条件下的热交互作用,现在让我们探讨更为普遍、也比较复杂一点的例子,诸如因可逆加热而有温度改变的程序。先考虑等容可逆加热。

等容热容量(或等容比热)的定义是 $C_v = \delta q/dT$,所以:

$$dS = \delta q/T = C_v dT/T \quad (25)$$

对温度积分的结果是:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = C_v \int_1^2 \frac{dT}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (26)$$

假定 C_v 不会随温度改变,则 C_v 可以移到积分符号的前面。此刻重要的是要了解,将 $\int_1^2 \delta q/T$ 等同于 $C_v \ln(T_2/T_1)$,就使得原先“可逆加热”的条件(关于均匀明确的温度须在整个过程中都必备)变成不必要了。现在我们只需要知道,加热开始及终了时系统的温度是均匀的,这样就够了。换句话说,只要开始及终了时系统是处于热平衡状态,过程中发生什么已毫不相干。

更为常见、也比较容易做到的是等压加热,比如在家里烧顿饭。比照上面的步骤,从等压热容量开始, $\delta q = C_p dT$,我们就可以算出:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \delta q/T = C_p \int_1^2 dT/T = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (27)$$

以液态水为例,其 C_p 差不多是 1 cal/g K 或 18cal/mol K。如果将 1 克摩尔的水从凝固点 273K 加热到沸点 373K,熵变化为:



$$\begin{aligned} S_{373} - S_{273} &= \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) = 18 \times \ln(373/273) \\ &= 18 \times 0.315 = 5.66 \text{ e. u.} \end{aligned} \quad (28)$$

回想一下, 先前我们得知 1 克摩尔的冰融化时, 熵变化为 5.27 e. u., 而水于 373K 汽化时, 熵变化为 26.0 e. u.。我们可以将 1 克摩尔水经历的这三个可逆程序串起来, 总结如下:

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| (a) 冰到液态水, 1 大气压, 273K: | $\Delta S = 5.27 \text{ e. u.}$ |
| (b) 液态水, 1 大气压, 从 273K 到 373K: | $\Delta S = 5.66 \text{ e. u.}$ |
| (c) 液态水到水汽, 1 大气压, 373 K: | $\Delta S = 26.00 \text{ e. u.}$ |

总地来说, 1 大气压下, 从 273 K 的冰到 373 K 的水汽: $\Delta S = 36.93 \text{ e. u.}$ 换言之, 1 克摩尔的水, 在 1 大气压下, 由固态的冰于 273 K 相变到气态的水汽于 373 K, 它的熵总共增加约 36.9 e. u.。



再谈“与路径无关”

在之前的计算中, 我们利用了基本式 $dS = \delta q/T$, 这适用于任何一个在进行热交互作用时有均匀温度的系统。但是, 隔热(绝热)程序怎么办? 没办法以均匀温度来定的系统又如何? 这些情况下的熵会怎么样? 本节中, 我们将集中讨论这几个重要的问题。

首先, 让我们再看看冰融化的过程。我们已得知, 将 1 克摩尔的冰化为水, 其熵增加 5.27 e. u., 这个数字是将摩尔融化热 1434 卡除以熔点 273 K, 而得出的。隐含于此计算后面的是: 冰和外界之间得有热交换发生。可是, 假定我们学焦耳或道尔顿, 利用搅拌或摩擦的办法, 也就是以做功的方式, 使冰融化。现在, 如果你是个旁观者, 恰巧在冰融化过程中不在现场, 回来发现冰已经融化成水了, 那么你绝对无法知道到底是热还是功使

它融化的；不管是功还是热，最后的状态都一样是 1 克摩尔的冰水。

假如我们将熵的增加归因于热交互作用引起的系统状态改变，然而熵又是个“与路径无关”的性质，那么，我们就必须将这同样多的熵变化，也照样归因于功所引起的相同的状态改变。同样的理由，也可以用到我们所讨论过的其他加热程序。相同的起始状态和终了状态，可以被不同的路径所连接，当中有些路径上可能只有功而无热。如果热交互作用引起一个熵变化，与此热等效的功交互作用必定也会引致相同的熵变化。

让我们深思一下这个结论。比如说，一个系统被做功，就好比焦耳实验的搅拌一样，它所引发的改变和“同等量”的热交互作用所引发的，根本没法子区分。焦耳因此声名大噪（同时也立下了第一定律的基石）。他证明了导致同等改变（状态）所需要的功和热，永远有互相等量的关系。之所以做出此结论，是因为在力学上，功交互作用增加了系统的“能量”，所以，温度的增加（或者冰的融化，或者水的沸腾）必须联系到一个“内能”，其改变可以是由于功或热或两者。现在我们同样发现，系统的熵可以由于做功和加热而增加，然而我们还没有发现的是（因为不可能发生），系统的熵由于功交互作用而减少。历史上，还没有人观察到，仅仅功交互作用就能让系统的内能减少，除非体积也同时增加。（这件事以后还要谈到。）

同时，我们自然会想到是否系统的熵和它的内能有关联。事实上，是有关联的，而且我们已经在式(18)中看到，对一个单纯只能做 $p dV$ 功的系统，第一定律可写为：

$$dU = T dS - p dV \quad (29)$$

重组一下可以写成：

$$dS = dU/T + \frac{p}{T} dV \quad (30)$$

在等容条件下，会变成：



$$dS = dU/T = C_v dT/T \quad (31)$$

若是等压条件,则为:

$$dS = d(U + pV)/T = dH/T = C_p dT/T \quad (32)$$

别忘了,焓 H 在等压程序里的角色,相当于内能 U 在等容程序里的角色。

对式(31)和(32)在等温过程下积分,结果分别为:

$$\text{等容: } \Delta S = \Delta U/T \quad (33)$$

$$\text{等压: } \Delta S = \Delta H/T \quad (34)$$

如果温度会变,我们先前也导出过结果:

$$\text{等容: } \Delta S = C_v \ln(T_2/T_1) \quad (35)$$

$$\text{等压: } \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) \quad (36)$$

以上所有的熵变化,都可以用系统其他性质的数值来表达,而且只需要开始和终了的状态即可。一般而言,我们只要知道这两端,原则上便可估算其间任何程序的熵变化。我们甚至可以把这推广到那些 $\delta q/T$ 不明确(因为系统没有一个确定的温度值)的程序,或者没有热交互作用(所以过程中 δq 始终为零)的程序,而仍能断言其熵变化。

你是不是觉得有点困惑不解? 我们开始时是坚持 $dS = \delta q/T$ 只能用在有“均匀温度”的系统的,但刚才我们推论的结果是:过程并不重要,只要知道程序两端的状况,我们就可以算出任何程序的熵变化,甚至不管过程中有没有办法定出 $\delta q/T$! 这就是它妙的地方,这就是我们所谓“与路径无关”的真正意思,这就是性质本身巧妙而有大本质的本质所在,它们“得其所哉”,“当下是什么状态便是什么状态”,完全无关过去与未来! 当我们不知道两个状态之间的熵变化为何,而欲演算出它的值,我们总是能够找到一条可让我们算出 $\delta q/T$ 的路子,实际的也罢,想象的也罢。做完 $\delta q/T$ 的计算之后,我们就已经从其他性质的变化量,得知两个状态之间的熵变化量,也就

从此不再需要烦恼 $\delta q/T$, 除非我们忘记了结果(只好再算一遍也)。

做个粗糙的比喻吧。我的邻居有个地下油桶, 这油桶早在他买房子之前就建好在地下, 他一直都不知道这油桶有多大, 或究竟什么时候有多少燃油在地下。某个燃油公司定期来加油, 他付账了事。不久前, 他找了根长棍子, 自己在上面每隔一吋刻上刻度。他叫油公司暂停送油, 然后不时用这根棍子探测地下油桶, 直到有一天油用到底, 只够浸润那根棍子的底端。他打电话给油公司送油, 油车来的时候, 他要他们帮他“校正”那根棍子, 并依据油车上的输油表, 记录棍子上每个刻度代表有多少燃油送进地下。现在, 只要伸进那根棍子看看油浸渍到哪个刻度, 他便可以晓得地下还有多少油了。且不管他用了多少, 送来多少, 可能漏油多少(即无论途径), 对于油的存量(状态), 他可以从棍子上的刻度(该状态的性质)读出还有多少油(该状态的另一个性质)。

事实上, 我的邻居所做的, 正是我们对熵所做的。我们找了个程序, 让我们可以加总(积分)沿途步骤上的所有 $\delta q/T$ (也就是写出诸如式(32)到(36)), 并把系统从一个状态带到另一个状态(沿途程序可实可虚)。利用这样的方式来定出两状态之间的熵差, 而我们所测量的, 其实是其他的性质, 比如温度、压力、体积、质量等等, 然后用上我们在前面导出的式子来做计算。

再练一回功

我们已经做了几个关于熵变化的计算。不过, 让我们再做一个实际程序的例子, 在这个例子里, 我们无法直接估算 $\delta q/T$ 。这个程序的结果特别有趣, 所以即使你已经完全明白之前所讲的, 花这点时间也值得。

考虑一个刚硬又绝热的气缸, 气缸里区分为 A 和 B 两个等体积的部分, 中间由一个定位的活塞隔开, 如图 12-3 所示。假定 A 边有 1 摩尔、1



大气压、温度 300 K 的气体, B 边抽成极低压的真空, 所以我们可以忽略残存的气体, 视为“真”空。(现代真空泵可以抽真空到 10^{-6} 托的压力, 这大约只含十亿分之一摩尔的气体。)当放开活塞, 它被迅速地推压到右边真空的 B 部分, 接着在碰壁之后, 会反弹回有气体的 A 部分, 可能差不多回到原位。如此这般的来回许多次, 直到最后, 活塞会在气缸右端靠墙停下来。气缸最后的压力均匀, 是半个大气压, 而最后的温度和开始时一样是 300 K。(回想一下焦耳的自由膨胀实验。)熵变化是多少?

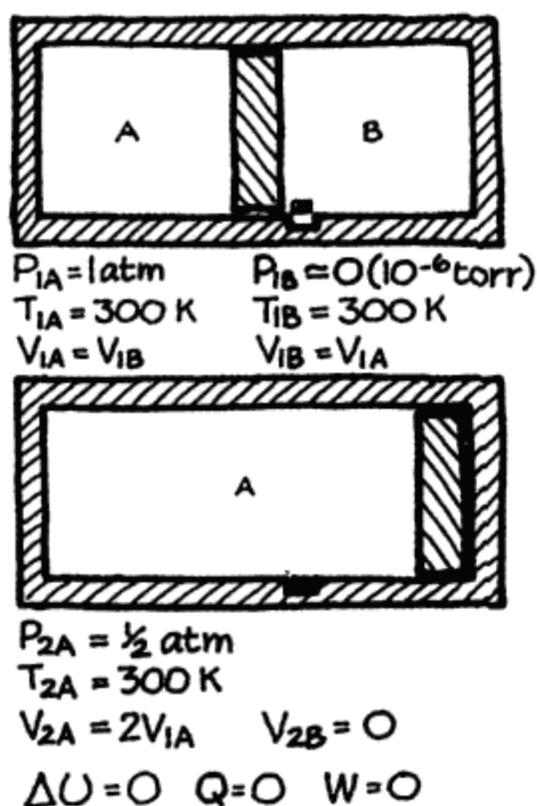


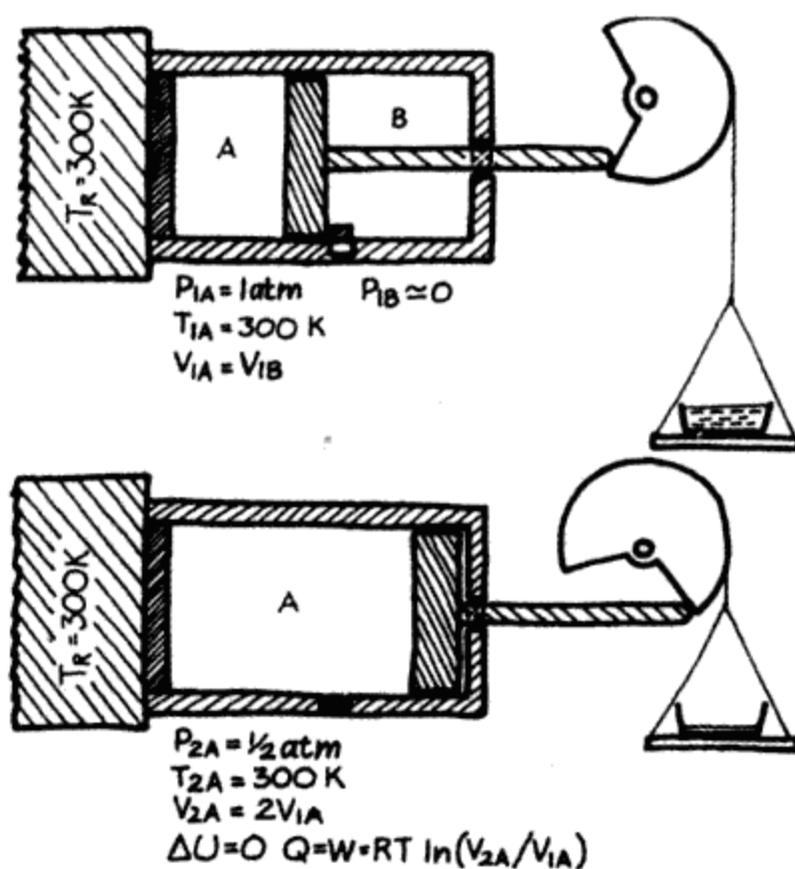
图 12-3

气体的自由膨胀(推向真空)可没做任何“功”。如果整个系统是绝热的, 按第一定律, 也没有能量变化。如果这里头是理想气体, 那么也不会有温度的变化, 因为它的能量只取决于温度, 而非压力或体积。

因为是绝热程序, 显然 $\int \delta q/T = 0$ 。不过也很显然的, 在过程中 T 、 P 和 V 都不是明确定义清楚的。那是否熵变化等于零了? 为了解答这个问题, 让我们想象从一开始就有不一样的安排, 如图 12-4 所示。这一次, 活塞的运动受制于一支连到外部凸轮的横杆, 这样一来, 当活塞运动, 便会举起外界的一个重量。比如说, 所举的是一满桶的水, 开始时, 这桶水恰好足以平衡气缸里气体所施的力, 而当水蒸发掉, 重量减轻, 活塞会慢慢向右移。(我们在第 4 章和第 6 章见过相同的装置。)

图 12-4

一个膨胀的气体如果受到阻力,就必会做功。如图中所示,一个理想气体正在进行可逆膨胀,同时又维持温度不变(方法是和一个保持起始温度的热贮有良好的热交互作用)。



我们也将气缸左壁改为一个完美的导热壁,外头连上一个 300 K 的热贮。现在,当我们放开活塞,它也会在右壁停下来。但停止之前,它会对外界做些可逆功;不,事实上是气体透过活塞来做功的。当气体做功而冷却下来时,和热贮的热交互作用会使系统维持于初始温度 300 K。净结果是,气体的开始和结束状态,与图 12-3 的隔热自由膨胀相同。但这个新安排的程序,却有了热交互作用,以便我们可以做 $\delta q/T_1$ 的积分,来计算出 ΔS ,就如同我们在前一节计算等温膨胀的例子。于是,我们可以用式(24):

$$\int_1^2 \delta q/T = \Delta S = S_2 - S_1 = R \ln(V_2/V_1) = R \ln 2 \quad (37)$$

不过,我们也可以从式(18)开始,这是将第一定律套用到只有 $p dV$ 功的简单系统:

$$dU = T dS - p dV \quad (38)$$

对于理想气体, $pV = RT$, $dU = C_V dT$, 则:

$$dS = C_v dT/T + R dV/V \quad (39)$$

因为我们所考虑的程序符合等温条件,右边第一项归零,所以积分的结果是:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln(V_2/V_1) = R \ln 2 \quad (40)$$

当然,答案与式(24)和式(37)得到的结果是相同的。式(24)和式(37)是在计算这条“做功又吸热”的路径上的 $\delta q/T$,而式(39)则是通过别的性质(即 T 和 V)来描述熵变化,免除我们从初始状态到终了状态,一路紧盯着 $\delta q/T$ 做细琐的记录工作。

另外还有一种可能值得思考。假定我们让图 12-4 中的气体绝热膨胀,但还是像上面的办法,让它慢慢地做可逆功,这样的话,按第一定律的规定,体积增加时温度会下降。但如此一来,温度和体积在膨胀过程中的任何一点,“都”会有明确的数值。于是,我们可以计算熵变化,用的是 $\int \frac{\delta q}{T}$,并且发现,对可逆绝热膨胀,它的确是零。

如果我们对各种绝热程序做类似的分析,会导出一个非常重要的普遍规则:系统和外界之间的可逆功交互作用,对系统的熵值没有影响。做不可逆功,如焦耳的搅拌实验,可以增加系统的熵,就像加热一样。但是让系统的熵降低的唯一办法,是施以“负”的热交互作用,即冷却。完全没有任何一种功交互作用,可以降低一个系统的熵。

总结来说,当一个系统进行任何一种程序,从一个状态到另一个状态,它的熵变化是取决于比较可直接观测的性质,诸如压力、温度和体积。如果我们知道熵和其他性质之间的关系,那很好,可当下找到答案。如果不知道个中关系,也无所谓,我们永远有办法算出熵变化,方法就是在相同的始末状态之间,找出一条让我们可以计算 $\int \delta q/T$ 的程序路径,只要在这个设想路径上的每一步,全系统的温度是均匀的,是明确定义的。

值得回忆

以下各项包括了前几章讨论过的一些事实以及本章的新观点：

- ▶ 1. 热力学论述关心的主要是两种物理量之间的关系：性质和交互作用。
- ▶ 2. 性质是从规范好的测量运作中得到的数值。它们的值仅仅反映了在测量当下系统所处的状态。这些值没有为系统过去或将来的状态提供任何信息，因此，系统从一个状态到另一个状态，其性质数值的改变与系统在两个状态之间的变化路径无关。“与路径无关”意味着一个很小的性质改变（例如气压）能够以符号 dp 表示，它代表一个精确的、完整的、完美的或完全的微分。这些术语意味着： $\int_1^2 dp = p_2 - p_1$ ，这个数学式子代表的即是“与路径无关”。
- ▶ 3. 交互作用发生在一个系统和它的外界之间，只要系统的变化和外界的变化之间有个一致的对应联系。在热力学中，有两种交互作用：热和功。很小量的热用符号 δq 表示，很小量的功用符号 δw 表示。 δq 和 δw 这两个微分量是非完全、非精确或非完美的微分；它们的积分 $\int_1^2 \delta q$ 和 $\int_1^2 \delta w$ ，取决于系统从状态 1 到状态 2 所经过的特定路径。
- ▶ 4. 将性质和交互作用联系起来是可能的。例如，第一定律的微分形式是说： $dE = \delta q - \delta w$ ；这个式子实际上把能量这个性质，定义为热交互作用 δq 和功交互作用 δw 的差，其中微分 dE 是精确的，而 δq 和 δw 是不精确的微分。
- ▶ 5. 熵这个非常重要的性质，也可以用交互作用来定义，表示为： $dS = \delta q/T$ ， dS 是熵 S 的精确微分。这个陈述，对于任何一个在均匀温度下，因热交互作用 δq 而改变状态的系统，都能适用。可逆的功交互作用对熵没有影响。



- ▶ 6. 因为熵是一个性质, 当一个系统从一个状态转变到另一个状态, 熵的改变是与路径无关的。当我们知道熵和其他(定义系统状态的)性质之间的关系之后, 就不需要从定义 $dS = \delta q/T$ 去计算熵变化; 我们仅需要根据其他性质的变化, 来计算熵变化。假如不知道熵和其他性质之间的关系, 我们总是可以找到一条路径, 沿着它我们可以计算 $\delta q/T$, 然后就能以 $\int_1^2 \delta q/T = S_2 - S_1$ 来计算熵变化。注意, 要使用此式, 系统必须随时随刻保持均匀的温度, 并且 T 的值是用凯氏温标(K)或是兰金温标(R)。
- ▶ 7. 有了熵加入性质的行列, 我们可以完全用性质来表达第一定律。对于一些仅做 $p dV$ 功的简单系统, 第一定律就变成: $dU = T dS + p dV$, 式中的 U 是内能。

熵里玄虚?

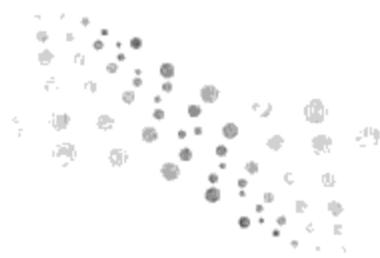
- ① 计算并比较下列各物质在熔化和汽化时, 每克摩尔的熵增加量。

名称	分子式	分子量	熔点 (°C)	熔化热 (cal/g)	沸点 (°C)	汽化热 (cal/g)
氢	H ₂	2	-259	13.8	-253	108
甲烷	CH ₄	16	-183	14.0	-159	138
三氯甲烷	CHCl ₃	119	-64	17.6	62	59
庚烷	C ₇ H ₁₆	100	-91	33.8	98	76
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	62	-12	43.3	197	191
水	H ₂ O	18	0	79.7	100	540
苯	C ₆ H ₆	78	6	30.5	80	94
萘	C ₁₀ H ₈	128	80	35.1	218	76
硫	S ₂	64	119	9.2	316	362
汞	Hg	200	-39	2.7	357	71
铅	Pb	207	327	5.9	1620	223
铝	Al	27	659	94.5	1800	1994

- ② 在地下试爆一枚核弹,制造了一堆温度 3000 K,重 10^{10} 千克的石头。假设石头的热容是 800 cal/kg K ,并且地壳拥有同样的热容,温度在 600 K。
- (a)这堆石头冷却到地壳的温度之后,在冷却过程中所引起的熵变化是多少?
- (b)地壳的熵变化是多少?
- (c)整个地球的熵变化是多少?
- ③ 一座温度 0°C ,重达 10^9 千克的冰山,漂浮进温度为 20°C 的湾流中。几周以后所见,只有温度 20°C 的水。这座冰山融化消失后,整个地球的熵变化是多少?
- ④ 一片云和大地之间的电位差是 10^7 V ,释放了一次闪电,持续 0.2 秒钟,其平均电流是 10^5 A 。注意,1 A 的电流通过 1 V 的电压,等于 1 J/s 。假如所有闪电放出的能量最终都以热的形式消散,那么大气温度 $T_{\text{atm}} = 300 \text{ K}$ 时,所产生的熵变化为多少?
- ⑤ 一颗陨石在 3000 K 的温度下撞进一座冰山,这座冰山在 0°C 的海水已漂流了好几个星期。这颗陨石重 10 千克,速度是 10 km/sec ,且热容 C_p 为 800 J/kg K 。有多少的冰会融化?这颗陨石的熵变化是多少?冰山的熵变化是多少?宇宙里的熵变化是多少?
- ⑥ 在温度 400 K 下,推动活塞时,会使 1 千克摩尔的理想气体的体积增大一倍,理想气体的 C_v 为 $3R$ 。活塞连接到一台发电机,发电机产生的电流通过一个电阻加热器,来加热 10 千克的水。假如气体总做功的三分之一需要用来推回大气,剩余的热用来把水加热。试计算水温的变化、水的熵变化、气体的熵变化和宇宙的熵变化。假设气体所吸收的热全部来自一个温度为 400 K 的热贮,而水的初始温度为 300 K。



- 7 1千克摩尔的理想气体,在 pV 图上经过一个顺时针的卡诺循环。热源的温度是冷槽温度的三倍。在 pV 图上画出循环的简略图,然后再在 TS 图上画出循环的简略图。在这两个图中,曲线所包含的区域面积各代表什么?
- 8 斯特林循环是由一对等容过程连同一对等温过程而组成的(见第11章的问题7)。请分别在 pV 、 TV 、 TS 和 SV 图上画出1摩尔理想气体的斯特林循环简略图。
- 9 考虑一个奥图循环引擎,引擎里有1摩尔的理想气体从1大气压、温度300 K,绝热压缩到初始体积的八分之一,再等容加热到温度1600 K,接着又绝热膨胀到初始的体积,然后再冷却到初始的温度。在 pV 和 TS 图上画出此程序,并计算在循环过程中每一步的热交换和熵变化。假设热源的温度为3000 K,而热被释放到一个温度300 K的冷槽中,如果此气体的 C_V 等于 $3R$,那么引擎每循环一次,宇宙的总熵变化是多少?

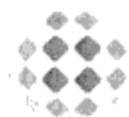


13

到底是熵

介绍完了“熵”这个性质，你如今将要开始探索第二定律最为普世的概念化陈述。你才对它认识不久，也许会觉得要掌握这个神秘的东西，心里还没个底。不过，别怕，如果前进的路上，将会有些跌跌撞撞，你有的是伙伴在身边！

我们这个从查理洞人开始的“热的故事”，最后要检视“熵”和第二定律的关系。这是希望你得以领会，这个叫人抓不住的性质，其实就好像生活费用一样，总是无情地节节上升。



追求优雅

所谓的热力学第零定律，其实只是断定温度的存在。第一定律则是断定能量的存在，并推断它是守恒的，在所有系统与外界的交互作用当中总量维持不变。和上述这些简洁优雅的普世陈述比较起来，我们已经讨论过的第二定律，只断定说热引擎和冷冻机可做哪些、不可做哪些，因而显得颇为粗糙。当然，我们也曾经比照引擎的分析，而引出一些非关引擎的结论，比如，绝对温标的存在，以及克拉伯隆(Clapeyron)所提的关于沸点、凝固



点随压力变化的关系法则。可是,在我们的分析之中,总是有某种机器,有的出现在前台,有的位于幕后。的确,没人能忽略热引擎对现代文明提供各种安逸舒适的实际重要性,但这种对引擎效率的过分关注,使得第二定律在臻于基本自然原理地位的同时,还多添了一抹粗陋的物质崇拜气息。我们当中的纯粹派人士,当然会冀望能找到一个言简意赅的第二定律宣言,像第一定律那样淬炼而优雅的陈述: $dE = \delta q - \delta w$ 。所以,我们现在将要为“她”(HER,热机定则)披上高贵庄严的斗篷,来个黄袍加身。

首先要注意到,我们在前面虽是针对热引擎和冷冻机做了许多簿记工作,但我们对功和热这两种交互作用所下的结论,却是超越任何特定器械和设计的。我们从特定系统(理想气体)和某一指定程序(卡诺循环)开始,然后,我们达成了对处于任何循环的任何系统都适用的功热关系。经历温度冷热交替的一条金属线,不能被看做是引擎,但是它在热胀冷缩时所做的净功,却与膨胀时吸收的热有关,这就是“她”(HER)所内定的。对于经历任何一系列改变的任何单一或聚物质,只要最后会回到起始状态,“她”(HER)都掌控其中功热之间的关系。因为系统和外界之间所有的交互作用,非功即热,因此“她”(HER)的确隐含有非常普遍而深远的意义。

我们在前面几章的讨论一直说,只有当一个系统循环一圈或者完整地循环若干圈,只有当“引擎”系统的组成部分没有改变,这个时候“她”(HER)才为真。但是,引擎每经历一次功或热的行为,外界也必定经历到相同大小但反方向的行为:“引擎”吸收到的每一丁点热,都必定是它的“外界”排放出来的;系统做的所有的功,一定是做到外界上(外界被做功),反之亦然。于是我们可以推定,只要恰当地改变正负号的方向,“她”(HER)就可以运用到外界,道理和引擎一样。这项观察思考非常重要,因为在本章里,我们的注意力除了系统本身,还要放在外界,即系统以外的大千世界。

如果一个系统经历循环回到它的起始状态,任何功和热的净改变也将

同样发生于其外界。引擎只不过是作用发生的媒介罢了。当循环完毕,这个媒介便从场上退下来。所以,分析系统循环过程所得到的结论,就关联到真实世界中的任何一个变化,而这个变化引起了功和热交互作用,或其结果是功和热,或变化本身可以用功和热来描述。天下几乎没有哪个可能发生的变化,是不落到上述范围的。

总之,考虑到所有隐于其中的含义,“她”(HER)所言绝非泛泛之语。我们可以想见,“她”(HER)所透露的信息可以不必牵涉到任何机器或装置,就能够以非常普遍的形式表达出来。众里寻它千百度,你现在可能会猜想到,对于我们要找的这个普遍形式,熵正是个关键要角。



隔离系统的熵变

理想气体在刚硬绝热容器中的自由膨胀,示范了隔离系统中的自发程序。所谓的“隔离”,指的是和外界既没有功的交互作用,也没有热的交互作用。在第 12 章最后,我们计算出一个绝热无功的自由膨胀的熵变化为:

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) \quad (1)$$

因为是膨胀,最后的体积 V_2 一定比开始的体积 V_1 大,体积比 V_2/V_1 永远大于 1,则其对数为正值,所以熵变化为正值。另外,如果在第 12 章的例子中,活塞右边有一点气体而非真空,只要活塞本身是个热导体,两边的最后温度会达到相同一致,则两边加起来的总熵值会增加;你可以简单地计算一下,当一边的起始压力高于另一边,则最后,高压一边的熵增值,会大于另一边的熵减值。综合算下来,对一个温度均匀的隔离系统,其内部气体压力的均衡或均匀化,一定会导致整个系统的熵值增加。

隔离系统当中,还有别的均匀化程序会自然发生。就算从来没有做过

实验,你也敢拍胸脯保证,几粒盐放进一杯水,不需要搅拌,最后也会均匀地散布(溶解)到每个角落,这就是所谓的扩散程序。现在,我们让这扩散程序发生于一个刚硬绝热缸中,中间用一个对水可以渗透、对盐不渗透的活塞(这叫半渗透物质,事实上确实存在,而且用于海水淡化的反渗透程序。)。如图13-1显示的,开始时,盐粒被放进活塞左边缸里的小空间,会溶解扩散到左边的水里,但又穿不过活塞到右边。

不过,扩散继续发生,因为透过活塞从右边到左边的水分子,要比从左到右来得多。活塞因此向右移动,这股推动力叫做渗透压,这是我们必须为了阻止活塞向右移动,而加诸于右边的压力。例如,海水里的盐分只占3.5%的重量比,当活塞左边的盐分达到这个浓度,渗透压居然就会超过22大气压!如果活塞的滑动不受限制,活塞会渐渐移动到气缸右壁,停在那儿,如图13-1所示。因为缸子是绝热而且刚硬不变形的,整个过程中和外界便没有功与热的交互作用,所以,第一定律会要求系统的总能量不变。

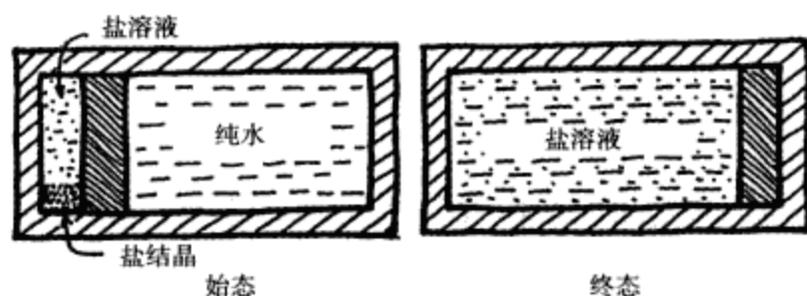


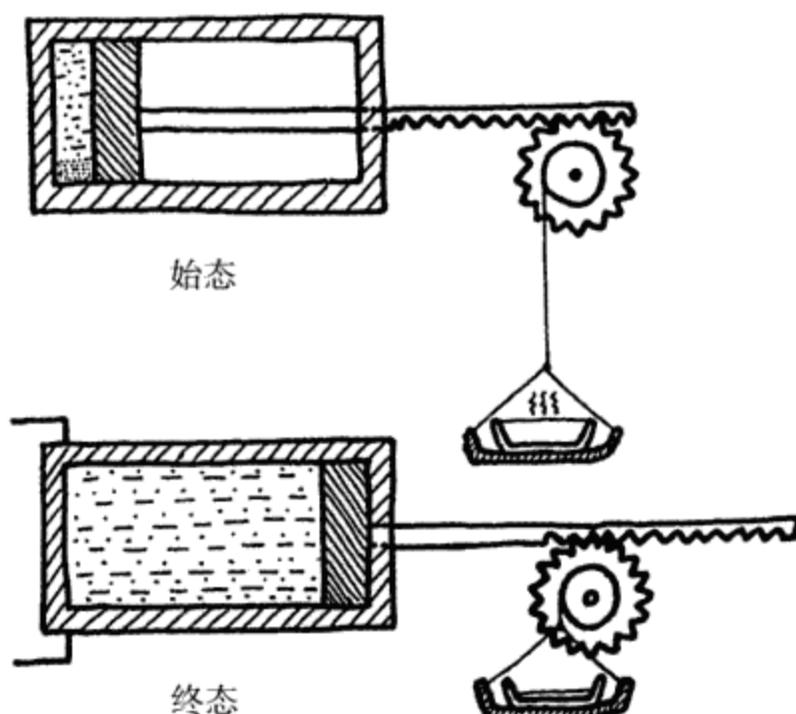
图 13-1

活塞是半渗透的,只让水而不让盐通过。但水分子和盐分子在液体中倾向于互相移动掺和,造成活塞两边的渗透压力差,这就推动活塞向纯水方向移动。

现在,我们可以再做一次实验,但将活塞连上一个横杆和凸轮,让系统透过活塞对外界做些可逆功。图13-2勾画出一个可能的安排,其中哪盆水会逐渐蒸发掉,一如此前图12-4的例子。在此处,系统减少的总能量等于它所做的功。不过,我们可以用加热的办法来维持温度,并弥补系统减少的能量,于是,系统的最终状态与活塞没做功的第一个实验相同。

图 13-2

渗透压可以用来做可逆功。与热贮的热交换,可确保恒温,所以终状态和图 13-1 里的没啥不同。此处的渗透过程缓慢,但原则上,大海为盐溶液之源,江河则是淡水之贮,渗透压默默地做功,全球不就有电力乎!



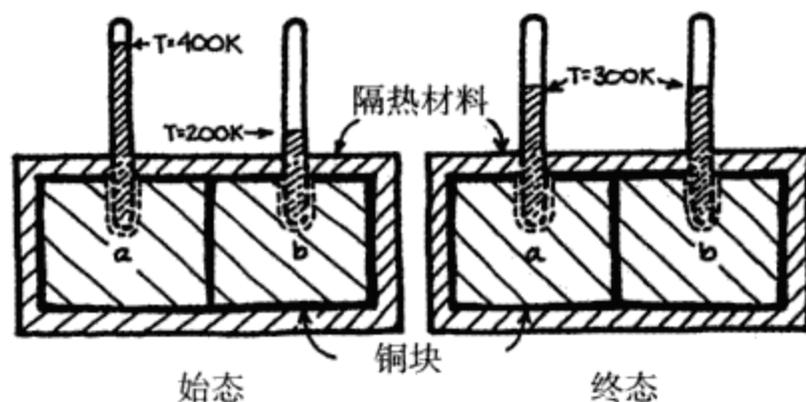
显然,第二个实验里的熵会因热交互作用而增加,但由于两者有相同的起始状态和终了状态,所以说第一个实验也必定有相同的熵变化,尽管盐的自由扩散只是造就了系统里均匀的浓度。

类似的许多实验,证明了在一个隔离的系统里,任何一种物质的溶解所造成的浓度均匀化,必定也会使系统熵值增加。

另外还有一种重要的均匀化程序需要检视一下。考虑两个一样的铜块 a 和 b , 两者的热容量都是 C 。当 T_a 为 400 K, T_b 为 200 K 时,我们把两块铜一起放到一个刚硬绝热的容器里,如图 13-3 所示。

图 13-3

由两个相接触的铜块所组成的隔离系统,自发性的热平衡一定会发生!



为了分析这个情况,我们将每一块铜本身看做一个“子系统”,两个子系统的总和便成为整个系统。经过足够长的时间,两块铜便处在同一个温

度,均匀化了。因为热容量相同,最后的温度显然便是两个起始温度的算术平均值 300 K。由于铜块体积随温度的改变非常小,我们可以忽略它,而认为这个热交互作用是个等容过程。于是,套用第 12 章的式(26)(把 $dS = \delta q/T = C_V dT/T$ 积分的结果),可以得到:

$$\begin{aligned}\Delta S_a &= C_V \ln(T_{2a}/T_{1a}) = C_V \ln(300/400) \\ \Delta S_b &= C_V \ln(T_{2b}/T_{1b}) = C_V \ln(300/200) \\ \Delta S &= \Delta S_a + \Delta S_b = C_V \left(\ln \frac{T_{2a} T_{2b}}{T_{1a} T_{1b}} \right) = C_V \left(\ln \frac{3}{4} + \ln \frac{3}{2} \right) \\ \Delta S &= C_V \ln \frac{9}{8}\end{aligned}\quad (2)$$

因为 $\frac{9}{8} > 1$, $\ln 9/8$ 为正值,而且 C_V 是个正的常数,所以 $\Delta S > 0$, 温度均匀化的结果是,系统的熵增加了。如此可知,任何两个不同温度的东西,经过这样的热交互作用,包含两者在内的整个系统的熵永远会增加。

在温度均匀化的过程中,任何一个小的热交互作用,以微分形式而言为:

$$dS = dS_a + dS_b = \left(\frac{\delta q}{T} \right)_a + \left(\frac{\delta q}{T} \right)_b = \frac{\delta q_a}{T_a} + \frac{\delta q_b}{T_b} \quad (3)$$

如果 T_a 大于 T_b , 那么 δq_a 将为负值(放热), δq_b 为正值(吸热), 但两者的数值大小一样, 只是正负相反。负号的那一项有比较大的分母 T_a , 所以正号的那一项比较大, 因此 dS 为正值。反之, 若 T_b 大于 T_a , 结果还是一样, 仍然得到正值的 dS 。总而言之, 热从一个热物流向冷物, 总是导致两者整体的熵增加。

现在, 我们已经看过隔离系统里, 有关起始的温度、压力和浓度差异, 最后变为一致均等的各种过程。基于我们的观察, 以及若干世纪以来许许多多类似的调查研究, 其中没有一个例外, 我们便得以大胆做出这个一般

化的陈述：“在一个隔离系统里，温度差、压力差、浓度差的消失或均匀化，必将导致系统熵值的增加。”这些程序从来没有被观察到可以走到熵值减少的反方向，也从来没有一个起始状态均匀的隔离系统，内部会自发地产生浓度、压力或温度的不均匀变化。

除了上述的自发均匀化程序，还有一大类的现象可以导致隔离系统里的改变。这些现象可以叫做“能量变形”。以下是几个例子：

1. 一个电动马达有轴承和飞轮，装在一个绝热刚硬盒里。马达通上电后开始运转，直到一个很高的转速，电力被切断了。系统是完全隔离的。一段时间后（时间的长短要看轴承的摩擦损耗大小而定），马达和飞轮会停下来。仔细测试显示，整个隔离系统的温度高于开始的时候。

2. 在一个绝热刚硬的真空大笼子中，有一颗球悬在高处。放开球后，它掉下来并开始笼子里弹跳。过了一阵子，它在笼子的底板上停下来。谨慎小心的测量指出，球和底板的温度都有些微的增加。

3. 一个刚硬绝热的瓶子里装了比例恰当的氢气和氧气，也装了少许的水。瓶子里有另一个小玻璃管，里面有一片铂（白金），以及一个定时器。定时器会在预定的时间打破玻璃管，于是在白金的催化之下，氢和氧发生激烈反应。反应过后，会发现水略有增加，但不再有氢气和氧气，同时温度则比开始时要高出相当多。

4. 在绝热刚硬的密闭容器内，有一个电容器连通到一条电阻线路。电容器开始放电到电阻线路上。完全放电后，密闭容器内的温度比开始时增高了一些。

5. 一个绷紧的弹簧，一端固定到一个不动支点，另一端连在粗糙平面上的一块砖。开始时，砖是用绳子固定在另一个不动支点上。绳子断开后，砖就在粗糙面上摩擦并来回滑动，直到弹簧不再伸长。仔细检查的结果显示，弹簧、砖、粗面及支点的温度都增加了。

6. 一桶放射性废料给封存在水泥块里，然后深埋在冰川底下。冰川

表面的温度维持在 0°C 。数年之后,调查发现冰川下的废料周围有一潭 0°C 的液态水。

以上每个案例中,都是在隔离系统内有个可观测到的自发变化。而且,完全同样的变化(在原则上)也可以经由一些与外界的可逆功和热交互作用而发生。比如,电动马达和飞轮可以经由转轴对外界的做功(也许是举起些重量吧)而停下来,然后,一个和外界的热交互作用可以用来改变温度,而在隔离案例中,温度则是因转轴的摩擦损耗而改变的。同样的,在第三个例子中,氢和氧可以是在燃料电池里发生反应,像在宇宙飞船上的发电机组一样,然后,电力又用来对外界做功,而与外界的热交互作用又可以使电池瓶内的温度升高。即使是放射性废料的例子,也可以是(就算有点烦琐)转换一部分核反应所释放出的能量,去对外做功。

所以,前述每一个系统,都可以经由从外界吸热的可逆途径,而达到相同的终了状态。沿着这条途径,系统就会有熵值的增加。由于任何熵变化都与路径无关,只看起始和终了的状态,可见,隔离系统内的这些自发程序,也都会导致系统熵值的增加。

此外,前述六例都涉及系统内能的增加,而以其他形式能量的消耗或降低为代价。用一个比较正式扼要的论说,我们还是可以达成同样的结论。第一,我们注意到,系统总能量的微分变化,可以看成是集合了所有可能的能量形式的小小变化:

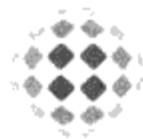
$$dE = d(PE) + d(KE) + d(CE) + d(EE) + d(NE) + dU + \dots \quad (4)$$

等号右边的各项分别是位能、动能、化学能、电能、核能、内能等等。在一个隔离系统中, $dE=0$ 。上式稍加重组,可改写为:

$$dU = -[d(PE) + d(KE) + d(CE) + d(EE) + d(NE) + \dots] \quad (5)$$

式(5)说明了,一个隔离系统中,所有其他能量总和的降低,会导致系统内能的增加。可是在隔离系统内,任何的内能增加(都反映在温度的增加或

是相变),就完全等同于熵值的增加。这跟我们在上一章,给等温的等容程序所下的结论(熵变化 $\Delta S = \Delta U/T$)以及为变温的等容程序所下的结论($\Delta S = C_V \ln(T_2/T_1)$),在意义上完全相同:熵和温度变化是一码事。



熵与第二定律

上一节中,我们走马观花地看了许多不同的程序,包括温度、压力、浓度差异的消弭和均匀化,以及动能、位能、电能、化学能、核能的转化为内能。我们从经验可以知道或相当确定,这些程序本然自发的进行方向。每一个例子中,我们都发现系统的熵值增加。当然我们的采样相当少,从这样少的案例就要推断一个放诸四海皆准的真理,似乎会冒上武断的风险。但是不管怎么样,看来完全合理的是,前述所有的案例都有个共通的模式。所以,我们也许可以说服自己相信,任何一个隔离系统里的自发程序必定会造成该系统的熵值增加。

这个有点大胆的概念化说法,以前没想到,但现在已成为一个普世法则,叫做热力学第二定律。我们说过,第二定律有许多不同的版本,说的是同样的事,但版本之间的等同性并非一目了然。为了以下的讨论,我们就根据上述的观察来阐述第二定律:任何隔离系统里的任何自发程序,永远会使得该系统的熵值增加。

由这个特定的说明,立刻就可以有几个衍生的结果:

1. 既然在隔离系统里的每个自发程序都会造成该系统的熵值增加,那么,每个自发程序若要发生,该系统的熵值必定要有可能增加才行。如果在某个系统里,熵值不可能增加,则该系统内就不会有自发的变化发生。不可能发生自发变化,就代表系统的熵值达到最大值。当熵达到了最大值,也就是不可能有自发变化的状态,叫做绝对热力平衡状态。

2. 针对任何一个程序,一定可以定义一个系统(也就是划定其边界)而让所有真实世界中所有受到此程序影响的部分,都包含于这个系统之内。在这个基础上,我们推定,任何一个自发程序必定会导致系统熵值的增加。将之扩展到极致,则整个宇宙为一个单一系统,成为以下这个第二定律表述的基础:“整个宇宙的熵值永远在增加。”这也让克劳修斯(Clausius)讲出了他总结第一和第二定律的名言:“世界的能量是固定不变的,而世界的熵则趋向最大值。”^①

3. 如果每一个可能的自发变化最终都会造成熵增加,则一个隔离系统的熵值永不可能减低。注意到这个声明仅仅适用于隔离系统。恰当的热交互作用有可能降低一个系统的熵值,但是绝对无法以功交互作用来做到这一点。(要证明最后这一段文字,是要花点逻辑推理的工夫,但并不困难。)

4. 每一个可以想到的程序,(至少在概念上)可以正向或反向进行。在时间次序上的一系列状态,也可以是正向或反向经历。既然我们已经证明了任何一个自发的状态,必定会比它之前的状态有更大的熵值,那么,所有自然(自发)程序的进行序列,就会是按着熵值增加的规则进行的。因此之故,“时间方向”本身就受熵增加的原则所决定,所以熵曾经被称为“时间之箭”。

5. 所有这些结论都是基于实验观察,而实验本身则必定会局限于有限的系统。如果宇宙是无限大的,那么,我们还不能打赌说它最后会渐渐停在某个终了状态。事实上,即使宇宙是有限的,但是比我们可以观察的任何隔离系统都要大上许多个数量级,那么假定我们的这个热力学定律宣言可以运用到宇宙,还是有武断之嫌。

^① 此句话的原文德语是:“Die Energie der Welt ist Konstant; die Entropie der Welt strebt ein Maximum zu.”。

在我们的讨论中,我们一再发现数学式子要比文字说明来得扼要好,所以,就把我们说了半天的第二定律,用简明优雅的数学语言来表达吧。首先,我们注意到,如果一个系统是隔离的,系统内的自发程序会自然发生,系统的熵值必定增加,要不然就什么也没发生,而熵保持不变。所以:

$$d_i S \geq 0 \quad (6)$$

右下角的小 i ,是指这小小的熵变化来自系统内(*inside*)的不可逆(*irreversible*)程序,与热交互作用无关(*independent*),而且是个隔离(*isolated*)系统。总之, $d_i S$ 是个微分熵变化,大于或等于外界中同时发生的反向熵变化。第二定律声明,此熵变化必定大于或等于零,绝对不会小于零。包含于 $d_i S$ 里的,有不可逆功所引致的内能变化以及熵变化,比如搅拌实验。这种变化,本质上是来自系统内产生的内能,而跨越系统边界的则是功。

我们必须认识到,系统的熵可以因为和外界的热交互作用而改变,因此,我们可以写下:

$$d_e S = \delta q / T \quad (7)$$

右下角的小 e ,表明系统和外界之间的一个小小的熵交换(*exchange*),或是从外部(*external*)热源或热贮的一个输入或者输出。我们在前面已经看到,系统的熵可以增可以减,就看跟外界的热交换 δq 是正还是负。

每个自发现象都必产生一些熵。





整个系统熵值的总微分改变,必定是内部变化和与外界交换的总和:

$$dS = d_iS + d_eS \quad (8)$$

把式(7)代入式(8):

$$dS = d_iS + \delta q/T \quad (9)$$

其中

$$d_iS \geq 0 \quad (10)$$

上两式(9)(10)合并起来,是第二定律的一个有用声明。因为 d_iS 永远为正值,我们可以写成:

$$dS \geq \delta q/T \quad (11)$$

δq 是系统与外界的热交互作用。只有当程序为可逆时, $d_iS = 0$, 我们才可以说: $dS = \delta q/T$ 。如果没有热的交换,也就是当系统是绝热或隔离系统的时候,式(11)会变成:

$$dS \geq 0 \quad (12)$$

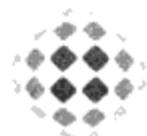
式(11)和(12)都是克劳修斯首先断言的,在一定的限制条件下,皆可以作为第二定律的正确表述。不过,如果可以多加一两笔文字,像式(8)到式(10)那样,将熵的改变联系到内能的产生以及藉由外界的交换,那就更具有启发性了。第二定律的实质意义是,系统里一个叫做熵的性质可以被制造出来(经由不可逆程序),或者,可以和外界交换(这是热交互作用的结果)。熵固然可以在系统和外界之间来回交换,却永远无法被破坏掉,一旦制造出来,它就永远留在宇宙簿记的贷借账上。

当系统与外界或与另一个系统有不同的温度,麻烦就来了。让我们分析一个理想化的情况:在一个边界两边的 A、B 区域,各有一个均匀但截然不同的温度。我们假定温度 T_A 大于 T_B 。两区域之间的一个小量热交互

作用 δq , 导致熵变化 $d_e S_A = (\delta q/T)_A$ 和 $d_e S_B = (\delta q/T)_B$ 。分子的 δq 数值一样, 但对 A 区域来说是负值, 对 B 区域来说则是正值。因为 T_A 大于 T_B , 于是, 从 A 区域传出的熵 $d_e S_A$ 就小于传入 B 区域的熵 $d_e S_B$ 。

“熵”这个明显的落差叫人惶恐不安, 因为其他守恒的量, 比如我们一般比较熟悉习惯的“质”量和“能”量, 并没有这样的情形发生。熵就不一样, 因为它可以被制造, 但不能被破坏! 在刚刚陈述的例子中, 它产生于有温差落差的边界上。如果愿意, 我们可以稍微改变做账的办法, 重新划出边界, 让边界两侧的温度相同。如此一来, 传入新 B 区域的熵便等于从新 A 区域输出的熵, 而熵的产生会发生在新 A 或新 B 区域内, 这就要看新的边界是划在温度落差线的哪一边。此时, 熵的产生会以 $d_i S$ 的形式出现于新 A 或新 B 区域。

实际上, “理想”的温度落差(截然的落差)并不存在于一个系统和它的外界(或和另一个系统)的边界上。总是会有一个温度梯度存在, 其陡度依系统和外界实际物质的导热系数而定。于是, 我们能够方便地指定熵是产生于温度梯度区域里, 在该区域里温度会随距离而改变。假如是稳定导热的情况, 沿着温度梯度的热流量是固定不变的, 因此我们将发现, 梯度内的所有性质包括熵, 不会因时间而变。流出此区域的熵大于流入的熵, 有关“熵产生在热流过的区域”的概念于此形成。这一类的现象, 正是不可逆热力学的主题。



洞悉因果

本章始于对“她”(HER)的“八字”和宏大“格局”的旌表证词, 并夹杂了对“她”卑微出生的过意不去和些许歉意。而在揭示“她”身上流着“本格的”热力学第二定律这个“高贵血统”之后, 我们不禁要非难了形于色的“引

“效率癖”。紧接着,我们借助诸多实验观察与归纳见解,找到了第二定律的又一个普遍宣言;它声称熵不时被制造出来,却永远无法被铲除掉。现在似乎是时候了,可问一问“她”是否生自我们新近找到的更为抽象根本的第二定律表述,而其他的“名贵”表述是否也都源于“熵”在自然(自发)程序中所扮演的“王者”角色。

还是从我们已熟悉的热引擎入手吧。图 13-4 显示了一个运作于 T_1 和 T_2 两热贮之间的热引擎。当引擎做完一个循环,它从高温热贮吸收热 Q_1 ,做功 W ,并排热 Q_2 到低温热贮。由于是完整的循环,它的熵变化 $\Delta S = 0$,于是,我们将式(11)积分,会得到:

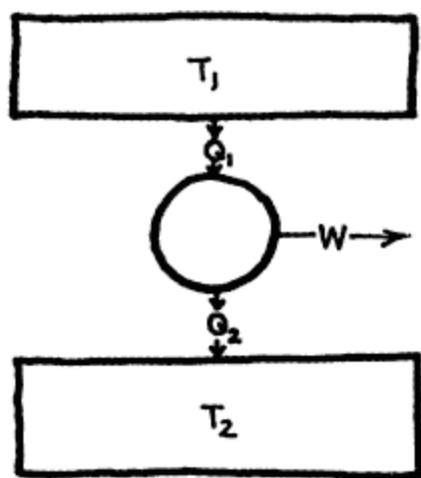


图 13-4

最后一回:一个热机运作于温度 T_1 的热源与温度 T_2 的冷槽之间。

$$\oint \delta q/T = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq \Delta S = 0 \quad (13)$$

或

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0 \quad (14)$$

两边同乘以 T_2/Q_1 :

$$T_2/T_1 + Q_2/Q_1 \leq 0 \quad (15)$$

两边各加 1,又减去 T_2/T_1 :

$$1 + Q_2/Q_1 \leq 1 - T_2/T_1 \quad (16)$$

做一点代数计算之后就变成：

$$\frac{Q_2 + Q_1}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (17)$$

但由第一定律可知，对于一个循环的引擎，其 $Q_2 + Q_1$ 就等于它所做的功，于是上式又会变成：

$$W/Q_1 \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (18)$$

这不就是我们的老朋友——“她”(HER)！

现在让我们考虑一下这种可能：连续运转一个引擎，但又不往低温热贮排出任何一点热。我们已经指出，能够这样的话，那就太完美了，因为海洋有巨大的热能囤积在那里。只要我们可以从海洋吸热到引擎来用，而不必排出废热，那就没有能源危机了。这种可能性，意味着式(9)的积分式中没有 Q_2/T_2 ，我们面临一个只有引擎和高温热贮的系统，便是：

$$\Delta S_{\text{总}} = Q_1/T_1 + \Delta_i S \quad (19)$$

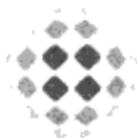
然而， Q_1 是负值，所以高温热贮的熵必得减低。等号右边的另一项是系统内的熵变化，在这个情况下，就与那个仅有的引擎有关。因为引擎必须循环运转，它的循环熵变化显然为零。于是乎，只有引擎和高温热贮的系统，会有熵减少的净结果。同时，这个系统以整体观点来看是绝热的，因为唯一的热交互作用发生在引擎和热贮之间，也就是发生在系统之内的。

总之，从一个热贮吸热，然后把热完全转为功，这等同于降低一个绝热隔离系统的熵值。根据我们在本章找到的第二定律表述， $d_i S \geq 0$ （熵永远只有增加），因此，这种引擎程序显然绝不可能发生。“一个循环程序不可能把从一个热贮吸来的热完全转化为功”——这是第二定律的另一个声



明,有时称为第二定律的凯文—普朗克表述。

还有一个著名的第二定律表述,通常冠以克劳修斯之名:“一个循环程序的净效果不可能只是把热从低温热贮传送到高温热贮。”这个声明,正是卡诺在他的循环分析中所做的假定,也吻合查理洞人的世事观察,如今从式(9)到式(12)得到直接的验证了。



熵之本性

本章开头,我们看到第零定律讲的是温度这个性质的存在;第一定律讲的是能量,这个性质不但存在,而且不能无中生有,也不能从有化无。经过一番漫长而又有点痛苦的介绍,我们现在明白了,第二定律讲的是熵这个性质不能从既有化为无,而大千世界的种种自然过程总是出生熵来。希望在讨论的过程中,你已经有点了解到熵这个独特、重要而有力的概念。

不过,你恐怕还没有领悟到熵的本质。毕竟,它到底是什么?当然,我们已经明白它是个性质,它的改变和热交互作用有关,而且可表达为 $dS = \delta q/T$ 。就某个角度来看,它是个反向的量度,专门测读一个孤立隔离系统的改变能力。但是,即使你比现在已经读到的还再多接触一些,大多数人仍然有挥之不去的不安感,总觉得熵是个挺抽象的东西,和大家的日常生活经验好像没有直接挂钩。你可能会拙于向路人说明熵,哪怕是粗略地解释一下。查理洞人听了可能会惊慌地摇头,就快步走开去找他的晚饭去了。如果谈的是能量,你可能会说“那是可以做功的能力”,也许正是你在学校里学到的说法。这说法虽然不完全、不精确,或不完全对,但却是以家常的办法,用浅显的语汇让人了解到能量是什么。查理洞人可能会点头称是。关于熵,能有类似的说法吗?有没有办法,哪怕用比喻,把熵和我们更熟悉的事物关联起来呢?

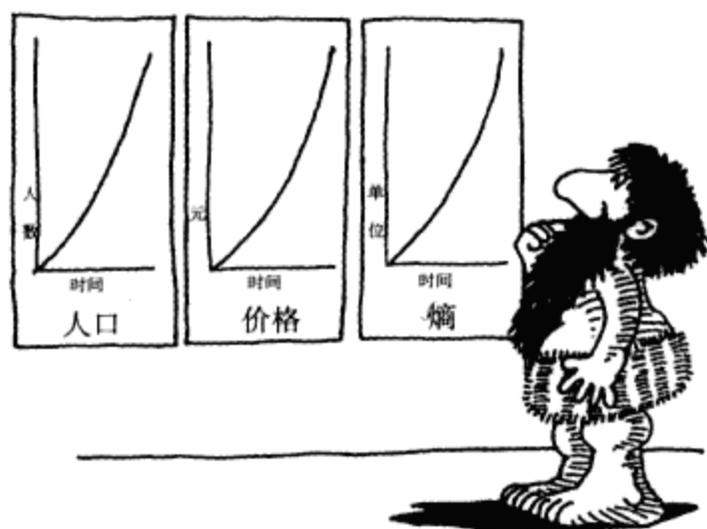
让我们再检视一次先前的一些隔离系统里发生了什么事。当一个气体在刚硬绝热的容器中自由膨胀,我们发现它的熵增加了。一个“非隔离”系统里的气体,从同样的起始状态,膨胀到同样的终了状态,就可能已经对外界做了功。因为自由膨胀的过程中并没有做功,我们似乎可以公平地说:熵增加的同时,气体的能量也丧失了一些做功的能力。如果膨胀以可逆形式进行,允许活塞做慢功,气体的熵增加量,会和自由膨胀时一样多。可是此刻,气体的熵增加被外部热贮的熵减少所抵消了,整体而言,熵并无净值的增减,纯粹只是从外界“传”到系统里去了。所以,在没做功的自由膨胀过程中,新产生的“熵”相当于一个无法弥补的功损失:一个永远无法回头再来做的“功”。

在两块不同温度铜块相接触的案例中,我们一样发现熵的增加。原则上,我们可以放个热引擎在两者之间,让它做功,直到温差消失为止。因此,为了这个自然发生的温度均匀化而产生的熵增加,事实上代表了没能用上的功,这当然是个损失。同理,盐溶解到水里,也同样有可做而未做之功。但是,案例中的隔离系统,盐分子间的自由扩散并未受阻,熵于是产生,而做功潜力就永远消失了。

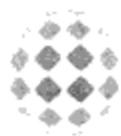
还有一些案例,系统的内能是从其他能量形式转化而来的,同样也丧失了有可能做功的能力。掉下来的球,或者旋转的飞轮,照理是可以将其所有的动能转化为做功的。动能转化为内能,百分之百的焦耳对焦耳,尔格对尔格,但却只有一部分可以转化为功。我们一再发现,热引擎将内能转化到功,其转化比取决于热源和冷槽之间的温差,而且无论如何都会少于1。引擎从高温热源取得的内能(热),至少有一部分一定会排失到低温热贮里。总之,其他形式的能量转化为内能时,所产生的熵也同样必须看成是无法挽回的做功能力的损失。

沉思及此,许多人就会觉悟到,熵所量度的其实是能量退化、耗散或稀释的程度,使它做功的能耐变得更小。世界的能量维持不变,但它的“可用

度”随着世界熵值的增加而愈来愈小。所以,在能量交易账簿上,熵是个永远增加的债务。熵之于能量,就好比通货膨胀对货币一样,钞票总是愈来愈不值钱。如果能量是系统得以做功的能耐,那么,熵就是这个能耐的贬值。



我们的世界越“文明”,每个指数就飙得越高。



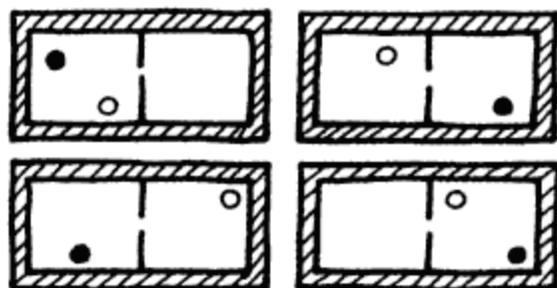
序与乱

另一种透视熵含义的门径,来自对这个世界的微观角度,这是我们尚未着墨的。虽然我们对物质的基本结构没说什么,但我们总知道,原子和分子是构成这个世界的东西。记得吧,1克摩尔的气体有 6.02×10^{23} 之多的分子。现在,让我们考虑,有这么多的气体分子在一个刚硬绝热的容器里,中间被有个小洞的薄膜隔离成两个相同体积的区域。

假定我们有个神通的办法,可将一个分子 a 染成红色,以便追踪它在哪儿。它无疑会乱蹦乱跳,到处和别的分子相撞,碰到墙壁又反跳回来。长远看来,它跑到容器内任何一个位置的机会都一样大,可是在任何一刹那,它当下的位置在哪儿,则完全是碰巧,全凭运气。薄膜两边的可能位置都同样多,因为两边的体积是一样的。因此我们预期,平均来说, a 会有一半的时间在左边;简言之, a 在左边的几率为 $1/2$ 。

我们现在找另一个分子,漆成白色,称它为 b 。同理,我们知道 b 在左边的几率也是 $1/2$ 。我们在左边同时看到红白两个分子的几率有多大?简单得很,就是 $1/2 \times 1/2 = (1/2)^2 = 1/4$,这是指当 a 在左边的半数时间里, b 也在左边出现的时间只有半数。我们还可以这样看问题,这两个分子在左右两边的出现,只有四种可能: $ab|--$ 、 $a-|b-$ 、 $b-|a-$ 、 $--|ab$,每一种机会都一样大,所以其中任何一种的可能性都是 $1/4$ 。

分子按着“几率”所编的舞乐,
活蹦乱跳个不休!



同理,如果是三个分子的话,全部在左边的机会为 $(1/2)^3$,依此类推,倘若有 n 个分子,全都在左边的可能性就会是 $(1/2)^n$ 。我们发现, n 只要达到 20,这 20 个分子全都在左边的几率就小到百万分之一。可是我们的容器里有 6.02×10^{23} 个分子,我们能够找到它们全在左边或右边的几率,就真是小到不能再小了!

不过,虽是这么小的几率,却仍然是个数,不是零,所以要所有的分子都在左室里,并不是“完全不可能”发生,只是“非常不可能”发生。(还是别下注任何一分钱赌它会发生,不管你的运气有多好,别人开出的赔率有多高。)另一方面来说,我们在整个容器里找到所有的分子的几率是百分之百,只要容器没有任何漏洞。稍稍计算一下,你应该可以证明,一般而言,不管薄膜的位置怎么摆,在它左边找到所有分子的几率为 $(V_1/V_2)^N$,当中的 V_1 是左边的体积, V_2 是整个容器的体积, N 是亚佛加厥常数,即 6.02×10^{23} 。

使用几率的术语,可以公平地说,如果我们起初是将所有的分子放在左边,然后把薄膜穿个洞,让气体可以穿过到右边来充满整个容器,那么我

们是让气体从一个几率低的状态走到几率高的状态。假定 P_1 是起始状态的几率, 我们可以说 $P_1 = (V_1/V_2)^N$, 而我们刚刚指出整个容器的几率为百分之百, 即 $P_2 = 1$ 。因为 P_1 是如此小的一个数, 我们用对数来估算会容易得多:

$$\ln P_1 = \ln(V_1/V_2)^N = N \ln(V_1/V_2) \quad (20)$$

$$\ln P_2 = 0 \quad (21)$$

于是

$$\ln P_2 - \ln P_1 = -N \ln(V_1/V_2) = N \ln(V_2/V_1) \quad (22)$$

两边都乘以 R/N :

$$\frac{R}{N} \ln P_2 - \frac{R}{N} \ln P_1 = R \ln(V_2/V_1) \quad (23)$$



豆子还是跳蚤? 嗯……怎么猜都一样, 反正赢不了!

但这正是我们早先在式(1)看到过的, $R \ln(V_2/V_1)$ 是气体从体积 V_1 自由膨胀到 V_2 的熵变化。 R/N 又叫做波兹曼常数(k), 即“每个分子的气体常数”。我们得出:

$$k \ln P_2 - k \ln P_1 = S_2 - S_1 \quad (24)$$

我们于是推断:

$$S = k \ln P \quad (25)$$

大写的 P 代表一个状态的热力学几率, 而该状态的熵为 S 。

波兹曼(Ludwig Boltzmann)首先找到熵和几率的这个关系式。他在维也纳的墓碑即是以此为墓志铭, 但稍有不同——热力学几率用的是字母 W 而非 P 。以几率术语来说, 系统处于某一状态时的熵, 与系统处于该状态的几率紧密相关。自发程序的熵增加, 就对应系统从低几率状态到高几率状态的转移变化。

以上的简单分析, 是将一群分子的熵联系到它们能有多少方法摆置于容器之中, 容器愈大, 每一个分子可以摆的位置就愈多, 可以摆放的组合数目就愈大, 于是, 这群分子所组成的系统的熵值就愈大。在真实气体里, 一个分子不仅有个位置, 还有个速度, 因此就有个动能 $mv^2/2$, 这动能是所谓的“内能”的微观基础。显然, 群体的总内能愈大, 每一个分子可能带有的内能大小的选择就愈多; 这个选择愈多, 系统能量分配给分子的办法就愈多。因此, 和在体积位置摆放几率的道理一样, 我们可以了解, 系统内能增加时, 其熵值也增加了。

和这些观念息息相关的概念是, 系统里的熵会随系统的混乱无序程度而增加。看起来, 任何一个系统的自然倾向是从有序到无序。我也许可以在周一的时候, 一切按部就班, 每个事物都很有秩序地安排好, 各归其位, 但除非我花点力气去维持既定的秩序, 否则很可能到了周末就已经变得乱七八糟了。一副扑克牌刚刚出厂的时候, 也安排得很有秩序, 每个花色都是从 A 到 K, 干净利落, 但只要洗牌几次, 原来的秩序就再也找不到。你如果将一百个硬币, 正面(人头)朝上, 在桌子上摆好, 然后一下子全扫到地上去, 地上的硬币全都人头朝上或朝下的几率非常非常的小。(事实上, 这几率为 $(1/2)^{100}$, 大约是百万兆分之一!) 系统无序的机会永远大于有序。

将熵联系到“无序”的观念, 是非常吸引人的。考虑冰的融化, 在 $dS = \delta q/T$ 的基础上, 我们发现在相同的温度下, 水液的熵大于冰的熵。显然在冰的晶体内的水分子, 要比在水液中四处移动的水分子更加有序、更局限

些。将这个观念引申到“完全”固定有序,则你可以设想,在绝对温度 0 K 下,会找到一个“完美”晶体。在此状态,分子没有能量上的选择,因为内能为零,而位置上,也完全排列整齐固定,只要晶格没有缺陷的话。我们可以将这种最大程度的理想有序状态(或者最小程度的无序状态)的熵值指定为零,这是相当合理的。这样的指定后来发现很有用处,有时被称为热力学第三定律;它提供了一个标定基础,让我们可以定出任何一个系统在任何状态下的绝对熵值。

好了,到此为止。你要怎样去接纳熵的概念,那可是你个人的品位问题了。熵的增加可以是“做功能力”的损失,或者是能量的贬值,或者是几率可能性的增加,或者失序,你怎么看都没关系。关键是,当一个隔离系统的熵增加,系统变化的能力就降低了。当一个隔离系统的熵值在能量固定下达到最大值,此系统便处于绝对热力学平衡状态,也就是不可能再有自发性的变化进行下去。

这听起来是个不错的结局。一个系统,增加了它的最后一点熵值,然后就稳若泰山地不再改变,而我们的故事,也就得讲完最后一个字了。

且让我们听听查理洞人会怎么说吧:





附录 I

力学性质

——单位和测量

我们称为力学系统的,是指那些结构和行为可以用质量 m 、长度 l 、时间 t 来完全描述的系统。力 f 有时可看成是第四个量纲,但是运动定律将力跟加速度以及质量关联在一起,于是我们可以将力以质量、长度和时间表达出来。有三个单位系统被广泛地用来测度这些力学上的量:(1)英制;(2)公制;(3)有理单位制——如今已经受到国际公认,叫做国际单位制。接下来我们会说明每一个单位制。



时间

由于天文学是最早关心时间测量的科学,很自然的,时间单位是基于一些典型的天文时间间隔的。于是,多年来,秒是关联到地球的转动周期,定义为一个平均太阳日的 $1/86,400$ 。在 1960 年第十一届国际度量衡大会上,秒又被更精确地定为 1900 回归年的 $1/31,556,925.9747$ 。到了 1967 年第十三届大会上,秒被正式定为“铯 133 原子于基态的两个超精细能阶之间跃迁时,所放出辐射的周期乘以 $9,192,631,770$ 倍”;这个定义的

出现,是因为新的“秒”在实验结果上,完全等同于根据 1900 回归年、从天文位置历推算出来的秒。所以,时间的基本单位现在是定义为很小间隔的很大倍数,而不是很大间隔的很小分数。

长度

公制(cgs 制) 这是长久以来科学家们爱用的单位,即使是英语系国家的科学家也喜欢用,cgs 中的 c 代表公分(cm),g 代表克,s 代表秒。长度单位公分 cm 定义为标准公尺 m 的百分之一。当初,公尺是定义为四分之一一个地球子午线周长的一千万分之一。测地人员沿着一条弧线,从法国的敦刻尔克,到西班牙巴塞罗纳近郊的蒙特犹克山丘,做了实际的测量,并立了一条铂棒,它的长度正是这四分之一子午线的一千万分之一。这棒子在 19 世纪中的大部分时间是作为标准公尺的。1875 年国际度量衡局成立之后,公尺重新被定义为一条铂铱合金棒上两个刻度之间的距离,这条合金棒有特定的截面,存放在巴黎市郊塞弗尔斯的国际度量衡局里。后来发现,地球的四分之一子午线长,事实上是上述“公尺”乘以 1.00021×10^7 。1960 年国际度量衡大会后,公尺正式定义为“氪橘红色光的波长乘以 1,650,763.73 倍”。以干涉仪来计数光波的波长,是个相当复杂微妙的事,但这个新的定义,让世界上任何一地的实验室都可以通用原标准,而不必花钱跑一趟巴黎(当然也就少了一趟快意之旅)。

国际单位制(SI 制、mks 制) 这个米(m)—千克(kg)—秒(s)系统其实和公分(c)—克(g)—秒(s)系统相同,也是十进制。计算中用到的数目完全一样,差别只是小数点放的位置。SI 制的优点是,以此推导出来的功和力的单位,数值大小比较合适,而且和电磁单位对应的时候,可省却许多转换因子的把玩。基本的标准制定是一样的,所以,正式的长度单位就是

上述的米。

英制(fps制) 英语世界的工程师爱用的单位,美国工业界实际以此为准,过去受大英帝国统治的其他许多国家也用它。迟早总有一天,它会被SI制(或公制)所取代,SI制在全球大部分国家和地区通用。英制最大的缺点,是它并非十进制,计算起来麻烦,难免出错。不过,它仍然常常出现,如果不用它做些例子,我们就会疏忽了历史。

英制的长度单位是呎(ft,又作英尺),又细分为12吋(inch,又作英寸)。有很长一段时间,呎又被定义为“第一号标准码”的三分之一;这是一条1845年铸造的青铜棒,上面镶有两个黄金扣,金扣上各刻了一条细线,两线间的距离成为此标准码。1960年的国际度量衡大会后,“吋”正式定为2.54公分,“呎”则为12吋。



质量

公制(cgs制) 质量的单位是克(g),定义是塞弗尔斯标准局里一块铂铱合金柱质量的千分之一(铂铱合金柱的柱长等于其直径)。此柱的质量本来是要等同于4℃时1,000立方公分的水的质量(水的密度于4℃时最大),不过,后来更精确的测量发现,等同于标准柱质量(也就是所定义的公斤)的纯水的体积为1,000.028立方公分。因为这样的小误差,衍生出另一个体积单位,公升(L),定义为1公斤纯水在4℃时所占的体积空间。大部分的玻璃容器,刻度用的都是毫升(ml)而非立方公分(cm^3)。一毫升等于1.000028立方公分,在日常用途上,这么小的差异不足为道。1964年国际大会建议重新定义“升”为 0.001m^3 ,于是毫升和立方公分之间的差异就被定义去掉了。

国际单位制(SI制、mks制) 一如公制标准质量定义,源头同为公斤

(kg)。不同的是,SI 制的质量单位是千克,而不像 cgs 制是用其千分之一
的克。

英制(fps 制) 通用的质量单位是磅(lbm),定义为存放在伦敦的一
块白金柱的质量,柱高约 1.35 吋,直径 1.15 吋,有时被称为“常衡磅”。1
磅分为 16 盎司(ounce)或 256 打兰(dram)或 7000 格令(grain)。14 磅为 1
石(stone^①)。英制的“有理”质量单位称为斯拉格(slug),等于 32.174 磅。
等到我们谈论力的时候,就会明白英国人为啥又在通用单位之外,弄个不
列颠系的有理单位来。同时我们还要注意到,1 磅等于 453.5924277 克,
大约 454 克。



力

在描述力学系统的时候,除了质量、长度和时间,有时我们会用上第四
种物理量——力。我们也说了,力可以用其他的三个量来表达,只要套进
牛顿的运动定律就行了。我们现在就来细说一下。首先得定义速度和加
速度。

速度是指位置依时间而变的变化率,定义为“一个物体在运动中移动
的距离除以所花的时间”。所以,速度的量纲为“长度 / 时间”(l/t),而其
适当的单位,就为公分每秒、呎每秒、千米每小时等等。

加速度是速度依时间而变的变化率,定义为“一段时间里,速度的变化
除以时间差”。所以,加速度的量纲是速度 / 时间=(长度 / 时间) / 时间
=长度 / 时间²(l/t²),于是,单位成了呎每秒每秒,或呎每秒平方。要注意

① 译注:“石头”的石,非中国的“石”(读作“但”),英制八石等于百重,即一百重等于 112 磅!

到,速度与加速度的表达,只依赖长度和时间两者。

牛顿第一和第二运动定律,给了我们下列的方程式:

$$f=ma$$

就是说,力 f 是质量 m 和加速度 a 的乘积。然而我们已见到,加速度 a 的量纲为 l/t^2 ,所以:

$$f=ma=ml/t^2$$

你马上就可以看出,力可以只用质量、长度和时间来表示。现在我们来检视力的单位。

公制(cgs制) 力的单位叫做达因(dyne),1达因的力可以将1克的东西以1公分每秒平方的加速度前进。在接近地球表面的地方,一个自由落体平均会以980公分每秒平方的加速度掉下来,所以,地球的重力场作用于1克物质的力为980达因。要注意到,离开地球愈远,重力就愈弱。活在当今这个太空时代的我们大多知道,航天员常会体验到“无重量”状态,也就是地球重力场被宇宙飞船绕地球运行的离心力所抵消,或者是被反方向的月球重力所平衡的情形,这时,在一个巨大的物体上,没有可感觉到的净力,它相对于旁边的太空舱,看起来是悬浮不动的。重要的是,我们必须了解到这个物体失去了重量,但没失去质量;换句话说,重量是作用于一个物体上的重力,与它的质量大小成正比。所以,一个物体的重量因它的位置而变,而它的质量是固有的,不因位置而变。地球的重力在地球表面几乎到处一样,因而一个物体的重量总是可被当成它的质量的一种量测,甚至成为代用词,结果经常会造成混淆。比如,常常有人用“克”来当成力的一种量测,而所谓的“1克重”,是指1克质量的东西在地球上所受的重力,也就是它的重量,事实上就等于980达因。

国际单位制(SI或mks制) 力的单位是牛顿(N)。1牛顿的力,可推动1千克的质量以1米每秒每秒的加速度前进。我们刚才提到,接近地球

表面的物体有个加速度 980 厘米每秒平方,也就等于 9.8 米每秒平方,所以,靠近地球表面的重力场作用于 1 千克的物体的力为 9.8 牛顿。1 牛顿等于十万(10^5)达因。

英制(fps 制) 力的单位是磅(lb)! 惊叹号是在强调,对于质量和重量两者,我们很不幸地用了相同的字:“磅”。为了避免混淆,通常在字尾加上标注,lbf 表示“磅力”,lbm 表示“磅质量”。我们先前提到,伦敦的白金块是通用英制质量单位标准。至于有理质量单位,是指此一单位质量被单位力推动时,能以单位长度每单位时间平方的加速度运动——在英制中,这样的加速度是 1 呎每秒平方, 1 ft/sec^2 。凑巧,英制的力单位定义为“伦敦标准白金块的重量(也就是施加其上的重力)”,如果让它自由落下,它的加速度会是 32.174 ft/sec^2 。所以,重力会使 32.174 倍于那块白金的质量,以加速度 1 ft/sec^2 运动,这样就定义了一个有理单位质量,等于 32.174 磅(lbm),此单位叫做斯拉格(slug)。1 slug 的质量若受到 1 lbf 的力作用,会以 1 ft/sec^2 的加速度运动。能够使真正的 1 磅质量以 1 ft/sec^2 加速度前进的力,仅为 1 磅力的 $1/32.174$,这又叫做 1 个磅达(poundal)。够让你头昏的吧!



复合单位

质量、长度和时间这些基本力学单位,可以有许多方法结合成比率、乘积、次方等等来运用,其中有些很常碰到,大有用处,我们特别给它们取各自的名字。比如上节讨论到的力这个量,就是一个例子。力可写为质量与加速度的乘积,加速度又以长度及时间平方的比率 l/t^2 来表达,所以我们说力的量纲是 ml/t^2 。同理,面积的量纲是 l^2 ,体积(容积)是 l^3 ,密度是 m/l^3 (因为是质量每单位体积),速度是 l/t 。有两个量,也是复合单位,在我

们的讨论中重要无比,所以要特别谈一下,那就是功和压力。

功 力学上定义功为力乘以距离,于是,功的量纲为 ml^2/t^2 。公制里,功的单位给了个名字叫尔格(erg),它代表 1 达因的力作用于 1 公分的距离上所做的功。SI 制里,功的单位为焦耳(joule, J)。1 焦耳等于 1 牛顿米,相当于 1 千万(10^7)尔格。因为尔格很小,焦耳也常在公制里使用。英制里功的单位叫呎磅(foot-pound),意如其名,它代表 1 磅力作用 1 呎长所做的功。

做功的速率叫做功率(power),它代表一段时间内所做的功,所以是功/时间,其量纲为 ml^2/t^3 。在公制和 SI 制里,功率的单位都是瓦特(watt),这是为了纪念瓦特这位苏格兰人,他想到在纽科门蒸汽机上加个分开的凝结器,大大节省了燃料,开启了蒸汽机工业实用的时代。1 瓦特是 1 焦耳每秒,相对而言是个小功率。千瓦(kW)比较常用到,各种器械在比较功率生产及耗用上常碰到它。在英制系统里,功率的单位是马力(hp),定义为 550 呎磅每秒,相当于 0.745 千瓦。你也常会看到功的量表示为“功率乘以时间”,比如千瓦小时(kw-hr)或马力小时(hp-hr)。这种做法是重复再三了,因为功率便是功除以时间而得的,干吗要把它除以时间再乘以时间来表达呢?我们干脆更过分一步,把功率表达为“千瓦小时每小时”算了!

压力 这个性质可常用了。它是作用于每单位面积的力,即力除以受力面积之比。我的体重是 160 磅,打赤脚时,我的脚接触到的地面面积约为 0.4 ft^2 ,或 57.6 in^2 (这算是相当大的面积了,因为我刚好是个“扁平足”),于是,当我站着,我脚下地面受到的压力为 $160/57.6 \text{ lb/in}^2$,大约是 2.77 psi ,psi 是个常用缩写,代表“磅每平方吋”(pound per square inch)。

同理,我的老式唱机的唱针臂约有 2 克,压在唱片上,唱针的直径只有 0.001 吋 (0.00254 公分)。假定唱针是圆柱形的,压在唱片上的面积便是 $\pi d^2/4$,约为 5×10^{-6} 平方公分。1 克东西向下压的力(重力)为 980 达因,



所以唱针对唱片的压力就为 $3.9 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$, 这大约是 5655 psi! 如此大的压力, 就难怪唱针要以钻石来制作, 免得一下子就磨损完了。

1 达因每平方公分(dyne/cm^2)是个很小的单位, 所以压力的公制单位常用巴(bar)。1 巴是 10^6 dyne/cm^2 (一百万达因每平方公分) 或 10^5 N/m^2 (十万牛顿每平方米), 相当接近 1 个标准大气压($1.01325 \times 10^5 \text{ N/m}^2$)。1 N/m^2 叫做帕斯卡(pascal, 属于 SI 制单位), 用以纪念法国科学家帕斯卡(Blaise Pascal)。他是第一位以实验来证明气压计原理的人, 这个原理则是由笛卡尔(Descartes)和托里拆利(Torricelli)提出的。

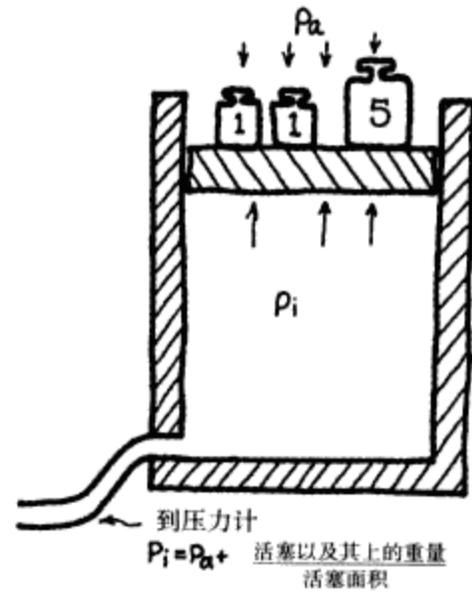
有好几种其他单位, 是基于静水压(hydrostatic pressure)以及其测量方法的。静水压的一个特征是均向性(isotropy)——在任何一个方向的大小数量都相同。浸在流体里的任何一个表面, 不管这表面的方向如何, 都会有同等的压力。潜艇在水里的时候, 它每一寸的外表面忍受的压力几乎一样, 不论是垂直的、水平的、弯曲的或是平直的面。(我们说“几乎”, 是因为压力会依海水深度而变, 因而潜艇底部的表面要比它顶部表面稍微“深”一些。)

让我们看看测量液体压力的办法。设想如图 I-1 的一个圆筒和其中的活塞。假定筒里充满了气体, 筒底连通到别处的一筒液体, 而此液体的压力正待测定。将活塞往上推的力, 等于气体压力乘以活塞面积; 往下压的力, 则等于活塞本身的重量, 外加活塞上摆着的砝码重量, 再加上圆筒外界气体的压力乘以活塞面积。(注意到, 垂直向的投影面积才算, 活塞表面的任何不规则凹凸, 或有无砝码重量, 对此投影面积没有影响。)同时假定活塞与筒壁之间完全没有摩擦阻力, 我们只要在活塞上加减砝码, 直到往上和往下的力完全平衡为止。于是, 活塞停止不动, 我们便得出:

$$p_i \times \text{活塞面积} = p_a \times \text{活塞面积} + \text{总重量} \quad (1)$$

p_i 是筒内气体压力, p_a 是筒外大气压力。两边同除以活塞面积, 再稍

图 1-1
“静重式”压力计



加移项,上式就变为:

$$p_i - p_a = \text{总重量} / \text{活塞面积} \quad (2)$$

注意到两边的量纲一致,都是力/面积。也要注意,我们以砝码测量的是 p_i 和 p_a 之间的压力差。如果我们想知道 p_i 的绝对值,就必须要先知道 p_a 的值。这个特点差不多是所有压力计的本色,它们所测量的实为压力差。当然,有时我们可以将外界压力降到零,比如说,将筒子放进一个高真空室里, p_a 小到可以忽略掉。即便如此,压力计的本性依旧,我们仍然是在“感知”一个压力和另一个压力(此时刚巧小到可以忽略)的“差异”。

式(2)左边的压差 $p_i - p_a$,有时称为计示压,特别在压力单位后面加个小字母 g 来表明;于是,在上式中,如果总重量是 100 磅,面积为 10 平方吋,则 $p_i - p_a$ 就是 10 psig。如果 p_a 是标准大气压 14.7 lb/in^2 ,即 14.7 psia,最后的 a 则表明是绝对压,如此一来, p_i 的绝对值为 24.7 psia。

上述方法采用了气筒、活塞和砝码,是我们实际用来测压力的方法,有时称为静重式压力计(dead-weight gauge)。由于活塞和气筒之间要完全没有摩擦阻力,又要完全封闭住不漏气,实际上相当困难,因此静重式压力计主要运用在测量比较高的压力,这样的话,相对于推动活塞而言,克服活



塞摩擦力的消耗显得不足为道。除了用砝码,人们还想出了用校正过的弹簧,来平衡活塞上压力的办法,这是“笔型”胎压计的基础原理,差不多所有的加油站和开车、骑车的人都会随身带着它。

为了克服活塞和筒壁之间密封的困难,我们可以用金属箔片将筒壁改造为风箱式,能够沿着轴向上下移动。筒内的压力会伸展风箱,同时砝码的重量或弹簧又会提供制约,直到达到平衡为止。另一种改良型号是把可伸展的筒壁改为一片薄薄的皱膜,底下封住一个真空浅腔;这是常用的无液气压计(aneroid barometer, aneroid 一字源自希腊文,意思就是“没有水”),如图 I-2 里的下图所示。薄膜上的大气压力被弹簧所平衡,当大气压力改变,薄膜的稍许位移被巧妙设计的杠杆放大,移动指针,标出读数。

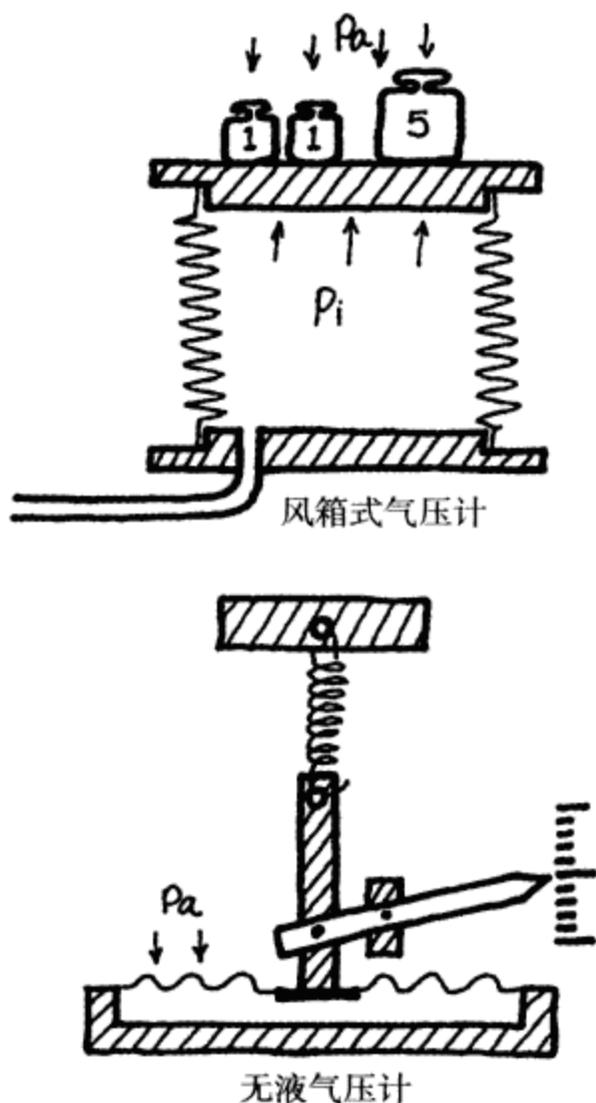


图 I-2
与静重式压力计同一原理的
变型

没有移动密封问题的压力计当中,最常用的是波登管;这是以它的发明者,法国人波登(Eugene Bourdon)命名的。它是一条椭圆截面的金属管,弯成弧形,如图 I-3 所示。当管内的压力增加到超过外界压力时,管子就向前伸出去,就像同乐会和派对里好玩的卷纸管,在一头的嘴筒上吹一下,另一头就飞奔出去。波登管的顶端连了一个杠杆和指针,管子伸展时,指针指出计面上的读数。管壁的厚度决定了管子的伸展度,亦即此计量管的灵敏度。

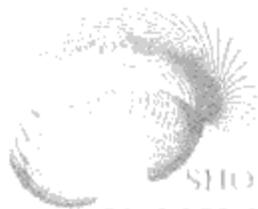
得再一次提醒,尽管有五花八门的设计,所有这些压力计测的都是里头的压力和外界大气压力之间的差值,它们读出的是式(2)中的计示压 $p_i - p_a$ 。



图 I-3
波登管压力计

我们保留到最后来说的,却无疑是最早开发出的压力测量器具。这是液体压力计(liquid manometer),虽然年代久远,仍然广为使用,它的原理应该是人尽皆知了。它的名字 manometer 来自希腊字 manos,意指“汽”或“气体”,凡是可用来测量气体或蒸汽压力的,一般都用这个词来称呼。对大众而言,这个字叫人联想到“装有液体的玻璃管”,也就是我们现在要检视的器具。

拿一个平底管子,里头装有液体,如图 I-4 所示。整个液柱的重量由管底来负荷。此重力的大小等于液柱的质量乘以重力加速度,即 $\rho h A g, \rho$



是液体密度, h 是液柱高度, A 是管截面积, g 是重力加速度。在管底的压力, 等于总力除以底面积, 即 $\rho h A g / A = \rho h g = p$ 。你会注意到, 压力与液柱底面积无关。因为 g 在地球表面各处基本上相同, 因此, 特定液体(即 ρ 固定不变)的液柱高, 成了压力的读数标示。于是, 压力的值就被经常描述成多少吋、公分、呎、毫米水柱或汞柱, 水和汞是两个广泛用于压力计的液体。

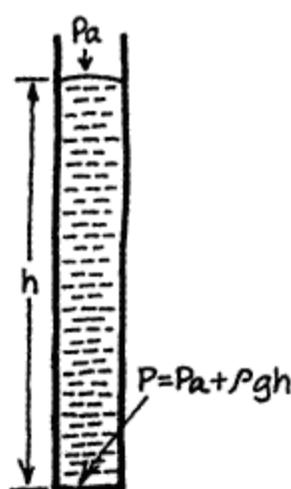


图 I-4

静水压: 自古以来, 皆以水作为压力学的素材, 因而有此术语。如今即便所用的液体不是水, 仍继续沿用, (所以“静水压”也叫做“流体静压”)。

1 毫米汞柱(mmHg)的压力, 称为托(torr), 纪念托里拆利这位和伽利略同时代的意大利物理学家。他和法国科学家笛卡尔一起被认为是构想出气压计的人。其实, 将之付诸实现的是帕斯卡。1 托等于 $1333.22 \text{ dyne/cm}^2$, 1 呎水柱等于 0.43352 psi 或 0.88265 吋汞柱。要注意的是, 为了知道液体准确的密度, 就必须先知道它的温度。

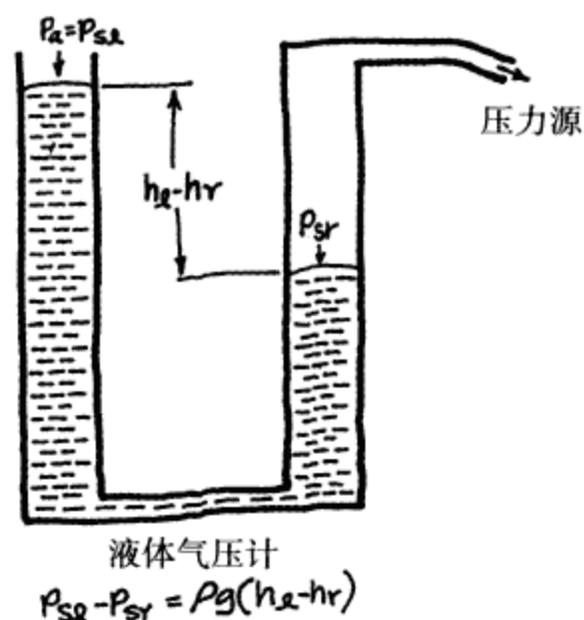
以上讨论中, 我们考虑了液柱重量所带来的压力, 但是并未考虑液柱顶面上的大气压力。在液柱底的绝对压, 等于大气压力加上液柱的重量。同时, 因为流体里的压力有均向性(即在任何一个方向都相同), 所以在底部管壁上的压力等于在管底平面上的压力。(在切过液柱的任何一个真实的或想象的平面上, 流体静压力在各个方向上都相同, 并且等于平面上液柱的重量, 加上任何液柱顶面上的气压。)

现在, 想象另有一个直立管装了同样的液体, 有同样的密度和同样的高度, 然后, 我们在管底用一支小管将两个液柱连通起来, 如图 I-5 所示。

如此一来,两边只要有压力差存在,液体就可以立刻左右流动。如果两边玻璃管的开口都与周围大气接触,那么液柱高度就会相同,两边管底的压力也相同。现在,我们将右边的管顶连到一桶气体,假定这桶气体压力要大过左边管顶的气压,于是,右边管底的压力大于左边管底的压力,液体将流向左边,直到两边的压力相等为止。

图 1-5

一个简易的液体压力计:两边的高度差才算数!



可是我们已经知道,管底的压力等于液柱高加上管顶的压力,所以:

$$p_{sr} + \rho g h_r = p_{sl} + \rho g h_l \quad (3)$$

其中, s 指的是液柱顶面, r 指右管, l 指左管,另外, ρ 是液体密度, g 是重力加速度, h 是液柱高。重组一下,式(3)会变为:

$$p_{sr} - p_{sl} = \rho g (h_l - h_r) \quad (4)$$

结论是,两边液柱高度的差,反映了两边液顶的压力差。就和别的压力计一样,液体压力计检测的也是两个压力的差。如果其中一支液管的开口对着大气,则液面高度差反映的就是所谓的计示压。

我们可以让两支管中的其中一支,连到一个真空泵,将其气体压力尽可能降到最低程度,然而,再低也低不过液体的蒸汽压(这是因为液体会不断地蒸发,以补充被真空泵抽掉的分子)。这时的液柱差,便等于绝对大气

压(还得减掉液体蒸汽压),如果另一边是连到大气的话。这样的安排,叫做大气压力计(气压计)(barometer)。

在常用的气压计,抽成真空的那一头是被封住的,不必要装个真空泵,如图 I-6 所示。水银通常是气压计里头的液体,因为它的密度大,而蒸汽压很低,大约是 10^{-3} mmHg,即大约 0.001 托。大气压力为海平面的标准值时,汞柱高刚好是 760 毫米或 29.921 吋(如果换算成水柱高,则为 33.899 呎)。

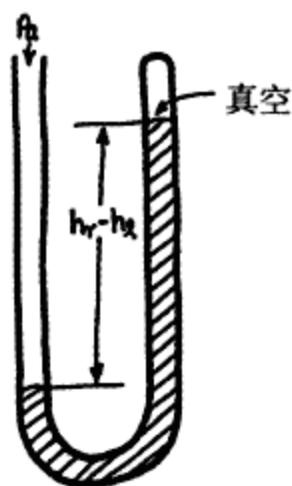
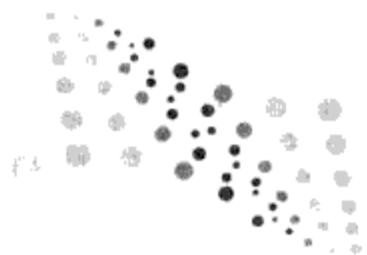


图 I-6

气压计是气象播报员的左右手。若用水银气压计,一大气压(1 atm)就定义为 $h_v - h_g = 760$ 毫米汞柱(mmHg)。



附录 II

对数花园导览



对数是什么？

前人发现，一个数目永远有办法用另一个数目的若干次自乘次方来表达。如果我们用 y 来代表任意一个数，则可以写下：

$$y = a^x \quad (1)$$

a 为底数， x 为次方或指数（即 a 自乘若干次的数目），而 a 的 x 次方会得到 y 。在对数的语言里，通常把对数 (logarithm) 简称为“log”，而 x 就叫做“以 a 为底的 y 的对数”。写成符号形式是：

$$\log_a y = x \quad (2)$$

举个例子，假定底数 a 为 2，令 y 为 4，式(1)就变成：

$$4 = 2^2$$

对数式(2)则为：

$$\log_2 4 = 2$$



同理,当 y 为 8,则 x 为 3,即 $\log_2 8=3$ 。如果 y 是 4 和 8 之间的一个数,则 x 就会介于 2 到 3 之间;假定 y 是 6,则 x 为 2.59,因此我们说:6 以 2 为底的对数为 2.59。要注意到,当 $y=2$ 时, $x=1$ 。

比较常用的一个底数是 10:

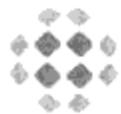
$$y = 10^x \quad (3)$$

当 y 为 100, x 的值为 2,或说“100 以 10 为底的对数为 2”。而 1000 以 10 为底的对数为 3。以对数符号来说,就很简洁:

$$\log_{10} 100 = 2 \quad (4)$$

$$\log_{10} 1000 = 3$$

底为 10 的对数广泛被用到,称为常用对数。总括来说,任一个数的对数,就是让某个底数(通常是 10)变成该数,所需自乘的次方数。



对数的应用

对数之所以有用,是因为它们可以简化许多计算。它们会将乘除变为加减;之所以如此,是由于指数的本质。假定我们要计算 8×4 。如果以 2 为底的乘方,则可以写成:

$$8 \times 4 = 2^2 \times 2^3 = 2^{2+3} = 2^5 = 32 \quad (5)$$

换言之,以指数形式来表达两数相乘,只需要将其指数部分相加起来。式(5)的运算,改以对数形式来做就变成:

$$\log_2 8 = 3 \quad \log_2 4 = 2$$

$$\log_2 (8 \times 4) = \log_2 8 + \log_2 4 = 3 + 2 = 5 = \log_2 32 \quad (6)$$

可见,两数相乘,会转变成其对数相加。结果是乘积的对数。当然,要享用简化之便利,我们需要有个办法决定一个数和其对数,或者反过来也成。比如有个底数 2 的对数表,我们便很容易可以处理式(6);只要查表读出 8 的对数是 3,4 的对数是 2,加起来为 5,再按表找到 5 是 32 的对数,则 8×4 的答案是 32。一般而言,要做乘法,就按表找到每一个乘数的对数,将之加起来,其总和为乘积的对数,再按表找回对应的数,即是乘积。

同理,除法简化为减法。比如以常用对数来说,1000 的对数为 3,100 的对数为 2,要找出 1000 除以 100,我们先写出指数形式:

$$1000/100 = 10^3/10^2 = 10^{(3-2)} = 10^1 = 10 \quad (7)$$

以对数语言则为:

$$\begin{aligned} \log_{10}(1000/100) &= \log_{10}1000 - \log_{10}100 \\ &= 3 - 2 = 1 = \log_{10}10 \end{aligned} \quad (8)$$

一般而言,两数相除,我们就将被除数(分子)的对数减去除数(分母)的对数,结果是其商的对数,查表还原得其商值(分数值)。以对数来处理除法的一个附赠红利,是可以证实“1 的对数为零”,即“任何一个数的零次方都为 1”。我们举个例子。1000 除以 1000 本身:

$$\begin{aligned} \log_{10}(1000/1000) &= \log_{10}1000 - \log_{10}1000 \\ \log_{10}1 &= 3 - 3 = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

不管我们用哪个数当做底数,上式的结果都相同。

我们很容易就可以从乘除运算,进一步推展到指数和开方根的运算。比如 10 的 5 次方,用指数形式来写就是:

$$\begin{aligned} 10^5 &= 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10^{(1+1+1+1+1)} \\ &= 10^{5 \times 1} \end{aligned} \quad (10)$$

写成对数形式：

$$\begin{aligned}\log_{10} 10^5 &= \log_{10} (10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10) \\ &= \log_{10} 10 + \log_{10} 10 + \log_{10} 10 + \log_{10} 10 + \log_{10} 10 \\ &= 5\log_{10} 10\end{aligned}\quad (11)$$

可以看出，某数乘方的对数，会等于该乘方数乘以此某数之对数。一般而言：

$$\log y^n = n \log y \quad (12)$$

开方根对于非整数的指数而言非常重要，比如：

$$\begin{aligned}10 &= (100)^{1/2} = (10^2)^{1/2} \\ &= 10^{2 \times 1/2} = 10^1 = 10\end{aligned}\quad (13)$$

对数形式为：

$$\begin{aligned}\log_{10} 10 &= \log_{10} (100)^{1/2} = \log_{10} (10^2)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2} \log_{10} (10^2) \\ &= \frac{1}{2} \times 2 = 1\end{aligned}\quad (14)$$

如果写成一般式，就是：

$$\log y^{1/n} = (1/n) \log y \quad (15)$$

这式子对任何底数都适用。

我们可以总结对数的基本运算如下：

$$\log m + \log n = \log m \times n \quad (16)$$

$$\log m - \log n = \log m/n \quad (17)$$

$$\log m^r = r \log m \quad (18)$$

当然,从我们给出的例子,还看不出来对数有什么方便快捷之处。如果要知道 7 乘 5 的结果,我们绝不会去找 7 和 5 的对数加起来,又从对数表上找回结果值。但是,在比较复杂的计算里,对数就能派上用场了。比如:

$$\frac{459 \times 764 \times 346}{223 \times 65 \times 127}$$

真要乘乘除除,就得花点时间了。如果用对数,我们只需将分子三数的对数相加,减去分母三数的对数,然后,从对数表上还原出答案之数。

当然,我们需要一个对数表,而答案的精确度取决于对数表的精确度,也就是说,对数表给了几位小数。第 312—313 页所附的四位小数对数表,便只适用于三位有效数字的答案。接下来我们会做些运算,来练习用对数表。不过,首先要解释一下对数表。

这个表,列的是常用对数,以 10 为底。在十进制里,任何一个数的对数一般是个非整数值,带了小数部分。比如 10 的对数是 1,100 的对数是 2,任何一个介于 10 到 100 之间的数,其对数便处在 1.0000 到 2.0000 之间;同理,介于 100 到 1000 之间的任一个数,其对数就在 2.0000 到 3.0000 之间。以 546 为例,显然:

$$\log 546 = 2. xxxx \quad (19)$$

同理,

$$\log 54.6 = 1. xxxx \quad (20)$$

需注意到:

$$\begin{aligned} \log 546 - \log 54.6 &= \log \frac{546}{54.6} = \log 10 = 1.0000 \\ &= 2. xxxx - 1. xxxx = 1.0000 \end{aligned} \quad (21)$$

从式(19)到式(20)可以这样利落,是因为对于由数码 546 组成的任何数而言,不论原数的大小,其对数的小数部分 $xxxx$ 都是相同的。 $xxxx$ 这个部分,叫做尾数,而在小数点左边的数字,则决定原数之中的小数点位置,称为对数的首数。

我们在对数表中读出的只是尾数,即小数点后的数字。如果你去查对数表左边最下面的一行,你所见的是以 54 为前两个数字的三位数,第一栏对应 540,第五栏对应 544,等等。我们找的是 546,其尾数是 7372(在第七栏),所以:

$$\begin{aligned}\log 546 &= 2.7372 \\ \log 54.6 &= 1.7372 \\ \log 5.46 &= 0.7372 \\ \log 5460000 &= 6.7372\end{aligned}\quad (22)$$

依此类推,如果是 0.546,则:

$$0.546 = 5.46/10 \quad (23)$$

$$\log 0.546 = \log 5.46 - \log 10 \quad (24)$$

$$= 0.7372 - 1.0000 = -0.2628 \quad (25)$$

实际上,我们并不真的完成减法,而是写成:

$$\log 0.546 = \bar{1}.7372 \quad (26)$$

在首数上方的负号,表明这是个负数。尾数永远是个正值。

现在让我们实际计算一个简单的例子: $345 \times 567 / 891$ 。以对数形式,可写成:

$$\log 345 + \log 567 - \log 891 = \log \frac{(345 \times 567)}{891} \quad (27)$$

从表上查出尾数;注意到此例中每个数的首数都是 2。于是,式(27)变成:

$$2.5378 + 2.7536 - 2.9499 = 2.3415 \quad (28)$$

表中,最接近 3415 的尾数是 3404 和 3424,分别对应于 219 和 220,而 3415 落在中间。我们可以说,答案是 219.5,这是我们用四位小数对数表能找到的最佳答案。

注意,我们用了内推法来选定介于 219 和 220 之间的值,这也让我们多取得一位有效数字。如果直接笔算做乘除,或者就用手边的计算器,你会有八位有效数字的答案:219.54545,便捷之极。在今日这个人手一台计算器和计算机的时代里,对数表便不如早期运用得那么多了,不过,花点时间用对数表做点计算,搞懂对数是怎么回事,仍是值得的。个中道理,很快就会浮现,到时你就会知道,明白对数是啥个数,还真有用。



对数,和非常小的数

让我们回到指数符号,并考虑一个非常接近 1 的数。如果 $y = a^x$,我们知道 x 是零的话, y 为 1。显然,如果 x 是个非常小的数, y 只会比 1 大一点点; x 愈小, y 愈接近 1。我们自然要问:数字之间的其他关系,是否也有类似的性质? 举个很简单的例子:

$$y = 1 + x \quad (29)$$

可以看到,当 x 接近于零时, y 接近于 1;当 x 很小, y 只比 1 大一点点。现在,让我们任意写个式子:

$$a^x = 1 + x \quad (30)$$

既然当 x 趋近于零,等号两边都趋近于 1,那么当 x 很小,最符合上式的 a 值为何? 两边都开 x 方根,我们可以解出 a 为:

$$a = (1 + x)^{1/x} \quad (31)$$

现在,我们想知道当 x 越来越小,等号右边会变成什么值。很快我们就知道 x 不能变成零,因为右边的指数部分会变成无穷大,我们就没办法计算了。换个法子,我们可以在 x 为零附近的正负范围内,计算 a 的值并列成下表:

x	$(1+x)^{1/x} = a$	
1.0	2.0^1	2.00
0.1	1.1^{10}	2.59
0.01	1.01^{100}	2.70
-0.01	0.99^{-100}	2.73
-0.1	0.9^{-10}	2.87

显然, x 为零时, a 的值在 2.70 到 2.73 之间。

更仔细的计算,可以证明出 x 趋近于零时, $(1+x)^{1/x}$ 趋近于 2.71828183...,这个数和圆周率 π (圆周长除以直径)一样,是个无穷无尽的小数,人们给它取了个符号 e ,同时也是自然对数的底数;自然对数有时又称为纳皮尔对数,以纪念发明它的苏格兰数学家纳皮尔。既然我们是这样子找出式(30)中 a 的最佳值 e ,那就套回式(30):

$$e^x = 1 + x \quad (32)$$

我们可以放心,对于很小的 x 值,式(32)是一个相当准确的陈述。当 x 为零时,此式变成完全正确。以对数形式来写,式(32)就成为:

$$\log_e(1+x) = x = \ln(1+x) \quad (33)$$

上式最右边,我们用上了自然对数 \log_e 的缩写 \ln 。对眼前来说,式(33)是我们游逛对数花园最大的收获,它告诉我们:一个很小的数可以被“此数加 1”的自然对数来取代,反之亦同——你将在第 4 章当中看到,这个替代是

非常有用的。

一般计算中,自然对数不像常用对数那样方便,因此,自然对数表并不常见。不过,倒是很容易就可以从常用对数得出自然对数。不妨回想一下:

如果 $y=e^x$ 则 $\ln y=x$

以及

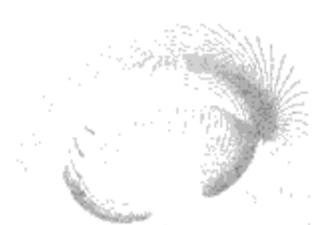
$$\log y = x \log e = (\ln y)(\log e)$$

所以:

$$\begin{aligned} \ln y &= \left(\frac{1}{\log e}\right) \log y \\ &= 2.303 \log y \end{aligned} \quad (34)$$

你还可以自娱一下,利用所附的常用对数表来验证上式得到的结果。

后面两页就是四位小数的对数表。



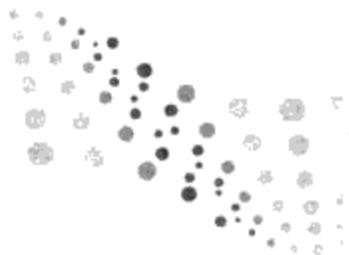
四位小数对数表

<i>N</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2533	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6424
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474

四位小数对数表(续)

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	7500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9252	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9909
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

After R. N. Smith and C. Pierce, *Solving General Chemistry Problems*, 5th ed. Copyright © 1980 by W. H. Freeman and Company.



附录 III

到处有熵

在第 12 章中,我们发现,对于遵守 $pV=nRT$ 的理想气体系统而言,熵的微分变化为 $dS=\delta q/T$,其中 T 为系统的绝对温度(凯氏或兰金温标), δq 为系统和外界(或其他系统)之间的一个小小的热交互作用。要能写出这个式子,必须有个前提:系统里有个一体均匀的温度,否则我们无法替系统定出“一个”温度值。反过来说,均匀的温度意味着热交互作用 δq 必须很慢,也就是程序为可逆的,这是从系统的角度来说的(对外界而言,倒不一定必须是可逆的)。

事实上,关系式 $dS=\delta q/T$ 断定了一个性质的存在,叫做熵 S ,其微分 dS 是完全的(或精确的)。一个性质的微分如果是精确完全的,最大的好处是其积分会变得很简单,等于系统状态改变时,该性质的数值改变,而不论系统从起始状态到终了状态的途径为何。反过来看,一个非精确微分的积分,是会随状态路径而改变的。

还记得,第一定律 $dE=\delta q-\delta w$ 以类似的概念,判定能量此一性质的存在,并且定义了其微分改变 dE 是一个完全微分,等于热的不完全微分变化 δq 减掉功的不完全微分变化 δw 。能量这种性质的存在,以及其完全微分的特性,都非常有用,这使我们可将第一定律运用于许多问题的分析中。熵此性质及其完全微分的特性,也不例外,对热力学的分析同样有极

大的用处。

在第 12 章里,我们也断定熵变化 $dS = \delta q/T$ 对任何一个系统都适用,不是只有理想气体系统。我们怎么可能如此肯定? 首先,回想一下我们验证 $dS = \delta q/T$ 对理想气体会成立的推论。对于 1 摩尔的理想气体,第一定律指出:

$$\begin{aligned}\delta q &= dU + \delta w \\ &= C_v dT + p dV \\ &= C_v dT + RT dV/V\end{aligned}\quad (1)$$

dU 是内能的微变化, C_v 是等容摩尔热容量。两边都除以 T , 会得到:

$$\delta q/T = C_v dT/T + R dV/V$$

将之从起始状态 1 积分到终了状态 2:

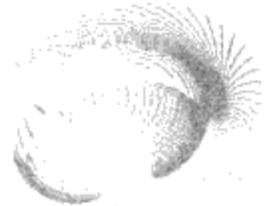
$$\int_1^2 \delta q/T = C_v \ln(T_2/T_1) + R \ln(V_2/V_1) \quad (2)$$

可见, $\int_1^2 \delta q/T$ 的值, 只取决于 T 和 V 在起始和终了状态的值, 和其间的变化路径, 或系统状态改变序列无关。所以, $\delta q/T$ 是一个完全微分, 具有一个性质所带有的特征, 我们称此性质为熵, 并给予一个符号 S 。于是我们可以写下:

$$\int_1^2 \delta q/T = \int_1^2 dS = S_2 - S_1$$

同样有效的证据, 也出现于我们对一个循环程序的观测中; 在循环程序的情况下, 终了状态和起始状态相同, 绕了一圈, 回到原点, 因此式(2)等号右边的两项会归零, 所以上式可以写成:

$$\oint \delta q/T = \oint dS = 0$$



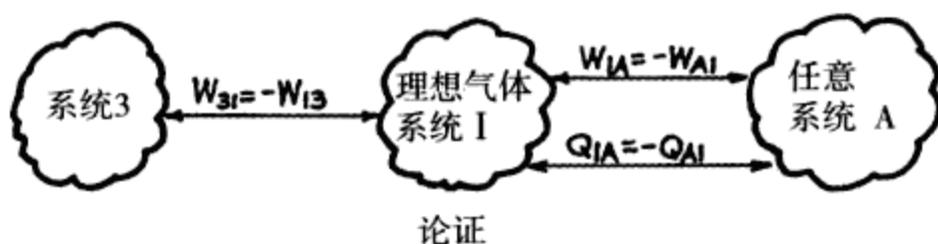
可见,如果一个循环程序的积分值为零,则被积分的对象(被积分函数) $\delta q/T$ 是一个完全微分,这样就可以用 dS 来代表。

现在,我们进一步考虑任选的一个系统 A,以任选的一个程序运作。我们假定这个任选程序在进行的时候,系统 A 所有的热和功交互作用,都是对一个理想气体系统 I 进行的;这个假定对系统 A 而言并不是个约束条件,因为没有系统会在乎它的边界以外究竟是什么。我们一直也只在意系统本身的状态和改变。如果系统 A 做功,它压缩气体会和举重做得一样“勤快”,甚至充电也一样。我们在第 1 章里,已经知道系统对外界做功,直接的结果可以用不同的形式出现,但最终都可以化为举重或压缩一个气体。同样的,对热交互作用而言,外界本身的特性毫不相干;所有系统“知道”或“在乎”的,只是在热交换中,它是吸热还是放热,在系统边界以外究竟发生了什么,它也是一点都不知道也不在意的。

我们再加上一个条件,让系统 A 和系统 I 的温度永远一样。这个条件很容易就可以达到。我们只要在系统 A 中用个温度计,随时显示其温度,又让系统 I 和另一个系统 3 之间,有可逆绝热的功交互作用,而系统 3 可以释放、吸收以及储藏力学机械能量——系统 3 可以是一个弹簧,或一组滑轮和砝码。于是,当系统 A 的温度要超过系统 I 时,我们就叫系统 3 于绝热状态下去压缩系统 I,使系统 I 温度上升;同样的道理,当系统 A 的温度要比系统 I 还要低时,我们就让系统 I 对系统 3 绝热做功,系统 I 就会冷却下来。换句话说,由于系统 3 和系统 I 之间的可逆绝热功交互作用,我们可以在所有任选的程序中,都叫系统 A 和系统 I 的温度保持相同。

以上所说的状况,就大略表示在图 III-1 里。右下角的 A、I 和 3,分别代表任意系统 A、理想气体系统 I,和机械能系统 3。右下角小字的前后次序,代表由前者来看它与后者之间的交互作用;所以, δw_{I3} 代表系统 I 得到或失去的能量,通过它与系统 3 的功交互作用, δq_{AI} 则表示系统 A 得或失的能量,通过它与系统 I 的热交互作用。显然的,对于发生交互作用的双

方面言,作用大小相同,而正负号相反,所以, $\delta q_{AI} = -\delta q_{IA}$ 。



论证

1. 由于任何时候 $T_I = T_A$, 系统A的循环终了时:
 $\Delta T_A = \Delta T_I = \Delta U_I = \Delta E_I = 0$
2. 但是 $\Delta E_A = \Delta E_{AI} = 0 = \Delta E_I$. 所以, $\Delta E_{3I} = \Delta E_I = 0$, 系统3也循环了一圈。
3. 既然系统3和A都已循环, 所有性质和坐标皆有起始值, 然而, 系统 I 没有任何移动发生。所以, $\Delta V_I = \Delta T_I = \Delta U_I = 0$ 系统 I 亦已循环。
4. 可是, 理想气体循环一圈的结果是 $\oint q_{IA}/T = 0$
5. 因为 $\delta q_{IA} = -\delta q_{AI}$ 以及 $T_A = T_I$ 永远成立:
 $\oint -\delta q_{AI}/T = 0 = \oint \delta q_{AI}/T$
6. 结果, $\delta q_{AI}/T = dS_A$ 是一个完全、精确微分。证毕。

图 III-1

接下来,我们让系统 A 走完任一个绝热循环程序,当然,起始状态和终了状态必须是相同的状态。第一定律判定 $\oint dE = 0$, 因为 $dE = \delta q - \delta w$, 所以

$$\oint \delta q_{AI} - \oint \delta w_{AI} = 0$$

然而, $\delta q_{AI} = -\delta q_{IA}$, $\delta w_{AI} = -\delta w_{IA}$, 因此, 从系统 I 看来:

$$\oint -\delta q_{IA} - \oint -\delta w_{IA} = 0 = \oint \delta q_{IA} - \oint \delta w_{IA}$$

也就是说,从系统 A 到系统 I 没有净能量的转移交换。

此外,因为在过程中 $T_I = T_A$, T_A 在循环程序终了时处于其起始温度, T_I 必须也是这个起始温度的值。理想气体的内能只取决于其温度,所以,



当系统 A 完成一个循环过程,系统 I 的内能会回到其起始值。结果,系统 I 和系统 3 之间也没有净能量的交换,系统 3 的内能也会回到它的起始点。

因为系统 3 和系统 I 之间只有功交互作用,系统 3 能量回到其起始值,意味着它对系统 I 并未做净功,也就是没有导致系统 I 的体积有任何改变。可是,系统 A 也回到了它的起始状态,它的体积和位置都回到起始值,这就是说,系统 A 也不可能改变系统 I 的体积。所以, T_1 和 V_1 两者最后都回到它们的起始值,此即系统 I 经历了一场循环。可见,系统 A 的一个任意循环程序,导致的净效果是系统 I 及系统 3 也经历各自的循环程序。

在整个循环过程里,系统 A 和系统 I 的温度相同,所以每一个 $\delta q_{IA}/T$ 都等于其对应的 $-\delta q_{AI}/T$ 。不过我们已经知道,对于理想气体的循环程序, $\oint \delta q/T = 0$, 所以:

$$\oint \delta q_{IA}/T = \oint -\delta q_{AI}/T = 0 = \oint \delta q_{AI}/T$$

结果, $\oint q_{AI}/T$ 也必定是个完全微分。

但是我们已经知道,系统 A 毫不在意与它进行功或热交互作用的伙伴(外界或其他系统)。所以,对于任何一个系统的任何一个可逆热交换而言(“可逆”意味着该系统的温度必须在任何刹那都是均匀的,这样才可以指定一个温度 T):

$$\delta q_A/T = dS_A$$

由于系统 A 的组成及结构都没有任何限定,于是,对“任何”一个系统,熵这个性质可按上式定出,熵的变化量便得以计算出来——证明完毕!

虽然简单,你刚刚忍受的推论还真有点错综复杂。以下的定性描述,是整个推论的重点摘要:

1. 让一个任意系统经历一个任意的循环程序,而其所有的功和热交

相互作用都只对一个理想气体系统作用。

2. 让理想气体的温度一直维持和任意系统相同。办法是让理想气体系统和另一个系统有绝热可逆的功交互作用,这样一来,任意系统循环回到起始状态时,理想气体也经历了一场循环,因为它的性质(包括温度,因此也包括能量)最后都回到起始点的值。

3. 当理想气体做了一个循环程序, $\oint \delta q/T = 0$, 所以, $\delta q/T$ 必定是某个性质的完全微分。由于过程中,理想气体的每一个 $\delta q/T$ 等于任意系统的 $-\delta q/T$, 所以对任意系统也是 $\oint \delta q/T = 0$ 。因此,任意系统的 $\delta q/T$ 是个完全微分,也就可以被认定为某个性质的微分,我们以此为 dS , 称为熵。



附录 IV

元素原子量

元素原子量^①

元素	符号	原子序	原子量	元素	符号	原子序	原子量
锕 Actinium	Ac	89	[227]	铕 Europium	Eu	63	151.96
铝 Aluminum	Al	13	26.9815	镄 Fermium	Fm	100	[257]
镅 Americium	Am	95	[243]	氟 Fluorine	F	9	18.9984
锑 Antimony	Sb	51	121.75	钫 Francium	Fr	87	[223]
氩 Argon	Ar	18	39.948	钆 Gadolinium	Gd	64	157.25
砷 Arsenic	As	33	74.9216	镓 Gallium	Ga	31	69.72
砹 Astatine	At	85	[210]	锗 Germanium	Ge	32	72.59
钡 Barium	Ba	56	137.34	金 Gold	Au	79	196.967
锫 Berkelium	Bk	97	[247]	铪 Hafnium	Hf	72	178.49
铍 Beryllium	Be	4	9.0122	氦 Helium	He	2	4.0026
铋 Bismuth	Bi	83	208.980	铥 Holmium	Ho	67	164.930
硼 Boron	B	5	10.811	氢 Hydrogen	H	1	1.00797

^① 原子量是以碳 12 为标准： $^{12}\text{C}=12.00000$ 。有括号的代表放射性元素；给出的原子量数值，是该元素在自然界中最丰富或者最稳定（半衰期最长）的同位素的质量数。（104 号元素和 105 号元素在本书完成时还没有正式命名。编按：这两个元素现在分别命名为𬬻 rutherfordium [Rf]和金杜 dubnium[Db].）

续表

元素	符号	原子序	原子量	元素	符号	原子序	原子量
溴 Bromine	Br	35	79.909	铟 Indium	In	49	114.82
镉 Cadmium	Cd	48	112.40	碘 Iodine	I	53	126.9044
钙 Calcium	Ca	20	40.08	铱 Iridium	Ir	77	192.2
锎 Californium	Cf	98	[251]	铁 Iron	Fe	26	55.847
碳 Carbon	C	6	12.01115	氙 Krypton	Kr	36	83.80
铈 Cerium	Ce	58	140.12	镧 Lanthanum	La	57	138.91
铯 Cesium	Cs	55	132.905	镭 Lawrencium	Lw	103	[257]
氯 Chlorine	Cl	17	35.453	铅 Lead	Pb	82	207.19
铬 Chromium	Cr	24	51.996	锂 Lithium	Li	3	6.939
钴 Cobalt	Co	27	58.9332	镥 Lutetium	Lu	71	174.97
铜 Copper	Cu	29	63.54	镁 Magnesium	Mg	12	24.312
锔 Curium	Cm	96	[247]	锰 Manganese	Mn	25	54.9380
镝 Dysprosium	Dy	66	162.50	钔 Mendeleevium	Md	101	[256]
镳 Einsteinium	Es	99	[254]	汞 Mercury	Hg	80	200.59
铒 Erbium	Er	68	167.26	钼 Molybdenum	Mo	42	95.94

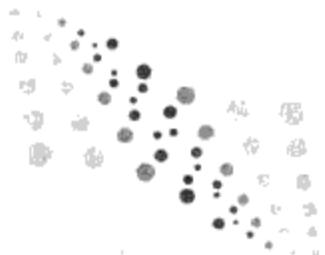
元素	符号	原子序	原子量	元素	符号	原子序	原子量
钕 Neodymium	Nd	60	144.24	硅 Silicon	Si	14	28.086
氖 Neon	Ne	10	20.183	银 Silver	Ag	47	107.870
镎 Neptunium	Np	93	[237]	钠 Sodium	Na	11	22.9898
镍 Nickel	Ni	28	58.71	锶 Strontium	Sr	38	87.62
铌 Niobium	Nb	41	92.906	硫 Sulfur	S	16	32.064
氮 Nitrogen	N	7	14.0067	钽 Tantalum	Ta	73	180.948
镎 Nobelium	No	102	[254]	锝 Technetium	Tc	43	[99]
锇 Osmium	Os	76	190.2	碲 Tellurium	Te	52	127.60
氧 Oxygen	O	8	15.9994	铽 Terbium	Tb	65	158.924
钯 Palladium	Pd	46	106.4	铊 Thallium	Tl	81	204.37
磷 Phosphorus	P	15	30.9738	钍 Thorium	Th	90	232.038



续表

元素	符号	原子序	原子量	元素	符号	原子序	原子量
铂 Platinum	Pt	78	195.09	铥 Thulium	Tm	69	168.934
钚 Plutonium	Pu	94	[244]	锡 Tin	Sn	50	118.69
钋 Polonium	Po	84	[210]	钛 Titanium	Ti	22	47.90
钾 Potassium	K	19	39.102	钨 Tungsten	W	74	183.85
镨 Praseodymium	Pr	59	140.907	铀 Uranium	U	92	238.03
钷 Promethium	Pm	61	[145]	钒 Vanadium	V	23	50.942
镤 Protactinium	Pa	91	[231]	氙 Xenon	Xe	54	131.30
镭 Radium	Ra	88	[226]	镱 Ytterbium	Yb	70	173.04
氡 Radon	Rn	86	[222]	钇 Yttrium	Y	39	88.905
铼 Rhenium	Re	75	186.2	锌 zinc	Zn	30	65.37
铑 Rhodium	Rh	45	102.905	锆 Zirconium	Zr	40	91.22
铷 Rubidium	Rb	37	85.47	□	□	104	[260]
钌 Ruthenium	Ru	44	101.07	□	□	105	[262]
钐 Samarium	Sm	62	150.35				
钪 Scandium	Sc	21	44.956				
硒 Selenium	Se	34	78.96				

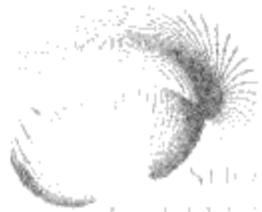
引自 J. Widom and S. Edelstein, *Chemistry: An Introduction to General, Organic, and Biological Chemistry*. Copyright © 1981 by W. H. Freeman and Company.



符号表

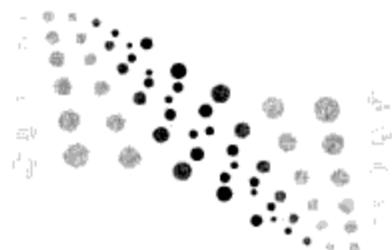
以下是本书中所用到的符号。当大写和小写用于同一个“可延伸”的性质(亦即取决于系统质量大小的性质),大写字母是指 1 摩尔的物质,而小写字母是针对单位质量(或称“比质量”,例如,每克或每磅)而言。需要注明“量纲”的时候,会用 m (质量)、 l (长度)、 t (时间)和 deg (温度)写出。

- a 范德华状态方程式中的常数(对应于特定气体),它反映了分子间的吸引力, $l^5/t^2 m$; 加速度, l/t^2
- b 协体积(分子本身实际所占的体积,因此是空间中别的分子无法占用的体积),状态方程中的校正因子, l^3/m
- C 总热容(量), $ml^2/t^2 deg$
- $^{\circ}C$ 摄氏温度
- C_p, c_p 每摩尔或单位质量在等压下的热容量, $l^2/t^2 deg$
- C_v, c_v 每摩尔或单位质量在等容下的热容量, $l^2/t^2 deg$
- d 运算符号,表示其后为精确或完全的微分变化
- E 总能量, ml^2/t^2
- e 自然对数的底
- F, f 力, ml/t^2



$^{\circ}\text{F}$	华氏温度
g	重力加速度
H, h	每摩尔或单位质量的焓, l^2/t^2
J	焦耳, ml^2/t^2
k	波兹曼常数, 每一分子的气体常数, $l^2/t^2 \text{ deg}$
k	千(1000)
K	凯氏温度, 绝对温标的温度单位
L	公升, l^3 ; 有时是长度
l	长度
m	质量
m	千分之一(1/1000)
M	分子量
M	百万(1,000,000)
n	摩尔数; 分子密度(单位体积的分子数)
N	亚佛加厥常数(1 摩尔的分子数)
N	牛顿, ml/t^2
p	压力, $m/t^2 l$
P	几率
Q, q	热交互作用, ml^2/t^2
R	气体常数, $l^2/t^2 \text{ deg}$
R	兰金温度, 绝对华氏温标的温度单位; 有时也叫做德列摩温度, 但很少用到此名
S, s	每摩尔或单位质量的熵, $l^2/t^2 \text{ deg}$
t	时间; 摄氏温度或华氏温度
U, u	每摩尔或单位质量的内能, l^2/t^2 ; 有时为总内能, ml^2/t^2
v	速度, l/t

V, v	每摩尔或单位质量的体积, l^3/m ; 有时为总体积, l^3
W, w	功, ml^2/t^2
x	任意自变数; 有时代表距离, l
y	任意应变变量或自变量
z	任意应变数; 有时为高度或海拔
γ	比热率, C_p/C_v 或 c_p/c_v
δ	代表非精确或非完全微分量的运算符号
∂	偏微分变化的运算符号, 意味着只有一个自变量有变化, 其他自变量保持不变
Δ	表示一定或改变或差异的运算
η	效率
θ	任意实验温度, deg
π	圆周率, 圆周长除以直径的比值
ρ	质量密度, m/l^3



习题解答

- 1-3 3,300,000 ft lb
1-4 35,738 个引擎
- 2-2 4.22K, -452.1°F, 7.61 R; 3683 K, 5678°F, 6138 R
2-3 -40
2-4 56, 10.7, 60.75, 68.5(mm)
2-5 2.310; 631 K
2-6 $T_s = 85.3$; $T_{ip} = 62.83$; $t_{ip} = -62.83$
2-7 (a) 373.15; (b) 273.15; (c) 546.30; (d) -99,999,354
2-8 (a) $t = (\mathcal{E} - a) / (b + 100c)$; (b) $\mathcal{E} = a + b(T - 273.15) + c(T - 273.15)^2$; $\mathcal{E} = a - 273.15b + (273.15)^2 c$; (c) $\theta_{(t=-100)} = 200(1 - 100b/a + 10^4 c/a)$
2-9 (a) $T_s = 298.52$; $T_i = 218.52$; (b) -218.52; (c) 480.12
2-10 $T_i = 73.20$; $T_s = 100$; $T_{mp} = 160.83$
- 3-2 388 kg; 29.47 lbm mol
3-3 1.111 kg/m³

3-4 A: 1.203 kg mol/m^3 , 60.15 kg/m^3 ; B: 0.581 kg mol/m^3 ; 58.1 kg/m^3

3-5 罗荃 > 亚芳 > 嘎芒

3-6 100.2

3-7 (a) $5.281 \times 10^{18} \text{ kg}$; (b) 3 atm(std) 或 2180 torr; (c) 413.6 N/m^2
或 3.103 torr

3-8 1937.2 kg

4-1 636.5 J

4-2 $6.915 \times 10^6 \text{ J}$; $4.988 \times 10^6 \text{ J}$

4-3 $3.099 \times 10^6 \text{ J}$

4-4 (a) $6.235 \times 10^6 \text{ J}$; (b) $8.644 \times 10^6 \text{ J}$; (c) 150 K; $2.494 \times 10^6 \text{ N/m}^2$

4-5 $(1.194 + b) \text{ m}^3$

4-6 $2.881 \times 10^6 \text{ J}$; $-1.858 \times 10^6 \text{ J}$

4-7 2560 J

4-8 4304 个气球; $6.172 \times 10^6 \text{ J}$

4-9 7890 ft lbf; 8291 ft lbf

4-10 5.44 瓦特

5-1 39.5°C

5-2 35.2°C 的淡咖啡

5-3 $0.146 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

5-4 $4.25 \times 10^8 \text{ kg}$; 8.95°C

5-5 13.333 kg 水和 1.666 kg 水蒸气, 100°C

5-6 $0.256 \text{ BTU/lbm }^\circ\text{F}$; 0.256 cal/g K

5-7 18,872 kcal; 一些热用于加热漏出去的空气。

5-8 2235 K

5-9 $aT_1 - b \ln 2$

5-10 68.5°C

6-1 (b) 900 K; (c) 0.1 atm; (d) $2RT_1$ (第1步) vs. $6.9RT_1$ (第2步)

6-2 (b); (i) $0.693RT_0$; (ii) 0; (iii) $-RT_0/4$; (iv) 0

6-3 900 K

6-4 2倍

6-6 (b) $3T_1/2$; $3V_1/2$; (c) i and ii; (d) 冷机, 因为是逆时针方向, 而且净功为负值; (e) $-0.618RT_1$

6-7 678.6

7-1 16 ft/sec

7-2 43.2 ft/sec; less; 464 ft lbf vs. 640 ft lbf

7-3 1.63倍的速度或者快 118.8 ft/sec

7-4 5.87×10^4 g

7-5 0.221 gal

7-6 55 K

7-7 7.5%

7-8 4.376 J; 0.00104°C; 45 cm

8-1 16,000 R; 20,000 R; 0 和 4000 R

8-2 (a) 1.559×10^7 J; (b) 3.118×10^6 J; (c) 3.602×10^5 J

8-3 (2) $2400R = 1.995 \times 10^4$ J; (b) 1500 K 和 125 atm

8-4 不,因为所言是不可能的,超出了“她”(HER)所容许的功率

8-5 (a)1268 J;(b)3.73

8-6 (a) 1.227×10^{12} J;(b) 2.250×10^9 g

8-7 (a)8.48 瓦特;(b)用电 2¢ vs. 用水 \$1.00

8-8 (a)1034 m/sec;(b)54,550 m

8-9 $C_V = BR; C_p = (B+1)R; n = (B+1)/B$

8-10 35 瓦特

8-11 (a) $p_b = p_o/2, p_c = p_o; V_b = V_c = 2V_o; T_b = T_o; T_c = 2T_o$

(c) $Q_{ab} = RT_o \ln(1/2); Q_{bc} = -2RT_o; Q_{ca} = 3RT_o; W_{ab} = RT_o \ln(1/2); W_{bc} = 0; W_{ca} = RT_o; W/Q_{abs} = 0.31$

8-12 36 L

10-1 26%

10-2 -10.8°F

10-3 17°C

10-4 13.3¢

10-5 35.3¢/gal

10-6 296.2 K

10-7 5696 cal/g mol; 6.145 atm

10-8 637 torr

10-9 21.15°C

11-1 13.5 mpg

11-2 3075 R; 68%

11-3 1939R; 65%

11-4 299R; 7%(到 75%)

11-5 $184R$; 6%(到 71%)

11-6 (a) $4T_0$; (b) $2.81T_0$; (c) $-5.86T_0$; (d) $-0.953T_0$; 效率是 77%

11-7 (b) $Q_{12} = RT_0 \ln 4$; $Q_{23} = -3RT_0/2$; $Q_{34} = (-RT_0/2) \ln 4$; $Q_{41} = 3RT_0/2$ (c) 效率是 24%

11-8 卡诺循环的效率是 50%。差异在于定容步骤的热交换是不可逆的。用废热回收器,斯特林循环的效率等于卡诺循环。

12-2 (a) -1.287×10^{13} cal/K; (b) 3.2×10^{13} cal/K; (c) 1.912×10^{13} cal/K

12-3 2.27×10^7 kcal/K

12-4 6.666×10^8 J/K

12-5 1553 kg; $-19,200$ J/K, 1.91×10^6 J/K, 1.892×10^6 J/K

12-6 36.7 K; 4831 J/K, 5763 J/K, 4831 J/K (N. B. $\Delta S_{\text{reservoir}} = -5763$ J/K)

12-7 pV 区域是做的净功; TS 区域是转化为功的净热

12-9 $Q_{12} = \Delta S_{12} = 0$; $Q_{23} = 4800R$, $\Delta S_{23} = 3.90R$; $Q_{34} = \Delta S_{34} = 0$; $Q_{41} = 2400R$, $\Delta S_{41} = -3.90R$; $\Delta S_{\text{宇宙}} = 6.4R$



译后记

首先,是阿姜。2005年冬,在他家,他提到这本书,已有德、法、俄等多国版本,但缺中文本。当时,觉得身为华人弟子,便大胆包揽下来。其实,想偷懒,心想找几个台湾、大陆的大学生,作出草译,自己做个现成的编辑,不就大功告成。然而,书也是第一次读(因我毕业后多年,本书才出版,姜也从来不曾向我这老学生提起这本科学入门书),这才惊艳,知道翻译要沾上他的“文气”才好。

然后,2006年春,儿子有了儿子,我家娘娘“明令”得在家蹲点,帮着照顾孙子。这才正式开始翻译,却是三天打鱼,两天晒网,而且,还不时跟着书中的“典故”去云游(上网)一番。自然还得常打断,好帮着孙子的尿布奶瓶之类的事。幸好,远亲张中行老爷(老北大,念哲学的,当代著名的“杂家”)的孙女婿刘钧,加州大学戴维斯分校的化学博士,离此不远,又早闻阿姜之名,愿意帮忙翻译。如此,便与他分工,原计一年可成。不料,没多久,张老爷的孙女珂珂被邀到纽约市高就去了,这一家子,东西两岸跑,小女儿留在爸爸身边,便也顾不过来翻译了。但他的分工,让几个章节起步成形,同时让我怠慢不得。

2007年参加范恩90寿庆(Fenn 90),阿姜问到书,我告诉他:“译一半了,年底就交卷也。”“这辈子的这个作业,可是你给的!”相视哈哈一笑,好

像又回到校园里。返家后,出于“年来尚无成”的惭愧,倒也努力做翻译的文蠹。想求快,手写稿皆扫描,电邮给中央民族大学生命与环境科学学院的学生张玉华,由他一字一字在计算机上敲出。然后,又经教授杨若明(曾多次获北京市和国家级的优秀教学成果与优秀教师奖)全书校读。

2008年,我的孪生弟乃义出书《这才是你的世界》。对出版一窍不通的我,顺他找到的藤摸瓜,和东方出版社任超副社长“连线”,又听从了李兹文化吴玫琪的建议和安排,搭上天下文化出版社科学总监林荣崧的列车,海峡两岸两社也都大力支持,是所幸也。11月开始,天下文化的毕馨云和东方出版社的许运娜细心编校,纠正不少错误,她们的努力,将本书“踢进”出场前的“最佳状态”。

世间人事,诚然是时空里相互联结的一方密网,本书得以问世亦然。以上提到的“结点”,莫不促成此译本,我由衷地感恩。或许还有我未及指认的,或许是那密网的丝络,或许是更远一点的结点,但犹如“热”的辐射,总可以感到的,我都礼敬,致以感谢。

李乃信

2008年12月

