物理专业经典教材

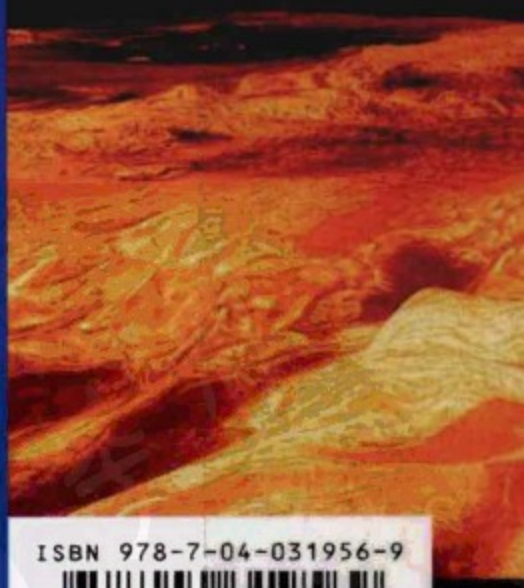
热学教程

第三版

黄淑清　聂宜如　申先甲　编
隗功民　姜宏伟　修订



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



ISBN 978-7-04-031956-9

9 787040 319569 >

定价 26.50 元

物理专业经典教材

热学教程

Rexue Jiaocheng

第三版

黄淑清　聂宜如　申先甲　编
隗功民　姜宏伟　修订

高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS　BEIJING

内容提要

本书是在第二版的基础上修订而成的。本次修订保持原书主要内容和主体框架不变，保持了原书教学适用性好的特点，主要针对中学物理热学部分消减的情况，适当降低入门难度，以便和中学教学更好地衔接；根据当前教学普遍情况，对奥托循环、熵与生命等内容进行增删调整；更新物理学史相关内容，反应学科新进展，保持物理学史部分的内容特色。本书包括七章：温度、热力学第一定律、热力学第二定律、气体动理论、气体内的输运过程、实际气体　固体　液体、相变。

本书可作为普通高等教育物理类专业热学课程的教材，也可供其他专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

热学教程/黄淑清，聂宜如，申先甲编. —3 版. —北京：高等教育出版社，2011.7

ISBN 978-7-04-031956-9

Ⅰ. ①热… Ⅱ. ①黄… ②聂… ③申… Ⅲ. ①热学-高等学校-教材 Ⅳ. ①O551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 112985 号

策划编辑	胡凯飞	责任编辑	张海雁	封面设计	杨立新	版式设计	马敬茹
插图绘制	尹　莉	责任校对	刘　莉	责任印制	田　甜		

出版发行	高等教育出版社	网　址	http://www.hep.edu.cn
社　址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.landraco.com
印　刷	北京东光印刷厂		http://www.landraco.com.cn
开　本	787×960　1/16		
印　张	18	版　次	1990 年 2 月第 1 版
字　数	330 000		2011 年 7 月第 3 版
购书热线	010-58581118	印　次	2011 年 7 月第 1 次印刷
咨询电话	400-810-0598	定　价	26.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换

版权所有　侵权必究

物 料 号　31956-00

第三版前言

本书是在第二版的基础上，根据教学需要结合读者使用此书的建议和意见修订而成的。第三版基本保持了原书的主要风格和师范教育特色。除了一般的笔误和印刷错误外，对原书的一些内容进行了适当的增删、调整，使其更加符合学生的认知规律。删除了一些过时的资料，增加了一些近年来与热学内容相关的热点问题。气体动理论部分在知识体系上作了部分调整，形成了逻辑清晰、相对独立的体系，更加符合热学自身的发展规律。部分章节有较大改动。通过修订，本书更加符合本科物理教学和教学改革的要求。修订工作分工如下：隗功民负责全书的统稿及第四、第五、第六、第七章的修订；姜宏伟负责第一、第二、第三章的修订。

本次修订工作得到原书作者的鼎力支持，并得到高等教育出版社的热心帮助，在此一并表示感谢。

修订者

2011 年 4 月 10 日

第二版前言

我们编著的高等学校试用教材《热学教程》，由高等教育出版社出版以来，先后被不少综合大学和师范院校物理专业选作教科书。在使用过程中，广大师生既肯定了原书在体系结构、内容安排等方面的优点，也发现和指出了原书存在的一些缺点和不足之处。特别是随着高等学校物理教育改革的深入发展和现代科学技术的飞速进步，对原书进行修改是势在必行的。应国家教委高等学校理科物理教学指导委员会和高等教育出版社的要求，我们在广泛征求使用单位意见的基础上，对原书作了必要的修改。

修订稿在体系设计、内容安排、重点难点处理和论述方法上，保持了原书的基本特色。在修改中我们注意联系中学教学改革和物理教学的需要，突出师范教育的特点；有选择地增加了一些富有教育意义的物理学史资料，并结合现代科学技术发展的状况，适当补充了一些热学理论研究进展和实际应用的知识。这些改进目的在于提高这部教材的科学水平和教学效果。修改中对原书的部分内容作了适当的删减、压缩、修订和调整；根据教学要求和学生自学的需要，适当增加了一些阅读材料；对一些重要概念、定律和具体知识的叙述，进行了修正；并按照新的规定，对所用的物理学单位和名词作了规范化的修订。通过这些修改，使全书的论述更加精练、准确和流畅。

在这次修订工作中，三位作者的分工如下：

黄淑清：第一、二、三、四、五章的内容修改和文字润色；全书的统稿。

聂宜如：第六、七章的内容修改和文字润色；全书阅读材料（第二章除外）的编写。

申先甲：全书物理学史资料的增补编写。

在修改过程中，我们得到了国家教委高等学校理科物理教学指导委员会副主任梁绍荣教授、北京大学包科达教授、高等教育出版社钟金城编审、黄元铭编辑以及河北大学、山东师大、广西师院、鞍山师专和我校有关教师的积极支持和热情帮助。特别是主审包科达先生对修订稿进行了逐章逐节的认真审阅，提出了许多具体、中肯的修改意见。在此一并表示感谢！

作　者

1994 年 1 月于北京首都师范大学

第一版前言

本书是我们在北京师范学院[①]历年使用的热学讲义的基础上，按1980年全国高等师范院校物理专业热学教学大纲修改补充而成的。考虑到热学课是学生在学习机械运动知识之后接触到的第一门讲述非机械运动的课程，本书强调了热运动与机械运动的区别、统计规律性与力学规律性的区别，以使学生认识物质运动形态的多样性和各自所遵从的规律的特殊性。在教学顺序上，采取了先讲述宏观理论后讲述微观理论的做法，使其符合学生由现象到本质的认识过程，并使学生由原有的用宏观观点处理问题的思维习惯改变到用微观观点处理问题有一个思想准备阶段。为了便于使读者掌握每章的要点和各章知识之间的联系，在每章开始有内容提要。章末附有习题、思考题。思考题主要是引导学生深入钻研重要的物理概念，不能代替复习提纲的作用。

本书第一至第三章由申先甲执笔，第四、五章及第六章§1、§2由黄淑清执笔，第六章§3至第七章由聂宜如执笔。全书由黄淑清统稿并选编习题、思考题。

一些兄弟师范院校的教师对本书初稿提出了不少修改意见。参加审稿会的北京师范大学(主审)、内蒙古师范大学、西北师范大学、河北师范大学、天津师范大学物理系的教师又对本书修改稿进行了认真细致的审阅，提出了不少宝贵意见。本院物理系孙念台、李申生先生审阅了本书部分内容；佟盛勋、李荫乔先生以及校内外许多其他教师对本书的出版工作给予了大力支持。对于以上各方面的热情帮助，编者在此表示衷心的感谢。

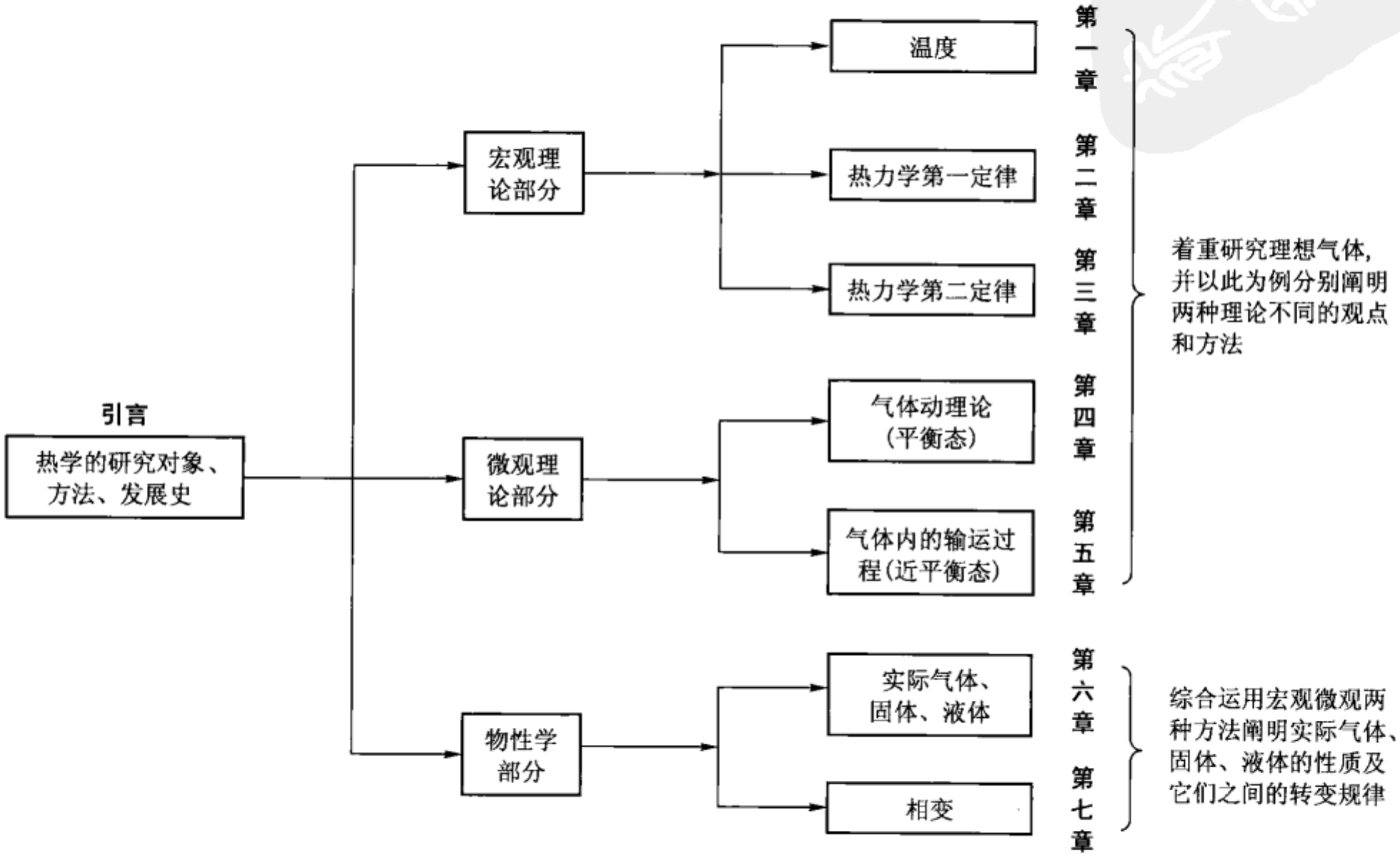
由于受编者水平所限，本书定会有不少缺点和错误，恳请广大教师和读者批评指正。

编　者

1984年8月

① 现为首都师范大学.

本教程内容体系示意图


引言
热学的研究对象、方法、发展史
宏观理论部分
温度
热力学第一定律
热力学第二定律
微观理论部分
气体动理论（平衡态）
气体内的输运过程（近平衡态）
物性学部分
实际气体、固体、液体
相变
第一章
第二章
第三章
第四章
第五章
第六章
第七章
着重研究理想气体，并以此为例分别阐明两种理论不同的观点和方法
综合运用宏观微观两种方法阐明实际气体、固体、液体的性质及它们之间的转变规律

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010)58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010)82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目　录

本教程内容体系示意图

引言 …… 1

§0－1　热学的研究对象 …… 1

§0－2　热力学系统的宏观描述和微观描述 …… 2

§0－3　热学发展简史 …… 3

第一章　温度 …… 6

§1－1　平衡态　状态参量 …… 6

§1－2　热力学第零定律和温度 …… 8

§1－3　温标的建立 …… 11

§1－4　理想气体物态方程 …… 21

第一章思考题 …… 28

第一章习题 …… 29

第二章　热力学第一定律 …… 32

§2－1　热力学系统的过程 …… 32

§2－2　功 …… 34

§2－3　内能　热量　焦耳热功当量实验 …… 37

§2－4　热力学第一定律 …… 42

§2－5　理想气体的内能、热容和焓 …… 45

§2－6　热力学第一定律对理想气体几种典型过程的应用 …… 49

§2－7　循环过程 …… 62

阅读材料　技术上的循环实例 …… 67

第二章思考题 …… 71

第二章习题 …… 73

第三章　热力学第二定律 …… 78

§3－1　热力学第二定律 …… 78

§3－2　实际宏观过程的不可逆性 …… 81

§3－3　卡诺循环 …… 87

§3－4　卡诺定理 …… 90

§3－5　热力学温标 …… 96

§3－6　熵与热力学第二定律 …… 100

*§3－7　自由能 …… 109

阅读材料　氨吸收制冷 …… 110
第三章思考题 …… 111
第三章习题 …… 112
第四章　气体动理论 …… 115
§4－1　分子动理论的基本观点 …… 115
§4－2　理想气体的压强 …… 125
§4－3　温度的微观实质 …… 133
§4－4　气体分子按速率分布的实验测定及速率分布的数学表述 …… 137
§4－5　麦克斯韦速率分布律 …… 141
§4－6　玻耳兹曼分布律　重力场中微粒按高度的分布 …… 148
§4－7　能量按自由度均分定理 …… 152
§4－8　理想气体的内能和摩尔热容 …… 156
§4－9　气体动理论与热力学定律 …… 160
阅读材料　玻耳兹曼 H 定理 …… 164
第四章思考题 …… 166
第四章习题 …… 167
第五章　气体内的输运过程 …… 169
§5－1　气体分子的平均自由程 …… 169
§5－2　黏性现象的宏观规律及其微观解释 …… 174
§5－3　热传导现象的宏观规律及其微观解释 …… 179
§5－4　扩散现象的宏观规律及其微观解释 …… 180
§5－5　三种输运现象的讨论及理论与实验结果的比较 …… 183
阅读材料(Ⅰ)　远离平衡态的非平衡态过程研究工作简介 …… 186
阅读材料(Ⅱ)　温室效应 …… 187
第五章思考题 …… 189
第五章习题 …… 189
第六章　实际气体　固体　液体 …… 191
§6－1　范德瓦耳斯方程 …… 191
§6－2　实际气体的内能　焦耳－汤姆孙效应 …… 197
§6－3　晶体的宏观特征及微观结构 …… 204
§6－4　晶体中粒子的结合力和结合能 …… 210
§6－5　晶体中粒子的无规则运动　固体的热容和热膨胀 …… 214
§6－6　液体的微观结构 …… 219
§6－7　液体的表面张力 …… 221
§6－8　弯曲液面下的附加压强 …… 226
§6－9　毛细现象及毛细管公式 …… 231
第六章思考题 …… 234
第六章习题 …… 235

第七章　相变 …… 238
§7－1　相和相变的一般概念 …… 238
§7－2　蒸发与沸腾　饱和蒸气压 …… 240
§7－3　二氧化碳实验等温线　液气二相图 …… 246
§7－4　范德瓦耳斯等温线 …… 252
§7－5　克拉珀龙方程 …… 256
§7－6　临界温度很低的气体的液化　低温 …… 259
§7－7　固液相变　固气相变　三相点 …… 262
§7－8　实际物质的 $p-V-T$ 曲面 …… 268
第七章思考题 …… 270
第七章习题 …… 271
习题答案 …… 272
附录 …… 275
Ⅰ．本书主要物理量的国际单位制名称及符号 …… 275
Ⅱ．热学常用单位换算 …… 276
参考书目 …… 277

引　言

§0-1　热学的研究对象

生活和生产中的大量实践表明，当物体的冷热程度发生变化时，物体的大小、聚集状态、力学性质和电学性质等也将发生变化. 例如，物体受热后体积膨胀；水冷却到一定程度会变成冰；钢件经过热处理硬度会变化；导线受热后电阻会增大等等. 这些与物体冷热程度有关的物理性质及状态的变化，统称为**热现象**. 宏观物质（由大量微观粒子如分子、原子或离子所组成的系统）以热现象为主要标志的这种运动形态称为**热运动**①. 科学研究结果表明，宏观物质的热运动实质上就是组成这物质的大量微观粒子的无规则（机械）运动在总体上所表现出的一种运动（非机械运动）形态. 宏观物质的以上这些热性质和热运动规律及其应用等，是热学研究的基本内容. 热学是物理学的一个重要组成部分.

在自然界发生的实际过程中，热运动与机械运动、电磁运动、化学运动等等其他运动形态之间存在着广泛和深刻的内在联系. 例如当车刀切削金属工件时工件会变热，擦在皮肤上的酒精挥发时，皮肤会感觉凉，在氢和氧化合成水的化学反应中，伴随着放热现象，等等. 这都表明，在自然界发生的实际过程中，热现象和其他现象往往是相伴而生的. 特别值得指出的是，在实际过程中，经常发生着各种运动形态之间在一定条件下的相互转化. 例如，通过摩擦，可以实现机械运动向热运动的转化；而通过燃料在内燃机汽缸内的燃烧，产生高温高压气体膨胀做功，则又实现了热运动向机械运动的转化；电流通过电阻丝时电阻丝发热，从而实现了电磁运动向热运动的转化；而在温差电堆中，则实现了热运动向电磁运动的转化. 热运动和其他运动形式之间的相互转化，构成了热学研究的另一个重要基本内容.

综上所述，**热学是以物质的热运动以及热运动与其他运动形态之间的转化规律为其研究对象的一门学科**. 热学理论在热机的研制，化学、冶金、气象学的研究，以及原子核反应堆的设计上，都有重要的应用.

---

① 在一般教材中，“热运动”一词有两种含义：一种是作为宏观物质的一种运动形态来使用的（如谈到宏观物质的热运动与其他运动形态之间的转化时所用到的那样）；另一种是作为构成宏观物质的微观粒子的运动形态（无规则的位置移动）来使用的. 本教材中提到的热运动指第一种含义，在用于第二种含义时直接使用“分子无规则运动”一词.

§0-2 热力学系统的宏观描述和微观描述

一、热力学系统

在研究物理现象时,人们通常只注意某一物体或物体系,并想象地把它同周围的物体隔离开来.在热学中,我们把这一被确定为研究对象的物体或物体系叫做**热力学系统**,简称**系统**.在系统边界外部,与系统发生相互作用,从而对系统的状态直接产生影响的物质叫做系统的**外界**.根据系统与外界相互关系的不同,可对系统进行分类:与外界既不交换物质又不交换能量的系统叫做**孤立系统**;与外界不交换物质,但可交换能量的系统叫做**封闭系统**;与外界既交换物质又交换能量的系统叫做**开放系统**.

二、热力学系统的宏观描述与微观描述

在物理学中,通常根据物质层次的不同而把物理现象分为宏观现象和微观现象.**宏观现象**一般是指由大量微观粒子组成的系统在总体上所表现出来的现象,如气体的膨胀,物质的聚集态的转变等;**微观现象**一般是指原子、分子等微观粒子所发生的现象,如分子的运动,分子间的碰撞等.描述系统宏观性质的物理量称为**宏观量**.如物体的温度、压强、热容等;描述粒子微观性质的物理量称为**微观量**,如分子的质量、分子的速度等.宏观现象与微观现象是紧密联系着的.

热现象是一种宏观现象,但可以从宏观和微观两种不同的观点着眼,采用不同的方法加以研究.所谓宏观观点,是从系统的宏观总体上来观察和考虑问题.用宏观量来描述系统状态的方法叫做**宏观描述**.微观观点则是从组成宏观物体的大量分子的运动和相互作用着眼来考虑问题.例如在经典物理中,只要给出所有每个粒子的运动状态(可用微观量坐标 q_i 和动量 p_i 表示,$i=1,2,\cdots,N$. N 是系统包含的粒子的总数),就可确定系统的总体状态.用大量的微观量来描述系统状态的方法叫做**微观描述**.

三、热学的宏观理论与微观理论

根据对热学系统描述方法的不同,形成了热学的两种理论:宏观理论与微观理论,即热力学和统计物理学.**热力学**不涉及物质的微观结构,只是根据由观察和实验所总结出来的宏观热现象所遵循的基本定律,用严密的逻辑推理方法,研究系统的热学性质,这是关于热现象的宏观理论.**统计物理学**则是从物质内部的微观结构出发,即从组成物质的分子、原子的运动和它们之间的相互作用出发,依据每个粒子所遵循的力学规律,用统计的方法阐明系统的热学性质,认为系统

的宏观性质是大量微观粒子无规则运动的平均效果,宏观量是微观量的统计平均值.热力学所得到的结果,并不依赖于统计物理学所不得不做出的各种简化的假设,因而一般是精确和可靠的,可以用来验证微观理论的正确性;但是由于热力学没有深入到现象的微观运动机理中去,无法阐明诸如压强、温度、内能、熵等这些宏观量的深刻含义.统计物理学则深入到热现象的本质,从分子运动出发求出宏观观测量的微观决定因素,这就弥补了热力学的缺陷.但由于统计物理学方法需从特定的微观模型出发讨论问题,而这种模型是简化的,因而理论得出的结果也往往是近似的.总之,热力学和统计物理学在对热现象的研究上各具所长,又各有不足,用这两种方法研究热学,正好互为补充,相辅相成.正如美国物理学家托尔曼(R. C. Tolman,1881—1948)所说①:"以较为抽象的统计力学来对热力学作出了完满的解释,这是物理学的最大成就之一.此外,由于统计力学的研究更带有根本性,因而它可能使普遍的热力学原理得到极为重要的补充."

本教程先介绍研究热学的宏观方法,然后介绍微观方法.

§0-3 热学发展简史

火的利用可以追溯到久远的古代,古人在生活和生产中早已接触到许多热现象.但是,由于生产和认识水平的限制,在很长时期内,人们对热的本质只有一些初浅的想法.在古代,对于热现象的本质曾产生过两种不同的看法.古希腊米利都学派的阿那克西曼德(Anaximander,约公元前611—547)把火看作是与土、水、气并列的一种元素,它们都是由某种原始物质形成的世界四大主要元素.爱非斯的赫拉克利特(Heraclitus,约公元前550—475)更认为火是一切自然现象的统一的基础,他认为整个世界的过去、现在和未来"永远是一团永恒的活火".后来,西西里岛的恩培多克勒(Empedocles,约公元前500—430)明确提出四元素学说,认为万物都是由土、水、火、气四种元素在数量上不同比例的配合组成的.这种学说与我国殷周之际产生的五行说很相似,五行说认为金、木、水、火、土是构成世界万物的五种基本元素,称为五行.在这些学说中,都把火当作自然界的一个独立的基本要素.另一种观点则把火看作是一种物质运动的表现形式.中国古代提出的元气说,就认为热(火)是物质元气聚散变化的表现.古希腊学者柏拉图(Plato,公元前427—347)认为火和热现象本身就是摩擦和碰撞引起的,"但这就是运动".

17世纪以后,不少人根据摩擦生热现象,认为热是一种特殊的运动.英国的唯物主义哲学家弗兰西斯·培根(Francis Bacon,1561—1626)在归纳大量经验

① 转引自:瑞斯尼克 R,哈里德 D. 物理学 第一卷 第二册. 郑永令,等译. 北京:科学出版社,1980:627.

事实的基础上断言热的实质就是物体内部微粒的运动. 这个观点影响了许多哲学家和自然科学家,逐渐出现了一些定性的分子运动假设. 玻意耳(Robert Boyle,1627—1691)认为热是"物体各部分发生的强烈而杂乱的运动";[①]笛卡儿(René Descartes,1596—1650)把热看作是物质粒子的一种旋转运动;胡克(Robert Hooke,1635—1703)用显微镜观察了火花,认为热"是一个物体的各个部分的非常活跃和极其猛烈的运动";牛顿(Isaac Newton,1642—1727)也指出物体的粒子"因运动而发热". 到 1738 年,伯努利(Daniel Bernoulli,1700—1782)则从气体分子与器壁碰撞的概念导出了玻意耳定律. 18 世纪 40 年代,罗蒙诺索夫(Ломоносов,1711—1765)明确提出了热是物质内部分子运动的表现以及气体分子运动是无规则的重要思想. 但是总的说来,热的运动学说当时由于还缺乏精确的实验根据,尚未形成科学的理论.

18 世纪中叶以后,系统的计温学和量热学的建立,使热现象的研究走上实验科学的道路. 当时,由于各种物理现象的相互联系尚未被揭示出来,还由于化学的进展以及形而上学思想的影响,大多数物理学家以孤立的、片面的观点看待事物. 所以就用一种臆想的特殊物质——热质来解释自然界的冷热变化. 1798 年和 1799 年,伦福德(Count Rumford,1753—1814)和戴维(H. Davy,1778—1829)先后以金属钻削实验和两块冰在真空容器中摩擦融化的实验,对热质说进行了反驳.

19 世纪 40 年代,德国医生迈耶(Robert von Mayer,1814—1878)、德国物理学家和生理学家亥姆霍兹(H. Helmholtz,1821—1894)、英国律师格罗夫(W. R. Grove,1811—1896)、丹麦物理学家柯尔丁(L. A. Colding,1851—1888)等先后通过不同的研究途径确定了热力学第一定律. 即能量守恒定律. 特别是英国物理学家焦耳(James Prescott Joule,1818—1889)所做的测定热功当量的大量精确实验(§2-3),给予了热力学第一定律以坚实的实验基础.

1824 年,法国青年工程师卡诺(Sadi Carnot,1796—1832)研究了理想热机的效率问题. 在热力学第一定律建立以后,德国物理学家克劳修斯(R. E. Clausius,1822—1888)和英国物理学家开尔文(Kelvin,即 W. Thomson,1824—1907)重新分析了卡诺的工作,各自独立地发现了热力学第二定律. 它的基本内容是:涉及热现象的过程是不可逆的. 在把两个基本定律应用到各种具体问题的过程中,找到了反映物质各种性质的相应的热力学函数.

1850 年前后,物理学界普遍认识到了热现象和分子运动的联系,分子动理论得到飞跃的发展. 很多学者先后在分子动理论方面做了大量的工作. 克劳修斯、麦克斯韦(James Clerk Maxwell,1831—1879)、玻耳兹曼(Ludwig Boltzmann,

① 引自:John Tyndall, Heat a mode of Motion, 6th Edition, p. 33.

1844—1906)的工作为分子动理论奠定了基础.克劳修斯运用统计方法正确地导出了玻意耳定律,得到了气体的压强和分子的平均平动动能成正比,而分子的平动动能又正比于绝对温度等基本认识.他还首先引进分子运动自由程的概念.麦克斯韦最先得到了分子速度分布律(1859).玻耳兹曼则进一步在速度分布律中引进重力场(1868).这些工作使分子动理论从一些定性的论据发展成一个系统的定量的理论.

在分子动理论的发展过程中,一个新的观念,即概率的考虑在物理学中出现了.人们逐渐认识到,任何试图测定每单个分子运动的企图是困难的和没有意义的,压强、温度等宏观性质都是大量分子杂乱运动的宏观表现,所以需要考虑的是这些分子运动的平均性质.在 1870 年以后,玻耳兹曼和麦克斯韦都提出了研究宏观平衡性质的概率统计法.1887 年玻耳兹曼从概率概念出发,给予热力学第二定律以统计解释.这些工作为统计力学奠定了基础.1902 年吉布斯(Joseph Willard Gibbs.1839—1903)出版了他的统计力学著作,把玻耳兹曼和麦克斯韦所创立的统计方法推广而发展成为系统的理论,从而使热学上很多与平衡态有关的问题获得了普遍的解决.统计力学理论使热力学过程的不可逆性失去绝对的意义,它指出任何宏观平衡态都必然伴随着永不停息的微小涨落.这种涨落说明了布朗(Robert Brown,1773—1858)在 1827 年发现的悬浮在液体中的花粉粒子持续的无规则运动(布朗运动).1904、1905 年斯莫卢霍夫斯基(Smoluchowski,1872—1917)和爱因斯坦(Albert Einstein,1879—1955)提出和完成了关于布朗运动的统计理论.

可见,分子动理论是统计力学的前身.这二者和涨落理论一起构成了统计物理学的三个组成部分.本教程不全面介绍统计物理学,只讨论分子动理论.

19 世纪末、20 世纪初,关于热容量理论和黑体辐射能谱分布规律的研究,揭示了经典统计物理学理论的重大缺陷,发现了微观运动的新的特性.1900 年普朗克提出了能量量子化的假设.这种假设成功地解释了黑体辐射问题,并正确地解释了气体比热容和固体比热容随温度变化的规律.这一进展最终促使经典统计物理学发展成为量子统计物理学,有力地推动了固体、液体(统称为凝聚态)和等离子体中各种物理性质的研究.

20 世纪 50 年代以后,非平衡态热力学和统计物理学理论得到迅速发展.60 年代末,以比利时物理学家普里高津(I. Prigogine)为代表所创立的关于非平衡态系统自组织现象的理论,把旧的热学理论从平衡态和近平衡态推进到远离平衡态的领域,为寻找从无序到有序转化的途径提供了新的思想和新的概念.但是相对于平衡态理论来讲,非平衡态理论还很不完善,有待继续研究和发展.

第一章　温　　度

本章首先介绍如何从宏观角度描述一个热力学系统的平衡状态，进而研究如何根据热力学第零定律给出热学中的重要物理量——温度的定义，并以各种经验温标为例阐述温度测量的依据和标度方法，然后着重介绍理想气体温标. 最后讨论如何根据理想气体温标的定义通过实验来确定表示理想气体宏观参量之间关系的理想气体状态方程，并说明理想气体状态方程的应用.

§1－1　平衡态　状态参量

一、热力学系统的平衡态

实验事实表明，一个不受外界影响的孤立系统，如果最初各部分的宏观性质不均匀，则经过足够长的时间以后，将逐步趋于均匀一致，最后保持一个宏观性质不再变化的状态. 例如，将一块烧红的铁投入一盆冷水中，如果铁块、水和盆不与外界发生相互作用而构成一孤立系统，则经过一定时间以后，铁和水以及水的各部分的冷热状态将趋于均匀一致，并最终保持这一状态而不发生变化. 又如密闭容器中的水在一定温度下当蒸发达到一定蒸汽压值后，蒸发现象将停止，水和水汽都将不再发生宏观变化. 我们把**孤立系统最终达到的这种所有宏观性质都不随时间变化的状态叫做平衡态**.

在热力学中处于平衡态的系统必须同时满足**三种平衡条件**：(1) **力学平衡**. 要求系统内部及系统与外界之间不存在未被平衡的相互作用力；(2) **热平衡**. 要求系统内部各部分间及系统与外界之间不存在温度差(§1－2)；(3) **化学平衡**. 要求系统各部分不再自发趋向于内部结构的变化(例如发生化学反应和相变(§7－1)). 其中任何一种平衡的破坏都将引起系统平衡态的破坏.

应该指出，平衡态的概念不同于**稳定态**. 例如，两端分别与冷热程度不同的恒温热源接触的金属棒经过一段时间后，棒上各点将有确定的冷热状态(不随时间变化)，此即稳定态，但这种稳定状态是在外界热源的维持和热传导过程不断进行的情况下实现的，金属棒与外界有能量交换，它不是一个孤立系统，所达到的最终状态也就不是平衡态. 如果此时撤去热源，使金属棒与周围无能量交换，则棒上各点的冷热状态将自动发生变化，直到各处冷热均匀为止. 这个最终状态才是平衡态.

在不存在外力场或外力场可以忽略的情况下，一个均匀系统(如均匀气体，

均匀液体或均匀固体)在达到平衡态时,它内部的各种宏观性质处处一样;对于一个非均匀系统(如前面所说的由水和水蒸气组成的系统)来说,在达到平衡态时,它内部的某些宏观性质各处一样,另一些宏观性质则并非处处相同.这时,可以将系统分成若干均匀部分,每个均匀部分内部的宏观性质则是处处一样的.在外力场(例如重力场)不可忽略的情况下,一个系统达到平衡态时,它内部的某些宏观性质就不是均匀的(例如在地面上不同高度处大气的压强和密度不同).

应当指出,当系统处于平衡态时,组成系统的分子仍在不停地运动着,只是分子运动的平均效果不随时间改变.这种微观运动平均效果的不变性,在宏观上就表现为系统的宏观性质保持恒定不变.在系统达到了平衡态后,仍可能发生偏离平衡态的所谓**涨落现象**因此,热力学平衡态是一种动态平衡.为了与力学平衡相区别,我们把热力学中的平衡称为**热动平衡**.还应指出,世界上的事物都是互相联系、互相作用着的,系统完全不受外界影响,因而宏观性质保持绝对不变的情况在实际中是不存在的.平衡态只是一个理想的概念,是在一定条件下对实际情况的概括和抽象,在许多实际问题中,把实际状态近似地当作平衡态来处理,可以使问题得到简化.

二、状态参量

现在讨论如何描写一个热力学系统的平衡态.前已指出,当系统达到平衡态时,系统内能观察到的一系列宏观性质都不随时间改变,因而都可以用某些确定的物理量来表征.当状态确定时,这些物理量都具有一定的值.反过来讲,当这些表征系统总体宏观性质的物理量值一定时,系统的状态也就确定了.这样,我们就可以选择其中若干个可由实验测定的物理量作为描写系统状态的变量,这些表征系统宏观性质或状态的量叫做**状态参量**.究竟需要用多少个状态参量才能唯一地确定一个系统的状态?这由系统的复杂程度和所研究问题的要求来决定.

对于一定质量、一定种类的化学纯的气体系统,可以用体积 V 和压强 p 两个参量描写其状态.实验事实表明,当系统达到了平衡态时,它的体积和压强确定不变.这时如果保持其压强不变而对气体加热,气体的体积将膨胀;相反,如果保持它的体积不变而加热,气体的压强则增大.这表明气体的体积和压强是可以独立改变的.所以,对于这样一个简单系统,需要同时用到描述系统几何性质的**几何参量**体积和描述系统力学性质的**力学参量**压强来完全确定其平衡态.对于均匀液体和均匀的、各向同性的固体,也可以用体积和压强来描述它们的状态.

对于含有两种或两种以上分子的混合气体系统(这种系统,在一定条件下其内部还可以发生化学反应,在本书中,只研究那些不发生化学反应或正向化学反应与逆向化学反应已达到平衡的混合气体系统.)来说,若要对系统的状态作完全的描述,除了上述的体积和压强外,还需要用到表征系统化学成分的参量,即**化学参量**.例如两瓶都是由氧气和氮气组成的混合气体,即使它们的体积和压强都相

同,但若它们所含氧气和氮气的比例不同,它们的状态仍然是不相同的,因此必须用表示每种化学组分的**物质的量**来加以区别.物质的量的单位叫**摩尔**[①](mol).

当系统受到外力场的作用时,除了上述几类参量外,还必须加上一些新的参量,才能对系统的平衡状态作完全的描述,例如,在研究电场中电介质的性质时,还需用电场强度和电极化强度等电学参量来描述它的电状态;对于磁场中的磁介质,需用磁感应强度和磁化强度等磁学参量来描述它的磁状态.

一般地说,为了确定地描写一个热力学系统的平衡态,需要用到几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四种不同类型的状态参量.下节将要看到,为了完整地描述一个热力学系统的状态,还须再引入一个热学参量——温度.

§1-2　热力学第零定律和温度

热力学的研究内容涉及一系列与系统的冷热变化有密切关系的热效应或热现象.但是上述四类参量不能直接表达系统的冷热特点,因此在热学中还必须引进一个新的,为热学所特有的状态参量,这个量就是**温度**.

随着生产的发展和科学的进步,人类对自然界的认识从深度和广度上不断加深扩大,所感知的温度范围也在逐步扩大.图 1.1 标出了目前人们已观测到的温度范围(不包括负温度).

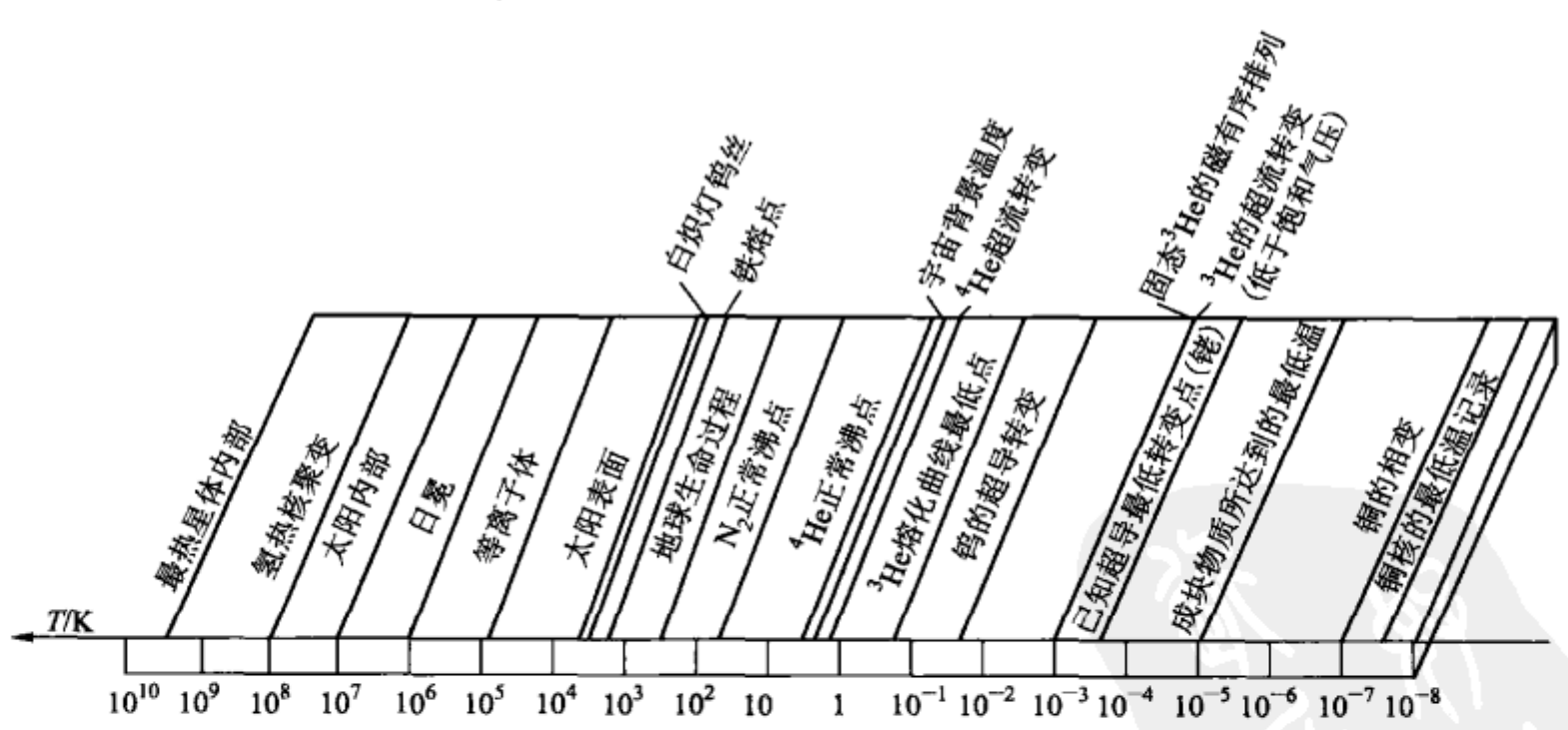


图 1.1　现代科学技术已观测到的温度范围

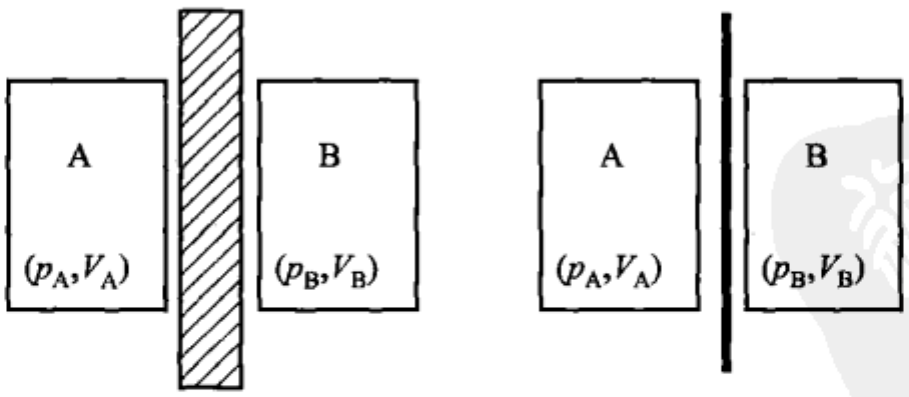
① 1971 年国际计量大会决定,以摩尔(mol)为单位来表示一系统的物质的量.如果一定量的某物质中所包含的结构粒子(可以是分子、原子、离子、电子或其他粒子)的数目与 0.012 kg 碳 - 12(^{12}C)中的原子数 N_A 相等,则该物质的量为 1mol.1mol 物质的质量,叫摩尔质量,$N_A = 6.022 \times 10^{23}/\text{mol}$,称为阿伏伽德罗常量.在使用物质的量时,要指明结构粒子.如果粒子是分子,就指明某分子的物质的量是多少;如果粒子是原子,就指明某原子物质的量是多少.一定气体的物质的量,即为该气体的质量与其摩尔质量的比值.

温度本来是以人们触摸物体时的冷热感觉为基础而形成的概念.通过触觉,人们可以把各个物体按冷热程度排列起来,即判定 A 比 B 热,B 比 C 热等等,感觉越热的,温度也越高.因此在初级物理学中,温度常定义为表示物体的冷热程度的物理量.但是我们知道,不指明量度物体冷热程度是否相同的客观标准而凭主观感觉来判定物体温度高低的做法是不精确的和不可靠的,它不仅不能定量地表示出温度的差异,而且有时会把冷的物体当成热的,把热的物体当成冷的.英国哲学家洛克(John Locke,1632—1704)在 1690 年曾设计了一个很简单的实验以证明凭感觉判定温度高低的不可靠性:用三个容器,分别盛以冷水、温水和热水,先把两只手分别浸在冷水和热水中,就会感到一个容器里的水是冷的,另一个容器里的水是热的.然后把两只手同时浸入温水中,这时两只手就会得到相互矛盾的两种感觉:一只手觉得水是热的,另一只手觉得水是冷的;但事实上容器中的温水处于同一温度.经验还表明,温度相同而材料不同的物体也会给出冷热不同的感觉,从而造成具有不同温度的错觉.另外,直接利用触觉来感知温度的范围也是很有限的.因此,必须给温度建立起严格的、科学的定义,并且确定一个客观的、可以用数值表示的量度方法.

一、热力学第零定律

1. 热平衡

实验事实表明,一个处于平衡态的系统的状态参量,有赖于与它相邻的其他系统和将其与相邻系统隔开的界壁的性质.设有两个分别处于平衡态的系统 A 和 B,其状态参量分别为 p_A,V_A 和 p_B、V_B.现用一如石棉板这类材料做成的厚壁将它们隔开并紧靠在一起,则它们的状态参量(p_A,V_A)和(p_B、V_B)将彼此不发生影响,且可以各自独立变化.具有这种性质的界壁叫做**绝热壁**[图 1.2(a)].



(a) 绝热壁:(p_A,V_A)和(p_B,V_B)可以各自独立地变化　　(b) 导热壁:(p_A,V_A)和(p_B,V_B)的值将互相发生影响

图 1.2　绝热壁与导热壁

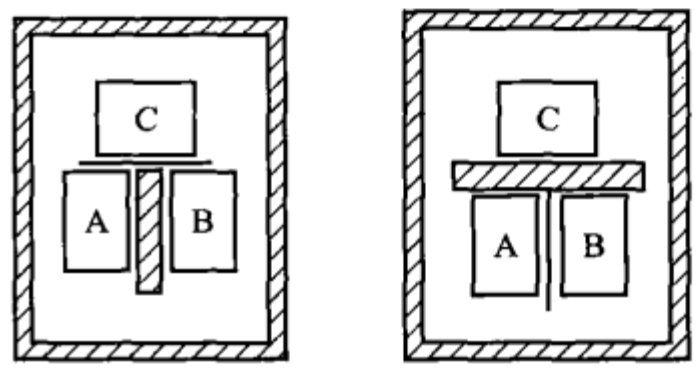
如果 A、B 之间是一金属薄板,则两个系统的状态参量将彼此发生影响.具有这种性质的界壁叫做**导热壁**[图 1.2(b)].以上我们假定导热壁是刚性的,系

统不通过界壁做功，这种接触称为**热接触**.

将两个各自处于平衡态的系统 A 和 B 通过导热壁进行热接触，并一起置于绝热壁的包围中，可见到它们的状态参量彼此受到影响而发生变化. 但经过一段时间后，两个系统的状态参量 p、V 各达到某一组相互关联的值，它们的状态就不再变化. 两个系统达到了一种共同的状态，叫做**热平衡态**. 这时我们说，这两个系统彼此处于**热平衡**.

2. 热力学第零定律

现在取三个热力学系统 A、B、C 做实验，并将它们用绝热壁与外界隔开. 首先将 A 和 B 以绝热壁相互隔开但使它们通过导热壁都与 C 热接触[图 1.3(a)]，经过足够长的时间后，A、B 系统将分别与第三个系统 C 达到热平衡. 这时如果将系统 A、B 以绝热壁与系统 C 隔绝开而使 A 与 B 热接触[图 1.3(b)]，则可发现 A、B 系统的状态不再发生变化，表明 A 和 B 也是彼此处于热平衡的. 以上两个实验可以概括如下：**如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统的同一热状态处于热平衡，则这两个热力学系统彼此也必定处于热平衡**. 这一结论称为**热力学第零定律**，也叫做**热平衡定律**. 值得指出的是，这个结论是大量实验事实总结概括的结果，乍看起来似乎是理所当然的，但它却并不能运用逻辑推理推证出来. 例如两块铁 A 和 B 都能与磁铁 C 相吸引，但 A 和 B 却不一定彼此吸引.



(a) A、B分别与C达到热平衡　(b) A、B也处于热平衡

图 1.3　三个系统的热平衡

二、温度的概念

热力学第零定律为温度概念的科学定义提供了实验基础，并为温度的测量提供了理论根据. 这个定律表明，各个热力学系统都具有某种共同的宏观性质(相应地都具有某种物理量)，它反映着各个系统热运动状态的特征. 这种性质决定不同的系统相互热接触时，最终必将达到热平衡；处于同一热平衡状态的所有系统，它们的表征这种宏观性质的量具有相同的量值①. 为了表征这种宏观性质、我们引入了**温度**这个物理量. **温度是决定一系统是否与其他系统处于热平衡的物理量. 它的基本特征在于一切互为热平衡的系统都具有相同的温度值**. 温度的这个定义，与我们日常的理解是一致的，但它更科学，更深刻. 需要说明，温度

① 理论上可以推证，互为热平衡的系统具有一个数值相等的，由状态参量决定的函数，这个态函数就是温度.

是个不可加量,两个物体的温度之间只有相等或不相等这种关系.

以上是从宏观角度对温度的认识,在第四章中我们将看到,从微观上看来,温度是构成系统的大量分子无规则运动强弱的表现,是分子平均平动动能的量度.

热力学第零定律使我们可以利用温度计作为共同的统一标准,去比较并不直接接触的不同物体的温度的高低.根据一切互为热平衡的物体温度相同,可以选择适当的系统为标准,作为温度计去测量被测物体的温度.测量时使温度计与被测物体接触,经过一段时间使它们达到热平衡后,温度计的温度就等于被测物体的温度(温度计的热容量必须很小才能使测出的温度与被测物体未测前的真正温度无显著差别),这样,就能比较不同物体的温度.

§1-3 温标的建立

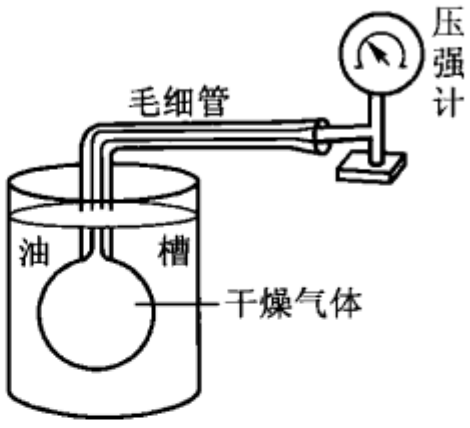
为了定量地进行温度的测量,首先必须确定温度的数值表示方法.然后以此为根据对温度计进行刻度.温度的数值表示法叫做**温标**.每一种温度计都是根据某一种温标制造的.

一、经验温标

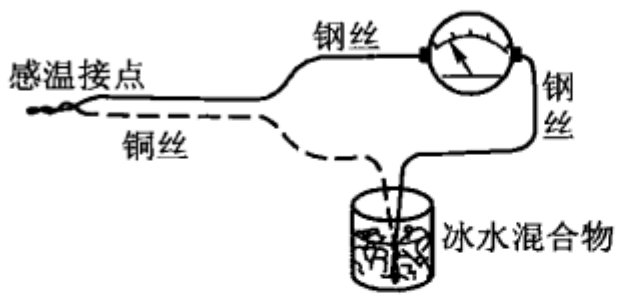
一种温标的建立,须包含以下三个要素:

1. 选择测温质和测温参量

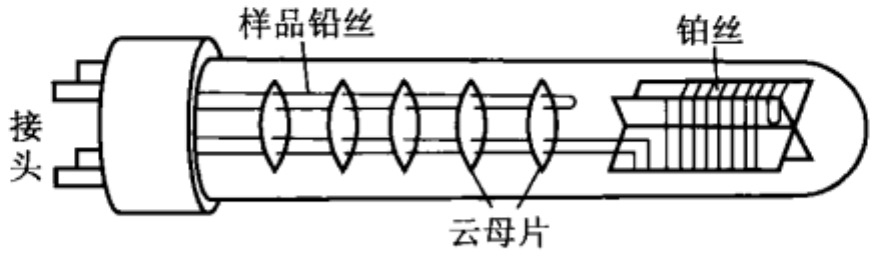
对于一般物理量的测量而言,可以有某种标准原器或单位,测量所得之值即为该单位的若干倍数.但是对于温度来说,不可能直接拿出一个标准的温度单位;温度的测量是间接测量,其依据是物体的温度发生变化时,物体的许多属性都相应地发生变化.所以可以通过温度计系统的表征任一属性的状态参量标志出它的温度来.由此可见,确立一种温标,首先必须选择一特定的物质(叫做**测温质**)的某一随温度变化的属性(表示这种属性的物理量叫做**测温参量**)来标志温度.如液体温度计是利用某种液体(水银或酒精)的体积随温度改变的性质标志温度的;定容气体温度计是利用气体体积不变时压强随温度改变的性质标志温度的[图 1.4(a)];热电偶温度计是利用两种金属导体组成的热电偶的电动势随温度改变的性质标志温度的[图 1.4(b)];电阻温度计是利用金属丝的电阻率随温度改变的性质标志温度的[图 1.4(c)];光学高温计是根据光的亮度或根据黑体辐射的全辐射定律来标志温度的,等等.原则上说,任一物质的任一物理属性,只要它随温度的改变而单调地变化,都可以被选用来标志温度.对于实际的温度计来说,这种选择还对测温的灵敏度(很小的温度变化引起测温性质显著的变化),温度计与被测系统达到热平衡的速率以及测温范围有一定要求.



(a) 简单定容气体温度计



(b) 简单热电偶温度计



(c) 铂电阻温度计

图 1.4　各种温度计

2. 规定测温参量随温度的变化关系

在测温标准尚未建立以前,说某测温质的某一测温属性与温度之间存在什么样的依赖关系是没有任何根据的. 在测温质选定以后,我们可对其测温参量随温度变化的关系作出某种规定.

设以 X 表示我们所选定的测温参量,以 $T(X)$ 表示温度计与被测系统达到热平衡时的温度值,在最简单的情形下,可以规定 $T(X)$ 与 X 成正比,即令

$$T(X) = \alpha X \tag{1-1}$$

式中 α 是一个待定常数. 由此可知,测温参量为 X 的同一温度计所测定的两个物体的温度之比跟这两个温度所对应的 X 值之比相等,即

$$\frac{T(X_1)}{T(X_2)} = \frac{X_1}{X_2} \tag{1-2}$$

此外,当然也可以规定测温参量随温度作线性变化、对数变化、指数变化等.

3. 选定标准温度点并规定其数值

为了确定常数 α 而对温度计进行分度,需要选定便于复现的恒定的**标准温度点**并规定其数值. 在这个标准温度点处,所有标度方法相同的温度计都要给出温度 T 的相同读数.

1954 年以后,国际上规定选用水的**三相点**为标准温度点,并规定这个状态

下温度的数值为 273.16 K①. 水的三相点是纯水、纯冰和水蒸气平衡共存状态的温度. 这个状态只有在一定压强(6.09×10^2 Pa)和一定温度下才能实现,因而这个状态是唯一的.

三相点可用三相点管实现(图 1.5),三相点管是一个有凹槽的圆筒形容器,其中充入纯水,将空气全部排出,再将其密闭. 为得到三相点,将此管浸入装在杜瓦瓶内的冰水混合物中(图中未画出). 当三相点管内的冰、水与水蒸气在管内实现了平衡共存状态时,系统就处于三相点状态,此时将待定标的温度计插在三相点管中央的温度计阱内,达热平衡后,温度计中测温参量的示数(例如水银柱液面的位置)所对应的温度值即为 273.16 K.

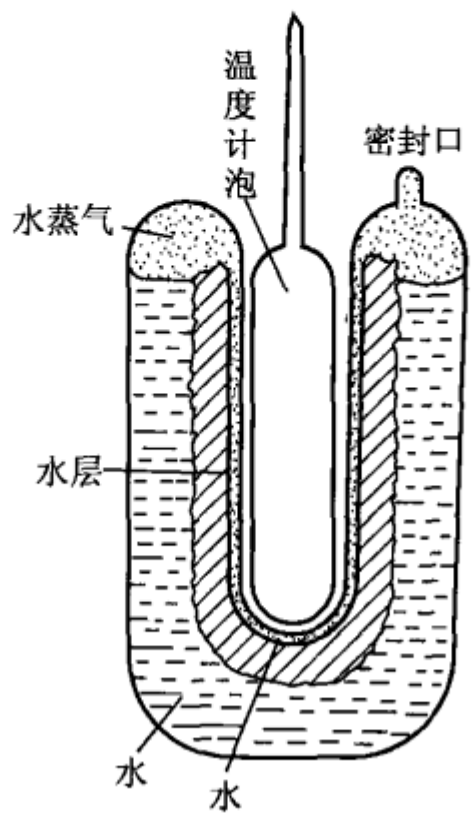


图 1.5 三相点管

纯水和水蒸气的平衡共存,是实现三相点的一个关键问题. 这可以通过下述操作过程来解决:将三相点管浸入冰水混合的浴槽中,待其达到热平衡后,将凝冻剂(如干冰)装入温度计阱. 使三相点管内壁面上形成 5 ~ 10 mm 厚的冰层. 然后取出凝冻剂,注入温水,使三相管内壁面上的冰薄薄地融化一层. 由于溶液结冰时纯溶剂先凝结,所以在这一薄层内就实现了纯冰,纯水和水蒸气平衡共存的状态. 这时,吸出温水,注入预先冷却到冰点的水,插入温度计,半小时后即可进行温度校准.

标准温度点及其数值确定之后,就可进行分度. 如果用 X_{tr} 表示测温参量 X 在三相点状态的数值,则据(1-2)式任何温度计都有

$$\frac{T(X)}{T(X_{tr})}=\frac{X}{X_{tr}} \tag{1-3}$$

由于规定 $T(X_{tr})=273.16$ K,所以

$$T(X)=273.16\ \text{K}\,\frac{X}{X_{tr}} \tag{1-4}$$

至此我们已确定(1-1)式中的常数 $\alpha=\dfrac{273.16}{X_{tr}}$. 利用(1-4)式,就可以根据所测的 X 值来确定温度的数值. 这就是国际单位制规定的温度单位的标度法.

以上三要素可归结为两方面:第一个要素规定了测温参量、后两个因素规定了标度方法,每种温标都包括了测温参量与标度方法两个方面.

---

① 这个数值的规定有其历史的原因:i) 为使新标度法每一度的温度间隔与摄氏标度法每一度的间隔相等;ii) 按理想气体温标,通过实验并外推得出理想气体的热膨胀率为 $\beta=1/273.15$(即温度每升高 1 ℃ 时,气体增加的体积等于该气体在 0 ℃ 时体积的 1/273.15). 由此确定摄氏 -273.15 ℃ 为绝对温度的零度,而冰点的绝对温度为273.15° K;iii) 将标准温度点由水的冰点改为水的三相点(0.01 ℃)时,按理想气体温标确定的水的三相点温度就规定为 273.16 K(而不是°K). K 表示国际单位制中温度单位开尔文的符号,详见 §1-3、三、2.

上文所介绍的，由(1-4)式确定温度数值的标度方法，只取一个标准温度点. 有的标度法取两个标准温度点. 例如摄氏温标选定水的冰点(在一个标准大气压下，纯冰与有空气溶解在内达到饱和的纯水达到平衡的温度)和汽点(纯水与水蒸气在蒸气压等于一个标准大气压时达到平衡的温度)为标准温度点，分别规定其数值为 0 度(0 ℃)和 100 度(100 ℃)；华氏温标也选定这两个定点，但分别规定其为 32 度(32 °F)和 212 度(212 °F).

【例 1-1】 在 1960 年国际计量大会对摄氏温度作出新规定以前，摄氏温标的标度法规定测温参量 X 随温度 t 作线性变化，即 $t = aX + b$；并规定水的冰点为 $t_i = 0$ ℃，沸点为 $t_s = 100$ ℃. 设 X 为水银温度计中水银柱的长度，已知冰点时 $X_i = 4.0$ cm，沸点时 $X_s = 24.0$ cm. 试求当水银柱长度为 $X = 8.4$ cm 时温度是多少？

【解】 由冰点和沸点可写出

$$\begin{cases} aX_i + b = 0 \\ aX_s + b = 100 \end{cases}$$

代入 X_i、X_s 值可解得

$$a = 5, b = -20$$

将 a、b 值及 $X = 8.4$ cm 代入 $t = aX + b$，即得相应的温度为 $t = 22.0$ ℃.

摄氏温标 1 ℃的温度间隔与国际单位制温度间隔 1 K 相等. 华氏温标与摄氏温标的换算关系为

$$t_F/°\mathrm{F} = 32 + \frac{9}{5} t/℃ \tag{1-5}$$

1 华氏度为 1 摄氏度的$\frac{5}{9}$.

图 1.6 表示几种不同标度法的对应关系.

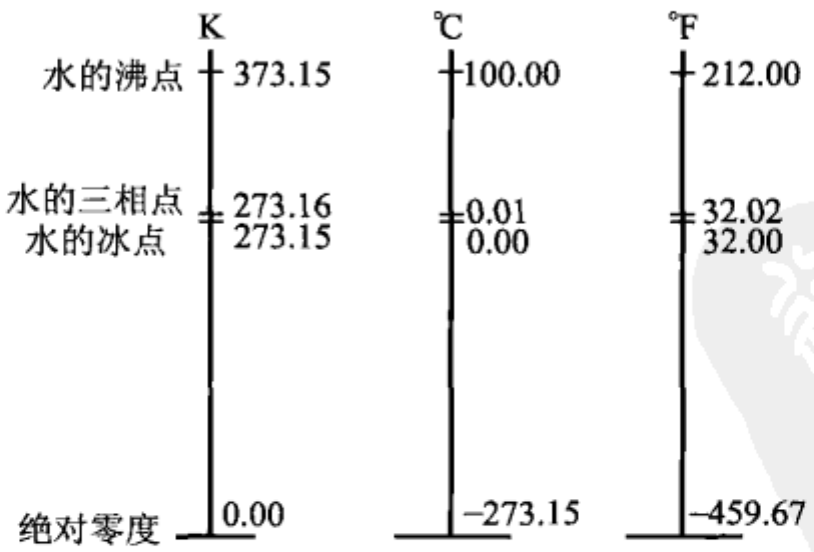


图 1.6　不同标度法的比较

按上述方法建立的温标，依赖于测温物质的测温**属性**的选择，这种**利用特定测温物质的特定测温属性建立的温标统称为经验温标.**

一般地说，按同一种标度法但用不同的测温质的同一种测温参量(或同一种物

质的不同测温参量)所建立的不同经验温标制成的不同温度计,去测量同一平衡态的温度时,除了规定的标准温度点有相同的温度值外,对其他平衡态测出的温度读数并不严格一致.表 1-1 给出了几种采用同一标度法但测温参量不同的温度计测量物体在同一状态下的温度所得出的不同读数.

这种差异的出现,是因为不同物质的不同属性随温度变化的关系并不相同,因此当我们规定某一测温质的某种属性随温度作线性变化而建立起某种经验温标后,再用按这种温标做成的温度计去测量其他测温属性随温度的变化关系,它就一般不再是线性的了.

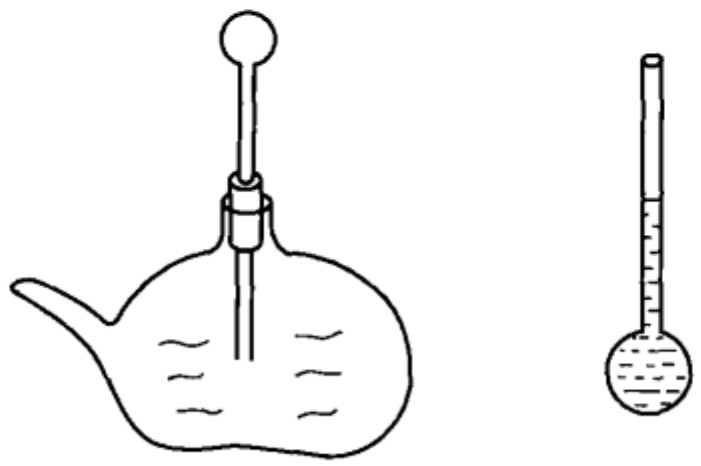
表 1-1 不同温度计读数的比较(单位:K)

温度计 / 定点	铜-康铜热电偶温度计	铂电阻温度计	定容氢气温度计(p_{tr} = 6.89×10^5 Pa)	定容氢气温度计(p_{tr} = 1.013×10^5 Pa)
N_2(正常沸点)	32.0	54.5	73	79
O_2(正常沸点)	41.5	69.5	86	90
CO_2(正常升华点)	154	185	193	196
H_2O(三相点)	273.16	273.16	273.16	273.16
H_2O(正常沸点)	440	380	374	374
Sn(正常熔点)	762	516	510	505

中国古代人民在烧制陶器和冶炼金属的过程中,就已逐渐学会了以观察“火候”来定性地判断温度的高低.《考工记·凫人篇》中记载了冶铜时观察火焰颜色以判定冶炼进程的方法:“凡铸金之状,金与锡黑浊之气竭,黄白次之;黄白之气竭,青白次之;青白之气竭,青气次之,然后可铸也.”这种根据“金”(铜)与锡在木炭燃烧下熔炼时火焰颜色由“黑浊”转向“黄白”、“青白”和“青”的过程判断炉温的方法,实际上是利用熔炼物质受热发出的各种物质原子的发射光谱以及辐射能谱的强度分布特性来确定温度高低的.这种方法在今天的某些冶炼过程中仍被采用.利用水的凝固和冰的熔化来判断气温的变化,很早也被中国古人认识到了.《吕氏春秋·察今》中说:“见瓶水之冰而知天下之寒.”汉初的《淮南子·说山训》中则进一步指出:“睹瓶中之冰而知天下之寒暑。”这可以被看作是一种原始的验温器装置.

近代最早的第一只温度计是谁发明的,史料中尚未发现确切的记载.比较公认的看法是意大利物理学家伽利略(Galileo Galilei,1564—1642)于 1600 年前后制造的.他用一根麦管粗细的长玻璃管,一端连接一个鸡蛋大小的玻璃泡,开口的另一端倒插在一个盛有着色的水的

容器里(图 1.7 a).利用预先将玻璃泡加热或在玻璃泡内注入一些水的办法,使玻璃管内形成一段水柱.当玻璃泡与待测物体接触后,随着玻璃泡内空气的热胀冷缩,水柱就会降低或升高,从而显示出待测物体的温度高低.这实际上是个"气体验温器",它首先被应用于医学,用以测量人体的体温变化。法国医生詹·雷伊(Jean Rey,1582—1630)为了使用方便,简单地将伽利略的仪器倒转过来,在玻璃泡内注入水,用水的膨胀即水柱的高低来表示冷热程度,这实际上可以看作是第一只液体温度计(图 1.7 b).17 世纪 50 年代,意大利科学家用酒精代替水,改进了雷伊的温度计.1659 年,巴黎天文学家博里奥(Ismael Boulliau)利用水银作为测温物质,制造了第一只水银温度计.



(a) 伽利略验温器　　(b) 雷伊的温度计

图 1.7

在多种经验温标中,最流行的是华氏温标和摄氏温标,它们制定的历史过程是这样的.玻璃工出身的华伦海特(G. D. Fahrenheit,1686—1736)于 1708 年开始研究温度计的精密结构,1714 年用水银代替酒精制成了温度计.这不仅扩大了在冰点以下和沸点以上的测温范围,而且由于水银的膨胀率更为均匀,所以水银温度计能够更为准确地标定细微的分度.他通过一系列实验发现,每种液体都有其固定的沸点,并发现沸点随大气压的变化而变化,这对他制造精密的温度计很有帮助.为了确定温度计上的固定标准点,他把结冰的盐、水混合物(后规范为冰、水和氯化铵或海盐的混合物)的温度定为零度,而把人体的正常温度定为 96 度(这个数字是根据他把这两个标准温度点间的温度间隔等分为 24 份,每 1 份再细分为 4 份而得到的).后来他又引入了第三个和第四个标准点,即冰水混合平衡的温度 32 度和水的沸点 212 度.从他的论文中可以看出,他把水的冰点和沸点记为 32 度和 212 度,并不是预先有意选定的,而只是他最早选定的两个固定点之后的测量结果.这种标度法后来被称为华氏温标.

1742 年,瑞典天文学家摄尔修斯(A. Celsius,1701—1744)制定了百分刻度法.他把水的冰点和沸点之间分为 100 个温度间隔;为避免测冰点以下的低温时出现负值,他把水的沸点定为零度,而把冰点定为 100 度.后来接受他的同事的建议才把这种标值倒过来,这就是现在所用的摄氏温标.

二、理想气体温标

1. 气体温度计

不同经验温标测温有差异这一事实,迫使人们寻找一种与测温质的选择无

关的温标.这种温标是通过对气体温度计的研究而发现的.

实验表明,在各种温度计中,用不同的气体作为测温质时,除了规定的标准温度点的温度读数相同外,其他温度的读数虽有差异,但是很小.特别是当气体温度计中的气体减少因而它的压强减小时,不同气体温度计读数的差异也随着减小,因此,低压气体温度计比较符合标准温度计的基本要求.

气体温度计有两种,一种是定容气体温度计(气体的体积保持不变,压强随温度改变),另一种是定压气体温度计(气体的压强保持不变,体积随温度改变).图 1.8 是一个定容气体温度计的示意图.测温泡 A(视待测温度范围和所用气体的不同可以选用玻璃、石英、瓷料、铂或铂铱合金制成)内贮有一定质量的气体,用毛细管连接于水银压强计的左臂 B.测温时,使 A 与待测系统相接触,上下移动水银贮器 R 使压强计左臂中的水银面始终保持在同一位置 0 处,以使 A 中气体的体积不变.这样,不同的待测温度将使 A 中的气体有不同的压强,这个压强可由压强计两臂水银面的高度差 h 和右臂上端的大气压强求得.这样,就可由气体压强随温度的改变来确定温度.

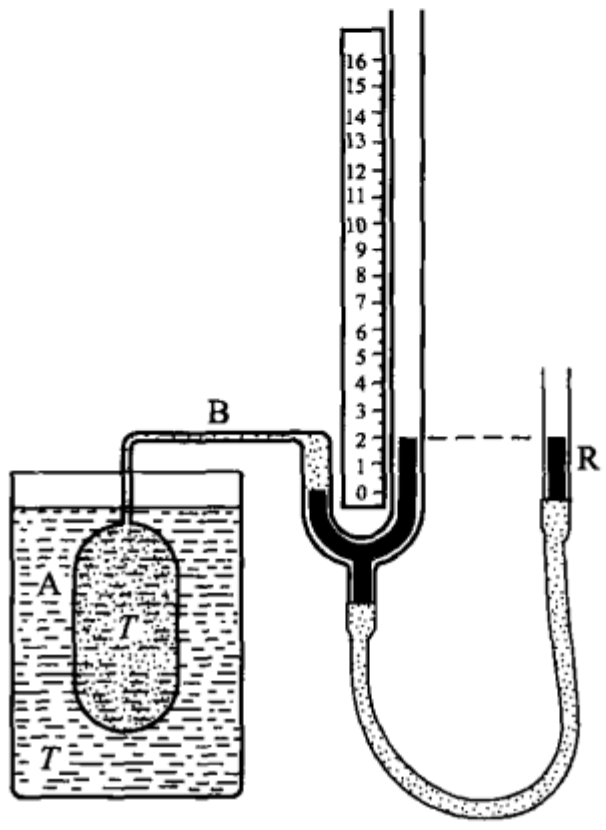


图 1.8 定容气体温度计

设以 $T(p)$ 表示定体气体温度计与待测系统达到热平衡时的温度值,用 p 表示气体压强值,根据(1-4)式则有

$$T(p) = 273.16\ \mathrm{K}\,\frac{p}{p_{\mathrm{tr}}}$$

气体温度计常用的气体有氢气(H_2)、氦气(He)、氮气(N_2)、氧气(O_2)和空气等.

2. 理想气体温标

现在通过实验进一步研究,不同气体温度计测系统的同一平衡态时温度读数的差异,从而建立一种优于一般经验温标的理想气体温标.

我们用定容气体温度计来测量水的汽点温度.假设在温度计的测温泡内装入某种气体,它在水的三相点时的压强 p_{tr} 为一确定的数值,比如为 1.33×10^5 Pa,设用 p_{s1} 表示这时测得的气体在水的汽点的压强值,则根据(1-4)式,汽点的温度为

$$T(p_s) = 273.16\ \mathrm{K}\,\frac{p_{s1}}{1.33\times10^5\ \mathrm{Pa}}$$

现在从测温泡中抽走一部分气体，使 p_{tr} 减小到某一数值，比如为 1.20×10^5 Pa，这时重新测得汽点的压强为 p_{s2}，于是得出汽点的温度为 $T(p_s)=273.16\ \mathrm{K}\dfrac{p_{s2}}{1.20\times10^5\ \mathrm{Pa}}$ 按相同的步骤继续进行下去，就会依次得到 p_{tr} 减小为 1.07×10^5 Pa、9.33×10^4 Pa 等数值时汽点温度 $T(p_s)$ 的不同数值. 如果取得了足够的数据，就能够在以 $T(p_s)$ 为纵坐标，以 p_{tr} 为横坐标的直角坐标系上绘制出一条实验曲线，由此曲线外推到 $p_{tr}\to0$，就可以由它与纵坐标的交点确定压强 p_{tr} 趋于零时汽点温度的极限值 $\lim\limits_{p_{tr}\to0}T(p_s)$. 在图 1.9 中绘出了用不同气体做上述实验所得到的结果，可以看出，在给定的 p_{tr} 下由不同气体的定容气体温度计所测得的 $T(p_s)$ 的数值并不相同. 但是由图中数据可以看出，这个差值是很小的，当气体的 p_{tr} 为 1.33×10^4 Pa 时，由氧和氢作测温质所测出的水的汽点温度的相对差值只有0.2%. 随着气体压强 p_{tr} 的不断减小，即测温泡内的气体越稀薄，不同气体的定容气体温度计的温度读数的差别也减小；当压强 p_{tr} 趋于零时，各种气体的定体气体温度计的差别完全消失，而给出相同的温度值 $\lim\limits_{p_{tr}\to0}T(p_s)=373.15$ K.

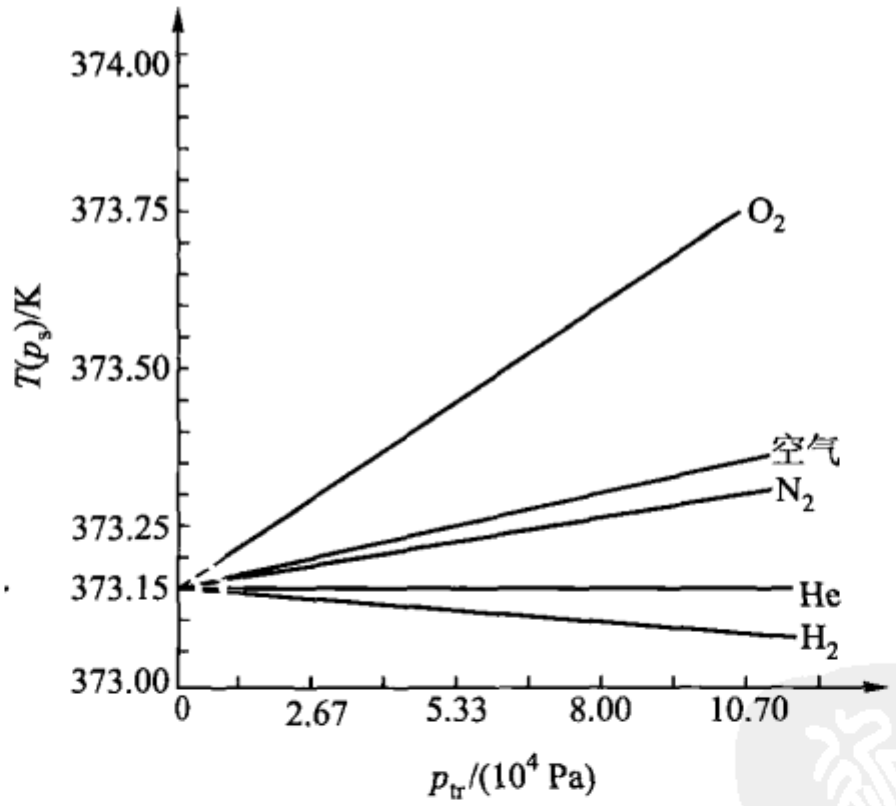


图 1.9　各种定容气体温度计测水的汽点，其读数的差异随着压强 p_{tr} 的减小而减小

实验表明，定压气体温度计也具有与此相同的特点. 即随着气体压强的降低，不同气体的定压气体温度计对同一对象所测定的温度读数的差别逐渐消失，在压强趋于零时，它们给出一个共同的温度 $\lim\limits_{p\to0}T(V)$.

实验事实还表明，当压强趋于零时，定容和定压这两种温度计读数的差异也完全消失，即

$$\lim_{p_{tr}\to 0} T(p) = \lim_{p\to 0} T(V)$$

由此可以得出结论:无论用什么气体所建立的温标(定容的或定压的),在气体压强趋近于零时它们对同一测温对象所确定的温度都趋于一个共同的极限值.这个结果表明,**在压强极低的极限情况下,气体温标只取决于气体的共同性质,而与特定气体的特定性质无关**.根据气体在压强趋近于零的极限情况下所遵循的普遍规律建立的温标,叫做**理想气体温标**.如果采用由(1-4)式所表示的标度法,取温度单位为 K,则它的定义式在定容情况下为

$$T = 273.16\ \mathrm{K} \lim_{p_{tr}\to 0} \frac{p}{p_{tr}}; \tag{1-6}$$

在定压情况下为

$$T = 273.16\ \mathrm{K} \lim_{p\to 0} \frac{V}{V_{tr}}. \tag{1-7}$$

如上所述,理想气体温标与任何气体的任何特定性质无关,不论用何种气体,在外推到压强为零时,由它们所确定的温度值都一样.所以,理想气体温标比一般的经验温标具有更广泛的意义.但是,理想气体温标毕竟还要依赖于气体的共性(气态):对极低温度(氦气在低于 1.01×10^5 Pa 的蒸气压下的沸点 1 K 以下)和高温(1 000 ℃以上)不适用.因此,理想气体温标还不能完全满足理论上和实践上的需要.

三、热力学温标和国际温标

1. 热力学温标

由于温度概念在热学理论中的重要性,建立一个完全不依赖于任何测温物质及其属性的温标,是十分重要的.开尔文曾在热力学第二定律的基础上引入一种能满足此项要求的温标,叫做**热力学温标**.用这种温标所确定的温度叫**热力学温度**,其标度法规定由(1-4)式表示,但其测温参量绝非任何物质的任何自身属性,其具体内容将在第三章末加以讨论.

由于热力学温标与任何特定物质及其性质无关,所以它是最理想的温标.但它只是一种理论温标,无法具体实现.不过可以从理论上证明(见 §3-5,二),理想气体温标在它所能使用的温度范围内和热力学温标完全一致.因此,可以用理想气体温标(如采用定容氢气温度计)来实现热力学温标(在本教程中,一般情况下将不区分这两种温标,并且一律使用这种温标而不使用经验温标).

2. 国际温标

制作实现热力学温标的标准气体温度计,在技术上有很多困难,而且这种温度计测温操作麻烦,需要经过许多修正.此外,它的测温范围受到限制,不能满足科学技术上的各种需要.为了统一各国的温度计量,从 1927 年起,国际上多次制

定协议性的国际温标. 现在国际上采用的是**1990 年国际温标(ITS－90)**.

1990 年国际温标规定以热力学温标为基本温标. 热力学温度用符号 T 表示,单位叫**开尔文**,简称**开**,符号为 K,1 K 的大小定义为水的三相点的热力学温度的 1/273.16. 比如说,当我们用理想气体温标来实现热力学温标时,对定体气体温度计这样进行刻度:当温度计中气体压强的改变量 Δp 等于当气体与水的三相点达到热平衡时的压强 p_{tr} 的 1/273.16 时,其相应的温度改变量(温度间隔)就定为 1 K.

摄氏温度(符号为 t)规定由热力学温度导出,其定义为

$$t/℃ = T/K - 273.15 \tag{1-8}$$

摄氏温度的单位叫**摄氏度**,符号为 ℃,其大小与开尔文相同.

1990 年国际温标规定了若干个可以复现的固定温度点(一定种类纯物质的特定平衡态温度,如不同物质的三相点、凝固点等),各个固定点及其温度值见表 1－2.

表 1－2　1990 年国际温标(ITS－90)的定义固定点

材料	平衡态	温度	
		T_{90}/K	t_{90}/℃
氦(He)	VP	3 到 5	－270.15 到 －268.15
平衡氢(e－H_2)	TP	13.803 3	－259.346 7
平衡氢[e－H_2(或 He)]	VP	≈17	≈ －256.15
平衡氢[e－H_2(或 He)]	VP	≈20.3	≈ －252.85
氖(Ne)	TP	24.556 1	－248.593 9
氧(O_2)	TP	54.358 4	－218.791 6
氩(Ar)	TP	83.805 8	－189.344 2
汞(Hg)	TP	234.315 6	－38.834 4
水(H_2O)	TP	273.16	0.01
镓(Ga)	MP	302.914 6	29.764 6
铟(In)	FP	429.748 5	156.598 5
锡(Sn)	FP	505.078	231.928
锌(Zn)	FP	692.677	419.527
铝(Al)	FP	933.473	660.323
银(Ag)	FP	1 234.93	961.78
金(Au)	FP	1 337.33	1 064.18
铜(Cu)	FP	1 357.77	1 084.62

表中平衡氢 e－H_2 为在相应温度下具有正态和仲态平衡分布的氢. 室温下,正常氢含正氢 75%,仲氢 25%. TP 表三相点;FP 表凝固点而 MP 表熔点(FP 和 MP 是固、液二相在压强为 $1.013\,25 \times 10^5$ Pa 下的平衡温度);VP 表蒸气压点.

ITS-90 的下限温度为 0.65 K.

在 0.65 K 到 3.2 K 之间的温度,ITS-90 规定由 ^{3}He 的蒸气压与温度的关系定义,在 1.25 K 到 2.176 8 K(λ 点——氦的两个液相之间的转变温度)间和在 2.176 8 K 到 5.0 K 间由 ^{4}He 的蒸气压与温度的关系定义.

在 3.0 K 到 24.556 1 K(氖的三相点)间,ITS-90 规定由 ^{3}He 或 ^{4}He 的定体气体温度计来定义. 这种温度计是根据三个固定温度点(氖的三相点 24.556 1 K,平衡氢的三相点 13.803 3 K 和由氦蒸气压温度计确定的 3.0 K 到 5.0 K 之间的一个温度点)和一定的内插公式由压强与温度的关系进行分度的.

在 13.803 3 K(平衡氢三相点)到 1 234.93 K(银凝固点)间,ITS-90 是用铂电阻温度计来计温的. 它根据一系列的固定温度点(表 1-2)并利用所规定的内插公式由铂电阻与温度的关系进行分度.

1 234.93 K 以上的温度,ITS-90 是根据普朗克辐射定律来定义的.

§1-4 理想气体物态方程

一、物态方程

如前所述,任一给定的热力学系统在一定的平衡态,其几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量都具有一定的数值. 因而,热力学系统的平衡态可以用这四类参量描写. 同时我们还知道,在一定的平衡态,热力学系统具有确定的温度. 实验事实表明,温度与其他状态参量之间存在着一定的必然联系. 对于一定质量的某种气体、液体或各向同性的固体等均匀系统而言,在无外力场的情况下只需两个独立参量就能完全确定这个系统的平衡态. 因此,如果用压强 p 和体积 V 两个参量来确定系统的状态,则温度便是由这两个参量所表示的状态的函数,称为**态函数**,它可表为

$$T = T(p, V)$$

热力学第零定律用热平衡的概念指出了温度这样一个状态函数的存在.

上式也可写为隐函数的形式

$$f(p, V, T) = 0$$

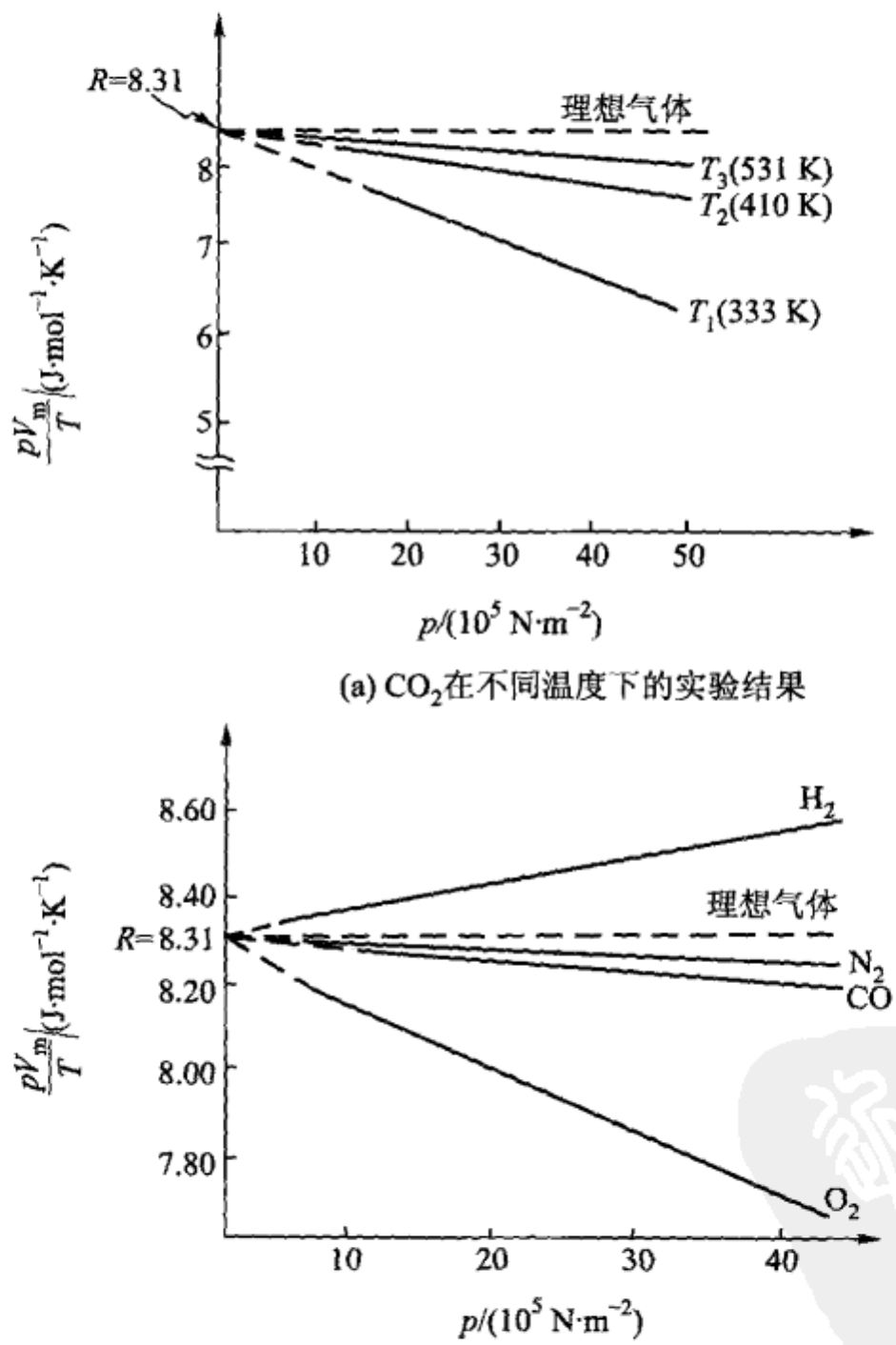
这个关系就是**物态方程**,其具体形式需由实验确定. 在物态方程中,p、V、T 之中任意两个量都可取作独立的状态参量,而另外的那个量就是所取的两个参量的函数.

二、理想气体及其物态方程

为了研究气体的性质,历史上先后有人通过实验得出了不同的气体实验定

律.这些定律各自从不同侧面描述了气体的共性.通过对这些定律的综合导出了气体的物态方程.现在,在建立了理想气体温标的前提下,我们可以直接通过实验来确立理想气体的物态方程.

取 1 mol 的气体 CO_2,在给定的温度 T 测出不同压强 p 下的体积 V_m(**摩尔体积**),算出每一状态下的量 pV_m/T.在坐标图上标出这些比值随 p 的变化.实验发现,这些比值全部位于同一条光滑的曲线上.图 1.10(a) 表示在三种不同温度下作出的三条图线.再各取 1 mol 的不同气体在同一温度下做上述实验得出图1.10(b).



(a) CO_2在不同温度下的实验结果

(b) 在同一温度下不同气体的实验结果

图 1.10　各种气体不论温度如何在压强趋于零时,量 pV_m/T 趋于一个共同的极限值 $R = 8.31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

由图可以看出，不论何种气体，也不论温度如何，当其压强趋于零时，量 pV_m/T 都趋向于一个共同的极限值. 这个极限值被定义为**摩尔气体常量(又称普适气体常量)**，以 R 表示.

以上实验结果表明，在压强趋近于零时不同气体在其状态参量 p、V_m、T 的关系上存在着共性，为反映这种共性并研究其共同遵从的规律，我们引入理想气体的概念，定义严格遵从关系式 $pV_m/T=R$ 的气体为**理想气体**并把这个关系式

$$\frac{pV_m}{T}=R \quad 或 \quad pV_m=RT \tag{1-9}$$

称为**理想气体物态方程**.

设气体摩尔质量为 M，质量为 m，体积为 V，并以 ν 表示以摩尔为单位的物质的量，则上式可表为

$$pV=\nu RT \tag{1-10}$$

或

$$pV=\frac{m}{M}RT \tag{1-10}'$$

这是理想气体物态方程的常见形式.

由(1-10)′式还可得出理想气体的质量密度

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{Mp}{RT} \tag{1-11}$$

理想气体是按照物理学研究上常采用的模型方法提出的一个理想模型. 它反映的是气体在压强趋近于零时的极限性质，它略去了不同气体的个性，而表征着它们的共性。它意味着这种气体在任意压强、温度下其 pV_m/T 都是一个常量，如图 1.10 中虚线所示. 实际上，这种气体是不存在的，但是实验事实表明，在常温常压下(几个大气压)各种实际气体都近似遵从这个方程，而且压强趋低近似程度趋高. 所以在通常情况下，各种实际气体都可看作理想气体.

普适气体常量 R 的值，可由 1 mol 气体在标准状态下的压强 p_0($1.013\,3\times10^5$ Pa)、温度 T_0(273.15 K)和体积 V_{m0}($22.414\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}$)求得如下：

$$R=\frac{p_0V_{m0}}{T_0}=\frac{1.013\,3\times10^5\ N\cdot m^{-2}\times22.414\times10^{-3}\ m^3\cdot mol^{-1}}{273.15\ K}$$

$$=8.314\,9\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}.$$

一般计算值取 $8.31\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ 即可.

在历史上，热量单位用“卡(cal)”而 1 cal = 4.18 J，于是

$$R=8.31\div4.18=1.99\ cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$\approx2(cal\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$$

气体实验定律

理想气体物态方程实际上概括了在 17 世纪和 18 世纪发现的玻意耳－马略

特定律、盖吕萨克定律、查理定律和阿伏伽德罗定律等各种气体实验定律.

下面由(1.10)′式导出这些定律.

(1) 在(1.10)′式中,当 M、m、T 一定时有

$$pV = \frac{m}{M}RT = 常量 \tag{1-12}$$

此结果表明,给定质量的某种气体(M 一定),当温度恒定时,其压强与体积成反比.此即**玻-马定律**.

(2) 当 M、m、p 一定时有

$$\frac{V}{T} = \frac{mR}{Mp} = 常量 \tag{1-13}$$

设以 V_0,T_0 表该气体在水的冰点时的体积与温度,则上式可用摄氏温度($t/℃ = T/K - 273.15$)表为

$$V = \frac{V_0}{T_0/K}(t/℃ + 273.15)$$

$$= V_0(1 + \alpha t) \tag{1-13}′$$

式中 α 叫做气体的**体膨胀系数**,它表示气体压强不变时,温度每升高 1 ℃,其体积增量与 0 ℃时的体积之比,即 $\alpha = \frac{V - V_0}{V_0 t}$. 实验测出它的值为 $\frac{1}{273.15}$ ℃$^{-1}$. 在历史上,盖吕萨克通过实验首先发现,不同气体的 α 值相等.所以后来把由(1.13)′式所表示的规律称为**盖吕萨克定律**.

(3) 当 M、m、V 一定时有

$$\frac{p}{T} = \frac{mR}{MV} = 常量 \tag{1-14}$$

及

$$p = p_0(1 + \beta t) \tag{1-14}′$$

式中 β 称为**压强系数**.它表示气体体积不变时,温度每升高 1 ℃其压强增量与 0 ℃时的压强之比$\left(\beta = \frac{p - p_0}{p_0 t}\right)$.(1.14)′式所表示的规律叫做**查理定律**.

这里指出,作为实验定律,(1.13)′和(1.14)′式中的 t 是由经验温标确定的温度(比如用水银温度计所测 t 值).但是,在采用理想气体温标以后,由理想气体状态方程导出的(1.13),(1.14)和(1.13)′、(1.14)′却是理想气体温标定义(以及由热力学温度导出的摄氏温度新定义)的必然结果,不再是独立的实验定律.

(4) 由(1.10)′式可以看出,对于不同气体,当其 ν、p、T 分别相等时,其 V 必定相同.这一结论,就是由实验得出的**阿伏伽德罗定律**的内容:在相同温度相同压强下,1 mol 的任何气体的体积相等.

此外,还有一些其他的气体实验规律(如 $\alpha = \beta$),也都可以从(1.10)′式推

出. 可见,理想气体物态方程全面概括了一切气体实验规律①.

最后,我们注意到,不论理想气体温标,还是理想气体物态方程,都是在气体压强趋近于零的极限情况下得出的. 这样,以上各个实验定律都只是在压强不太高的情况下才近似成立这一经验事实也就不难理解了.

【例 1-2】 用一打气筒给一自行车内胎打气. 每次可打进空气 $4.00\times10^{-4}\ \mathrm{m^3}$. 要使车胎在 318 K 时与地面的接触面积为 $2.00\times10^{-4}\ \mathrm{m^2}$,问须打气几次? 已知车轮的负荷为 50.0 kg,内胎容积为 $1.60\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}$,空气温度为 270 K,气压为 1.01×10^{5} Pa. 设胎内原来无气,外胎可看成是柔软的.

【解】 以 p_1,T_1,V_1,M 表每次打进的空气的压强、温度、体积和摩尔质量,则根据理想气体物态方程,每次打进空气的质量为

$$m_1=\frac{Mp_1V_1}{RT_1}$$

为承受给定的负荷,打气终了胎中气体压强应为

$$p_2=\frac{50.0\times9.80}{2.00\times10^{-4}}\ \mathrm{Pa}=2.45\times10^{6}\ \mathrm{Pa}$$

此时胎内气体质量为

$$m_2=\frac{Mp_2V_2}{RT_2}$$

故打气次数为

$$n=\frac{m_2}{m_1}=\frac{p_2V_2T_1}{p_1V_1T_2}=\frac{2.45\times10^{6}\times1.60\times10^{-3}\times270}{1.01\times10^{5}\times4.00\times10^{-4}\times318}$$
$$=82(\text{次})$$

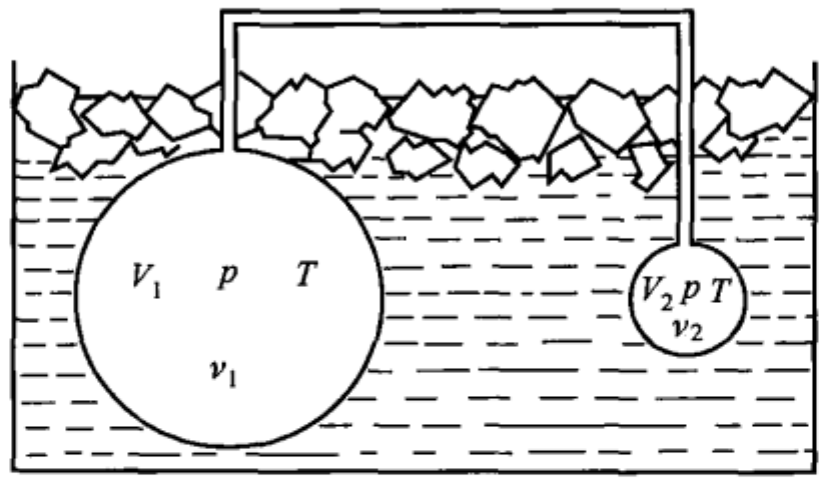
【例 1-3】 两个容积各为 $10^{-3}\ \mathrm{m^3}$ 和 $10^{-4}\ \mathrm{m^3}$ 的气体容器以细长的管子相连,其中贮有空气. 整个容器置于冰水槽中,这时空气压强为 1.34×10^{5} Pa. 如令小容器伸出冰水槽而浸入沸水中,那么,当小容器的温度升到 373 K 时有多少空气流出? 答案用此空气在标准状态(1.013×10^{5} Pa,273 K)下的体积表示.

【解】 根据题意,细管中的气体可以忽略,只需考虑大小容器中气体由初态到末态的状态变化. 现以 p_1、V_1、T_1 和 p_2、V_2、T_2 分别表示大、小容器中气体处于初态时的各量,以带"撇"的符号表示末态的各个相应量,则由于二容器始终以细管相连,其初态和末态的压强应分别相等,故由题设条件可写出各量如下:

$$V_1=10^{-3}\ \mathrm{m^3},\quad V_2=10^{-4}\ \mathrm{m^3}$$
$$p_1=p_2=p=1.34\times10^{5}\ \mathrm{Pa},\quad p_1'=p_2'=p'$$

① 但这些定律并非都是各自独立的,《大学物理》杂志对此曾有多篇文章进行讨论.

$$T_1 = T_2 = T = 273\ \text{K}, \quad T_1' = T = 273\ \text{K}, \quad T_2' = T' = 373\ \text{K}$$



例 1－3 图

在小容器中气体升温前后，两容器内气体的总物质的量应不变；故可由此关系列等式.

由初态计算总物质的量为

$$\nu_1 + \nu_2 = \frac{p(V_1 + V_2)}{RT}$$

由末态计算总物质的量为

$$\nu_1' + \nu_2' = \frac{p'V_1}{RT} + \frac{p'V_2}{RT'}$$

两者相等故有

$$\frac{p(V_1 + V_2)}{RT} = \frac{p'V_1}{RT} + \frac{p'V_2}{RT'}$$

消去 R 代入已知量，则

$$\frac{1.34 \times 10^5 \times (1 + 0.1) \times 10^{-3}}{273} = p'\left(\frac{1}{273} + \frac{0.1}{373}\right) \times 10^{-3}$$

解得末态压强

$$p' = 1.37 \times 10^5\ \text{Pa}$$

为计算从小容器中流出的空气的体积，按题意要求须将初、终两态下小容器中气体的体积换算为标准状态下的体积. 初态下小容器中气体在标准状态下的体积

$$V_{20} = \frac{T_0 p V_2}{p_0 T} = \frac{273 \times 1.34 \times 10^5 \times 10^{-4}}{1.013 \times 10^5 \times 273}\text{m}^3$$

$$= 1.32 \times 10^{-4}\ \text{m}^3$$

末态下小容器中气体在标准状态下的体积

$$V_{20}' = \frac{T_0 p' V_2}{p_0 T_2'} = \frac{273 \times 1.37 \times 10^5 \times 10^{-4}}{1.013 \times 10^5 \times 373}\text{m}^3$$

$$= 0.99 \times 10^{-4}\ \text{m}^3$$

所以,从小容器流出的空气的体积

$$\Delta V_2 = V_{20} - V'_{20} = (1.32 - 0.99) \times 10^{-4}\ \mathrm{m}^3 = 3.3 \times 10^{-5}\ \mathrm{m}^3$$

三、混合理想气体的物态方程

前面的讨论只限于化学成分单一的气体,而在许多实际问题如气象、化工中,往往遇到包含各种不同化学组分的混合气体.如果混合气体的各组分可以看成是理想气体,而各组分之间又无化学反应,就可以根据混合气体的实验定律得出混合理想气体的物态方程.

实验事实表明,**稀薄混合气体的总压强,等于各种组分的分压强之和**,即

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_n \tag{1-15}$$

式中 p 表示混合气体的总压强,p_1、p_2、…、p_n 分别表示各组分的分压强.这就是**道尔顿**(John Dalton,1766—1844)**分压定律**.所谓某组分的分压强,是指这个组分在与混合气体同体积、同温度的条件下单独存在时所产生的压强.道尔顿分压定律只在混合气体的压强较低时才准确地成立,所以只适用于理想气体.

把(1-10)′式分别用于各组分,列出各组分的物态方程

$$p_i V = \frac{m_i}{M_i} RT, \quad i = 1,2,3,\cdots,n$$

再将所有的方程相加,则得

$$(p_1 + p_2 + \cdots + p_n) V = \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \cdots + \frac{m_n}{M_n} \right) RT$$

或

$$pV = \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{m_i}{M_i} \right) RT \tag{1-16}$$

上式右端的括号为混合气体的总物质的量.如果用 ν 表示,则上式可写作

$$pV = \nu RT \tag{1-17}$$

这就是**混合理想气体的物态方程**.

不难看出,混合理想气体的物态方程与单一成分理想气体的物态方程相似,只是其物质的量等于各组分的物质的量之和.所以,形式上看,混合气体好像也具有一定的摩尔质量 M,称为**平均摩尔质量**,它由下式确定:

$$\begin{aligned} \overline{M} &= \frac{m}{\nu} = \frac{m}{\dfrac{m_1}{M_1} + \dfrac{m_2}{M_2} + \cdots + \dfrac{m_i}{M_i} + \cdots + \dfrac{m_n}{M_n}} \\ &= \frac{1}{\dfrac{m_1}{M_1 m} + \dfrac{m_2}{M_2 m} + \cdots + \dfrac{m_i}{M_i m} + \cdots + \dfrac{m_n}{M_n m}} \end{aligned} \tag{1-18}$$

式中 m 是各组分的质量之和，$\frac{m_i}{m}$ 为第 i 种组分的质量占总质量的百分比. 例如，按质量的百分比来说，空气中含有氮气 75.4%，氧气 23.2%，氩气 1.4%. 由于 $M_N = 28.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，$M_O = 32.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，$M_{Ar} = 39.9 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$，所以空气的平均摩尔质量可求出为 $\overline{M} = 28.9 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. 如果已知各组分气体在同温度同压强下所占体积的百分比 V_i/V 或物质的量的百分比 γ_i/γ，也可由此求出混合气体的平均摩尔质量. 此处不再赘述.

引入平均摩尔质量后，混合理想气体的物态方程可以写作

$$pV = \frac{m}{\overline{M}}RT \tag{1-19}$$

【例 1-4】 容积为 $2.50 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$ 的容器中盛有 1.00 mol 的氮气，另一只容积为 $2.00 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$ 的容器中盛有 2.00 mol 的氧气，二者用带有阀门的管道相连，并置于冰水槽中. 现打开阀门使二者混合，求平衡后混合气的压强是多少？此混合气的平均摩尔质量是多少？

【解】 (1) 根据混合气体物态方程，混合气体的压强为 $p = \nu \frac{RT}{V}$. 式中 V 为混合气的总体积 $(V_1 + V_2)$，ν 为混合气体的物质的量即 $(\nu_1 + \nu_2)$. 这里我们用脚标“1”、“2”分别表示氮气和氧气的有关各量，所以总压强为

$$p = (\nu_1 + \nu_2)\frac{RT}{(V_1 + V_2)}$$

$$= (1.00 + 2.00)\frac{8.31 \times 273}{(2.50 + 2.00) \times 10^{-2}}\ \text{Pa} = 1.51 \times 10^5\ \text{Pa}$$

(2) 此混合气体的平均摩尔质量按(1-18)式为

$$\overline{M} = \frac{m_1 + m_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

$$= \frac{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

$$= \frac{1.00 \times 28.0 \times 10^{-3} + 2.00 \times 32.0 \times 10^{-3}}{1.00 + 2.00}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 30.7 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第一章思考题

1.1　热力学第零定律对于建立温度概念的科学定义有何重要意义？

1.2　用医用温度计量人的体温时，为什么要等几分钟才读数？用实验室温度计测温时能否像量体温时那样将温度计取出后再读数？为什么？

1.3　用同一种标度法但采用不同测温质的同一种测温参量所制成的不同温度计同时测

同一物体的某一温度,其结果是否相同?为什么?采用同种测温质的不同测温参量测温时,情况又如何呢?

1.4 定容(或定压)气体温标与理想气体温标的测温依据有何不同?

1.5 试根据 $pV/T=$常量的物理意义,回答在下列情况下此常量是否相同:

(1) 物质的量相同但种类不同的气体;

(2) 质量一定,处于不同状态时的同种气体;

(3) 质量不同的同种气体;

(4) 质量相同而摩尔质量不同的气体.

1.6 一年四季大气压差别一般不大,为什么冬天空气的密度较大?

1.7 体积不同的两瓶压缩氧气同处于室温下,压强计指出二者压强不同,能否由此判断哪瓶氧气多?能否判断哪瓶氧气密度大?如果大瓶氧气压强较大,能否判断哪瓶氧气多?

第一章习题

1.1 有一铂电阻温度计,将其测温泡放在三相点温度(273.16 K)的水中时,电阻值为90.35 Ω.将测温泡与待测物体接触时,铂电阻的阻值为96.28 Ω,问待测物体的温度是多少 K?

1.2 在什么温度下,下列每两种温标(指不同的标度法)给出相同的读数:

(1) 摄氏温标和华氏温标;

(2) 华氏温标和开氏温标;

(3) 摄氏温标和开氏温标.

1.3 定压气体温度计测温泡内的气体在水的三相点和汽点时的体积比$\frac{V_{tr}}{V_s}$在气体压强 $p\to 0$ 时的极限值是 0.732 038,求汽点在理想气体温标下的值.

1.4 用 p_{tr}表示定体气体温度计的测温泡在水的三相点时其中气体的压强值,有三个定容气体温度计:第一个用氧作测温质,$p_{tr}=2.7\times10^4$ Pa,第二个也用氧,但 $p_{tr}=5.3\times10^4$ Pa;第三个用氢,$p_{tr}=4.0\times10^4$ Pa.

(1) 设用这三个温度计测量同一对象时测温泡中气体的压强值分别为 p_1,p_2,p_3,则它们所确定的待测温度的近似值分别为

$$T_1=273.16\ \mathrm{K}\frac{p_1}{2.7\times10^4\ \mathrm{Pa}};\quad T_2=273.16\ \mathrm{K}\frac{p_2}{5.3\times10^4\ \mathrm{Pa}}$$

$$T_3=273.16\ \mathrm{K}\frac{p_3}{4.0\times10^4\ \mathrm{Pa}}$$

试判断下列几种说法是否正确:

(a) 用三个温度计确定的温度值都相同;

(b) 两个氧温度计确定的温度值相同,但与氢温度计确定的温度值不相同;

(c) 用三个温度计确定的温度值都不相同.

(2) 若用三个温度计确定的温度值都不相同,试说明怎样改进测量方法才可使之相同.

1.5 当热电偶的一个触点保持在冰点,另一个触点保持在任一摄氏温度 t 时,其电动势

由下式确定：

$$\mathscr{E} = \alpha t + \beta t^2$$

式中 $\alpha = 0.20\ \text{mV} \cdot ℃^{-1}$，$\beta = -5.0 \times 10^{-4}\ \text{mV} \cdot ℃^{-2}$.

（1）试计算当 $t = -100$ ℃，200 ℃，400 ℃和 500 ℃时热电动势 $\mathscr{E}$ 的值，并在此温度范围内作 $\mathscr{E} - t$ 图.

（2）设用 $\mathscr{E}$ 为测温属性，用下列线性方程来定义温标 t^*：

$$t^* = a\mathscr{E} + b$$

并规定冰点为 $t^* = 0$，沸点为 $t^* = 100$，试求出 a 和 b 的值，并画出 $\mathscr{E} - t^*$ 图.

（3）求出与 $t = -100$ ℃，200 ℃，400 ℃和 500 ℃对应的 t^* 值，并画出 $t - t^*$ 图.

（4）试比较温标 t 和 t^*.

1.6 水银气压计中，混进了一个空气泡，因此它的读数比实际的气压小些，当精确气压计的水银柱高为 768 mm 时，它的水银柱高只有 748 mm；而水银面到管顶的距离为 80 mm. 问当此气压计的水银柱高为 734 mm 时，实际的气压是多少 Pa？（空气温度不变）

1.7 一端封闭的一段管长 $l = 70$ cm，内贮空气，气柱上面有一段高 $h = 20$ cm 的水银柱，将气柱封住，水银面与管口齐. 今将玻璃管轻轻倒转，因而将一部分水银倒出.

（1）如果大气压强为 1.00×10^5 Pa，问留在管内的水银柱是多长？

（2）问大气压强为何值时水银可完全从管内倒出？

1.8 长方体绝热容器的正中间有一导热的活塞，销住活塞，把质量和温度都相同的氢气和氧气分别充入容器的两部分，然后将销子提起. 问活塞是否会静止不动？为什么？如果要使销子提起后活塞不动，那么活塞的初始位置应在何处？

1.9 两只容器为一有开关的管子所连，第一只容器中的气体的压强为 $p_1 = 1.01 \times 10^5$ Pa，第二只容器中的气体的压强很小（$p_2 = 0$）. 两容器的容积各为 $V_1 = 2 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$，$V_2 = 7 \times 10^{-3}\ \text{m}^3$. 今若将开关打开，问容器内气体的压强是多少 Pa？（设温度不变）如果第二只容器中气体压强为 $p_2 = 5.32 \times 10^4$ Pa，问结果如何？

1.10 要使潜艇浮起，须使压缩空气进入充满水的柜中把水排出. 设排水孔位于水面下 15 m 处，水柜内温度为 30 ℃，压缩空气是由温度是 17 ℃，压强是 118×10^5 Pa，体积是 $2.0 \times 10^{-2}\ \text{m}^3$ 的钢瓶中放出来的，问一瓶压缩空气可以排出多少立方米的水？

1.11 容积为 $0.01\ \text{m}^3$ 的瓶内盛有氢气. 假定在气焊过程中温度保持 27 ℃不变，问当瓶内压强由 49.1×10^5 Pa 降为 9.81×10^5 Pa 时，共用去多少 g 氢气？

1.12 二氧化碳在管道中流动，其压强为 3.92×10^5 Pa，温度 $t = 7$ ℃. 如果在 10 min 内流过了 2 kg 的二氧化碳，问气体流动的速度是多少？管的截面积 $S = 5\ \text{cm}^2$.

1.13 两个空气容器 A 和 B 以备有活塞的细管相连，容器 A 浸入温度为 $t_1 = 100$ ℃的水槽中，而容器 B 浸入温度为 $t_2 = -20$ ℃的冷却剂中. 开始时，容器彼此为活塞所分开，容器 A 中空气的压强等于 $p_1 = 0.53 \times 10^5$ Pa，B 中空气的压强 $p_2 = 0.20 \times 10^5$ Pa. 如果 A 的容积为 $V_1 = 2.5 \times 10^{-4}\ \text{m}^3$，而 B 的容积为 $V_2 = 4.00 \times 10^{-4}\ \text{m}^3$，求活塞打开后稳定的压强.

1.14 试证明：如果忽略大气温度和空气摩尔质量随高度的变化，氢气球在上升过程中虽然由于大气压强的减小而体积变大，但所受浮力保持不变.

1.15 已知一气球的体积 $V = 8.7\ \text{m}^3$，充以温度 $t_1 = 15$ ℃的氢气. 当温度升高到 37 ℃时，

维持其气压 p 及体积 V 不变,气球中多余的氢气跑掉了,而使其质量减少了 0.052 kg. 试由这些数据求出氢气在 0 ℃、压强 p 下的密度 ρ.

1.16 有一打气筒,每打一次可将原来压强为 $p_0 = 1.01 \times 10^5$ Pa,温度 $t_0 = -3.0$ ℃,体积为 $V_0 = 4.0 \times 10^{-3}$ m^3 的空气压缩到容器内. 设容器的容积为 $V = 1.5$ m^3,问需打几次气,才能使容器内(原为真空)的空气温度为 $t = 45$ ℃,压强为 2.02×10^5 Pa.

1.17 一抽气机转速 $\omega = 400$ r/min,抽气机每分钟能够抽出气体 2.0×10^{-2} m^3,设容器的容积 $V = 2.0 \times 10^{-3}$ m^3,问经过多长时间后才能使容器的压强由 $p_0 = 1.01 \times 10^5$ Pa 降到 $p_t = 1.33 \times 10^2$ Pa.

1.18 压强为 1.01×10^5 Pa、温度为 3 ℃、体积为 8.00×10^{-3} m^3 的氢气与压强为 2.02×10^5 Pa、温度为 27 ℃、体积为 2.00×10^{-3} m^3 的空气相混合,混合后的气体的压强为 3.03×10^5 Pa、体积为 1.00×10^{-2} m^3,求混合气体的温度.

1.19 试证明道尔顿分压定律等效于道尔顿分体积定律. 分体积定律的内容是 $V = V_1 + V_2 + \cdots + V_n$. 其中 V 是混合气体的体积,而 V_1、V_2、…、V_n 为各组分的分体积. 所谓某一组分的分体积是指混合气体中该组分单独存在于与混合气体具有相同温度和压强状态时所占有的体积.

第二章　热力学第一定律

本章和下一章的内容主要是运用宏观观点和方法来研究热现象的基本规律.在本章中,我们首先介绍准静态过程的概念,然后引入功、内能和热量这三个重要的物理量,并讨论在任意热力学过程中系统的内能改变与功和热量之间的关系,从而阐明热力学第一定律.然后讨论理想气体的内能,引进热容的概念,并研究热力学第一定律在理想气体的准静态过程中的应用.最后通过对热机循环过程的理论研究,揭示决定热机效率的基本因素,并为下一章的教学奠定基础.

§2-1　热力学系统的过程

第一章中曾经谈到,当热力学系统处在平衡态时,如果不受外界影响,系统的各个状态参量都将保持不变.但是,如果系统与外界发生了相互作用(做功、传热),平衡态就会遭到破坏而发生状态的变化.当热力学系统的状态随时间变化时,我们就说系统经历了一个**热力学过程**.热力学过程是由一系列的状态组成的.

由平衡态的性质可知,过程的发生,意味着系统平衡态的破坏.所以,在过程进行的每一瞬间,系统的状态严格地说都不是平衡态.过程进行时原来的平衡态被破坏后需要经过一段时间才能达到新的平衡态,系统由非平衡态达到平衡态所需要的时间称为**弛豫时间**.这个由非平衡态过渡到平衡态的过程称为**弛豫过程**.弛豫时间的长短有赖于弛豫过程的类别(如压强趋于均匀的弛豫时间就比温度趋匀的弛豫时间短)和系统的尺度(系统越大,弛豫时间越长).

在通常情况下,如果过程进行得较快,即过程进行的时间小于弛豫时间以致系统在尚未达到新的平衡态时又发生了下一步的变化,则系统就要经历一系列非平衡态的中间状态,这种过程称为**非静态过程**.例如在图 2.1 所示的气体膨胀过程中,如果将活塞极其迅速地外拉,活塞附近气体的压强和远离活塞处的压强就会有差异,气体内便会出现压强的不均匀性.而且剧烈运动的气流和涡旋,还会造成气体各部分温度的差异,致使原来的平衡态遭到破坏.由于过程不断迅速进行,新的平衡态难于建立,所以气体的迅速膨胀过程是一个非静态过程.

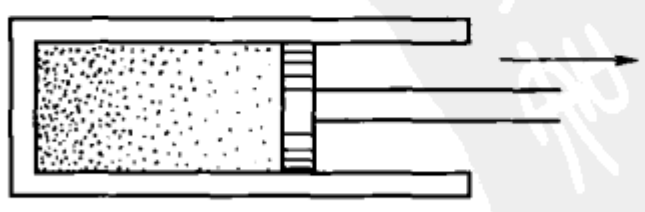


图 2.1　气体的非静态膨胀过程

在实际的热力学过程中，系统在过程中的每一时刻都处于非平衡态，如膨胀和压缩过程中密度和压强不均匀，加热过程中温度不均匀，等等. 这给研究工作带来了困难，因为对于非平衡状态，系统内部各处性质不均匀，无法用有确定数值的状态参量进行描写，不便于进行准确的定量研究. 为了解决这个问题，根据物理学上理想模型的研究方法，在热力学中提出一种叫做**准静态过程**的理想过程来进行研究. 所谓**准静态过程是这样一种过程，在这个过程进行中的每一时刻，系统都处于平衡态**，下面举一个例子.

如图 2.2 所示，设汽缸中的气体原处于平衡态，其压强为 p_1，这时外界压强亦为 p_1（设活塞与缸壁无摩擦）. 缓慢增加外界压强，使每次增加一个微小量 Δp. 这样，气体就将被缓慢地压缩，直到系统的压强增加到 p_2. 由于每一步压缩所经过的时间比弛豫时间长，缸内气体压强所产生的微小的不均匀性有足够的时间得以消除. 所以，在压缩过程中系统几乎随时都非常接近于平衡态. 而且，当每次增加的微小量 Δp 越小，因而过程进行得越缓慢时，系统在过程中的每一状态就越接近平衡态. 这样的过程也就越接近准静态过程.

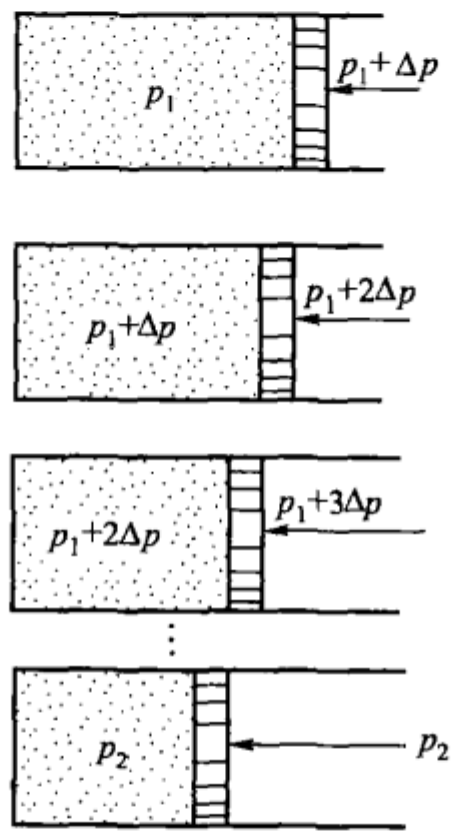


图 2.2 气体的准静态压缩过程

实际过程当然都在有限的时间内进行，不可能是无限缓慢的. 但是，在许多情况下可近似地把实际过程当作准静态过程来处理. 只要在过程进行中每一步，或者说系统的状态发生一个可被观测出的微小变化的时间 Δt 都比弛豫时间 τ 长，这种近似处理就能在一定程度上符合实际. 例如，在内燃机内气体进行的循环过程中，汽缸内活塞的行程为 0.1 ~ 1 m，其运动速度约 10 m/s，而汽缸内压强的趋匀过程却以声速进行，即三百多米每秒，其弛豫时间大约是活塞运动时间的 10^{-2}，所以可以认为活塞的运动足够缓慢，气体的过程可以近似地当作准静态过程来处理. 以后讨论的各种过程除非特别声明，一般都是指准静态过程. 当然，把实际过程当作准静态过程来处理，毕竟是有误差的，在实际应用中，需将所得的结果做一定的修正. 如果过程进行得很快（如爆炸过程）就不能看作是准静态过程.

在准静态过程中，由于系统所经历的每一个状态都可以当作平衡态，即都可以用一组状态参量来描写，所以每个过程原则上都可以用以状态参量为坐标轴的坐标平面上的一条平滑的过程曲线来表征，这就为热力学过程的研究工作提供了一个直观而方便的手段. 例如，对于一定质量的理想气体来说，因为平衡态的参量 p、V、T 中只

有两个是独立的，所以给定任意两个参量的数值，就确定了一个平衡态. 因此，如果以 p 为纵坐标 V 为横坐标作 $p-V$ 图，则 $p-V$ 图上任何一点都对应着一个平衡状态；而图中任意两点之间的任一条平滑曲线，都代表一个准静态过程. 图 2.3 中的曲线就表示从 A 态到 B 态的某一准静态过程. 对于非平衡态和非静态过程，因为系统内没有统一确定的参量，所以不能在图上表示出来.

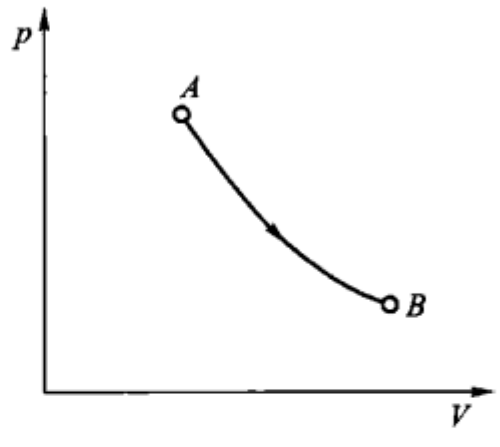


图 2.3　一个准静态过程可用一条曲线表示

§2-2　功

在力学中讲过，做功是物体与外界交换能量的过程，做功的结果，使物体的机械运动状态和机械能发生改变. 但实际上功的概念却广泛得多，除机械功外，还有电场功、磁场功等类型；做功的结果，还可以引起热运动状态、电磁运动状态的改变等等. 无论是哪一类型的功，做功的过程总是和能量的改变、转移和运动形态的转化相联系的.

在热力学中，准静态过程的功，尤其是当系统体积变化时压力所做的功具有重要意义. 我们来研究封闭在带有活塞的汽缸中的气体在准静态膨胀过程中所做的功. 如图 2.4 所示，设气体的压强为 p，当面积为 S 的活塞缓慢地移动一微小的距离 $\mathrm{d}l$，因而气体的体积也增加了一微小量 $\mathrm{d}V$ 时，按照定义，气体对活塞所做的功 $đA$[①] 为

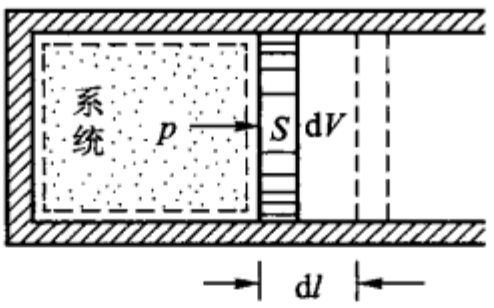


图 2.4　气体膨胀做功

$$đA = pS\mathrm{d}l$$

由于 $S\mathrm{d}l = \mathrm{d}V$，所以上式可写为

$$đA = p\mathrm{d}V \tag{2-1}$$

式中 p、V 都是描写气体平衡态的参量，$đA$ 表示系统对外界（活塞）所做的功. 当系统膨胀（$\mathrm{d}V>0$）时，$đA$ 为正，表示系统对外界做功；当系统被压缩（$\mathrm{d}V<0$）时，$đA$ 为负，表示实际上是外界对系统做功. 系统经历的一个无限小的状态变化过程称为**元过程**. (2-1) 式表示系统在体积发生无限小变化的元过程中所做的**元功**，它只与系统的压强以及体积的增量有关.

一般地说，在体积变化的过程中，压强不是恒定不变的. 为了计算在一个

① 系统在无限小过程所做的元功用符号 $đA$ 而不是 $\mathrm{d}A$，其理由见 §2-4.

准静态的有限过程中，系统的体积由 V_1 变为 V_2 时，系统对外界所做的总功 A，必须知道在这过程中压强如何随体积而变化，即系统的压强与体积的函数关系. (2-1)式用描写系统平衡态的参量定量地表示出了准静态的元过程的功，因而在具体计算准静态过程的总功时，就可以根据过程特点把 p 表示为 V 的函数，然后以体积的变化范围为上、下限进行积分，即可得出系统在由体积 V_1 变到 V_2 的有限过程中对外所做的总功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \tag{2-2}$$

这个结果具有普遍性. 对于任一系统，只要做功是通过体积变化实现的，而且所进行的是准静态过程，其元过程的功和有限过程的总功都可以分别用(2-1)式和(2-2)式表示.

这里指出，在功的讨论和计算问题中，更有实际意义的是气体在准静态过程中通过活塞实际对外输出(或输入)的功. 由图 2.4 不难看出，如果活塞与汽缸间无摩擦，则(2-1)式或(2-2)式所表示的功也就是系统通过活塞对外界所输出的功.

【例 2-1】 已知热力学系统在某一准静态过程中体积与压强之积保持常量. 设始态压强为 p_1，始态与终态的体积各为 V_1、V_2，求过程中系统所做的功.

【解】 根据题意，过程中参量 p、V 间的关系为 $pV = C(=p_1 \cdot V_1)$. 由(2-2)式，在此过程中系统所做的功为

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V}\mathrm{d}V = C\ln\frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln\frac{V_2}{V_1}$$

系统在准静态过程中所做的功，可以方便地在 $p-V$ 图上表示出来. 在图 2.5 中，曲线 Ⅰ－Ⅱ 表示系统的某一准静态过程. 不难看出，曲线下画斜线的小矩形面积数值上等于系统在元过程中对外所做的功 $\mathrm{d}A = p\mathrm{d}V$，而曲线下的总面积，数值上等于系统在这一过程中对外界所做的总功.

【例 2-2】 已知系统进行某过程的过程曲线是一条如图所示的半圆弧，试求此过程中系统所做的功.

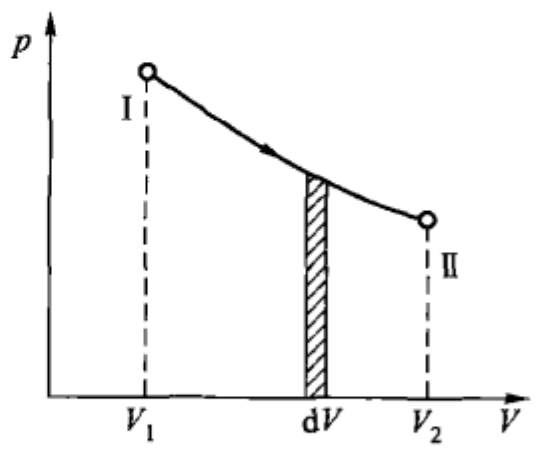
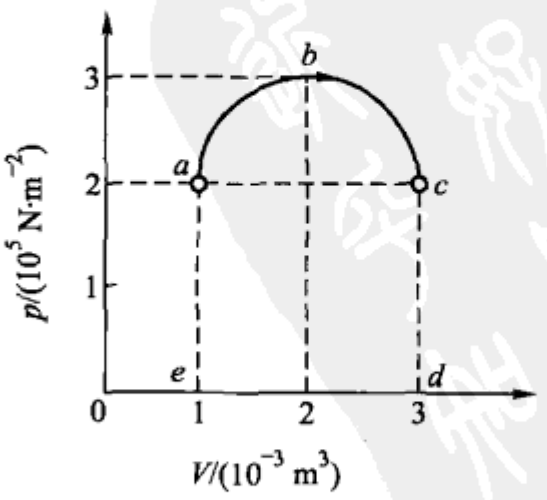


图 2.5 曲线与横坐标轴间的面积在数值上等于相应过程中所做的功



例 2-2 图

【解】　根据题设条件，此题采用 $p-V$ 图中由过程曲线与坐标轴间的面积的数值来计算功比用(2-2)式更简便.

按功的图示法，过程 a—b—c 中系统所做的功在数值上等于由图中半圆 abc 和正方形 $acde$ 的面积之和，故系统所做的功为

$$A=\frac{1}{2}\pi r^2+\overline{ac}\times\overline{ae}$$

$$=\frac{1}{2}\pi\times1(10^{-3}\ \mathrm{m}^3)\times1(10^5\ \mathrm{N\cdot m^{-2}})+2(10^{-3}\ \mathrm{m}^3)\times2(10^5\ \mathrm{N\cdot m^{-2}})$$

$$=557\ \mathrm{J}$$

这里必须特别指出：功只能在过程中出现，系统体积变化时，做功的数值是与具体过程有关的，即使初、终态相同，只要过程的路径不同，功的数值也将不同. 所以，只给定初态和终态，并不能确定功的数值. 在图 2.6 中，初态 Ⅰ (p_1,V_1) 和终态 Ⅱ (p_2,V_2) 给定之后，连接初态和终态的曲线可以有无穷多条，它们对应于不同的过程. 图中(a)、(b)、(c)、(d) 分别表示四种过程. (a) 表示系统从初态 Ⅰ (p_1,V_1) 出发，先在定压 p_1 下使体积膨胀到 V_2，再在一定体积 V_2 下降压到终态 Ⅱ (p_2,V_2)；(b) 表示系统从初态 Ⅰ (p_1,V_1) 出发，先在一定体积 V_1 下降压

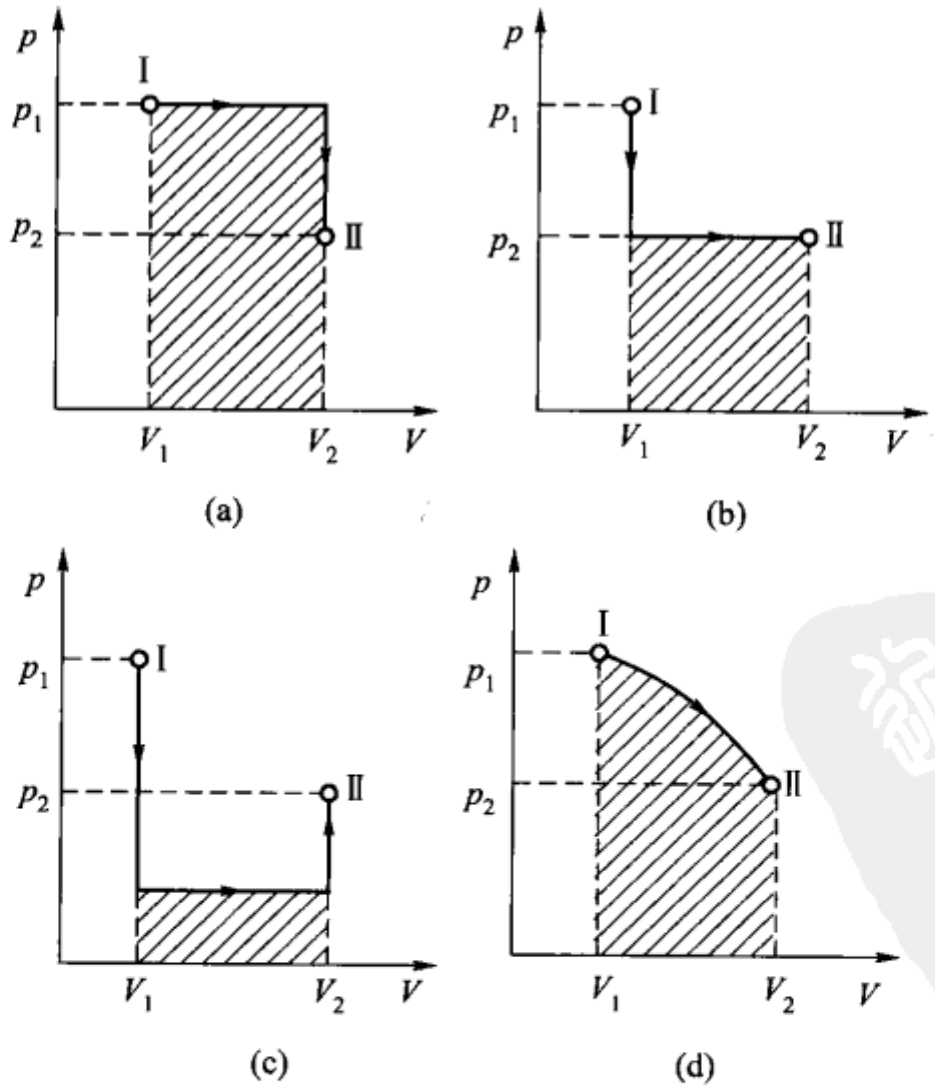


图 2.6　功的数值与过程有关

到 p_2，再在定压 p_2 下使体积膨胀到 V_2 而到达终态 Ⅱ (p_2, V_2)；(c) 表示系统从初态 Ⅰ (p_1, V_1) 出发，先在等体情况下降压到一个很低的压强，再等压膨胀到 V_2，最后等体升压至终态 Ⅱ (p_2, V_2)；(d) 则表示由初态 Ⅰ (p_1, V_1) 经图中曲线所表示的过程变化到终态 Ⅱ (p_2, V_2). 不难设想，还存在着其他许多不同的过程. 由图中的阴影部分可以看出，不同曲线下的面积是不相同的. 这就表明，从状态 Ⅰ (p_1, V_1) 经过不同的过程到达状态 Ⅱ (p_2, V_2)，系统对外界做的功是不同的. 虽然通过做功可以使系统的状态发生变化，但功的数值却不仅与初、终状态有关，而且与过程的性质有关. 所以，功不是表征系统状态的量，而是与做功过程有关的量. 这一点对任何其他类型的功都同样成立. 因此，我们不能说“系统的功是多少”或“处于某一状态的系统有多少功”；而只能说“系统通过某一过程做了多少功”.

系统做功的类型是多种多样的，以上所讨论的只是系统在体积变化过程中压力所做的功，称为**体积功**. 其他如拉长金属丝时弹力所做的功，液体表面面积变化时表面张力所做的功，外力使搅拌器叶轮旋转时搅动液体所做的功，这些都属于**机械功**；电荷在电场中移动时电场力所做的功属于电功；此外还有其他类型的非机械功. 这些统称为**广义功**. 广义功可表为 $\mathrm{d}A = F\mathrm{d}X$. 如果过程是准静态的，则 F 和 X 是系统的状态参量，且 F 与 X 之间存在一定的函数关系. 在本教程中主要讨论体积功，只在第六章中涉及表面张力的功.

§2-3 内能 热量 焦耳热功当量实验

一、内能

如上节所述，外力对系统做功，可以引起系统机械运动状态的变化，即改变系统的机械能. 所以从力学观点看来，功是系统机械能改变的量度.

在上节中我们又指出，做功还可以引起系统热运动状态的改变，所以，做功还会改变系统另一种形式的能量，这是在热力学中所要研究的一种新的能量形式.

我们通过系统在绝热过程做功来确立内能概念. 所谓**绝热过程是指系统在被绝热壁与外界隔绝的情况下与外界发生相互作用的过程**. 即在这过程中，系统只以做功的方式与外界交换能量. **只能以做功的方式与外界交换能量的系统叫做绝热系统**.

为了精确测定热运动与机械运动之间的转化关系，焦耳从 1840 年到 1879 年间进行了大量的各种实验. 这些实验结果的重要意义之一就是揭示了绝热过程的功的特点，为态函数内能的引入奠定了坚实的实验基础. 这种实验可以设计

如下:将系统(包括水及浸在其中的叶轮和电阻丝)放置在有良好绝热性能的绝热包壳内,通过不同方法给系统做绝热功.如(1) 做机械功(搅拌)或(2) 做电功(通电流),使系统的状态从平衡态 1 变化到平衡态 2.图2.7表示了这两种方法.大量实验结果表明,在绝热情况下各种不同的做功过程中,当系统的状态从态 1 变化到态 2 时,实验测得的功的数值都相同.也就是说,绝热功的数值与实施绝热过程的途径无关,即与中间经过什么状态无关,而只由系统的初、终两态决定.

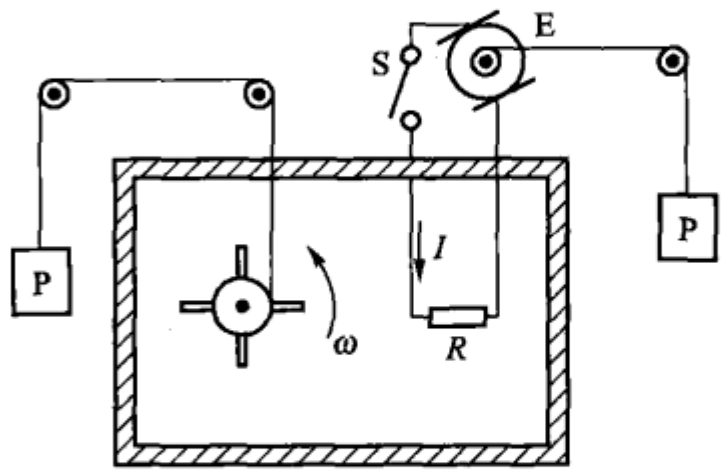


图 2.7　用左边装置可对系统做机械功;
用右边装置可对系统做电功,
都可引起系统状态的改变

力学中曾指出,物体在重力场中由一个位置移动到另一个位置,重力所做的功仅由物体的起点和终点位置决定,而与物体运动所通过的路径(过程)无关.这个实验事实使人们认识到:在重力场中存在着一个位置坐标的函数 E_p,当物体由起点位置变到终点位置时,这个函数的增量等于将物体沿任意路径由起点移到终点时克服重力所做的功,这个函数称为重力势能.现在,热力学实验结果表明,在绝热条件下,系统从一个状态变到另一个状态,功的数值也仅由初、终两态决定,而不依赖于系统怎样从初态变化到终态的具体过程.由此我们认识到,**任何一个热力学系统,都存在一个只依赖于内部运动状态的态函数,当系统从平衡态 1 经过一个绝热过程到达平衡态 2 时,这个函数的增量等于外界对系统所做的绝热功**,这个态函数,我们称它为**系统的内能**,以 U 表示.即

$$U_2 - U_1 = -A_{绝} \tag{2-3}$$

式中 $A_{绝}$ 表示系统对外所做的绝热功.右端负号表明,如内能增量为正值,则 $A_{绝}$ 本身为负,即外界对系统做功.U_1、U_2 分别表示系统在初态和终态的内能,它们由状态参量单值地确定,所以说内能是态函数.

从(2-3)式可以看出,根据系统从一个态过渡到另一个态时所消耗的绝热功,只能确定这两个态的内能差,而不能把任一态的内能完全确定,因为内能函数中还包含了一个任意的相加常数.这个情况正和力学中的重力势能相似,当选定了某一参考点的重力势能值时,其他位置的重力势能才能完全确定.同样,内能函数中的相加常数就是某一被选定为标准态(或称参考态)的内能,其值可以任意选择规定为零.在实际应用中,重要的只是两态间的内能差,即内能的变化.

在第四章中我们将指出,从微观结构看来,系统的内能包括:系统内所有分子各种形式的无规则运动动能、分子内原子间振动势能和分子间的相互作用势能,以及原子和原子核内能量的总和.但要注意,内能是由系统内部状态所决定

的能量,它并不包括系统整体宏观机械运动的动能以及系统在外场中的势能.

我们概括地说,**内能就是由热力学系统内部状态所决定的一种能量,它是系统状态的单值函数,当系统经过一绝热过程发生状态改变时,内能的增量等于外界对系统所做的功**.这就是从宏观角度对内能所下的定义.

二、热量

如前所述,做功是热力学系统与外界相互作用的一种方式,外界对系统做功会使系统的状态(比如温度)发生变化,因而使系统的内能发生变化.经验表明,热力学系统和外界之间还存在着另一种相互作用方式,即**热相互作用或热传递**.这是仅当系统与外界之间存在温度差时才会发生的相互作用,它同样可以使系统的状态因而使系统的内能发生变化.例如在图 2.7 所示的实验装置中,将容器底壁换成导热材料(如黄铜),然后使其与一个温度较高的物体(如酒精灯,电炉等)作热接触,通过加热同样可以使系统由状态 1 变到状态 2.由于内能是系统状态的函数,因而内能也发生相应的改变,这说明通过传热的方式也可以改变系统的内能,传热是传递能量的一种方式.为了量度被传递的能量的多少,我们引入热量的概念,所谓**热量就是在不做功的纯传热过程中系统内能变化的量度**.如以 Q 表示系统由状态 1 经过传热而不做功的过程变到状态 2 所吸收的热量,则有

$$Q = U_2 - U_1$$

由此式定义的热量单位与功和能量的单位完全相同,按国际单位制都是 J(焦耳).

在讨论功的意义时,我们曾指出,功的数值与过程有关,即从一定的初态经不同过程到达一定的终态时,功的数值不同,这些结论对热量也同样成立.例如系统(一定质量的气体)由初态 1(p_1、V_1、T_1)变化到终态 2(p_2、V_2、T_2),可以在恒定压强 p_1 下将气体加热到体积 V_2,然后再等体地放热使压强降到 p_2;或者先等体地放热使压强降到 p_2,然后在该压强下对气体加热使体积增加到 V_2.实验表明,在这些不同的过程中,传递给系统的热量的数值是不同的.可见,在系统状态变化的过程中,所传递的热量不仅与初、终状态有关,而且与中间所经历的状态有关,亦即与过程有关.所以,正如说"系统处于某一状态具有多少功"的说法是错误的一样,说"系统在某一状态时具有多少热量"的说法也是错误的.

在量热学发展的初期,弄清"温度"和"热量"两个概念的区别,是经过一段艰难的探索过程的.18 世纪中叶以前,人们普遍认为物体的冷热程度就表示着物体所含热的多少,所以温度计测量的就是热量.在当时的科学著作中,经常出现这样的说法:"物体含多少度热","失去多少度热".荷兰莱登大学教授波尔哈夫(H. Boerhaave,1668—1738)就是根据这种观点考察混合量热问题的.他用 40 °F 的冷水和同体积 80 °F 的热水混合,得到 60 °F 的混合温度,以证明热水放出的热正好等于冷水吸收的热,从而得出了"热量守恒"的结论,并使他确信,同体积的任何物体在温度相同时都含有同样数量的热.但是,当他用体积相同而温度不同的水和水银的混合

实验来检验这个推断时,却得到了否定的结果,混合后的温度并不是预期的中间值,这个事实是波尔哈夫无法解释的.在其他物理学家提出的混合量热方程中,存在着同样的混乱.

1757 年前后,英国物理学家布莱克(J. Black,1728—1799)重新审查了波尔哈夫等人的工作,认识到不同物质的温度变化和热的变化之间并没有相同的比例关系,"把不同物体所含的热的量和热的强度(即温度)相混淆是一种非常轻率的观点.很明显,它们是两种不同的东西,在我们研究热的分配时,应当经常加以区分".他主张将这两个概念分别称为"热的量"(热量)和"热的强度"(温度).由此布莱克不仅得到了"热容量"的概念,提出了正确的混合量热公式,并进一步得到了"潜热"概念.

三、功和热量的区别

对于功和热量这两个重要概念,有必要指出它们的区别,以及它们与内能概念的不同.

做功是与宏观位移相联系的(例如流体系统的体积功总是与系统的边界面的位移相联系).当热力学过程中发生这种相互作用时,常伴随着热运动与其他运动形态(如机械运动、电磁运动)之间的转化.传热则是和温度差的存在相联系的;当过程中只发生这种相互作用时,没有热运动形态与其他运动形态之间的转化,只有能量(内能)的转移.所以,做功和传热是两种不同的相互作用,功和热量是两种不同的物理量.

但是,做功和传热在其基本特征上又有相同之点.它们都是使系统能量发生变化的具体方式,功和热量就是分别通过这两种方式所发生的系统能量变化的量度.这两个量不是表征系统状态的量,而是表征系统由于和外界的相互作用从一个状态变到另一个状态的热力学过程的量,只有在这种过程中,我们才能给出功和热量的明确意义,这是它们与作为状态函数的内能概念的本质区别.

四、焦耳热功当量实验及其重要意义

在历史上,热量这一概念是在 18 世纪用"热质说"来说明混合量热法的规律时提出的.热质说认为,热是一种看不见、无重量的特殊物质——热质.物体的冷热程度决定于它所含有的热质的多少;热质既不能产生,也不能消灭,只能从较热的物体传到较冷的物体,在热传递过程中热质守恒.根据这种概念规定了热量的单位"卡"(cal):1 cal 是 1 g 水温度升高 1 ℃所吸收的热量.

"热质说"对热传递和混合量热过程给出了令人满意的解释,而且把固体熔化和液体蒸发也解释为是热质与固体、液体物质粒子间发生准化学反应的结果.但是,"热质说"一开始就不能圆满解释摩擦生热的现象,因为它无法说明摩擦过程中热质的来源.1798 年,伦福德(Rumford 即 Benjamin Thompson,1753—1814)正是从这里找到突破口,给出了否定热质存在的第一个实验证据.伦福德在为德国政府监造炮筒时发现了一个事实:为防止过热,要在钻削炮筒的过程中不断地往炮筒中加水,不然水就会因沸腾而很快蒸发干了.水为什么会沸腾呢?按照"热质说"的解释,当物质被切削得越碎时,它容纳热质的热容量就变得越小,多余的热

质就被释放出来引起水的沸腾.照此说来,被切削成屑的金属量越多,就应产生越多的热量.但是,伦福德发现用很钝的钻头加工炮筒,以致不能切削下金属碎屑时,反而会比用锐利的钻头产生更多的热量.这显然是同"热质说"相矛盾的.伦福德通过实验排除了"热质说"的一切可能的解释之后,写道:

"在论证这个问题时,我们一定不要忘记考虑一个最值得注意的情况,即在这些实验中,摩擦生热这个热源显然是用之不竭的,……在我看来,除了认为热是运动而外,要对能够以这种方式被激发和被传递的任何东西形成任何明确的概念,即使不是完全不可能的,也是极其困难的."①

伦福德明确地指出了,设想从一物体中能够取出无穷无尽的热质是不可思议的.热并不是一种物质,这些热量只能来自钻头钻削金属的机械运动.他还通过测量得出,钻削中产生的热近似地与钻孔机做的机械功成正比.在此以前,热和功一直被看成是两个互不相关的概念,直到伦福德指出热具有机械运动的一面,才认识到两者之间存在着联系.伦福德的工作实质上是表明:摩擦生热的整个过程,不应当被看成是机械能不断消灭和热不断产生,二者都违背守恒原理;而应当把整个过程看作是能量由一种形式转换为另一种形式,总能量保持不变.

伦福德的初步概念,被焦耳进一步发展.焦耳深信热现象是物体中大量微粒作无规则机械运动的宏观表现,因此热基本上和机械能是一回事.他认为应以大量确凿的科学实验为基础来建立这一新理论.从 1840 年到 1879 年,焦耳进行了大量实验,他以精确的测量证明:要使一个系统的热运动状态发生变化(如使温度升高)不仅可以通过加热的方式,还可以通过做功的方式;如果要使系统通过这两种不同的方式发生同样大小的温度变化,则所做的功和吸收的热量之间总是存在着确定的当量关系.这就表明,作为能量传递的两种形式——做功和传热,是具有等效性的,确定的热功当量表明了这种等效性的数值关系.

为了精确地测定所做机械功与所产生的热量,焦耳曾做了下述这一历史上有名的实验.实验装置如图 2.8 所示,使砝码匀速下落做功(因而使其重力势能减少),带动一组桨叶旋转,这些桨叶搅拌水摩擦生热(确切地说,是通过做功使机械能转化为内能),使绝热的盛水容器中的水温度升高.砝码对质量为 m 的水所做的功是已知的,由水温的升高又可以计算出通过热传递的方式使水升高同样温度所需要的热量,于是就可以求出与单位热量相当的功,即热功当量之值.用这种装置所做的大量实验证明,热功当量是一个常量,它等于 $4.18\ \mathrm{J\cdot cal^{-1}}$.

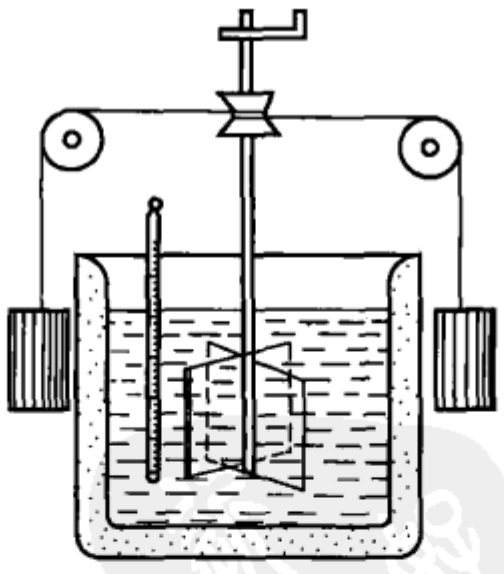


图 2.8 焦耳用做机械功的方法测热功当量的装置

焦耳还做了用电功使水温升高的实验,测量表明,使水升高同样温度所需要的电功,在实验误差范围内与前面的测量值相一致.他还做了压缩空气而做功、在水银中使两铁环互相摩擦生热等其他类型的实验,都得到了一致的结果.

焦耳的大量实验以其富有创造性的独特设计和精确的实验结果(他所得到的数值和现

① 参看:爱因斯坦 A,英费尔德 L. 物理学的进化. 周肇威,译. 上海:上海科学技术出版社,1962:28—29.

在所得的精确值只有1%左右的差异),令人信服地证明:热量和功之间存在着确定的数量关系,所以热量并不是什么传递着的热质,而是被传递的能量.同时,这些实验结果还说明,一定内能的增加(或减少),总是伴随着等量的其他某种形式能量(如机械能、电能)的减少(或增加);这种关系正是表明,**热运动和其他形式的运动之间可以互相转化**.因此焦耳的工作不仅最终否定了"热质说",而且为能量守恒定律的建立奠定了坚实的实验基础.

§2-4　热力学第一定律

一、热力学第一定律

一般说来,自然界实际发生的热力学过程,往往同时存在以上两种相互作用,即系统与外界之间既通过做功交换能量,又通过传热交换能量.设经过某一过程系统从平衡态1变到平衡态2,在这个过程中外界对系统做功为$-A$,系统自外界吸收热量为Q,系统的内能由U_1变为U_2,则大量的实验表明,系统内能的增量$\Delta U = U_2 - U_1$由下式决定:

$$\Delta U = Q + (-A) \quad 即 \quad \Delta U = Q - A \tag{2-4}$$

或

$$Q = \Delta U + A \tag{2-4}'$$

这就是**热力学第一定律**的数学表达式,它表明**当热力学系统由某一状态经过任意过程到达另一状态时,系统内能的增量等于在这过程中外界对系统所做的功和系统所吸收的热量的总和**.或者说,**系统在任一过程中所吸收的热量等于系统内能的增量和系统对外界所做的功之和**.

热力学第一定律表达了内能、热量和功三者之间的数量关系,它适用于自然界中在平衡态之间发生的任何过程.在应用(2-4)式或(2-4)′式时,只要求初态1和终态2是平衡态,至于变化过程中所经历的各个状态,则并不要求是平衡态或无限接近于平衡态.因为我们已经讲过,内能U是状态函数,内能的增量ΔU只由初态1和终态2唯一确定;不管经历怎样的过程,只要初、终两态固定为1和2,那么在这些过程中的ΔU、因而$Q+(-A)$之和必定都是相同的,当然A、Q之值各自随不同的过程而有所不同.

这里指出,在运用(2-4)式或(2-4)′式时,必须注意A和Q的符号规定:A表示系统对外界所做的功,当其为负值时,则表示外界对系统所做的功;Q表示系统自外界吸收的热量,当其为负值时,则表示系统向外界放出的热量.$(U_2 - U_1)$或ΔU表示内能的增量,正值表示内能增加,负值表示内能减少.

在无限小的元过程中,系统只做无限小的功和吸收无限小的热量,其内能的变化也为无限小.这时(2-4′)式取以下形式

$$đQ = dU + đA \tag{2-5}$$

这里,由于内能 U 是态函数,所以 $\mathrm{d}U$ 表示无限靠近的初、终两态的内能差,即内能的无穷小增量;而功 A 和热量 Q 不是态函数,都与过程有关,所以 $đA$ 和 $đQ$ 不表示态函数的无穷小增量,只表示在无限小过程中的无穷小的量,所以用 d 字上加一横的符号 đ 来表示,以与 d 相区别.

二、能量转化和守恒定律

热力学第一定律是能量转化和守恒定律在涉及热现象的过程中的具体形式.因为它所说的状态是指系统的热力学状态,它所说的能量是指系统的内能.如果考察的是所有形式的能量(机械能、内能、电磁能等),热力学第一定律就推广为**能量守恒定律**.这个定律指出:**自然界中各种不同形式的能量都能够从一种形式转化为另一种形式,由一个系统传递给另一个系统,在转化和传递中总能量守恒.**

能量守恒定律是自然界中各种形态的运动相互转化时所遵从的普遍法则.自从它建立起来以后,直到今天,不但没有发现任何违反这一定律的事实,相反地,大量新的实践不断证明着这一定律的正确性,丰富着它所概括的内容.

能量守恒定律的确立,是生产实践和科学实验长期发展的结果.在长期的实践中,人们很早以来就逐步形成了这样一个概念,即自然界的一切物质在运动和变化的过程中,存在着某种物理量,它在数量上始终保持恒定.如果能够找到这个量并形成一个科学概念,它将会为自然界的一切运动变化过程提供一个准则.能量概念就是这样被提出来的,它以机械功作为统一的量度标准,为物质的各种运动形式的运动强度提供了一个共同量度,从而使我们可以用定量规律的形式来表明各种物质运动形式相互转化时的普遍性质.然而,能量守恒定律的实质,不仅在于说明了物质运动在量上的守恒,更重要的还在于它揭示了运动从一种形态向另一形态的质的转化.所以,只有当各种运动形式之间的相互转化,特别是机械运动和热运动之间的相互转化明确而广泛地被揭示出来时,能量守恒定律才会最终地被确立起来.

17 世纪末以来,蒸汽动力的应用引起了广泛的重视.特别是 18 世纪后半叶瓦特(J. Watt,1736—1819)对蒸汽机进行了重大改进,使蒸汽机在纺织业和交通运输业上有了广泛的应用,这就促使人们去深入探讨机械运动和热运动之间的相互转化.在其他领域中,各种运动形式之间的相互联系和转化,也相继被发现.如伏打化学电池的发明(1800),电解定律的发现(1834),电流的磁效应(1820)和电磁感应现象(1831)的发现,热电堆的制造(1822),电流热效应定律的确立(1840)等,都使各种运动形式之间相互联系和转化的辩证关系被充分地揭示出来.正是在这种历史条件下,19 世纪 40 年代,科学家们通过不同的途径确立了能量守恒定律.

寻找运动中的守常量或不变量是物理学中一种很有用的方法.因为不变量

往往能更好地标志运动的特征，描述运动的传递或转化，具有更大的适用范围. 如果说，我们在力学中已认识到动量、动量矩、机械能这些守常量在描述和研究机械运动中的重要意义，那么，能量就是比这些守常量的意义更重要、更深刻、更广泛得多的守常量.

在能量守恒定律的建立中，德国科学家迈耶(R. Mayer，1814—1878)、亥姆霍兹(H. Helmholtz，1821—1894)和英国科学家焦耳作了最杰出的贡献.

迈耶是一位青年医生，曾随一艘荷兰船只到东印度作考察. 在给生病的船员放血时他发现，生活在热带地区的人的静脉血不像温带地区的人的静脉血那样颜色发暗，而像动脉血一样鲜红. 在拉瓦锡燃烧理论的启示下，他想到这是因为在热带高温的情况下，人体只需吸收食物中较少的热量，这使人体中食物的氧化过程减弱，因而在静脉血中留下了较多的氧所致. 这个现象促使迈耶去深入思考各种自然力之间的相互转化. 在 1842 年发表的论文《论无机界的力》中，迈耶从“无不生有，有不变无”和“原因等于结果”的哲学观念出发，得出了“力就是不灭的、能够转化的、无重量的客体”的结论. 他所说的“力”就是“能量”. 他把这个思想运用到“下落力”(重力势能)、运动的“力”(动能)和热的转化，具体论证了力(能)的转化与守恒，并根据当时气体比热的测定数据，第一个给出了热功当量的数值. 在后来发表的几篇论文中，他进一步把这个原理推广到“电”、“化学力”乃至生命现象中.

亥姆霍兹在上大学时期就认识到当时流行的关于生物机体中存在着一种“内在的生命力或活力”的学说实际上是赋予了生物体以永动机的性质. 在 1847 年出版的《论力的守恒》一书中，他从永动机之不可能以及“自然界中的一切作用都可以归结为其强度仅决定于相互作用的质点间的距离的引力和斥力”两个原理出发，证明了在具有保守性的中心力的作用下系统所具有的“活力和张力的总和是守恒的”. 他所说的“活力”是指动能，“张力”是指势能. 亥姆霍兹具体探讨了这一原理在各种力学、物理学、化学过程以及生物机体现象中的体现，证明了“这一定律与自然科学中任何一个已知现象都不矛盾”；他确信“这个定律的完全证实，将是不远的未来物理学家们的基本任务之一”.

焦耳从 1840 年到 1878 年前后用了近 40 年的时间，采用不同的方法做了四百多次实验，其中包括伏打电流的热效应，磁电机感应电流的热效应，空气在压缩和膨胀时产生的热量变化，水通过多孔塞后的升温现象以及铜制翼轮搅动水、鲸脑油和水银升热的实验，越来越精确地测定了热功当量的数据，为能量守恒原理的确立提供了坚实的实验根据.

此外，英国律师格罗夫(W. R. Grove，1811—1896)、丹麦工程师柯尔丁(L. A. Colding，1815—1888)以及法国的塞贯(M. Séguin)、赫恩(G. A. Hirn)、德国的霍尔兹曼(K. Holtzmann)等都从不同的途径进行了热功当量的计算，彼此独立地提出了能量守恒原理.

特别值得提出的是，法国工程师卡诺(S. Carnot，1796—1832)早在 1830 年就已经认识到了“热不是别的什么东西，而是动力，或者可以说，它是改变了形式的运动”，并由此得到了一个普遍的命题：“自然界中存在的动力，在量上是不变的，准确地说，它既不能产生，也不能消灭”. 他还给出了热功当量的数值：370 kg · m/kcal. 卡诺因 1832 年死于霍乱，未来得及发表他的上述发现.

1853 年，W · 汤姆孙重新提出了“能量”概念，并给予它一个精确的定义，人们才把“力的守恒定律”改称为“能量守恒定律”. 1885 年，恩格斯把这个原理改述为“能量转化与守恒定律”，从而更深刻地反映了这一原理的本质内容.

能量守恒定律的发现具有重大的实践意义和理论意义.历史上,人们曾幻想制造这样一种机器,它不需要任何动力或燃料却能不断对外做功.这种机器称为**第一类永动机**.由(2-4)式可知,若无外界热源供给热量,则有

$$\Delta U = -A$$

这表明,若要系统对外界做功(即 $A>0$),则必然以内能的减少($\Delta U<0$)为代价.若想使系统不断地对外做功,就必须使系统能够回到初态周而复始地进行工作.但是这样就会有 $\Delta U=0$,而 $A=0$.所以,要使系统不借助于外界的能量供给而不断地对外做功,是不可能的.这是能量守恒定律的必然结论.所以,能量守恒定律的确立,对于制造永动机之不可能实现,给予了科学上的最后判决,使人们走出了幻想的境界,进一步去探讨实现各种能量形式相互转化的具体条件,以求最有效地利用自然界所能提供的各种各样的能源.能量守恒定律也可以表述为**第一类永动机是不可能造成的.**

能量守恒定律的发现为物理学理论的发展提供了一个有力的支柱,使经典物理学从经验科学发展成完整的理论科学.在哲学上,这个定律的发现,为辩证唯物主义自然观提供了一个牢固的自然科学基础,它揭示了自然界各种不同的运动形式不是相互孤立、毫无联系的,它们在一定条件下可以发生相互转化,并且在数量上保持守恒.因此,能量守恒定律有力地论证了物质运动的不灭性和统一性.

§2-5 理想气体的内能、热容和焓

为了应用热力学第一定律分析理想气体在各种变化过程中的能量转化情况,我们先来研究理想气体的内能和热容,并引进一个新的态函数焓.

一、理想气体的内能 焦耳实验

为了研究气体的内能是否与体积有关,1845 年焦耳设计了如图 2.9 所示的装置做气体向真空自由膨胀的实验.容器 A 内充以压强为 2.2×10^6 Pa 的气体,容器 B 内为真空,A、B 用活门 C 隔开.整个装置浸入一个有绝热包壳的盛水容器中.打开活门 C,气体迅速向 B 膨胀,最后充满整个容器.焦耳测量了膨胀前、后气体和水的热平衡温度,没有发现改变.在这个过程中,气体不受外界阻力,膨胀是完全自由的,又由于过程迅速进行,气体来不及和外界交换热量,可近似看作是绝热的.所以这是一个**绝热自由膨胀过程**,向真空自由膨胀的过程系统对外界不做功,

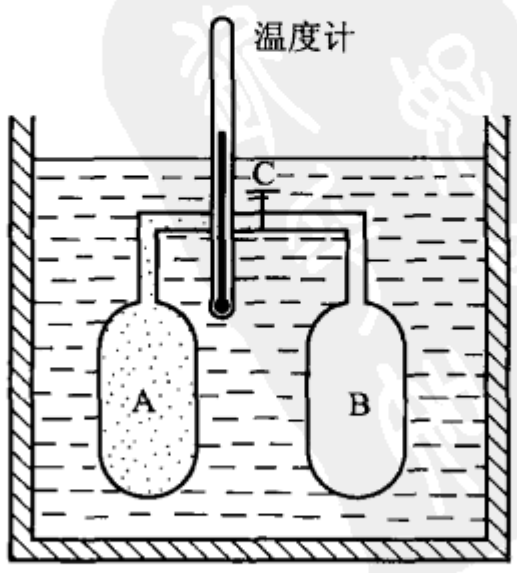


图 2.9 焦耳实验装置

$A=0$，又因过程是绝热的，$Q=0$，根据热力学第一定律得出 $\Delta U=0$. 由此可知，**绝热自由膨胀过程是一个内能不变的过程**. 对于这个过程，焦耳没有发现温度的改变，这说明气体绝热自由膨胀过程温度不变（因为如果温度有改变，则虽然膨胀过程中气体来不及与水交换热量，但膨胀停止后仍可与水交换热量而使所测温度发生改变）. 焦耳实验结果，提供了有关内能和其他状态参量之间的关系的重要判据. 上述实验是一个气体体积改变而内能保持不变的过程，实验结果又表明此过程中气体温度并未改变，这就说明气体的内能只与温度有关而与体积无关. 同理，也说明气体内能与压强无关.

焦耳实验是比较粗糙的，因为由汽缸内气体膨胀所产生的微小的温度变化而引起的汽缸周围水（其热容很大）温的变化，是很难精确测定的. 而且当时使用的温度计只精确到 0.01 ℃，所以测不出温度的变化. 进一步精确的实验表明，实际气体的内能除了与温度有关外，还与体积有关，但当压强越小时，气体的内能随体积的变化也越小；而在压强趋于零的极限情形下，气体的内能将只是温度的函数. 由此可以得到结论：**理想气体的内能仅仅是温度的函数**，即

$$U=U(T) \tag{2-6}$$

这一规律叫做**焦耳定律**.

二、理想气体的热容

1. 热容、比热容、摩尔热容

实验事实表明，不同物体在不同过程中温度升高 1 K 所吸收的热量一般是不同的. 为了表明物体在一定过程中的这种特点，物理学中引入热容的概念. 当一系统由于吸收一微小热量 $đQ$ 而温度的增量为 dT 时，$đQ/dT$ 这个量即为该系统在此过程中的**热容**（以 C 表示）

$$C=\frac{đQ}{dT} \tag{2-7}$$

不难理解，对于一定的热力学系统，只有规定了变化过程，这个量才是完全确定的. 注意 $đQ$ 和 dT 是代数量，对于有的过程，C 可以是负值.

以上定义的热容与系统的质量有关. 为了表明一定种类的物质在一定过程中温度变化时吸（或放）热的特点，常引入比热容和摩尔热容.

某物质的**比热容**（以 c 表示）定义为质量为 m 的该物质的热容 C 与质量 m 之比

$$c=\frac{C}{m} \tag{2-8}$$

某物质的**摩尔热容**（以 C_m 表示）定义为物质的量为 ν 的该物质的热容 C 与

ν 之比：

$$C_{\mathrm{m}}=\frac{C}{\nu} \tag{2-9}$$

很容易得出

$$C_{\mathrm{m}}=c\frac{m}{\nu}=Mc$$

或

$$c=\frac{C_{\mathrm{m}}}{M}$$

由于热量是一个与过程有关的量，热容也与过程有关. 在热学中，等体过程和等压过程是两个常见而又重要的过程，我们把这两个过程对应的摩尔热容分别称为**摩尔定容热容**与**摩尔定压热容**，分别用符号 $C_{V,\mathrm{m}}$ 和 $C_{p,\mathrm{m}}$ 表示. 其定义式分别表示为

$$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{1}{\nu}\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_V \tag{2-10}$$

$$C_{p,\mathrm{m}}=\frac{1}{\nu}\left(\frac{đQ}{\mathrm{d}T}\right)_p \tag{2-11}$$

式中脚标 V 和 p 分别表示过程中的体积或压强保持不变.

物质的摩尔定容热容与摩尔定压热容的数值与物质的种类有关，一般地说，还与温度有关.

由以上定义显然可得

$$(đQ)_V=\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2-12}$$

$$(đQ)_p=\nu C_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2-13}$$

如果在温度变化为 ΔT 的有限过程中 $C_{V,\mathrm{m}}$ 与 $C_{p,\mathrm{m}}$ 为常量，则有

$$Q_V=\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T \tag{2-14}$$

$$Q_p=\nu C_{p,\mathrm{m}}\Delta T \tag{2-15}$$

式中 $\Delta T=T_2-T_1$. 由此二式可分别求出物质的量为 ν 的气体温度由 T_1 经等体或等压过程变到 T_2 时所吸收或放出的热量.

一般说来，物质的 $C_{V,\mathrm{m}}$ 和 $C_{p,\mathrm{m}}$（因而比定容热容 c_V 和比定压热容 c_p）是不相等的，对于气体来说，二者的差值不可忽略，对于液体和固体，由于它们的体积随温度的变化很小，所以 $C_{V,\mathrm{m}}$ 和 $C_{p,\mathrm{m}}$ 相差很小，一般可以不加区别.

摩尔热容的国际单位为 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$. 读者不难仿此写出比热容和热容的单位.

2. 理想气体的 $C_{V,\mathrm{m}}$ 与 $C_{p,\mathrm{m}}$ 的关系

在等体过程中，因 $\mathrm{d}V=0$，从而功为零，所以热力学第一定律可写成

$$(đQ)_V=\mathrm{d}U_{\mathrm{m}}$$

这里我们以 U_{m} 表示 1 mol 气体的内能，而 U 则表示任意质量气体的内能.

根据 $C_{V,m}$ 的定义，可知 1 mol 气体在等体过程中的热量为

$$(đQ)_V = C_{V,m}dT$$

由此可得

$$dU_m = C_{V,m}dT \tag{2-16}$$

如果在温度变化为 ΔT 的有限过程中 $C_{V,m}$ 为常量，则有

$$\Delta U_m = C_{V,m}\Delta T \tag{2-17}$$

以上二式虽由等体过程推出，但由于理想气体的内能是态函数，而且仅仅是温度的函数，其增量只决定于温度的增量而与过程无关，故以上计算内能增量的公式对 1 mol 理想气体的任意过程都适用.

在等压过程中，对于 1 mol 气体而言，热力学第一定律表为

$$(dQ)_p = dU_m + pdV_m$$

将(2-13)式和(2-16)式代入上式，即得 1 mol 理想气体在等压过程中满足

$$C_{p,m}dT = C_{V,m}dT + pdV_m \tag{2-18}$$

现在，再对 1 mol 理想气体的物态方程 $pV_m = RT$ 两边同时取微分，得出

$$pdV_m + V_m dp = RdT$$

在等压过程中，因 $dp = 0$，所以 $pdV_m = RdT$，将此结果代入(2-18)式，有

$$C_{p,m}dT = C_{V,m}dT + RdT$$

将等式两边的 dT 约去，则得

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \tag{2-19}$$

(2-19)式称为**迈耶公式**，它表明**理想气体摩尔定压热容等于摩尔定容热容与摩尔气体常量 R 之和**.

由(2-19)式可以看出，由于摩尔气体常量 R 恒为正值，所以 $C_{p,m} > C_{V,m}$.

*三、焓

等压过程是一种比较普遍的过程，为了便于计算等压过程中传递的热量，可以引进一个重要的热力学函数——焓.

在等压过程中，系统对外界所做的功为

$$A = p(V_2 - V_1)$$

根据热力学第一定律，系统从外界吸收的热量为

$$\begin{aligned} Q_p &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned}$$

因为 U 和 p、V 都是状态函数，所以上式中的 $(U + pV)$ 也是状态函数，其中 $(U_1 + pV_1)$ 和 $(U_2 + pV_2)$ 分别表示初态和终态的函数值. 显然，上式右端即为此函数的增量 $\Delta(U + pV)$. 此式说明，系统在等压过程吸收的热量，只由系统的这个函数在初态和终态的函数值之差决定. 由此我们可以引进一个新的态函数

$$H = U + pV \tag{2-20}$$

H 称为系统的焓，它等于**系统的内能和压强与体积之积的和**.

利用焓，可将系统在等压过程吸收的热量表示为

$$Q_p = H_2 - H_1$$

对于一个微元过程，

$$(đQ)_p = dH \tag{2-21}$$

此式表明，**在等压过程中，系统所吸收的热量等于系统态函数焓的增量**，这是焓的最重要的特性.

根据定压热容的定义及(2-21)式，可以得到

$$C_p = \frac{(đQ)_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

这就把定压热容与态函数焓联系起来. 如果选取 T、p 为独立变量，定压热容 C_p 就可以用焓 H 对温度 T 的偏导数来表示.

在化学热力学与工程热力学中，许多反应过程是在大气压或一定压强条件下进行的，这时就可以很方便地用焓的差值来计算传递的热量. 另外，态函数焓在相变、低温制冷上也是很有用的.

应该注意，由于系统的内能 U 包含着一个任意的相加常数，所以焓也包含了一个任意的相加常数. 必须在选定某一参考状态的值 H_0 后，才能确定其他状态的焓值. 在实际应用中，重要的只是焓的变化.

§2-6 热力学第一定律对理想气体几种典型过程的应用

在热动力设备中，多数是通过气体进行一系列热力学过程来实现热功转化的. 现在我们应用热力学第一定律来分析理想气体在几种典型过程中的状态变化和能量转化. 以下讨论仅限于准静态过程. 在 §2-8 中我们将看到，内燃机汽缸中的气体进行的各种实际过程，就可以近似地看成以下不同的准静态过程之一.

一、V、p、T 分别保持不变的过程

1. 等体过程

等体过程就是系统的体积始终保持不变的过程. 为使等体过程是准静态的，可使装在容积固定的容器中的气体，通过导热的器壁依次与温度为 T_1、$T_1+\Delta T$、$T_1+2\Delta T$、…、T_2 的各个恒温热源交换热量，使其压强随温度而缓慢变化，这就是一个准静态的等体过程.

所谓**热源**是指一个热容足够大的热力学系统，当所研究的热力学系统与它

热接触而交换有限的热量时，其温度变化极小，以致可以忽略不计.

每一等体过程在 $p-V$ 图上对应一条与 p 轴平行的线段(图 2.10)，称为**等体线**. 在等体过程中，系统对外界所做的功为零，根据热力学第一定律(2-4)式有

$$Q=\Delta U$$

这表示等体过程中传递的热量等于系统内能的改变.

由(2-16)式和(2-17)式可知，物质的量为 ν 的理想气体在等体元过程和 $C_{V,\mathrm{m}}$ 为常量的等体有限过程中内能的增量分别为

$$\mathrm{d}U=\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2-22}$$

$$\Delta U=\nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T \tag{2-23}$$

2. 等压过程

等压过程是系统的压强始终保持不变的过程. 为实现这一准静态程，可使装在带有活塞的汽缸中的气体，在恒定的外界压强下通过导热的器壁依次与温度为 T_1、$T_1+\Delta T$、$T_1+2\Delta T$、…、T_2 的各个恒温热源交换热量，使其体积随温度缓慢变化，这就是一个等压过程. 每一等压过程在 $p-V$ 图上对应一条与 V 轴平行的线段(图 2.11)称为**等压线**.

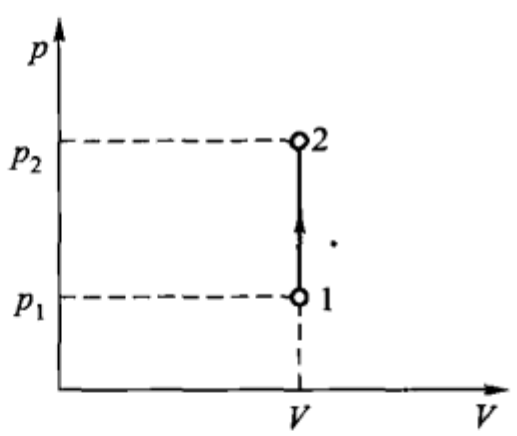


图 2.10　等体过程

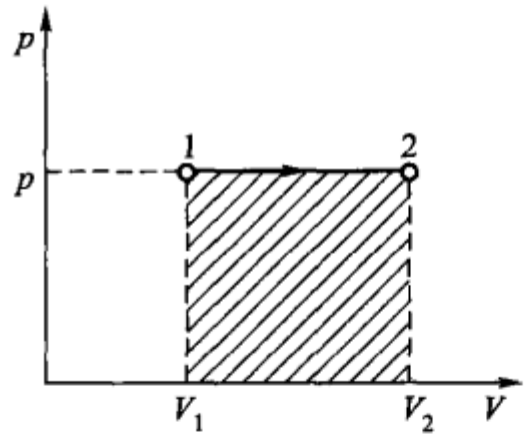


图 2.11　等压过程

在等压过程中，系统对外所做的功为

$$A=\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=p(V_2-V_1)$$

式中 V_1、V_2 分别代表初态和终态的体积. 功 A 在数值上等于图 2.11 中阴影线部分的面积.

上节根据定压摩尔热容的定义已经得出，当物质的量为 ν，$C_{p,\mathrm{m}}$ 为常量的气体在等压过程中温度由 T_1 升到 T_2 时，从外界吸收的热量为

$$Q=\nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$

将热力学第一定律应用于等压过程，则有

$$\Delta U=Q-A=\nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2-T_1)-p(V_2-V_1)$$

根据理想气体物态方程 $pV=\nu RT$,在定压过程得出

$$p(V_2-V_1)=\nu R(T_2-T_1)$$

再考虑迈耶公式 $C_{p,m}=C_{V,m}+R$,可得

$$\begin{aligned}\Delta U &=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)+\nu R(T_2-T_1)-\nu R(T_2-T_1)\\ &=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)=\nu C_{V,m}\Delta T\end{aligned}$$

此即理想气体在等压过程中的内能增量. 这一结果与等体过程中内能增量的公式(2-23)式完全相同,这是由于内能是态函数,理想气体的内能仅仅是温度的函数这一性质的必然结果.

将上述热力学第一定律在等压过程中的具体形式改写为

$$\begin{aligned}Q&=\Delta U+A\\ &=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)+p(V_2-V_1)\end{aligned}$$

可以看出,在等压膨胀过程中,理想气体所吸收的热量,一部分用于增加气体的内能,另一部分用于气体对外做功. 这正是摩尔定压热容大于摩尔定容热容的原因.

3. 等温过程

等温过程就是系统的温度始终保持不变的过程. 有很多恒温装置可用以保证系统内发生的过程尽量接近于等温过程. 例如在实验室做验证玻意耳-马略特定律的实验时,我们让过程进行得很缓慢,使热力学系统(即水银)能充分与周围的恒温热源(室温下的空气)交换热量,就可保证过程在等温条件下进行. 理想气体在等温过程中遵从关系式

$$pV=\text{常量} \qquad (2-24)$$

所以每一等温过程在 $p-V$ 图上对应一条双曲线,称为**等温线**(图 2.12).

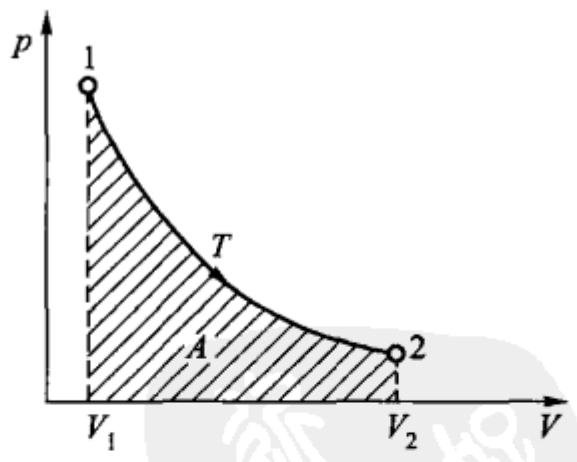


图 2.12 等温过程

由于理想气体的内能仅仅是温度的函数,因而在等温过程中理想气体的内能保持不变,于是此过程中热力学第一定律的具体表示式为

$$Q=A$$

这表明在理想气体的等温膨胀过程中,系统所吸收的热量全部转化为对外所做的功;而在等温压缩过程中,外界对系统所做的功全部转化为系统对外所放出的热量.

现在计算等温过程中理想气体对外界所做的功. 设理想气体由状态 $1(p_1,V_1)$ 变化到状态 $2(p_2,V_2)$,则根据(2-2)式并考虑到式中的 p 在等温过程中与 V 的函数关系,可得

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{2-25}$$

其结果在数值上等于图 2.12 中等温线下阴影线部分的面积. 当等温膨胀($V_2 > V_1$)时,$A > 0$,系统对外界做功;反之,$A < 0$,系统做负功,即外界对系统做功.

在等温过程中,由于 $p_1V_1 = p_2V_2$,所以(2-25)式也可表为

$$A = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2} \tag{2-25}'$$

二、理想气体的绝热过程

引入了热量的概念之后,绝热过程(§2-3)也可理解为系统始终不与外界交换热量的过程. 例如系统被良好的绝热材料与外界隔绝,或者由于过程进行较快来不及和外界进行显著的热量交换,这样的过程就可以看作绝热过程. 因为热量的传递比较缓慢,所以一个过程只要进行得足够迅速,在实用上就可以看作是绝热的. 在工程上有许多绝热过程的实例,如蒸汽机、内燃机汽缸中气体进行的有些压缩过程和膨胀过程就可看成绝热过程. 实验室中做某些绝热过程的实验时,要求我们动作迅速,目的就是使系统来不及与外界交换热量.

通过过程快速进行得到的绝热过程不一定是准静态的(例如 §2-5 涉及的绝热自由膨胀过程). 如果一个过程进行的速度对于传热过程足够快(以保证绝热),而对于弛豫过程又足够慢(以保证过程的准静态),那么就可实现**一个准静态的绝热过程**.

在绝热过程中,因为 $Q = 0$,所以

$$U_2 - U_1 = -A$$

即系统内能的改变仅仅是由于外界与系统之间的做功引起的. 若系统被压缩,外界对系统做功,式中 A 本身为负值,则 $U_2 - U_1 > 0$,即内能增加;若系统膨胀则内能减少. 对于理想气体而言,系统内能增加伴随着温度升高,而内能减少则伴随着温度降低.

由于计算理想气体内能增量的公式(2-23)式对任意过程都成立,故在绝热过程中,理想气体对外界所做的功为

$$A = U_1 - U_2 = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_1 - T_2) \tag{2-26}$$

现在研究理想气体在准静态绝热过程中状态参量的变化关系. 对于一绝热元过程来说,由(2-26)式有

$$-p\mathrm{d}V = \nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T \tag{2-27}$$

另一方面,p、V、T 三个参量不是独立的,它们同时要满足理想气体的物态方程

$pV=\nu RT$. 将物态方程微分,可得

$$p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=\nu R\mathrm{d}T \tag{2-28}$$

由(2-27)和(2-28)两式消去 $\mathrm{d}T$,得

$$(C_{V,\mathrm{m}}+R)p\mathrm{d}V=-C_{V,\mathrm{m}}V\mathrm{d}p$$

因 $C_{V,\mathrm{m}}+R=C_{p,\mathrm{m}}$,令

$$\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}} \tag{2-29}$$

则上式变为

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}=-\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}\quad \text{或写成}\quad \frac{\mathrm{d}p}{p}+\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V}=0$$

一般地说,由于 $C_{p,\mathrm{m}}$和 $C_{V,\mathrm{m}}$都是温度的函数,所以 γ 也是温度的函数. 但在通常的实际问题中,由于温度变化不大,$C_{p,\mathrm{m}}$、$C_{V,\mathrm{m}}$的变化很小,γ 可视为常数(例如 CO 当温度由 0 ℃升至2 000 ℃时,γ 值只由 1.4 变为 1.3). 因此将上式积分可得

$$\ln p+\gamma\ln V=\text{常量}$$

或

$$pV^{\gamma}=\text{常量} \tag{2-30}$$

这就是理想气体在准静态绝热过程中压强和体积的关系式,称为**绝热过程方程**,又称**泊松**(Poisson)**方程**. 根据此式,可在 $p-V$ 图上画出理想气体**绝热过程曲线**(图 2.13 中的实线).

绝热线与等温线的陡度是不同的. 由 $pV=$ 常量,可以求出等温线的斜率为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}=-\frac{p}{V}$$

而绝热线的斜率为

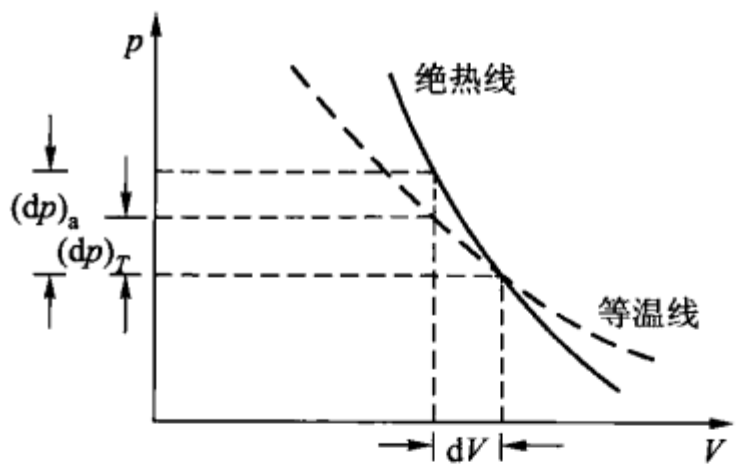


图 2.13 绝热线与等温线的斜率比较

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}=-\gamma\frac{p}{V}$$

又因

$$\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}>1$$

以致在两线交点处绝热线的斜率(绝对值)比等温线的斜率为大,所以两条曲线相比,绝热线比等温线陡些. 对此可作如下解释:当气体由图中两线交点所代表的状态继续压缩同样的体积 $\mathrm{d}V$ 时,若是等温过程,其压强的增大$(\mathrm{d}p)_T$ 仅仅是由于体积的减小引起的;若是绝热过程,其压强的增大$(\mathrm{d}p)_a$ 则不仅是由于体积的减小,同时还由于外界对系统做功使系统内能增加而使温度升高所致. 所以$(\mathrm{d}p)_a>(\mathrm{d}p)_T$. 反之,当体

积增加相同的 dV 时，绝热过程中压强的降低则比等温过程中的更大，所以绝热线要比等温线陡.

(2－30)式只表示了在绝热过程中 p 与 V 的变化关系. 利用理想气体状态方程，还可由(2－30)式求得绝热过程中 V 与 T 以及 p 与 T 之间的关系如下：

$$TV^{\gamma-1}=\text{常量} \tag{2-30}'$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}}=\text{常量} \tag{2-30}''$$

(2－30)、(2－30)′、(2－30)″这三个关系式都是绝热过程方程，只是三式中所取的独立变量各不相同，因而式中右端的常量也各不相同. 在运用时可按问题的需要，选择比较方便的一个方程.

应该注意，与前述三个保持 p、V、T 某一个状态参量不变的过程比较起来，绝热过程中这三个参量都是变化的，它的根本特征和条件是过程中系统与外界之间没有热量交换. 但是，它与前述三个过程一样，在变化过程中的每一个状态仍都满足理想气体的物态方程.

还须注意，在推导(2－30)式的过程中，已假设了过程是准静态的，否则元功不能写作 pdV，也不能运用物态方程并对 p、V 等求微分，因此，所得绝热过程方程只能适用于准静态的绝热过程，对于非准静态绝热过程则不适用.

应用绝热过程方程，也可以用公式 $A=\int_{V_1}^{V_2}pdV$ 直接求出准静态绝热过程中系统对外界所做的功. 因为

$$p_1V_1^{\gamma}=p_2V_2^{\gamma}=pV^{\gamma}$$

式中 p_1、V_1 和 p_2、V_2 表示初、终态的压强和体积，所以

$$\begin{aligned}A&=\int_{V_1}^{V_2}pdV=\int_{V_1}^{V_2}p_1V_1^{\gamma}\frac{1}{V^{\gamma}}dV\\&=p_1V_1^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V^{\gamma}}dV\\&=p_1V_1^{\gamma}\left(\frac{V_2^{1-\gamma}}{1-\gamma}-\frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}\right)\\&=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]\end{aligned} \tag{2-31}$$

或写为

$$A=\frac{p_2V_2}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}-1\right] \tag{2-31}'$$

此式又可写为

$$A=\frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1-p_2V_2) \tag{2-31}''$$

利用理想气体物态方程,并注意到 $\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}$, $C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=R$,则(2-31)′式可以化为

$$A=\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_1-T_2)$$

这就是(2-26)式.

【例 2-3】 把 1 kg 的氮气等温压缩到原体积的一半,问此过程中放出多少热量?设盛氮容器浸没于冰水池中,使温度保持 0 ℃.

【解】 在通常温度和压强下,氮气可看成理想气体.理想气体等温过程中 $\Delta U=0$,故据热力学第一定律得

$$Q=A$$

根据等温过程系统对外做功的公式(2-25),代入已知量可得

$$\begin{aligned}A&=\frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2}{V_1}\\&=\frac{1}{28\times10^{-3}}\times8.31\times273\times\ln\frac{1}{2}\ \mathrm{J}\\&=8.1\times10^4\ln\frac{1}{2}\ \mathrm{J}\\&=8.1\times10^4\times(-0.693)\ \mathrm{J}\\&=-5.6\times10^4\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

式中负号表示,实际上此过程是外界对系统做功.于是

$$Q=-5.6\times10^4\ \mathrm{J}$$

负号表示系统向外界放热.

【例 2-4】 初态温度和压强分别为 290 K 和 1.013×10^5 Pa 的理想气体,经一准静态的绝热过程被压缩到原体积的一半.(1) 试计算终态的压强和温度.已知该气体的比定压热容 $c_p=2\,100\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$ 和比定容热容 $c_V=1\,500\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$.(2) 若经过一等温过程压缩到原体积的一半,那么压强温度又是多少?

【解】 (1) 绝热过程

因 $pV^\gamma=C$,而

$$\gamma=c_p/c_V=2\,100/1\,500=1.4$$

故由

$$p_2V_2^\gamma=p_1V_1^\gamma,\quad p_2\times\left(\frac{V_1}{2}\right)^{1.4}=(1.013\times10^5\ \mathrm{Pa})\times V_1^{1.4}$$

可得

$$p_2=1.013\times10^5\times2^{1.4}\ \mathrm{Pa}=2.67\times10^5\ \mathrm{Pa}$$

又因 $TV^{\gamma-1}=C$,所以

$$T_2V_2^{\gamma-1}=T_1V_1^{\gamma-1}$$

$$T_2 \times \left(\frac{V_1}{2}\right)^{0.4} = (273 + 17\ \mathrm{K}) \times V_1^{0.4}$$

$$T_2 = 290 \times 2^{0.4}\ \mathrm{K} = 383\ \mathrm{K}$$

（2）等温过程

由

$$pV = C, \quad p_3 \times \frac{V_1}{2} = (1.013 \times 10^5\ \mathrm{Pa}) \times V_1$$

解得

$$p_3 = 2.03 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$$

$$T_3 = T_1 = 290\ \mathrm{K}$$

【例 2-5】 在声频范围内，气体在声波中的压缩和膨胀过程实际上是绝热过程. 试证在此情况下，理想气体中的声速由下式给定：

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

【解】 在声学中已知声速 $v = \sqrt{\frac{\beta}{\rho}}$ 其中 ρ 为气体的密度，β 为气体的体积弹性模量，即作用在物体上的压强变化与由此产生的物体体积的相对变化之比

$$\beta = -\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V/V} = -V\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)$$

式中负号表压强增加时体积减小.

由于声波的传播过程是绝热过程，而在理想气体的绝热过程中，有

$$pV^{\gamma} = 常量$$

将此式对 V 求导数得

$$p\gamma V^{\gamma-1} + V^{\gamma}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = 0$$

由此得出

$$\beta = \gamma p$$

于是声速为

$$v = \sqrt{\frac{\beta}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$$

将状态方程 $\rho = Mp/RT$ 代入上式，即得

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

【例 2-6】 有氧气 8.00×10^{-3} kg，原来的体积为 $4.10 \times 10^{-4}\ \mathrm{m}^3$，温度为 300 K，作绝热膨胀后体积变为 $4.10 \times 10^{-3}\ \mathrm{m}^3$. 问气体做功多少？已知氧气的摩尔定容热容 $C_{V,\mathrm{m}} = 20.9\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$.

【解】 根据理想气体在绝热过程中对外做功的公式

$$A=\frac{m}{M}C_{V,\mathrm{m}}(T_1-T_2)$$

如果求出终态温度 T_2,即可得到所求的功.按照绝热过程中 T 与 V 的关系式

$$V_1^{\gamma-1}T_1=V_2^{\gamma-1}T_2$$

得

$$T_2=T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

式中

$$\gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=\frac{C_{V,\mathrm{m}}+R}{C_{V,\mathrm{m}}}=1.4$$

将已知量代入上式,得

$$\begin{aligned}T_2&=300\left(\frac{1}{10}\right)^{1.4-1}\ \mathrm{K}=300\left(\frac{1}{10}\right)^{0.4}\ \mathrm{K}\\&=119\ \mathrm{K}\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}A&=\frac{m}{M}C_{V,\mathrm{m}}(T_1-T_2)\\&=\frac{8}{32}\times 20.9\times(300-119)\ \mathrm{J}=946\ \mathrm{J}\end{aligned}$$

三、多方过程

前面讨论的四类过程都是一些特殊情况.实际上,系统所进行的过程可以是各种各样的.

如果理想气体在过程中的热容为常量,则这种过程称为**多方过程**.下面讨论这种过程的过程方程、功和热容.

1. 多方过程的过程方程

根据热力学第一定律

$$đQ=\mathrm{d}U+\mathrm{d}A$$

对理想气体有

$$\mathrm{d}U=\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T,\quad \mathrm{d}A=p\mathrm{d}V$$

设多方过程的摩尔热容为 $C_{n,\mathrm{m}}$,则

$$đQ=\nu C_{n,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

于是得到

$$\nu C_{n,\mathrm{m}}\mathrm{d}T=\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T+p\mathrm{d}V$$

再对理想气体物态方程取微分,得

$$p\mathrm{d}V+V\mathrm{d}p=\nu R\mathrm{d}T$$

由以上二式消去 $\mathrm{d}T$,得

$$\left(\frac{C_{n,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}}{R}-1\right)p\mathrm{d}V=-\frac{C_{n,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}}{R}V\mathrm{d}p$$

考虑到 $C_{V,\mathrm{m}}+R=C_{p,\mathrm{m}}$，得

$$(C_{n,\mathrm{m}}-C_{p,\mathrm{m}})p\mathrm{d}V=-(C_{n,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}})V\mathrm{d}p$$

令

$$\frac{C_{p,\mathrm{m}}-C_{n,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}-C_{n,\mathrm{m}}}=n \tag{2-32}$$

得

$$\frac{\mathrm{d}p}{p}+n\frac{\mathrm{d}V}{V}=0 \tag{2-33}$$

根据理想气体多方过程的 $C_{n,\mathrm{m}}$ 为常量，又在温度变化不大的范围内 $C_{V,\mathrm{m}}$ 和 $C_{p,\mathrm{m}}$ 为常量，故 n 可视为常量. 积分上式得

$$pV^n=\text{常量} \tag{2-34}$$

这就是多方过程的过程方程式，式中 n 为**多方指数**，不同的 n 值代表不同的多方过程.

不难看出，前面讨论过的四个过程都是多方过程的特例. 当 $n=\gamma$ 时为绝热过程，当 $n=1$ 时为等温过程，当 $n=0$ 时为等压过程，当 $n=\infty$ 时，由 $p^{\frac{1}{n}}V=$ 常量可知，此即等体过程(图 2.14).

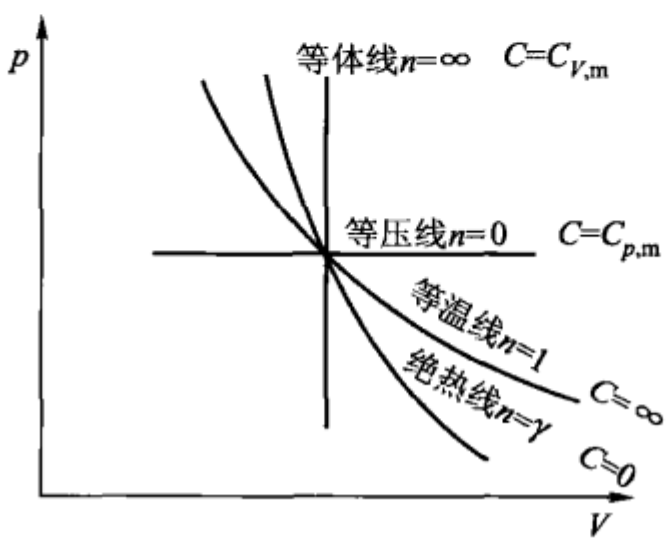


图 2.14　多方过程的各种特殊情况

多方过程在热力工程中具有重要的实用价值. 如就气体与外界之间的热交换而言，前面讲过的等温过程和绝热过程只是两种理想的极端情况. 如果气体与外界之间的热交换是理想的则气体状态的等温变化是可能的；如果绝热是理想的，则气体状态的绝热变化是可能的. 实际上，当气体与某一个恒温热源接触时，在一般情况下，由于过程进行得很快，不能充分交换热量以使系统时时与热源达到热平衡而进行等温变化，但过程又不是完全绝热的，所以它是介于等温与绝热之间的过程①. 在热工设备中，最常见的热力学过程就是多方指数 n 在 $\gamma>n>1$ 的范围内的多方过程.

2. 多方过程的功

气体在多方过程中所做的功，完全可用推导(2-31)′式的方法求得

$$A=\frac{p_1V_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right]$$

$$=\frac{1}{n-1}(p_1V_1-p_2V_2) \tag{2-35}$$

① 在这种情况下，系统与热源之间并不处于热平衡，但系统内部时时都接近于平衡态，因而可以当作准静态过程处理.

可以看出这个公式和(2-31)″式相似,只要以 n 代替(2-31)″式中的 γ,就得出了多方过程的功的表示式(但 $n=1$ 情况下的功不能由此式计算).

3. 多方指数与热容的关系

由(2-32)式

$$\frac{C_{p,m}-C_{n,m}}{C_{V,m}-C_{n,m}}=n$$

可以看出,多方指数 n 不同的多方过程对应于不同的摩尔热容. 例如,当 $n=1$ 时 $C_{n,m}=\infty$,不难理解这是等温过程的情况;当 $n=\gamma$ 时 $C_{n,m}=0$,是绝热过程;当 $n=\infty$ 时 $C_{n,m}=C_{V,m}$;$n=0$ 时 $C_{n,m}=C_{p,m}$,这分别是等体过程和等压过程. 实际上,因为有无穷多种不同的过程,气体的热容也有无穷多个. 将(2-32)式变为 $C_{n,m}=C_{V,m}\frac{n-\gamma}{n-1}$还可看出,当 $1<n<\gamma$ 时 C_m 为负值,这一情况不难从热力学第一定律加以理解. 比如在某种情况下气体膨胀对外所做功大于它所吸收的热量(Q 为正),则必然消耗系统本身的一部分内能,因而温度降低(ΔT 为负),$C_{n,m}$ 就为负值.

【例 2-7】 一定量的氧气在室温下体积为 $2.73\times10^{-3}\ m^3$,压强为 1.0×10^5 Pa. 经过某一多方过程后,体积变为 $4.1\times10^{-3}\ m^3$,压强为 5.0×10^4 Pa. 试求

(1) 多方指数 n;

(2) 氧气膨胀时对外界所做的功;

(3) 氧气吸收的热量. 已知氧气的摩尔定容热容 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$,摩尔定压热容与摩尔定容热容之比 $\gamma=1.4$.

【解】 (1) 由多方过程方程 $p_1V_1^n=p_2V_2^n$ 得

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n=\frac{p_1}{p_2}$$

对上式取对数,即得多方指数

$$n=\frac{\lg\frac{p_1}{p_2}}{\lg\frac{V_2}{V_1}}=\frac{\lg\frac{1}{0.5}}{\lg\frac{4.1}{2.73}}=\frac{\lg 2}{\lg 1.5}=1.7$$

(2) 由多方过程的功的公式可得

$$A=\frac{1}{n-1}(p_1V_1-p_2V_2)$$

$$=\frac{1}{1.7-1}(1.0\times2.73-0.5\times4.1)\times10^2\ \text{J}$$

$$=97.1\ \mathrm{J}$$

(3) 气体在多方过程中吸收的热量,可根据多方过程摩尔热容 $C_{n,m}$ 的定义写为

$$Q=\frac{m}{M}C_{n,m}(T_2-T_1) \tag{1}$$

式中 $C_{n,m}$ 可由(2-32)式求出,即

$$C_{n,m}=\frac{n-\gamma}{n-1}C_{V,m} \tag{2}$$

膨胀后的温度 T_2 可由理想气体物态方程求出,即由

$$\frac{p_1V_1}{T_1}=\frac{p_2V_2}{T_2}$$

得

$$T_2=\frac{p_2V_2}{p_1V_1}T_1 \tag{3}$$

将(2)、(3)式代入(1)式得

$$Q=\frac{m}{M}\cdot\frac{n-\gamma}{n-1}C_{V,m}\left(\frac{p_2V_2}{p_1V_1}T_1-T_1\right)$$

$$=\frac{n-\gamma}{n-1}\cdot\frac{5}{2}\frac{m}{M}RT_1\left(\frac{p_2V_2}{p_1V_1}-1\right)$$

$$=\frac{n-\gamma}{n-1}\cdot\frac{5}{2}p_1V_1\left(\frac{p_2V_2}{p_1V_1}-1\right)$$

$$=\frac{n-\gamma}{n-1}\cdot\frac{5}{2}(p_2V_2-p_1V_1)$$

将数据代入,并取 $\gamma=1.4$,即得氧气吸收的热量

$$Q=\frac{1.7-1.4}{1.7-1}\times\frac{5}{2}\times(0.5\times4.1-1.0\times2.73)\times10^2\ \mathrm{J}$$

$$=-72.8\ \mathrm{J}$$

负号表示此过程实际放热. 这个例子说明,系统膨胀对外做功的同时,还可以向外界放出热量. 由于任何过程都必须满足能量守恒,所以在这个过程中,系统对外做功和向外传递热量,都是以消耗本身的内能为代价的.

最后指出,虽然本节所述仅限于热力学第一定律对理想气体几个典型的准静态过程的应用,但实际上热力学第一定律对任意宏观系统的任意过程都成立. 在§2-5中,我们已对理想气体自由膨胀这种非静态过程应用了热力学第一定律,在第六章中还将讨论热力学第一定律对实际气体的应用.

到此为止,本章已学过一些基本规律及重要公式,为便于读者对其更好地掌握,现归纳如下:

一、两个重要定律

热力学第一定律

$$Q = \Delta U + A$$

焦耳定律

$$U = U(T) \quad \text{(仅适用于理想气体)}$$

二、计算理想气体三个重要物理量的公式

体积功

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

(仅适用于准静态过程,式中 p 需根据具体的过程方程表为 V 的函数)

热量

$$\mathrm{d}Q = \nu C_{n,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$$

$$\text{或 } Q = \nu C_{n,\mathrm{m}}\Delta T$$

(对应于不同过程,$C_{n,\mathrm{m}}$为相应的不同值,如 $C_{V,\mathrm{m}}$、$C_{p,\mathrm{m}}$等,后式适用于 $C_{n,\mathrm{m}}$为常量的情况)

理想气体的内能增量

$$\Delta U = \nu C_{V,\mathrm{m}}\Delta T$$

(当温度变化范围不大时,$C_{V,\mathrm{m}}$视为常量,ΔU 只决定于始、末态的温度差而与过程无关)

三、将理想气体物态方程 $pV = \nu RT$ 及以上基本公式分别应用于等体、等压、等温、绝热、多方过程,可得出表 2-1 中的各个公式. 其中涉及三个关系式:

表 2-1 理想气体几个典型的准静态过程的主要公式

过程名称	等体	等压	等温	绝热	多方
过程方程	$V =$ 常量	$p =$ 常量	$pV =$ 常量	$pV^{\gamma} =$ 常量	$pV^{n} = C$
始态、终态参量间的关系	$V_2 = V_1$ $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}$	$p_2 = p_1$ $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$	$T_2 = T_1$ $\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$	$p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$	$p_1V_1^{n} = p_2V^{n}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}$ $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(n-1)/n}$
系统对外所做的功 A	0	$p(V_2 - V_1)$ 或 $\nu R(T_2 - T_1)$	$p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$ 或 $\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$\frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1 - p_2V_2)$ 或$\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]$ 或 $\nu C_{V,\mathrm{m}}(T_1 - T_2)$	$\frac{1}{n-1}(p_1V_1 - p_2V_2)$ 或 $\frac{p_1V_1}{n-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right]$

续表

系统内能的增量 ΔU	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$	0	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$
系统自外界吸收的热量 Q	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$	$\nu C_{p,m}(T_2-T_1)$	$p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$ 或 $\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0	$\nu C_{n,m}(T_2-T_1)$
摩尔热容 C_m	$C_{V,m}$	$C_{p,m}$	∞	0	$C_{n,m}=C_{V,m}-\frac{R}{n-1}$ $=C_{V,m}\left(\frac{n-\gamma}{n-1}\right)$

迈耶公式　　$C_{p,m}-C_{V,m}=R$

γ 值定义　　$\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$

多方指数定义　　$n=\frac{C_{p,m}-C_{n,m}}{C_{V,m}-C_{n,m}}$

§2-7　循环过程

一、循环过程

利用工作物质进行热力学过程，在一循环过程中将从高温热源所吸收的热量的一部分转化为对外所做的机械功的装置叫做**热机**. 表面看来，理想气体的等温膨胀过程是最有利的，因为在这种过程中工作物质（理想气体）的内能不变，所吸收的热量全部用于对外做功. 但在实际上，只靠单一的气体膨胀过程来做功的机器是不存在的. 因为汽缸的长度总是有限的，气体的膨胀过程不可能无限制地进行下去. 即使可以做成很长的汽缸，最后当气体的压强减到与外界压强相等时，也不能继续做功了. 显然，要想继续不断地进行这种热功转化，必须使工作物质能够从膨胀做功后的状态再回到初始状态. 以便可以再一次地重复进行这种做功过程. 这种闭合的状态变化过程叫做循环过程. 更确切地说，**一系统由某一平衡态出发，经过任意的一系列过程又回到原来的平衡态的整个变化过程，叫做循环过程**. 如果一个循环过程所经历的每个分过程都是准静态过程，这个循环过程就叫做**准静态的循环**

过程. 这种循环可在 $p-V$ 图上用一闭合图线表示出来,图 2.15 中闭合曲线 $abcda$ 即表示某一准静态循环过程.

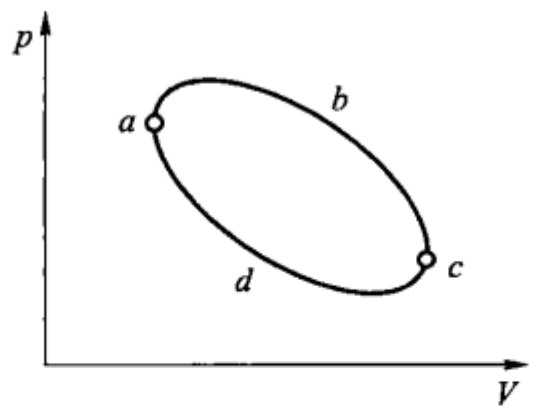


图 2.15 循环过程图线

二、正循环热机及其效率

在 $p-V$ 图上所示的循环过程如果是沿顺时针方向进行的,称为**正循环**;反之称为**逆循环**. 图 2.16 表示一个正循环过程. 在过程 abc 中,系统膨胀对外界做功,其数值等于 abc 曲线下阴影线部分所示的面积;在过程 cda 中,外界压缩系统而对系统做功,数值等于 cda 曲线下阴影线部分所示的面积. 由于在正循环情况下,系统膨胀时对外做功的数值大于压缩时外界对系统所做的功. 因此整个循环过程是系统对外界做了**净功** A,其数值等于循环过程曲线 $abcda$ 所包围的面积. 按照热力学第一定律可知,在整个循环过程中,系统从外界吸收的总热量 Q_1 必然大于放出的总热量 Q_2,其量值之差 Q_1-Q_2 就等于对外所做的净功 A.

一般热机(如蒸汽机、内燃机等)都是利用不同的正循环过程把热运动不断地转换为机械运动的,它们的工作原理有共同之处. 图 2.17 表示蒸汽动力装置的工作过程:以水和水的饱和蒸气(第七章中将指明这是一个两相系统)为作循环过程的热力学系统,这种系统称为热机的工作物质,简称**工质**. 水由水泵压进锅炉加热,变成温度和压强较高的蒸汽进入汽缸,并在汽缸中膨胀,推动活塞对外界做功. 然后废气进入冷却器中冷却放热而凝结成水,再开始新的循环. 从能量转化的角度看来,整个循环就是工质从高温热源吸收热量使内能增加,一部分内能通过做功转化为外界的机械能;另一部分内能通过向低温热源放热而转移到外界,工质则回到原来状态. 由于内能是状态的单值函数,所以完成一个循环

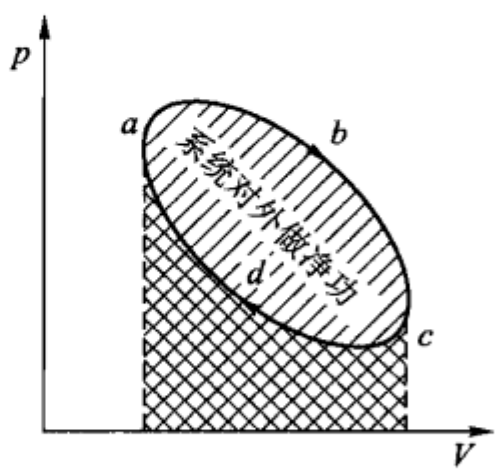


图 2.16 正循环(热机)及其功

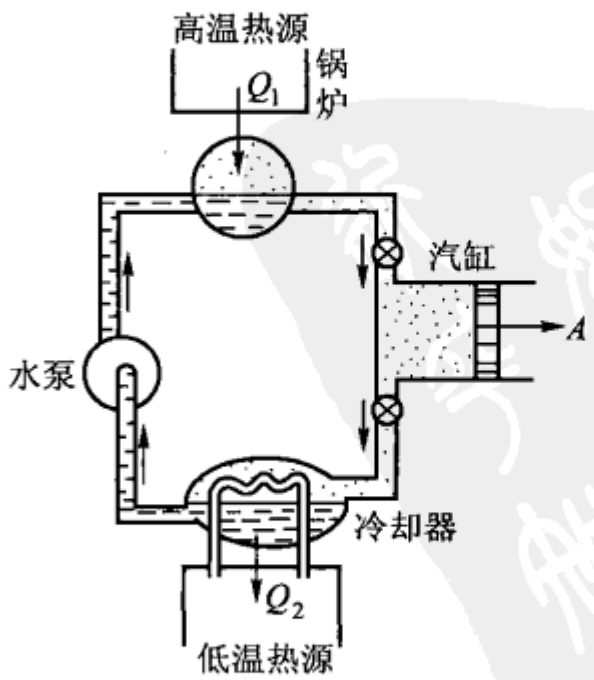


图 2.17 蒸汽动力装置示意图

时，系统的内能没有变化，只是把高温热源所减少的内能一部分转化为外界的机械能，一部分转移到低温热源，这是这类热机循环过程的重要特征. 其他各类热机在这一点上是相同的.

在一个循环中，热机从外界吸收的热量有多大部分转变为对外输出的有用功，这是热机效能的一个重要标志，称为**热机效率** η，其定义式为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{2-36}$$

式中 A 为在一个循环中系统对外界所做的净功；Q_1 表示系统从高温热源吸收的热量的总和，Q_2 表示向低温热源放出的热量的总和. 不同的热机其循环过程不同，因而有不同的效率.

三、逆循环、制冷机及其制冷系数

如图 2.18 所示，当循环过程沿逆时针方向进行时，分过程 adc 为膨胀过程，系统对外界做功；分过程 cba 为压缩过程，外界对系统做功. 经过整个循环，外界对系统做了净功. 按照热力学第一定律，由于系统经过一循环过程其内能的改变量为零，因而 $A = Q_1 - Q_2$，式中 A 为在一个循环中外界对系统所做的净功；Q_2 表示工作物质在一循环中从低温热源吸收的热量的总和，Q_1 表示向高温热源放出的热量的总和. 工质从低温热源吸取热量 Q_2 的结果，使低温热源的温度降得更低，从而达到制冷的效果. 所以，逆循环过程反映的是制冷机的工作过程. 由于制冷机是以消耗一定的机械功为代价而从低温热源吸收热量，所以制冷机的效能，常用从低温热源中所吸取的热量 Q_2 与所消耗的外功 A 的比值来衡量. 这一比值称为**制冷系数**，以 ε 表示为

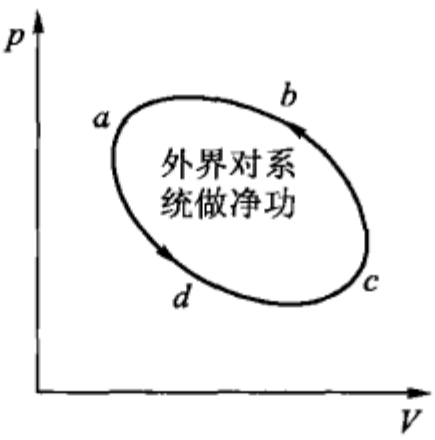


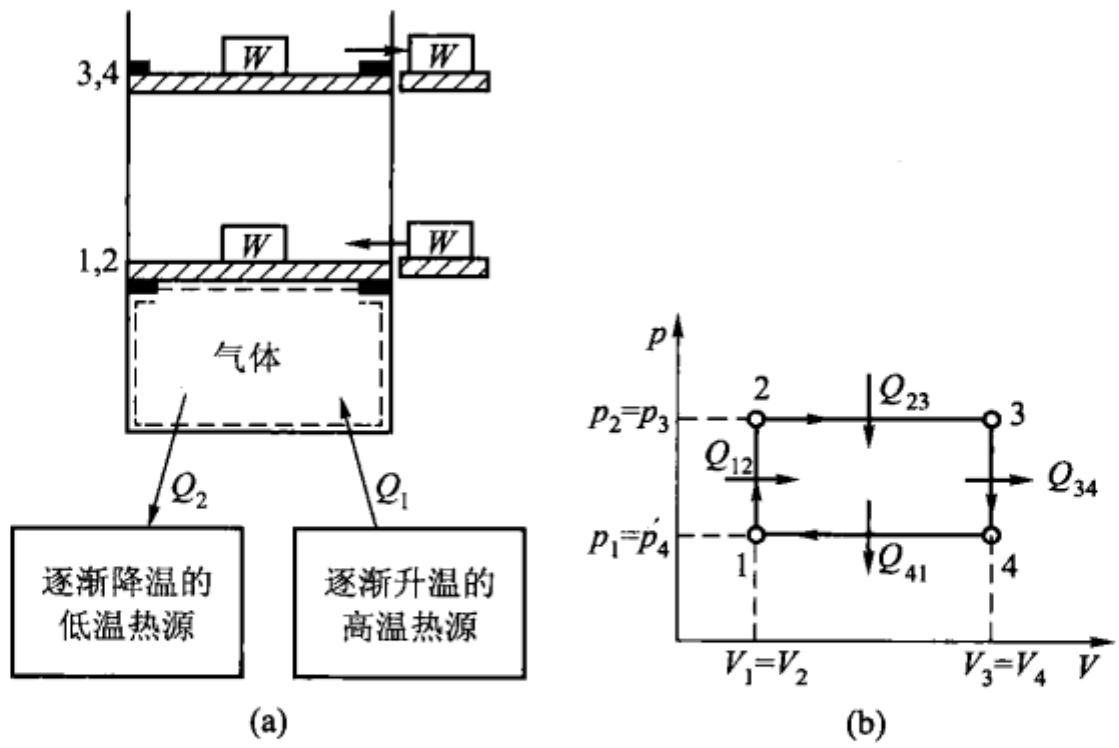
图 2.18　逆循环(制冷机)及其功

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} \tag{2-37}$$

需要指出，在计算 η 和 ε 时，我们总以 A 表示循环过程的净功的绝对值(在热机循环中 A 表示系统对外所做的净功；在制冷机循环中 A 表示外界对系统所做的净功)；以 Q_1、Q_2 分别表示系统与高温热源和低温热源交换的热量的绝对值.

【例 2-8】　按例 2-8 图(a)的实验设计，可以使理想气体作图(b)所示由两个等体过程和两个等压过程所组成的循环过程，试证这一循环的效率为

$$\eta = \frac{\gamma - 1}{\dfrac{\gamma p_2}{p_2 - p_1} + \dfrac{V_1}{V_4 - V_1}}$$



例 2-8 图

【解】 为使问题简化,取 1 mol 气体计算. 根据过程特点,可知各分过程热量交换如图(b)所示,有

$$Q_1 = Q_{12} + Q_{23} = C_{V,m}(T_2 - T_1) + C_{p,m}(T_3 - T_2);$$

$$Q_2 = Q_{34} + Q_{41} = C_{V,m}(T_3 - T_4) + C_{p,m}(T_4 - T_1).$$

式中取$(T_3 - T_4)$和$(T_4 - T_1)$而不取$(T_4 - T_3)$和$(T_1 - T_4)$,是因为效率公式中 Q_2 为正值(即交换热量的绝对值).

再利用物态方程 $pV_m = RT$ 将上二式中的 T 用已知 p、V_m 各量表示,有

$$T_2 - T_1 = \frac{1}{R}(p_2V_{m2} - p_1V_{m1}) = \frac{1}{R}V_{m1}(p_2 - p_1)$$

$$T_3 - T_2 = \frac{1}{R}(p_3V_{m3} - p_2V_{m2}) = \frac{1}{R}p_2(V_{m3} - V_{m2})$$

$$T_3 - T_4 = \frac{1}{R}(p_4V_{m4} - p_3V_{m3}) = \frac{1}{R}V_{m3}(p_3 - p_4)$$

$$T_4 - T_1 = \frac{1}{R}(p_1V_{m1} - p_4V_{m4}) = \frac{1}{R}p_1(V_{m4} - V_{m1})$$

将 Q_1、Q_2 之值代入效率公式,即得

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{C_{V,m}\frac{V_{m3}}{R}(p_3 - p_4) + C_{p,m}\frac{p_1}{R}(V_{m4} - V_{m1})}{C_{V,m}\frac{V_{m1}}{R}(p_2 - p_1) + C_{p,m}\frac{p_2}{R}(V_{m3} - V_{m2})}$$

$$= 1 - \frac{V_{m4}(p_2 - p_1) + \gamma p_1(V_{m4} - V_{m1})}{V_{m1}(p_2 - p_1) + \gamma p_2(V_{m4} - V_{m1})}$$

$$=\frac{V_{m1}(p_2-p_1)+\gamma p_2(V_{m4}-V_{m1})-V_{m4}(p_2-p_1)-\gamma p_1(V_{m4}-V_{m1})}{V_{m1}(p_2-p_1)+\gamma p_2(V_{m4}-V_{m1})}$$

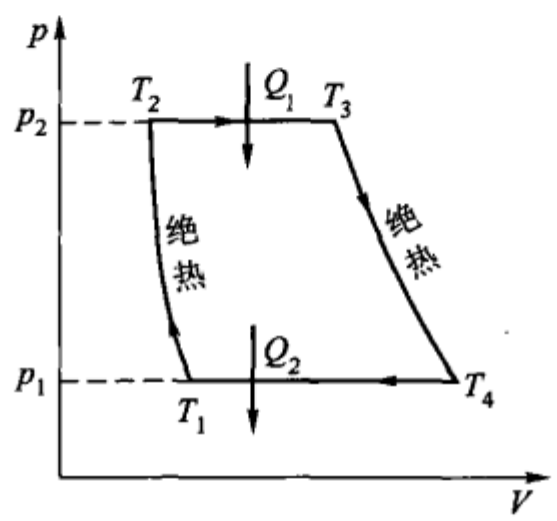
$$=\frac{(p_2-p_1)(V_{m4}-V_{m1})(\gamma-1)}{V_{m1}(p_2-p_1)+\gamma p_2(V_{m4}-V_{m1})}$$

$$=\frac{\gamma-1}{\frac{\gamma p_2}{p_1-p_2}+\frac{V_{m1}}{V_{m4}-V_{m1}}}$$

对上式分母中第二项的分子分母各乘以物质的量 ν,即得

$$\eta=\frac{\gamma-1}{\frac{\gamma p_2}{p_2-p_1}+\frac{V_1}{V_4-V_1}}$$

【例 2-9】 在例 2-9 图所示的循环(称为焦耳循环)中,设 $T_1=300\ \mathrm{K}$, $T_2=400\ \mathrm{K}$ 问燃烧 50.0 kg 汽油可得到多少功?已知汽油的燃烧值为 $4.69\times10^7\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$,气体可看作理想气体.



例 2-9 图

【解】 由循环图线可知,此循环中吸热与放热的数值为

$$Q_1=\frac{m}{M}C_{p,m}(T_3-T_2)$$

$$Q_2=\frac{m}{M}C_{p,m}(T_4-T_1)$$

(因效率公式中 Q_2 为正值,故 ΔT 取 T_4-T_1 以便使 ΔT 为正). 于是

$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}$$

又由绝热过程方程可得

$$\frac{T_3}{T_4}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

故有

$$\frac{T_3}{T_4}=\frac{T_2}{T_1}\quad 或\quad \frac{T_3}{T_2}=\frac{T_4}{T_1}$$

于是

$$\eta=1-\frac{T_4-T_1}{T_3-T_2}=1-\frac{T_1\left(\frac{T_4}{T_1}-1\right)}{T_2\left(\frac{T_3}{T_2}-1\right)}$$

$$= 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$= 1 - \frac{300}{400} = 0.250$$

所求的功为

$$A = \eta Q_1 = 0.250 \times 50.0 \times 4.69 \times 10^7 \text{ J}$$

$$= 5.86 \times 10^8 \text{ J}$$

阅读材料

技术上的循环实例

如前所述，工程技术上利用工作物质作正循环的热力学过程可制成热机，利用逆循环可制成制冷机. 下面介绍几种常见的内燃机和它们的理论循环过程，并计算其效率，然后介绍家用电冰箱、空调机的基本原理.

一、内燃机

与蒸汽动力循环以水蒸气为工质不同，内燃机以燃烧的气体为工质，燃料直接在汽缸内燃烧，比较轻便. 内燃机的种类很多，下面通过四冲程汽油机和柴油机的循环来介绍其基本原理.

1. 等体加热循环——奥托(Otto)循环

四冲程汽油内燃机[图 2.19(a)]循环的理想过程曲线如图2.19(b)所示，现将各分过程分述如下：

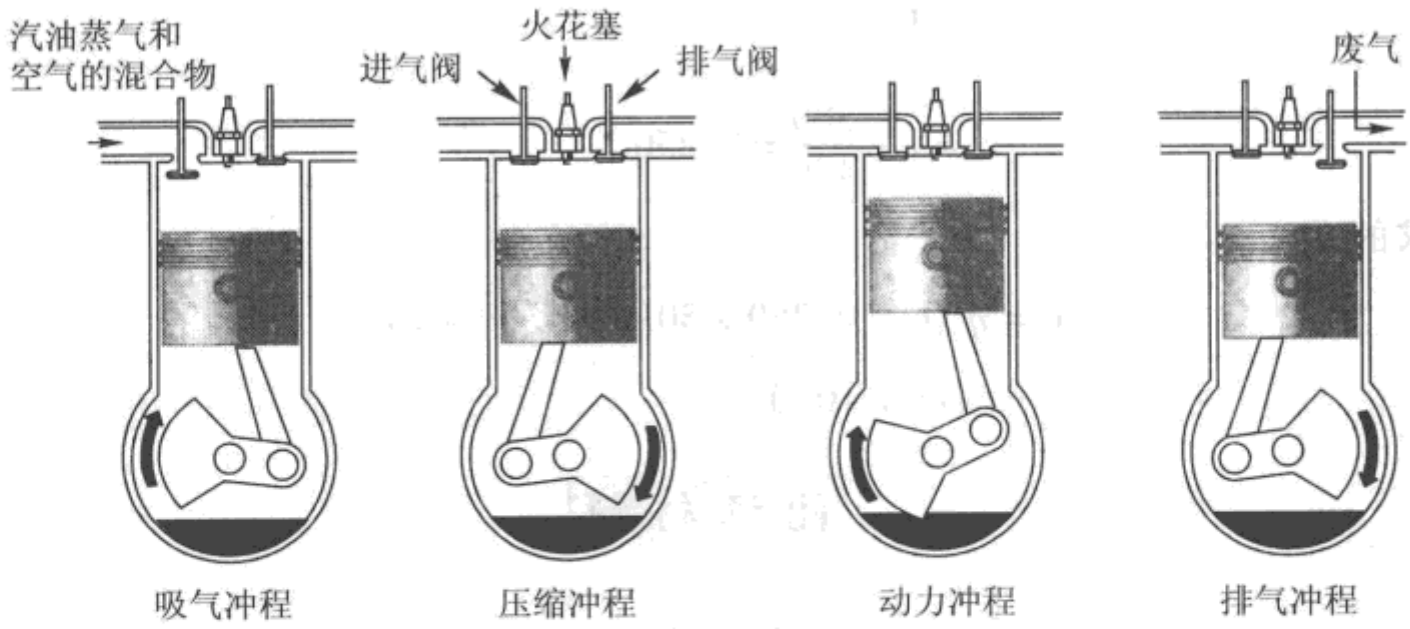
(1) 吸气冲程　如图 2.19(b)所示，活塞从顶端开始右行，这时进气阀打开，排气阀关闭，空气和汽油蒸气的混合物被吸入汽缸. 整个冲程基本上是在大气压下进行的，可看作等压过程，如图 2.19(b) *ab* 所示.

(2) 压缩冲程　从状态 *b* 开始，进气阀关闭，活塞左移，将汽缸内的混合气体压缩，混合气体的体积减小，压强增大. 由于压缩较快，汽缸散热较慢，可看作一绝热压缩过程，如图 2.19(b)中 *bc* 所示.

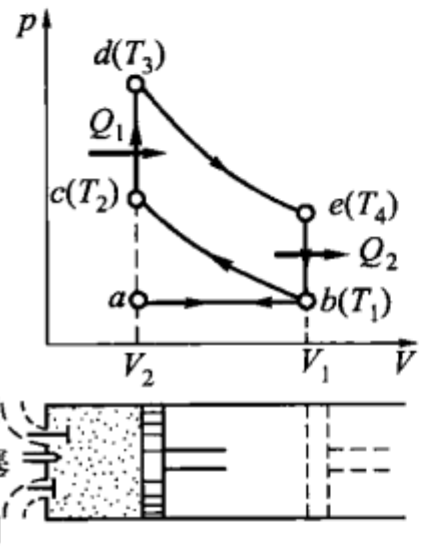
(3) 动力冲程(工作冲程)　活塞到达汽缸顶端或接近顶端时，用电火花引起高温压缩气体迅速燃烧，气体的压强和温度会骤然上升. 由于燃烧非常迅速，活塞移动的距离极小，所以这一瞬间的变化可以看作是等体吸热过程，如图 2.19(b)中 *cd* 所示. 接着高压气体推动活塞对外做功，气体膨胀而降压降温，这一过程近似为一绝热膨胀过程，如图 2.19(b)中 *de* 所示.

(4) 排气冲程　排气阀打开，气体的压强骤然降低至大气压，近似于一等体放热过程，如图 2.19(b)中 *eb* 所示. 然后由飞轮的惯性带动活塞把剩余废气排出，这个过程可近似看作是在大气压下进行的等压过程，如图 2.19(b)中 *ba* 所示.

如上所述，内燃机的工作过程并不是严格的闭合循环，因为在吸气、排气过程中，工作物质不是定量气体，而且由于在燃烧过程中工质的化学成分发生改变，系统不能完全回到初始



(a) 四冲程汽油机



(b) 理想奥托循环过程图线

图 2.19　四冲程汽油内燃机工作原理

状态. 为了便于理论上的分析,可以近似地假定汽缸中工质的成分不变(工质中 80% 左右是氮,它不参加燃烧,因而化学成分不变),而将汽缸内部工质的燃烧过程看作是从汽缸外部向工质加热的过程. 同时,由于进气、排气过程的功互相抵消,因此可认为工作循环既不进气也不排气,而是封闭在汽缸中的定量气体不断地按过程 *bcdeb* 进行的循环. 这就是汽油机的理论循环,也叫**定体加热循环**或**奥托循环**.

在整个循环过程中,气体在等体升压过程 *cd* 中吸热(所以称为等体加热循环),而在等体降压过程 *eb* 中放热,在计算 η 时,只需考虑这两个过程的能量交换. 设气体的摩尔定容热容为 $C_{V,\mathrm{m}}$,并以 T_1、T_2、T_3、T_4 分别代表状态 b、c、d、e 的温度,奥托循环的效率可以推求如下:

气体吸收和放出的热量分别为

$$Q_1 = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_3 - T_2)$$

$$Q_2 = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_4 - T_1)$$

代入热机效率公式即得

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

由于 bc 和 de 是绝热过程，所以

$$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_3}{T_4}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

由此得

$$\frac{T_2}{T_1}=\frac{T_3}{T_4}=\frac{T_3-T_2}{T_4-T_1}$$

于是

$$\eta=1-\frac{1}{\frac{T_2}{T_1}}=1-\frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}$$

引入**绝热压缩比** $\varepsilon=\frac{V_1}{V_2}$，即得

$$\eta=1-\frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \tag{2-38}$$

由此可见，这种循环的效率完全由绝热压缩比 ε 所决定，并随着 ε 的增大而增大. 所以提高内燃机效率的重要途径之一是提高绝热压缩比. 但压缩比增加得太大就会使汽油与空气的混合物密度过大，燃烧会过于猛烈，从而对汽缸和活塞施以极大的冲击力，产生**爆震**现象. 这就不能保证热机平稳地燃烧，增大了机件的磨损，而且随着爆震的产生，功率也显著降低. 因此，普通的内燃机采用的绝热压缩比一般为 5 ~ 7，最大不超过 10.

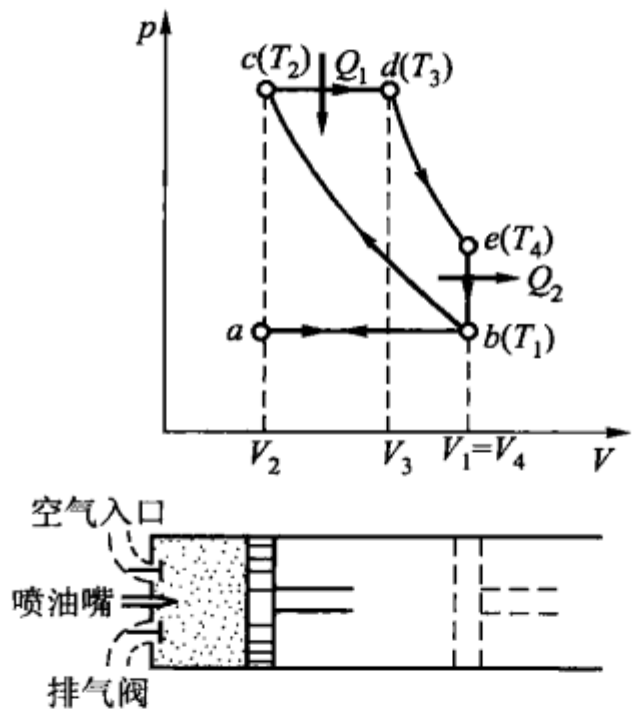


图 2.20　狄塞尔循环过程图线

2. 定压加热循环——狄塞尔(Diesel)循环

现在介绍四冲程柴油内燃机的工作原理. 柴油机与汽油机不同，它吸入的不是混合气而是空气，燃料的燃烧也不是靠电火花点燃而是靠压燃. 图 2.20为这种循环的理想过程图线. 现将各分过程说明如下：

(1) 吸气冲程　如图中 ab 所示，空气在大气压下被等压地吸入汽缸.

(2) 压缩冲程　如图中 bc 所示，空气被绝热压缩，体积由 V_1 变到 V_2，温度由 T_1 升到足够高的 T_2.

(3) 动力冲程(工作冲程)　如图中 cd 所示，高压柴油从喷油嘴以雾状射入汽缸. 由于压缩气体的温度足够高，喷入的柴油便自行燃烧. 边燃烧边膨胀地由 V_2、T_2 变化到 V_3、T_3，近似于一个等压膨胀过程. 后一段 de 是绝热膨胀过程，由 V_3、T_3 变化到 V_4、T_4.

(4) 排气冲程　如图中 eb 所示，排气阀打开，汽缸内气压骤然降至大气压，为一等体放热过程，温度由 T_4 降至 T_1. 然后活塞将剩余废气排出，为一等压过程(图中 ba 所示).

按照与处理等体加热循环相同的方法，以下只分析由 *bcdeb* 所示的理论循环. 在这个循环过程中，气体主要在等压过程 *cd* 中吸热而在等体过程 *eb* 中放热，称为**定压加热循环**. 此循环的效率可以推得如下：

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}} \cdot \frac{\rho^{\gamma}-1}{\rho-1} \tag{2-39}$$

式中 ε 为绝热压缩比，$\rho = V_3/V_2$，称为**定压膨胀比**.

由这个结果可知，柴油机的绝热压缩比 ε 越大，效率越高. 由于柴油机中没有爆震现象，所以压缩比可以充分提高. 但 ε 也不宜太大，不然就要把机件作得很粗重才能承受压缩终了时的压强，使机器十分笨重. 通常柴油机的绝热压缩比限制在 12～20，这已使它的效率比汽油机高.

二、电冰箱、空调机

日常生活中常见的制冷机有电冰箱、空调机等.

图 2.21 表示氨(NH_3)蒸气压缩制冷装置的制冷原理. 一般的家用电冰箱就是利用此原理制成的. 工质氨在标准大气压下的沸点为 −33.35 ℃，在室温下为蒸气状态，但加压即可使之液化. 电动机带动的压缩机将氨蒸气压缩到压强约为 9.09×10^5 Pa，温度达 70 ℃. 氨蒸气经冷凝器散热冷却到 20 ℃并凝结为液态氨. 然后经膨胀阀压强降到约 3.03×10^5 Pa 而进入位于冷冻室内的蒸发器，在蒸发器中液氨沸腾，从冷冻室中吸收汽化热(氨的汽化热很大)而全部变为 −10 ℃的气体，使冷冻室内的温度降至 −5 ℃，氨蒸气本身再进入压缩机重新进行下一循环。在这一循环过程中，伴随着外界(电机)做功，工质(氨)从低温物体(冷冻室)吸收热量传给高温物体(冷凝器周围处于室温下的空气)，达到使低温物体更加冷却的目的.

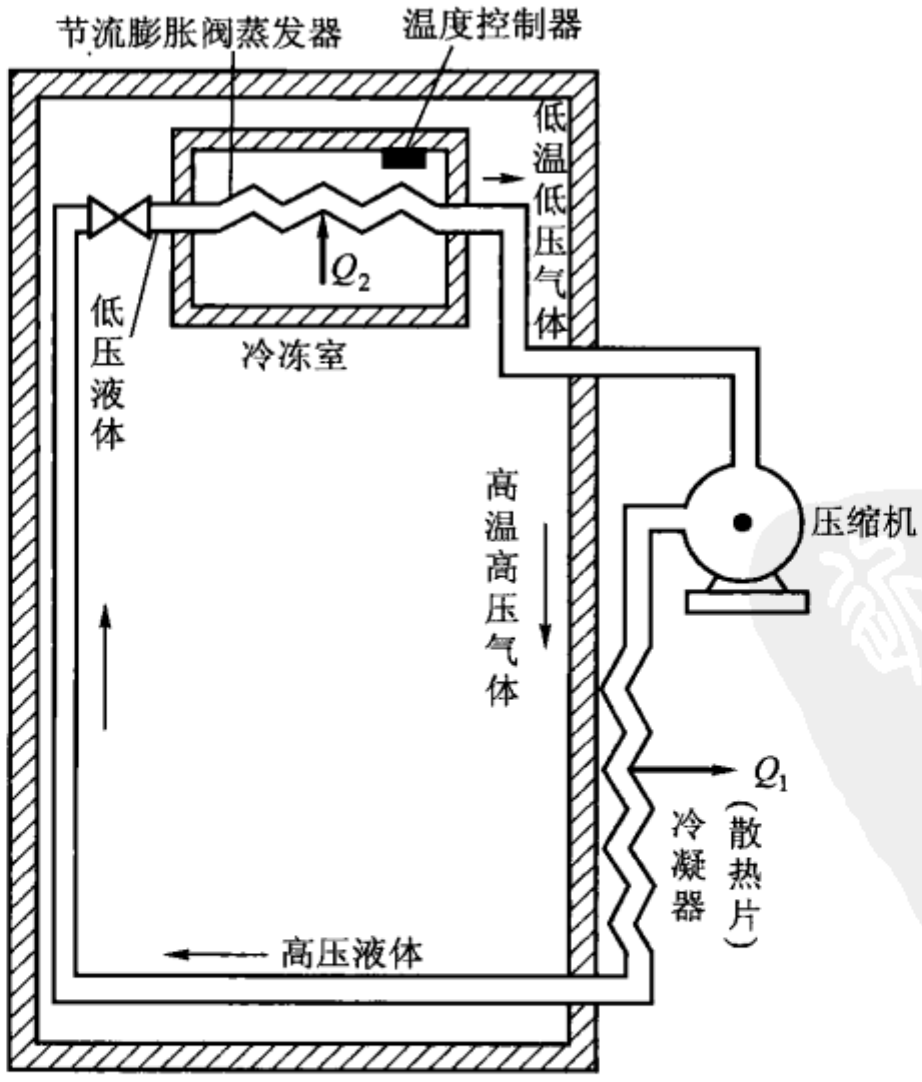


图 2.21　电冰箱示意图

由于氨是有毒性的，遇明火易燃烧，近代多采用氟利昂 12(CF_2Cl_2)作制冷剂. 近来考虑到氟利昂中的氯(Cl)对大气上空的臭氧层有破坏作用，使地球表面接受到的紫外线强度增加. 为保护生态环境，有的国家已建议不用氟利昂. 1990 年约有 60 个国家在伦敦签署了到 2000 年停止使用和生产氯氟烃及其他几种制品的协议. 我国已于 1991 年在修订后的协议上签了字. 近年来，我国已有人研制出新的制冷剂.

逆向循环也可用于一种称为**热泵**的供热装置. 热泵与制冷机的原理相同，只是用于不同的目的. 后者是从低温热源吸热使其制冷，前者则用于给高温热源供热. 空调机就是集两种用途于一身的设备.

图 2.22 所示为空调机工作原理的示意图. 空调机的循环与电冰箱相同，一般也采用蒸气压缩致冷，不同的是它可以通过一个电磁换向阀使制冷剂(工质)改变流向。在夏季，使被压缩后的高温高压蒸气先通过室外换热器经凝结而向室外空气(高温热源)散热，然后变成低压液体通过室内换热器经蒸发而从室内空气(低温热源)吸热，把空调设备用作制冷机，使室内降温；冬季，使被压缩的蒸气先通过室内换热器经凝结而向室内空气(高温热源)放热，然后变成低压液体通过室外换热器经蒸发而从室外空气(低温热源)吸热，把设备用作热泵，给室内供热.

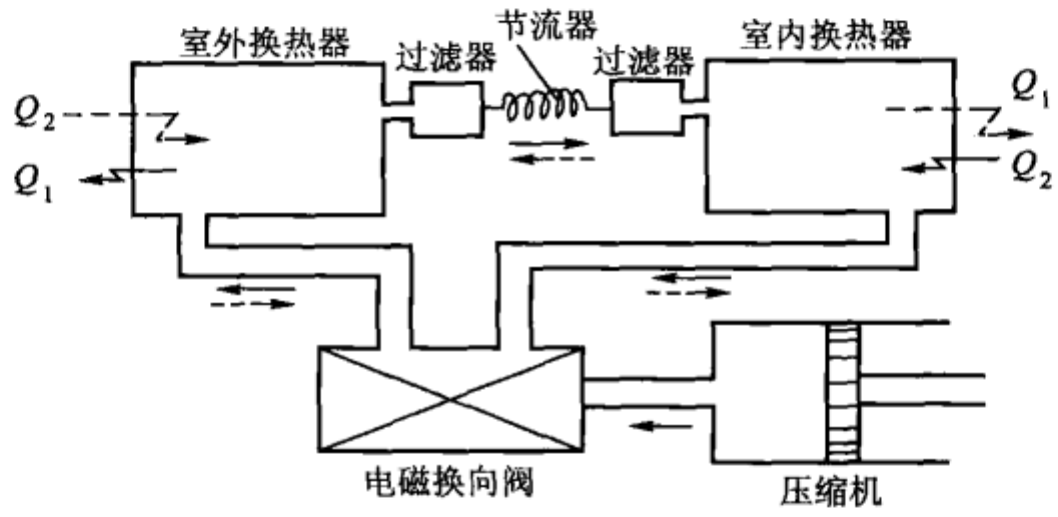


图 2.22　空调机原理示意图

第二章思考题

2.1　系统对外界做功的公式 $A=\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$ 对于非准静态过程是否成立？如果用此式计算汽缸中的气体通过活塞对外界输出的功，那么除准静态过程这一条件外，还需什么条件？

2.2　试指出以下提法是否正确，如有错误，指出错误所在.

(1)“高温物体所含热量多；低温物体所含热量少”；

(2)“同一物体温度越高所含热量越多”.

2.3　在日常生活中，有人对温度、热量、内能、热现象等不同概念一概称之为“热”，试指出以下不同用语中的“热”指的是哪个概念.

(1)“摩擦生热”；

(2)“热功当量”；

(3)“这盆水太热”；

（4）“热与工农业生产的关系非常密切”.

2.4　热力学系统的内能是状态的单值函数，对此作如下理解是否正确？

（1）一定量的某种气体处于某一定状态，就具有一定的内能.

（2）此内能是可以直接测定的.

（3）此内能只有一个数值.

（4）当标准状态（或参考态）的内能值选定后，对应于某一内能值只可能有一个确定的状态.

2.5　热力学第一定律的以下三种表示式

$$\Delta U = Q - A$$

$$\Delta U = Q - \int p\mathrm{d}V$$

$$\nu\, C_{V,\mathrm{m}}\Delta T = Q - \int p\mathrm{d}V$$

是否完全等价？试从适用范围和条件上进行分析.

2.6　我们能否对气体加热而不改变它的温度？对固体呢？

2.7　公式 $(\mathrm{d}Q)_V = \frac{m}{M}C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$ 与 $\mathrm{d}U = \frac{m}{M}C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$ 的意义有何不同？二者的适用条件有何不同？它们各是怎样导出的？

2.8　理想气体从初态 p_0, V_0, T_0 经准静态过程膨胀到体积 V. 如果是按等压、等温、绝热等不同过程进行的，试分析在哪一过程中吸热最多？各过程内能改变情况如何？

2.9　理想气体从同一初态开始，分别经过等体、等压、绝热三种不同过程发生相同的温度变化.

（1）试在 $p-V$ 图上作出三条过程图线.

（2）三过程的末态并不相同，为什么说三者的 ΔU 相同？

（3）如果不是理想气体，三者的 ΔU 是否相同？

2.10　我们为什么在冬季给房间供暖？甲说：“为使房间温暖些.”乙说：“为了输入缺少的内能”，试评论这两个答案.

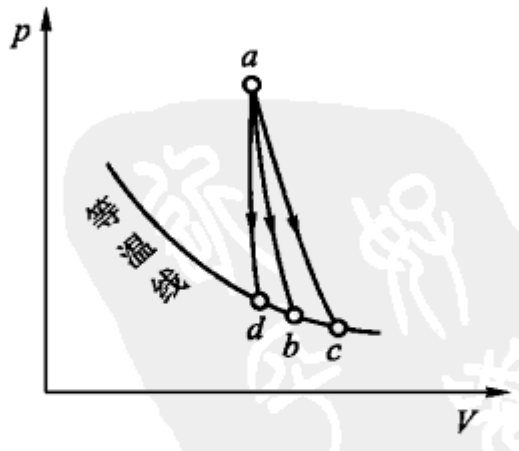
2.11　理想气体在准静态的绝热过程中温度是否发生变化？为什么？

2.12　物态方程与过程方程有何不同？它们之间有何联系？

2.13　某理想气体按 pV^2 = 常量的规律膨胀，问这一过程中气体温度升高还是降低？

2.14　怎样从由 p、V 参量表示的绝热过程方程导出由 T、V 和 T、p 参量表示的绝热过程方程？

2.15　理想气体从同一状态开始分别经一个绝热过程 ab 和两个不同的多方过程 ac、ad 到达温度相同的末态（如图所示），试判断这两个多方过程热容的正负.



第 2.15 思考题图

2.16　一定量的理想气体由初态 p_1, V_1 作绝热自由膨胀变成体积为 $V_2 = 2V_1$ 的末态，由热力学第一定律可求得 $T_2 = T_1$. 现在要求 p_2：如按 $p_1V_1 = p_2V_2$，则 $p_2 = \frac{p_1}{2}$；如按 $p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma}$

则 $p_2 = p_1/2^\gamma$. 那么哪个答案是正确的？理由何在？

2.17 制冷系数是否可大于1？这是否违反热力学第一定律？

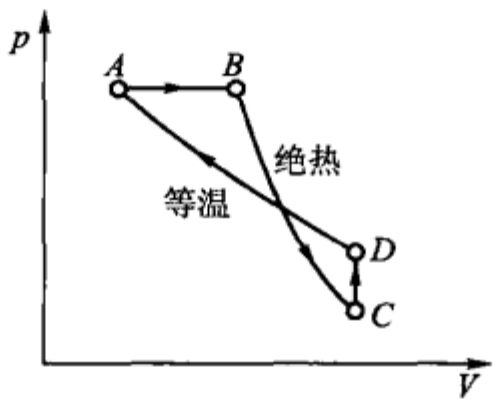
第二章习题

2.1 将压强为 1.01×10^5 Pa 体积为 2.00×10^{-3} m^3 的空气先在等压条件下加热到体积等于原来的两倍，再在体积不变的条件下加热到压强等于 2.02×10^5 Pa，最后在等温条件下膨胀到压强等于 1.01×10^5 Pa. 试作 $p-V$ 图表明这个过程.

2.2 本教程关于气体体积变化时对外做功的公式 $đA = pdV$ 是由汽缸中的气体对外做功推出的，试证明此式对具有任意形状边界的系统都成立.

2.3 试分别在 $p-T$ 图和 $T-V$ 图上画出等体、等压、等温和绝热过程图线，并写出以 p、T；T、V 为参量的前三个过程的过程方程.

2.4 下图所示的闭合过程中，各部分的过程图线如图所示，试填表说明各分过程中，其 ΔV、Δp、ΔT、A、Q、ΔU 各量的正负号. (A 为正值时表示系统对外界做功，Q 为正值时表示系统吸热；其余各量正表示增加，负表示减少).

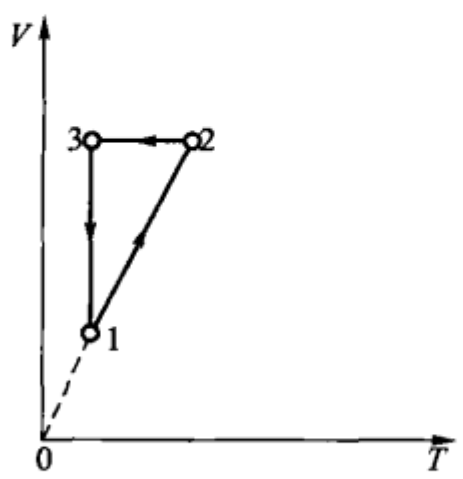


第 2.4 题图

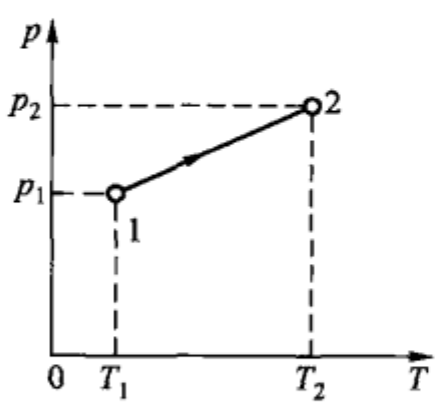
路径	ΔV	Δp	ΔT	A	Q	ΔU
AB						
BC						
CD						
DA						

2.5 某一定量的理想气体完成一闭合过程，此过程在 $V-T$ 坐标中表示的过程曲线如图所示，试画出这个过程在 $p-V$ 坐标中的过程曲线.

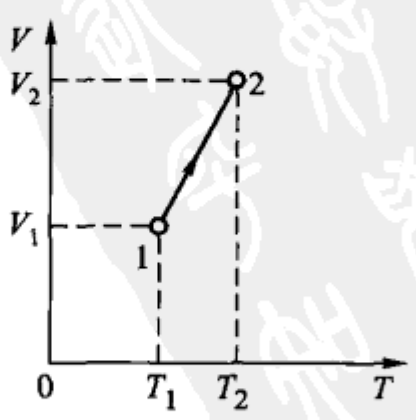
2.6 在给气体加热时，得到了压强和体积分别依赖于绝对温度的两种关系曲线如题图. 问在图(a)($p-T$ 曲线)中气体体积如何变化？在图(b)($V-T$ 曲线)中气体的压强如何变化？



第 2.5 题图



(a)



(b)

第 2.6 题图

2.7　试证明房间里空气的内能完全取决于气压计的读数，并计算室内空气在压强为 1.01×10^5 Pa 时，每单位体积的内能（设室内空气压强始终与室外相等. 取温度为 0 K 时空气的内能为零. 空气的 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$）.

2.8　0.2 kg 的氮气等压地从 20 ℃加热到 100 ℃，问要吸收多少热量？氮气的内能增加了多少？它对外界做了多少功？（氮的比热容：$c_p=1.04\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$c_V=0.740\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$）

2.9　一定量的氮在压强为 1.01×10^5 Pa 时的体积为 $V_1=1.00\times10^{-2}\ \text{m}^3$，试求它在下述不同条件下体积膨胀到 $V_2=1.20\times10^{-2}\ \text{m}^3$ 的过程中所发生的内能改变.（1）压强不变；（2）绝热变化. 怎样解释这两种不同条件下内能变化的不同？（氮的摩尔定容热容 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$，摩尔定压热容 $C_{p,m}=\frac{7}{2}R$.）

2.10　8 g 氧在温度 27 ℃时体积为 $4.1\times10^{-4}\ \text{m}^3$，试计算下列各情形中气体所做之功.

（1）气体绝热地膨胀到 $4.1\times10^{-3}\ \text{m}^3$；

（2）气体等温地膨胀到 $4.1\times10^{-3}\ \text{m}^3$，然后再等体地冷却到温度等于绝热膨胀最后所到达的温度. 已知氧的 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

2.11　气筒中贮有 10 mol 的气体、其摩尔定容热容为 $C_{V,m}=12.5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 在压缩气体的过程中，外力做功为 209 J，气体温度升高 1 ℃. 试计算此过程中气体内能的增量及所传递的热量. 又问气体在此过程中的热容是多少？

2.12　分别通过下列过程把标准状态下 0.014 kg 的氮气压缩为原体积的一半：（1）等温过程，（2）绝热过程，（3）等压过程，试分别求出在这些过程中气体内能的增量，传递的热量和外界对气体所做的功. 已知氮的 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

2.13　在标准状态下 0.016 kg 的氧气，分别经过下列过程从外界吸收了 334 J 的热量.（1）若为等温过程，求终态体积；（2）若为等体过程，求终态压强；（3）若为等压过程，求气体内能的增量. 氧的 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

2.14　1 kg 的空气，温度为 20 ℃，原来压强为 1.01×10^5 Pa，被压缩到压强为 1.01×10^6 Pa，求压缩空气时所做的功.

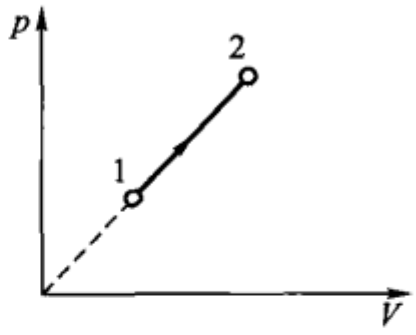
如果：（1）压缩是在恒温下进行的.

（2）压缩是绝热地进行的.

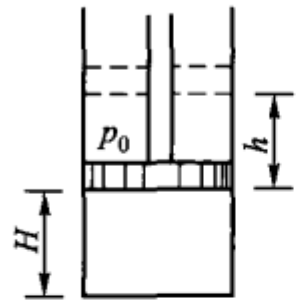
（3）若先绝热压缩至 $p=1.01\times10^6$ Pa 后再经等压过程达到与上述等温过程相同的终态，则此过程的总功如何？（空气的摩尔质量为 $29\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$）

2.15　为了测定 γ（$\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}$）值，有时用下面的方法：将初始温度、体积和压强分别为 T_0、V_0、p_0 的定量气体用通以电流的铂金丝加热. 设两次加热相等，第一次使体积不变而 T_0、p_0 分别变为 T_1、p_1；第二次使压强不变，而 T_0、V_0 分别变至 T_2V_2，试证明：$\gamma=\frac{(p_1-p_0)V_0}{(V_2-V_0)p_0}$.

2.16　如图所示理想气体的某一过程图线，当气体自态 1 过渡到态 2 时，气体的 p、T 如何随 V 发生变化？在此过程中气体的摩尔热容 C_m 怎样计算？



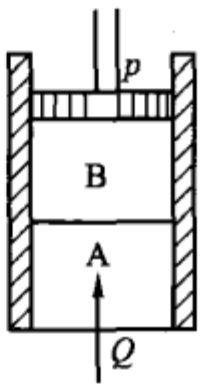
第 2.16 题图



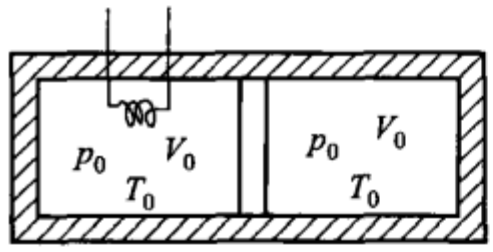
第 2.17 题图

2.17　如图圆筒中活塞下的密闭空间盛有空气. 如果空气柱起初的高度 $H = 15$ cm,初始压强为 $p_1 = 1.01 \times 10^5$ Pa,问将活塞缓慢提高到 $h = 10$ cm 的过程中、拉力做功多少? 设活塞面积 $S = 10\ \text{cm}^2$,活塞重量可不计,过程中温度保持不变,大气压强为 $p_0 = 1.01 \times 10^5$ Pa.

2.18　如图所示为一个除底部外都绝热的气筒,被一位置固定的导热板隔成相等的两部分 A 和 B,其中各盛有 1 mol 的理想气体氮,今将 334 J 的热量缓慢地由底部供给气体,设活塞上的压强始终保持为 1.01×10^5 Pa,求 A 部和 B 部温度的改变以及各自吸收的热量(导热板的热容可忽略). 若将位置固定的导热板换成可以自由活动的绝热板,重复上述的讨论.



第2.18 题图



第 2.19 题图

2.19　如图所示,用绝热壁做成一圆柱形的容器. 在容器中间放置一无摩擦的、绝热的可动活塞,活塞两侧各有物质的量为 ν 的理想气体,开始状态均为 p_0、V_0、T_0,设气体摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量,$\gamma = 1.5$.

将一通电线圈放到活塞左侧气体中,对气体缓慢地加热,左侧气体膨胀同时通过活塞压缩右方气体,最后使右方气体压强增为 $\frac{27}{8}p_0$,问:

(1) 对活塞右侧气体做了多少功?

(2) 右侧气体的终温是多少?

(3) 左侧气体的终温是多少?

(4) 左侧气体吸收了多少热量?

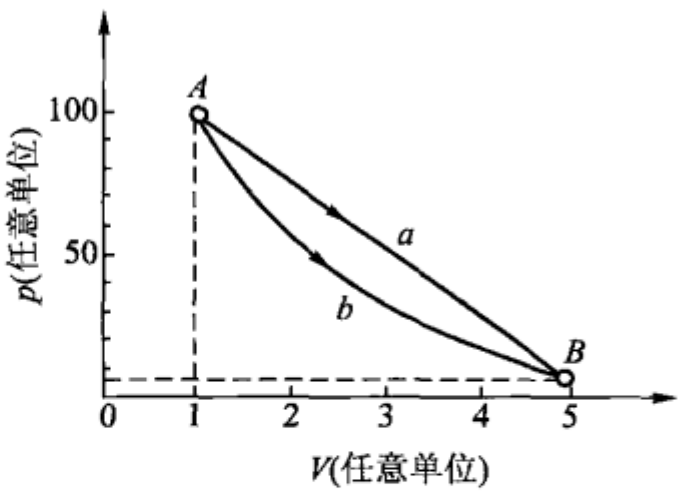
2.20　1 mol 的理想气体,经两种不同过程 a、b 由状态 A 变到状态 B. 已知 $p_A = 100$, $V_A = 1$; $p_B = 4$, $V_B = 5$. 过程 a 的过程方程为 $p = 124 - 24V$;过程 b 的过程方程为 $p = 100/V^2$. 试求:

(1) 每一过程气体所做的功;

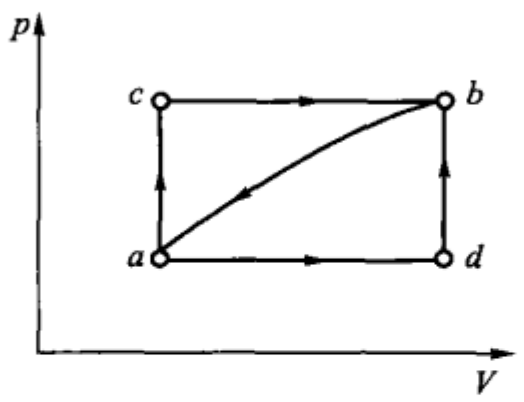
(2) 每一过程中压强与温度的关系;

(3) 每一过程传递的热量;

（4）气体在每一过程中的热容.



第 2.20 题图



第 2.21 题图

2.21　一系统由图中所示的态 a 沿 acb 到达态 b，有 334 J 热量传入系统，而系统做功 126 J.

（1）若沿 adb 时系统做功 42 J，问有多少热量传入系统？

（2）当系统由态 b 沿曲线 ba 返回态 a 时，外界对系统做功为 84 J，试问系统是吸热还是放热？热量传递是多少？

（3）若态 d 与态 a 内能之差为 167 J，试求沿 ad 及 db 各自吸收的热量是多少？

2.22　有 1 mol 的氧气，由态 A 等压膨胀到态 B，再由 B 等体降压到态 C，由 C 等温压缩回到态 A.

已知状态 A：$p_A = 1.01 \times 10^5$ Pa，$V_A = 2.24 \times 10^{-2}$ m^3

状态 B：$p_B = 1.01 \times 10^5$ Pa，$V_B = 4.48 \times 10^{-2}$ m^3

状态 C：$p_C = 5.05 \times 10^4$ Pa，$V_C = 4.48 \times 10^{-2}$ m^3

又 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$，试求：

（1）这循环中系统对外做多少净功？

（2）系统从高温热源吸热多少？

（3）此循环的效率？

2.23　一内燃机汽缸的内径为 15 cm，活塞冲程为 43 cm，汽缸头间隙容积（即气体的最小体积）为 2.0×10^3 cm^3，气体比定压热容与比定容热容之比 $\gamma = 1.4$. 试按理想气体的奥托循环求其效率.

2.24　如图（$T - V$ 图）所示为一理想气体（其 γ 值为已知）的循环过程，其中 CA 为绝热过程. A 点的状态参量（T_1，V_1）和 B 点的状态参量（T_2，V_2）均为已知.

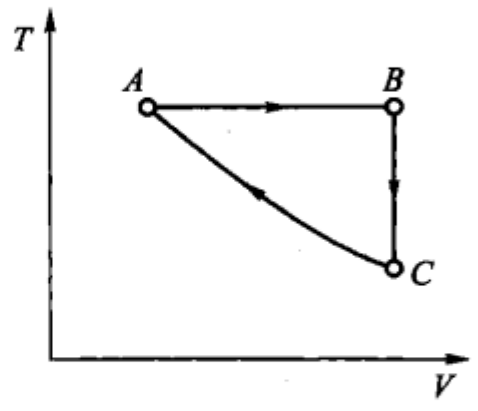
（1）试列表说明各分过程的名称，各过程中系统内能的增量 ΔU、自外界吸收的热量 Q 和对外界做的功 A 的正负.

（2）求这个循环的效率 η.

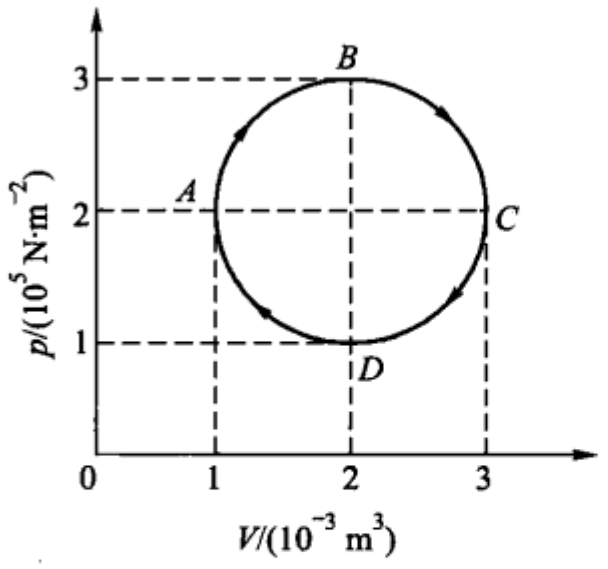
2.25　1 mol 的理想气体作如图所示的循环，设已知摩尔定容热容为 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$，试求：

（1）在一循环中气体所做的净功；

（2）过程 ABC 中系统所传递的热量的代数和 Q_{ABC}.



第 2.24 题图



第 2.25 题图

2.26　有一两端封闭的汽缸，其中充满空气. 汽缸中有一活塞，把空间分为相等的两部分，这时两边空气的压强都为 $p_0 = 1.01 \times 10^5$ Pa. 令活塞稍偏离其平衡位置而开始振动，求振动周期. 设气体进行的过程可认为是绝热的，空气的 γ 值（$C_{p,m}/C_{V,m}$）为 1.4，活塞的摩擦可不计，并已知活塞质量 $m = 1.5$ kg，活塞处于平衡位置时离缸壁的距离 $l = 20$ cm，活塞面积 $S = 100$ cm^2.（提示：活塞位移与 l 之比的高次方可以忽略.）

第三章　热力学第二定律

自然界一切涉及热现象的过程必须遵从热力学第一定律.那么,任何一种遵从热力学第一定律的过程是否一定都能实现?答案是否定的.这样的过程还必须同时遵从热力学第二定律.热力学第二定律研究的是自然界一切自发过程进行的方向和限度.这是本章讨论的中心课题.在本章中,我们首先结合热机效率等问题总结出热力学第二定律的两种经典表述,进而引入可逆过程、不可逆过程的概念,揭示热力学第二定律的普遍意义.接着提出一种理想循环——卡诺循环,再介绍卡诺定理,并应用热力学第二定律证明这个定理从而找出提高热机效率的途径,并由热力学第二定律建立热力学温标.最后引入态函数熵,找出热力学第二定律的数学表述.并运用熵的概念讨论自发过程进行的方向和限度.

§3-1　热力学第二定律

热力学第一定律仅仅指出,在任何热力学过程中,能量必须守恒;除此之外,对过程的进行没有给出任何其他限制.然而人们可以想出许多热力学过程,虽然这些过程中能量是守恒的,但在实际上却从来没有发生过.例如,当热的物体和冷的物体接触时,从未发生过热的物体变得更热,冷的物体变得更冷的现象,事实说明,热量传递的方向与物体间温度的高低有着某种确定的关系.再如,热力学第一定律对于机械能转化为内能或内能转化为机械能并未给出任何限制,它只要求在过程中能量守恒;可是实际上,这两种转化却有着不同的限度,表明了内能与其他形式的能量之间存在着某种区别.所以,在自然界中,符合热力学第一定律的过程并不一定都能发生.实际上,热力学第一定律中并没有包含温度的概念,也没有表明内能与其他形式能量的本质差别,这使它在判断哪些热力学过程能够发生,哪些不能够发生的问题上受到一定的局限。这些问题,将由热力学第二定律解决.热力学第二定律指出了与热现象有关的变化过程可能进行的方向和限度.它和热力学第一定律一起,构成了热力学的主要理论基础.

一、热力学第二定律的两种经典表述

热力学第二定律是直接从关于热机效率的研究中发现的.早在热力学第一定律建立以前,法国工程师卡诺就从理论上研究了一切热机的效率问题,并得到了正确的结论(见§3-4卡诺定理).但他却是以热质说的错误观点进行论证的.后来开尔文和克劳修斯运用热功转化的观点研究了热机的效率,他们发现,

只用热力学第一定律不能完全证明卡诺的结论,还需要一个新的原理,从而分别提出了热力学第二定律的原始表述.

1. **开尔文表述** 由热力学第一定律可知,效率大于100%的热机,亦即第一类永动机是不可能制成的,但是,是否可能制成效率等于100%的热机呢? 根据热机效率公式 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ 可知,若想使 $\eta = 1$,必须 $Q_2 = 0$,即要求工质在一循环过程中,把从高温热源吸收的热量 Q_1 全部变为有用的机械功,而工质本身又回到初始状态,并不放出任何热量到低温热源去. 这种"理想热机"并不违反热力学第一定律. 然而,尝试提高热机效率的大量实践表明,在任何情况下,热机都不可能只有一个热源,热机要不断地把吸取的热量变为有用的功,就不可避免地要把一部分热量传给低温热源,效率必然小于100%. 在总结这类实践经验的基础上,开尔文于1851年以下列形式表述了一条新的普遍原理:**不可能从单一热源吸取热量,使其完全变为有用的功而不产生其他影响.**

为了准确地理解开尔文的表述,需要特别注意以下两点:第一,所谓"单一热源",是指温度均匀的热源. 如果热源的温度不均匀,工质就可以从温度较高的部分吸热而向温度较低的部分放热,这实际上就相当于两个热源了;第二,所谓"其他影响",是指除了从单一热源吸热并把它全部用来做功以外的其他任何变化. 如果有其他变化发生,那么把由单一热源吸取的热量全部变为有用的功就是可能的. 例如,在理想气体的等温膨胀过程中由于内能不变,因而气体从热源吸取的热量完全变为对外所做之功. 但是这时却产生了其他的影响,如气体的体积增大,压强减小了,系统本身有了影响.

需要指出,开尔文表述中所说的功具有普遍意义,不仅包括机械功(即转化为机械能),而且还包括电磁功(即转化为电磁能),等等.

从单一热源吸取热量并将它完全变为有用的功而不产生其他影响的热机,叫做**第二类永动机**. 所以,热力学第二定律的开尔文表述也可表述为:**第二类永动机是不可能造成的.**

2. **克劳修斯表述** 制冷机的目的是使热量从低温物体传到高温物体. 但是,在制冷机的循环过程中,只有外界对机器做功 A,工作物质才能从低温热源吸热 Q_2,而向高温热源放热 $Q_1 = Q_2 + A$. 从经济学观点来看,从低温物体吸取一定的热量 Q_2 所需要的功 A 越少,制冷机的效能就越高. 如果不需做功就可使制冷机运转,那么制冷系数将达到无穷大. 这是一种最为理想的制冷机,它借助于工质的循环过程所产生的唯一效果,就是把热量源源不断地从低温物体传到高温物体. 然而,大量的实践表明,在制冷机的工作过程中,外界必须对机器做功,就是说,热量不能自动地从低温物体传向高温物体. 1850年克劳修斯将热力学第二定律表述为:**不可能把热量从低温物体传到高温物体而不产生任何其他影响.**

二、热力学第二定律两种表述的等效性

热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述，在表面上很不相同，但在实质上是等效的. 为证明这种等效性，我们采用反证法，即如果这两种表述之一不成立，则另一种表述也不能成立；或者说，如果能够制造出某一个装置使其违反了一种表述，那就必然可以制造出其他某种装置使其违反另一种表述. 我们来进行这种证明.

先假设克劳修斯的表述不成立，那么就可以造成如图 3.1(a)左侧所示的制冷机，它可以把热量 Q 从低温热源传到高温热源而不产生其他影响. 现在，我们在这两个热源之间设计一个如图(a)右侧的热机，使它在一循环中从高温热源吸取热量 Q_1，一部分用来对外做功 A，另一部分热量 $Q_2 = Q$ 向低温热源放出. 这样，这一套联合装置循环的总的效果就是：低温热源没有发生任何变化，而只是从单一的高温热源吸取热量 $(Q_1 - Q)$ 全部用来对外做了功 A，如图 3.1(b)所示. 显然，这是一部违反热力学第二定律的开尔文表述的热机. 这就表明，如果克劳修斯表述不成立，开尔文表述也不成立.

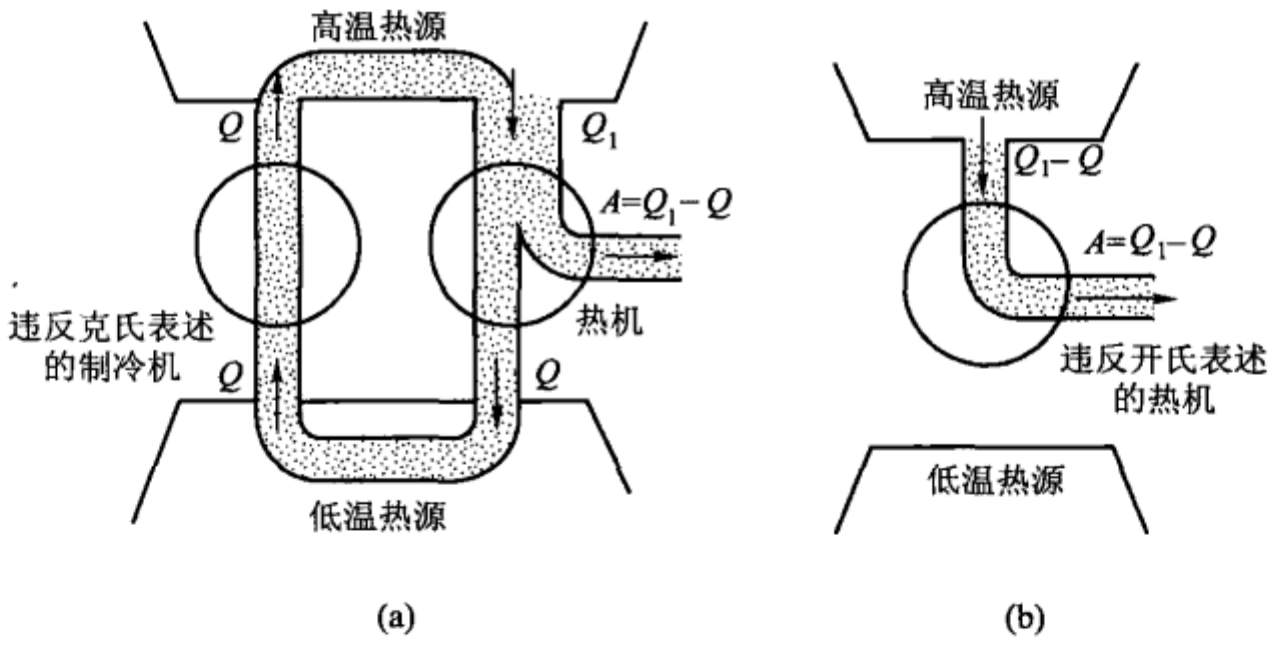


图 3.1　如果克劳修斯表述不成立，则开尔文表述也不成立

再假设开尔文的表述不成立，那么就可以造成如图 3.2(a)左侧所示的热机，它从高温热源吸取热量 Q 并使之全部变为有用的功 A 而不产生其他影响. 现在，我们可以利用这个热机输出的功 A，去带动在这两个热源之间工作的一个卡诺制冷机[图 3.2(a)左侧]，使它在一循环中从低温热源吸收热量 Q_2，向高温热源放出热量 $Q_1 = Q_2 + A = Q_2 + Q$. 这样，这一套联合装置循环的总效果就是：除了工作物质从低温热源吸收热量 Q_2 而向高温热源放出热量 Q_2 之外再无其他任何变化，如图 3.2(b)所示. 显然，这是一部违反热力学第二定律的克劳修斯表述的制冷机. 这就表明，如果开尔文表述不成立，克劳修斯表述也不成立.

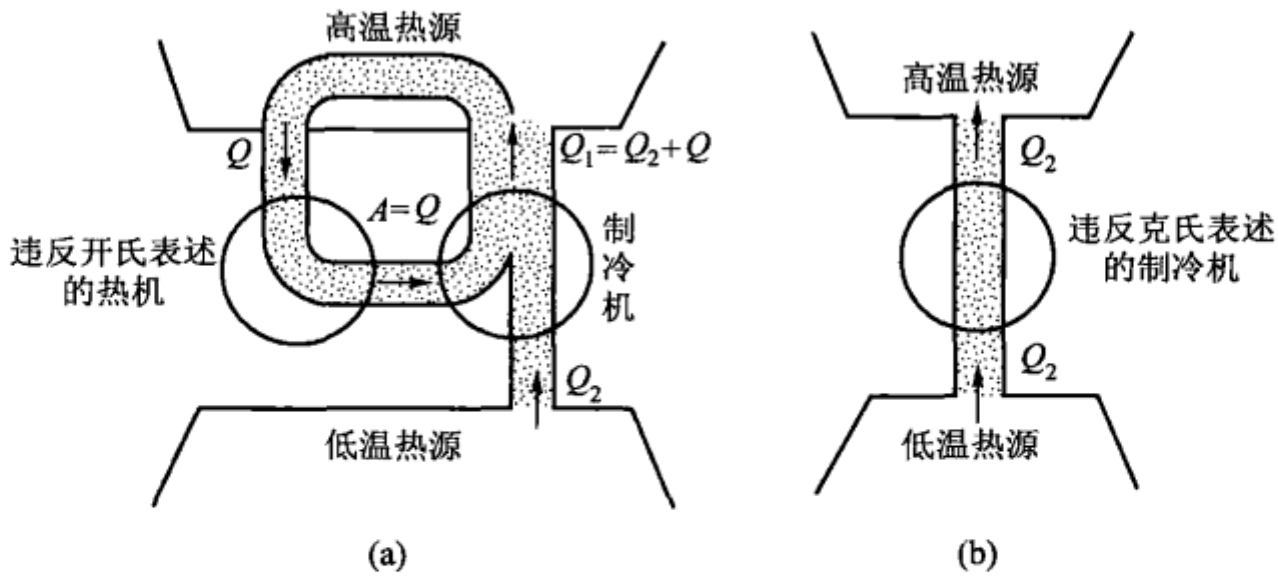


图 3.2　如果开尔文表述不成立，则克劳修斯表述也不成立

热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述的等效性，表明它们有着共同的内在本质. 在学习了下节中引入的可逆过程与不可逆过程的概念之后，我们将看到，这两种等效的表述，实质上反映出自然界与热现象有关的宏观过程的一个极其重要的特征.

§3－2　实际宏观过程的不可逆性

一、可逆过程与不可逆过程

考虑一下我们身边发生的自然过程的方向性，这是很有趣的. 比如，断电后尚在转动的砂轮会因摩擦生热而逐渐自动停止，但从未见砂轮又由热变冷而自动旋转起来；夏天露在空气中的冰棍会从周围吸热自动化为水，但从未见这些水又自动降温变成冰；空气会自动地从被扎破的轮胎中跑出去，但从未见轮胎又自动地鼓起来. 大量的这类实例说明，自然界的实际宏观过程具有方向性. 即这些过程能够自发地沿某一方向进行，但不能自发地沿与这过程方向相反的方向进行. 这里所谓不能自发地反向进行是指当其反向进行时，必须伴随其他过程才能实现. 例如，摩擦生热这类“功变热”（机械能或电磁能等转变为内能的简称）的过程可以自发地进行，当其反向进行由“热变功”（如热机的循环）时，必须伴随其他过程如热传导过程（例如热机循环中伴随有热量自高温热源传至低温热源）才能实现；热传导即热量自高温物体传至低温物体的过程可以自发进行，当其反向进行（如制冷机的循环）时必须伴随其他过程如“功变热”的过程（如制冷机循环中必须伴有外界对系统做功）才能实现；气体自由膨胀过程可自发进行，当其反向进行时就必须靠外界的作用，比如靠外界做功将其压缩至原来状态. 我们还注意到，以上这些伴随过程的影响也是不能消除的. 为了概括以上这些自然

过程的共同性质，我们引入**不可逆过程**的概念. **如果一个过程一旦发生，无论通过何种途径都不能使系统和外界都回到原来状态而不产生任何其他影响，这个过程就称为不可逆过程.**

以上所举“功变热”的过程、热传导过程、气体自由膨胀过程都是不可逆过程. 其他如系统由非平衡态向平衡态过渡的过程，扩散过程，不同流体的混合过程、非弹性形变过程，电荷通过电阻器的流动过程，磁滞现象和各种爆炸过程都是不可逆过程.

与不可逆过程的概念对比，**如果一个过程可以反向进行使系统和外界都回到原来状态而不引起任何其他变化，则这种过程称为可逆过程.** 可逆过程在热力学中是一个很重要的概念. 在本节最后部分将着重加以阐述.

二、热力学第二定律揭示了实际宏观过程的不可逆性

不可逆过程概念的引入，使我们进一步明确了热力学第二定律的开尔文表述实际是指出了“功变热”这一过程的不可逆性；克劳修斯表述实际是指出了热传导这一过程的不可逆性. 前节中所证明的这两种表述的等效性正是说明，“功变热”和热传导两类过程在其不可逆特征上是完全等效的，即由一个过程的不可逆性必然导致另一个过程的不可逆性.

事实上，自然界一切与热现象有关的实际宏观过程，都是不可逆的；而且各种不可逆过程之间都存在着深刻的内在联系. 总可以利用各种各样的办法把任意两个不可逆过程联系起来，从一个过程的不可逆性对另一个过程的不可逆性作出证明. 下面举出两个实例.

1. 由热传导的不可逆性推断气体自由膨胀的不可逆

图 3.3 所示是一个理想气体向真空膨胀的例子，用绝热壁做成的容器由隔板分成两部分，一边充以理想气体，一边抽成真空[图 3.3(a)]. 将隔板抽掉，气体就进行一个绝热自由膨胀过程[图3.3(b)]而充满整个容器. 在这个过程中由于气体与外界没有功和热量的交换，外界没有发生任何变化，只是系统本身体积膨胀了. 如果这个过程可逆，这就意味着气体可以自动收缩. 现在我们可以由热传导的不可逆性推断出这种自由膨胀过程是不可逆的. 如图 3.4(a)所示，令初态为 p_1、V_1、T_1 的理想气体与高温热源 T_1 接触而缓慢地作等温膨胀(假定无摩擦)，直至末态 p_2、V_2、T_1[图3.4(b)]. 利用此过程所做的功($A = Q_1$)，使一部制冷机从低温热源 T_2 吸热 Q_2 而向这同一高温热源 T_1 放热 $Q_1' = Q_2 + A$. 如果气体能够自动收缩回到初态 p_1、V_1、T_1[图 3.4(c)]，那么以上的一个联合循环过程就实现了将热量 Q_2 自低温物体传到高温物体而没有产生其他影响. 显然，这违反了热传导过程不可逆性的事实，因而是不可能实现的. 但在整个循环中，除最后的气体自动收缩过程之外都是能够实现的，因而必然是气体自动收缩为不可能，

即气体自由膨胀过程是不可逆过程.

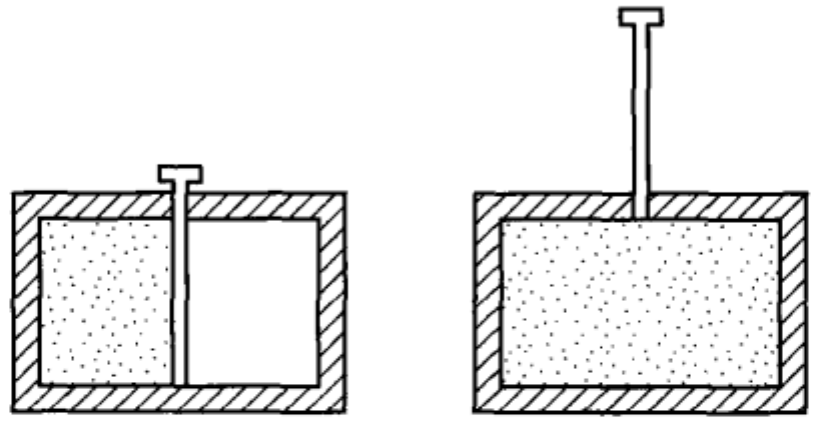


图 3.3　气体的绝热自由膨胀

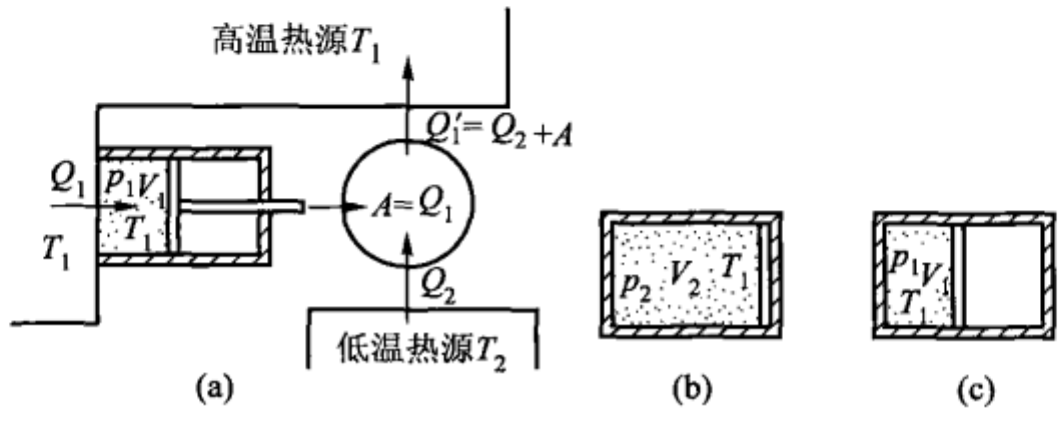


图 3.4　由热传导的不可逆性推断气体自由膨胀不可逆

2. 由气体自由膨胀的不可逆性推断功变热过程的不可逆

我们仍然用反证法. 假设功变热的过程是可逆的,即可以制造出这样一种热机,它能够从单一热源吸热全部用来对外做功而不引起其他变化,那么我们就可以利用这个热机(图 3.5 中的热机)所做的功($A=Q$)推动活塞将经过了自由膨胀的理想气体缓慢地等温压缩至原来的体积. 在压缩过程中由于理想气体的内能不变,外界对它所做的功又将全部转化为热量放回到热源中去,从而使外界的变化完全被消除. 这样,在以上的一个联合循环中,过程的唯一效果就是自由膨胀了的气体重新收缩到原来的状态而没有产生其他影响. 显然,这违反了气体自由膨胀过程不可逆性的事实,因而是不可能实现的. 但在整个过程中,除热机进行的过程之外都能够实现,所以这个循环过程不能实现的原因必然是所假设的热机的过程为不可能,即功变热的过程是不可逆的.

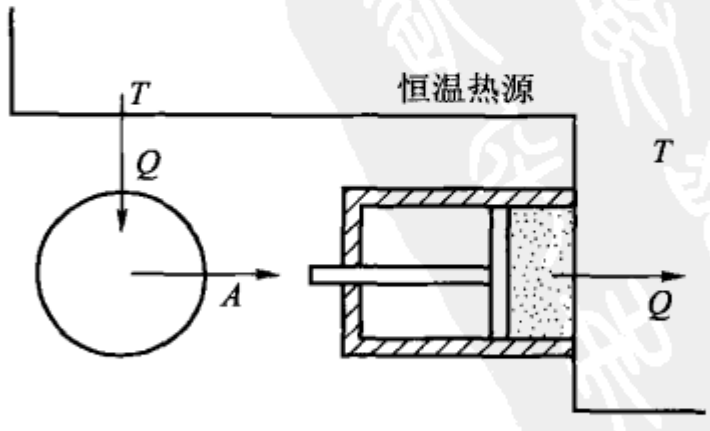


图 3.5　由自由膨胀的不可逆推断功变热的不可逆

从上述实例不难看出,我们总可以

证明任意两个不可逆过程在其不可逆特征上的内在一致性，即由过程甲的不可逆性推断出过程乙的不可逆性.

正因为自然界的多种多样的不可逆过程就其不可逆性而言是完全一致的和相互关联的，所以每一个不可逆过程都可以被选来作为热力学第二定律的表述，这使热力学第二定律有了多种不同的表述方式；但是不管如何表述，热力学第二定律的实质在于指出：**一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的**.

现在我们更加清楚地认识到，热力学第二定律是独立于热力学第一定律之外的另一个自然界基本规律. 热力学第一定律论述的是过程中能量转换的数量关系，热力学第二定律则进一步指出实际宏观过程是有方向性的，某些方向的过程能够自动实现，另一些方向的过程则不能自动实现，这些结论由热力学第一定律是得不到的.

关于如何确定不可逆过程进行的方向和限度的问题，将在 §3－6 中继续进行介绍.

三、热力学中研究可逆过程的意义

尽管一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的，热学中关于可逆过程的概念却有着重要的意义，在阐明这些意义之前，我们先讨论一个过程怎样才能实现可逆或接近可逆.

分析前面所举各种不可逆过程的实例可以看出，这些过程中有的是出现了由于克服摩擦力或黏性力做功而变成了热，或者发生了焦耳热、磁滞耗损等（这类把一部分机械能或电磁能等转化成内能的现象，称为**耗散效应**）；有的是过程中系统与外界或系统内部各部分间存在有限（而非无限小）的温度差，或有限的压强差（显然，这是一些非静态过程）. 大量实验事实说明，**一个过程只要出现以上所述的耗散效应和不平衡效应的任一种情况，它就是不可逆的**.

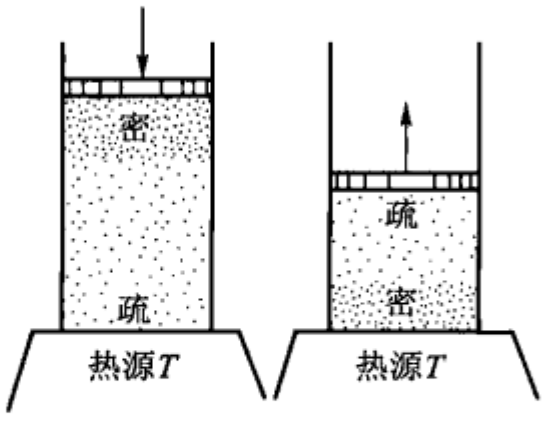
关于耗散效应必引起过程的不可逆，这从热力学第二定律的开尔文表述很容易得到理解. 至于过程的不平衡效应对于过程性质的影响，现举下例说明.

设容积为 V 的汽缸中装有一定质量的气体. 令系统与温度为 T 的恒温热源相接触而达到平衡态 A，这时气体具有压强 p 与温度 T. 现在将系统从初态 A 变化到温度仍为 T、体积为 $\frac{1}{2}V$ 的另一平衡态 B. 这个状态变化可以通过多种方法实现，这里讨论两个极端的情况.

（1）将气体迅速压缩至 $\frac{1}{2}V$，然后等待系统和热源重新达到平衡，从而变成

末态 B. 显然,这是一个非准静态过程. 在压缩过程中以及最后等待建立平衡态期间,气体内部的各种性质都是不均匀的,发生了复杂的变化,气体经历了一系列非平衡态. 这种过程所产生的影响是不能完全消除的. 比如,在迅速压缩气体时[图 3.6(a)],活塞附近的气体压强比别处大;而气体迅速膨胀时,活塞附近的压强比别处小. 由于压缩和膨胀中活塞附近的压强不同,压缩过程中外界对系统所做的功大于膨胀过程中系统对外界所做之功. 所以,即使系统再经过一个反向过程(膨胀)最后又回到初始状态 A,外界对系统仍然做了净功,此功实际转变为热传给了热源,使外界发生了功变热的过程,而这种影响是无法消除的. 所以,非准静态过程必然是不可逆过程.

(2) 将活塞(假定与汽缸壁之间无摩擦)极其缓慢地推进,即每一次都只使作用在活塞上的外加压强仅仅增加一极小的量 Δp. 例如用图 3.7 所示的装置每一次将格板上的一个小砝码沿水平方向(这样可以不作动)移到活塞平板上,使活塞下降. 这样,虽然系统也偏离平衡,但偏离得很小,而且在很短时间内就可以达到新的平衡态. 将这种步骤多次进行下去,最后就可以使气体的体积压缩到原来体积的一半,而达到终态 B. 然后,使过程反向进行,即用水平移出砝码的办法,使外加压强每一次减小 Δp,活塞即上移一微小高度. 将这种步骤多次进行下去,最后就使气体重新回复到体积为 V 的初态. 由图 3.7 可以看出,经过正、反两个方向的过程,系统完全回复到原来的状态,只是在外界遗留下一个微小的变化:各个砝码都向下移动一格,相当于最上面的砝码移到了最下面,即砝码的重力势能减小了. 这部分能量实际上已转变为内能并通过传热转移到热源,使外界



(a) 迅速压缩 (b) 迅速膨胀

图 3.6 非准静态过程是不可逆的

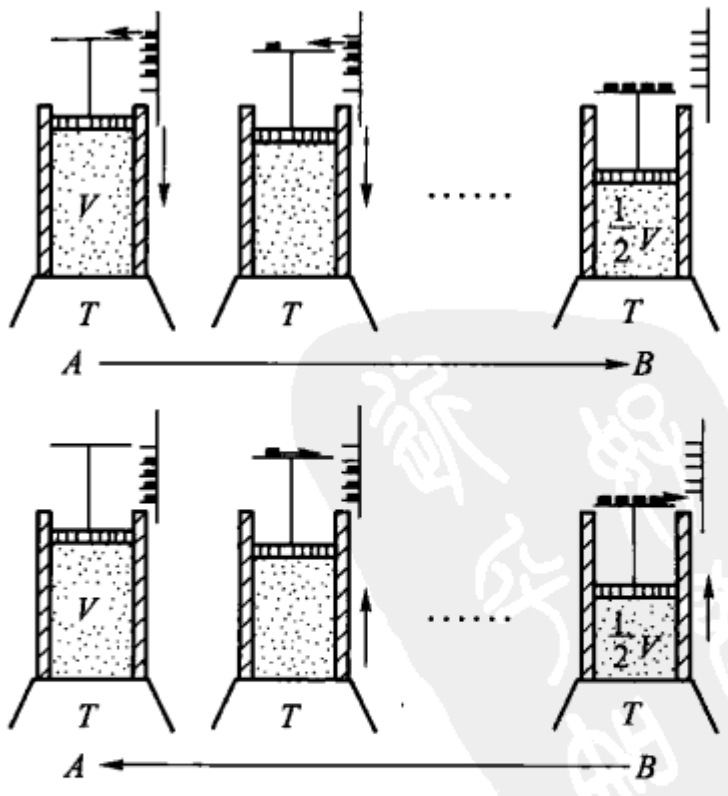


图 3.7 无摩擦的准静态过程是可逆的

发生了功变热的过程.

可以设想,如果使每个砝码的质量减到无穷小,而砝码和格子的数目增加到无穷多,则在整个过程中系统所处的每一个状态都无限接近平衡态,这就是一个准静态过程.这样,在气体压缩过程中,作用在活塞上的外加压强比气体作用在活塞上的压强仅仅大一无限小量 $\mathrm{d}p$.然后,再从状态 B 开始,采用无限多次地减小外加压强的办法,使气体发生缓慢膨胀.由于每一时刻外加压强比气体压强只小一个 $\mathrm{d}p$,因而气体就会循着原来压缩时所经过的那些平衡态回到初始状态 A.同时,整个过程在外界所产生的影响(即砝码重力势能的减小),也由于砝码的重量为无穷小而完全可以忽略,即外界也回到了原来的状态.因此,在无摩擦的情况下,准静态的等温压缩过程是可逆过程.用类似方法也可说明无摩擦的其他准静态过程如等温膨胀、等压膨胀等过程也是可逆过程.

总之,一般地说,对于任何没有耗散效应的准静态过程,由于过程中的每一步系统都达到了平衡态,因此可以控制条件,使系统按照与原过程完全相反的顺序进行,经过原来所有的中间状态回到初始状态,并且消除掉所有的外界影响.因此,这种过程是可逆的.

但是,并不是一切准静态过程都是可逆的.比如在上述例子中,如果活塞与汽缸壁之间存在摩擦力,那么,即使过程进行得无限缓慢,也只有当外加压强改变一个相当大的有限量 Δp 时,活塞才可移动.这样,即使系统最后回复到原来的状态,外界砝码移动产生的影响也是不可忽略的.

综上所述可知,**无耗散效应的准静态过程是可逆过程**.于是,在第二章所讨论的各种准静态过程,如果过程中无耗散效应(比如气体容器中的活塞可以无摩擦地移动),则都是可逆过程.无耗散效应的准静态循环过程也就是可逆循环过程.

由于准静态过程是理想的,绝对无耗散效应的过程实际上也是不存在的,所以严格的可逆过程不可能实现.但热力学中讨论可逆过程却具有重要意义.因为,从理论上讲,一个可逆过程必然是准静态过程,因而在一个过程中系统和外界之间所交换的功和热量可以通过系统本身的参量(及其微分)加以表示,使应用热力学方法从理论上讨论系统状态变化的过程成为可能;从应用上讲,有些实际过程耗散效应和不平衡效应很小,可以忽略而近似看成可逆过程.虽然有些热机或制冷机的循环过程中摩擦和散热等损失较大而又难于精确计算,但由于重要的是只需知道外界所得到或须消耗的功的数值.应用可逆过程的概念,就可计算出热机输出的最大功或制冷机所消耗的最小功的数值(见 §3-4 卡诺定理).所以,在理论研究和计算上,可逆过程的概念是具有重要意义的.

§3-3 卡诺循环

一、卡诺热机

18世纪末以后,蒸汽机虽然得到了广泛的应用,但其效率却一直是很低的,只有3%~5%左右,95%以上的热量都没有得到利用.人们在摸索中对蒸汽机的结构不断进行着各种改进,尽量减少漏气、散热和摩擦等因素的影响,但热机的效率也只有微小的提高.提高热机效率的关键是什么?热机效率的提高有没有一个限度?这些从生产实践中提出来的问题,推动着不少科学家和工程师开始从理论上来研究热机的效率.1824年法国青年工程师卡诺分析了各种热机的设计方案和基本结构,根据热机的基本工作过程研究了一种理想热机的效率,这种热机确定了我们能够将内能转变为机械能的最大限度,从而为热机研究工作确定了一个正确的目标.

卡诺热机是在两个恒温热源(恒定温度的高温热源和低温热源)间工作的理想热机,即工质只与两个恒温热源交换能量,无散热、漏气和摩擦等影响,整个过程都是准静态地进行的.卡诺热机的循环称为卡诺循环.或者说**由两个等温过程和两个绝热过程组成的可逆循环称为卡诺循环**.

二、理想气体正向卡诺循环的效率

图3.8表示以理想气体为工质的正向卡诺循环.其中图(a)表示构成这个循环的四个分过程.工质自高温热源吸热的膨胀过程和向低温热源放热的压缩过程都是等温过程.由于只有两个热源,所以当工质和热源分开时所进行的必是绝热过程.理想气体卡诺循环图线如图3.8(b)所示.

图3.9为作正向卡诺循环(卡诺热机)的工质与外界交换能量的示意图.

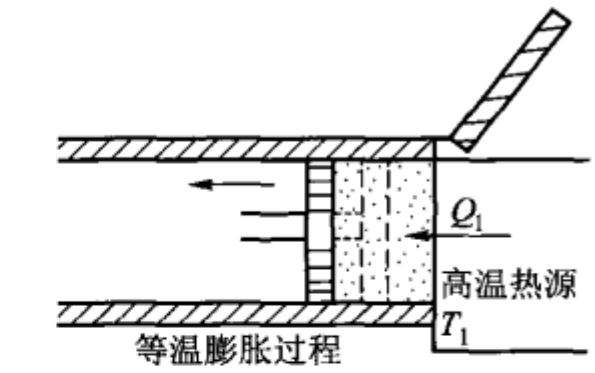
在各个分过程中,能量交换的具体情况如下:

由状态 $a(p_1、V_1、T_1)$ 到状态 $b(p_2、V_2、T_1)$ 是等温膨胀过程,气体由高温热源吸热

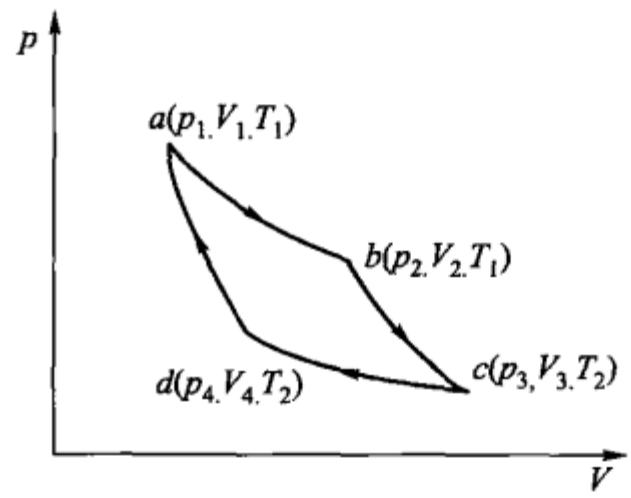
$$Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

同时对外做功;

由态 $b(p_2、V_2、T_1)$ 到态 $c(p_3、V_3、T_2)$ 是绝热膨胀过程,在这过程中气体与外界无热量交换,但对外界做功,使气体的温度降到 T_2;



(a) 卡诺循环示意图



(b) 理想气体卡诺循环图线

图 3.8　卡诺循环

由态 $c(p_3、V_3、T_2)$ 到态 $d(p_4、V_4、T_2)$ 是等温压缩过程，外界对系统做功，气体向低温热源放热

$$Q_2 = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

由态 $d(p_4、V_4、T_2)$ 到态 $a(p_1、V_1、T_1)$ 是绝热压缩过程. 在这过程中气体与外界无热量交换，而外界对气体做功，使气体的温度升到 T_1. 需要指出，当态 a 一定时，态 d 就不能任意选定，而是要求从它出发，经过一个绝热过程能使系统恰好回到初始状态 a.

在一个完整的循环中，由于内能不变，所以系统对外所做的净功为

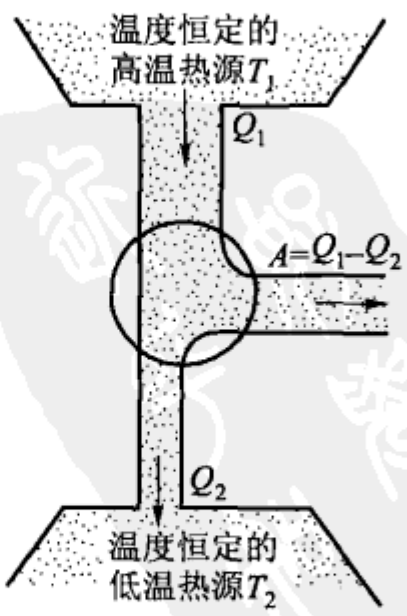


图 3.9　正向卡诺循环的能量交换

$$A = Q_1 - Q_2 = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

于是效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \tag{3-1}$$

由于状态 a、d 和状态 b、c 分别在两条绝热线上，根据绝热过程方程有

$$\left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}$$

将两式相比，可得

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

代入(3-1)式，即得

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{3-2}$$

此式表明**理想气体卡诺循环的效率只由高温热源和低温热源的温度决定.**

例如，设蒸汽机锅炉的温度为 503 K，冷却器温度为 303 K，如果把它看作是理想气体卡诺循环，其效率为

$$\eta = \frac{503 - 303}{503} \times 100\% = 40\%$$

但实际上，它不是卡诺循环，而且各种损耗很大，故其效率远比此值低，实际蒸汽机的效率只有 12% ~15% 左右.

由(3-2)式可以看出，若 T_1 越大，T_2 越小，则效率越高. 也就是说，两个热源的温度差越大，从高温热源所吸取的热量 Q_1 的利用率越高. 这是提高热机效率的方向之一.

三、逆向卡诺循环的制冷系数

如果使卡诺循环沿着逆时针方向，即按照图 3.8(b)中 $adcba$ 方向进行，外界将对气体做净功 A，气体从低温热源 T_2 吸取热量 Q_2，向高温热源 T_1 放出热量 $Q_1 = Q_2 + A$，则这是一个制冷循环，如图 3.10 所示. 不难由制冷系数的一般定义式 $\varepsilon = Q_2/A$ 求得理想气体准静态

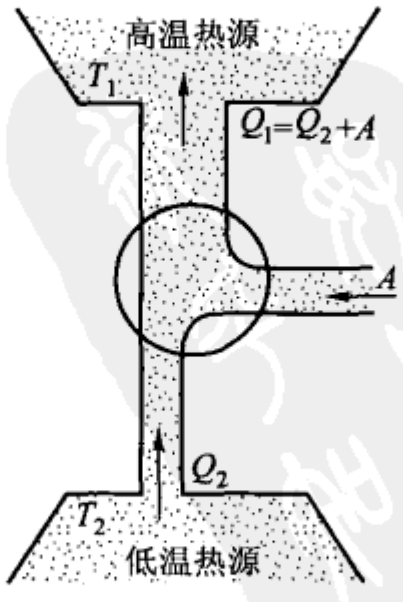


图 3.10 逆向卡诺循环的能量交换

逆向卡诺循环的制冷系数为

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{3-3}$$

上式表明，T_2 越小，ε 越小. 这说明要从温度越低的低温热源吸取热量，就必须消耗越多的外功.

§3-4　卡诺定理

一、卡诺定理

1824 年卡诺在他的热机理论中首先阐明了可逆热机的概念，并陈述了有重要意义的卡诺定理：

（1）在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工作物质无关；

（2）在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率都不可能大于可逆热机的效率.

现在用热力学第一定律和第二定律来证明卡诺定理.

（1）设有工质不同的甲、乙两部可逆热机，它们在温度为 T_1 和 T_2 的两个热源之间工作. 热机甲在一个循环过程中，由高温热源吸热 Q_1，向低温热源放热 Q_2，它对外做功 $A = Q_1 - Q_2$. 热机乙在一个循环过程中，由高温热源吸热 Q_1'，向低温热源放热 Q_2'，对外做功 $A' = Q_1' - Q_2'$（如前所述这里 Q_1、Q_2、Q_1'、Q_2'和 A、A'都取绝对值）. 它们的效率分别为 $\eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$和 $\eta' = \dfrac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}$. 现使其中的一个如乙机作逆循环，则因它是可逆的，故在每一循环中外界对它做的功、它从低温热源所吸的热和向高温热源放出的热必定与正循环中各相应的量分别相同（指绝对值），即仍为 A'、Q_2'、Q_1'[图 3.11(a)]. 可以适当调节两部热机的冲程，使得甲机在每个循环内所做的功 A 恰好等于乙机在每个逆循环内外界对其所做的功 A'，即 $A = A'$. 我们使用反证法，先假设 $\eta > \eta'$，则

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'}$$

由 $A = A'$可知

$$Q_1 - Q_2 = Q_1' - Q_2'$$

同时由于 $Q_1 - Q_2 > 0$，所以由上面的不等式可得

$$\frac{1}{Q_1} > \frac{1}{Q_1'}$$

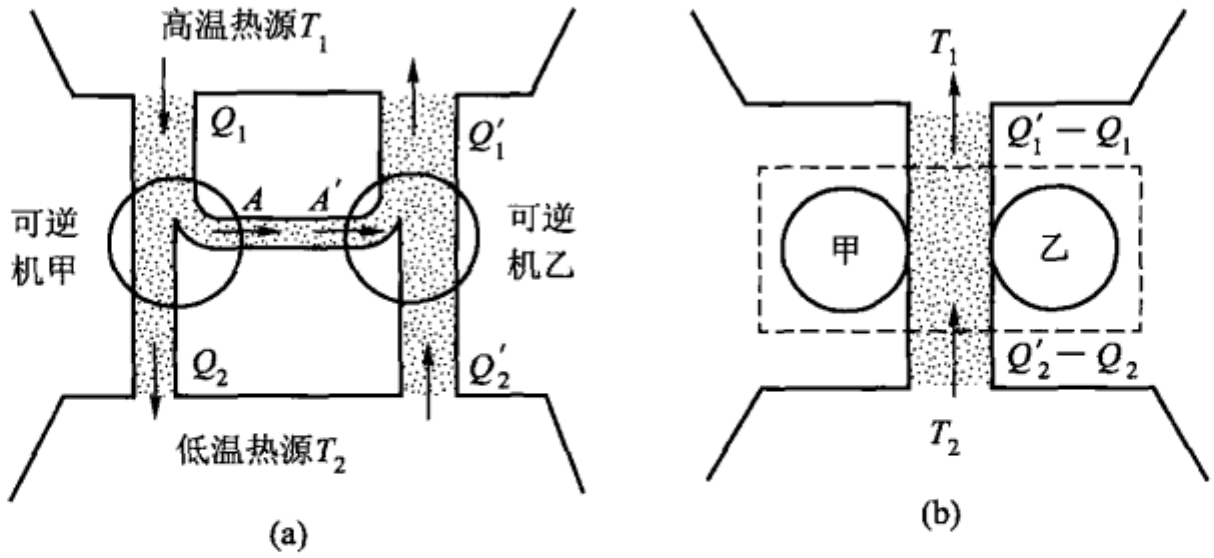


图 3.11 如果两部可逆热机的效率不相等,则克劳修斯表述不成立

即

$$Q_1 < Q_1'$$

因而

$$Q_2 < Q_2'$$

而且

$$Q_2' - Q_2 = Q_1' - Q_1 > 0$$

这样,我们就可以将甲、乙两部热机组合为一部联合机,当它进行一次联合循环时,虽然外界没有对它做功,而这部联合机却把热量 $Q_2' - Q_2 = Q_1' - Q_1$ 从低温热源传至高温热源[图 3.11 (b)],这就违反了热力学第二定律的克劳修斯表述. 所以 η 不可能大于 η',即 $\eta \nsucc \eta'$.

同样,如果使两部热机的运转方向对调一下,即使甲作逆循环,乙作正循环,则同样可证明 $\eta' \nsucc \eta$. 因此,必然是 $\eta = \eta'$,即所有工作于相同的高温热源和相同的低温热源之间的一切可逆热机,其效率都相等,这就证明了卡诺定理表述中的第一个结论.

(2) 如果甲机是不可逆的,只是乙机可逆,则我们可以按照与上面相同的步骤得出 $\eta \nsucc \eta'$,但却不能得到 $\eta' \nsucc \eta$ 的结论. 因此,在同一高温热源和同一低温热源之间工作的不可逆热机,其效率不可能大于可逆热机的效率. 这就证明了卡诺定理表述中的第二个结论.

还可以进一步证明,η' 也不能等于 η,因为如果相等,则我们可令不可逆的甲机作正循环,可逆的乙机作逆循环. 由于假定 $\eta = \eta'$,故当 $A = A'$ 时有 $Q_1 = Q_1'$,$Q_2 = Q_2'$. 这样,一个联合循环的结果,工质、热源都完全复原,与甲机是不可逆机这一假定相矛盾(因为一个不可逆过程一旦发生,它是无论通过何种途径都无法使系统和外界都完全复原而不产生任何其他影响的). 所以,不可能有 $\eta' = \eta$. 因此,唯一的可能就是 $\eta' > \eta$,即在同一高温热源和同一低温热源之间工作的热

机，以**可逆热机的效率为最高**.

应该注意，卡诺定理中所讲的热源都是温度均匀的恒温热源，而只在两个恒温热源之间工作的可逆热机必然是卡诺热机，其工作过程是由两条等温线和两条绝热线组成的卡诺循环. 卡诺定理又深刻地指明，两个热源的温度差是热动力的决定因素，它对热的传递和转化起着重要作用；而工质的选择却是无关紧要的，可逆热机的效率与工质无关. 因此，在两个确定温度的高温热源和低温热源之间工作的一切可逆热机的效率必然都等于工质为理想气体的卡诺热机的效率，即

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

热力学第二定律的初步思想，最早是从关于热机效率的研究中揭示出来的.

1824 年，法国年轻的工程师萨迪·卡诺出版了《关于火的动力的思考》，首先以普遍理论的形式研究了“由热得到动力的原理”，从而阐明了热机工作的原理. 当时卡诺还信奉热质说，认为热机的工作过程总要伴随着热质的流动和重新分布，这使他把热机和另一种原动机水车相比. 正像水车是靠水从高处流向低处而做功一样，热机是靠热质从高温加热器流向低温冷凝器而做功的. 这个类比使卡诺得到一个正确的结论，即为了使热机能够做功，不仅要产生热，而且要具备冷. “温度差的存在，使热平衡的恢复得以表现出来，同时就产生了动力”，而工质（如蒸汽）“只是传递热质的工具”. 所以，“热动力的产生与所用的工质无关，它的量完全决定于最后能相互传递热质的那些物质的温度”.

这样，结构最简单的热机至少有一个高温热源和一个低温热源. 因此这个热机必然是由两个等温过程（当工质与两个热源分别接触时）和两个绝热过程（当工质与热源脱离时）所组成的一个循环，这就是所谓“卡诺热机”. 这种热机的循环可以顺序进行，也可以逆序进行；当严格地按照相反的顺序实现了原过程中的各项操作之后，系统和外界都恢复原状，这样的理想循环是可逆的，此即卡诺循环.

卡诺根据热质守恒思想和永动机不可能制成的原理，进一步证明了这样一个结论：在相同温度的高温热源和相同温度的低温热源之间工作的一切实际热机，其效率都不会大于可逆热机的效率. 他论证说：如果存在有比他的理想热机更加有效的利用热的方法，即从同等数量的热质的转移中能够得到更多的功，“则只需要运用这个动力的一部分就可以把热质由物体 B 送到物体 A 去，即从冷源送回到热源，于是，起始的状态就得以复原. 这样，又可以重新开始类似的操作并如此继续下去. 这就将不仅是一种永恒的运动，而且将不消耗热质或其他工作物质而无限制地制造出动力来. 这是跟公认的思想以及力学规律和健全的物理学相矛盾的，这是不允许的”.

卡诺的工作很快就被遗忘了. 直到 1834 年，法国工程师克拉珀龙（B. P. E. Clapeyron，1799—1864）进一步研究和发展了卡诺的理论，在 $p - V$ 图上描绘了卡诺的理想循环，并证明了卡诺热机在一次循环中所做的功，其数值正好等于循环曲线所围成的面积，这使卡诺的理论变得非常直观和易于理解，卡诺的理论才得到了科学界的广泛了解.

在能量守恒定律确立之后，卡诺关于热质在两个热源之间“降落”产生动力而热质并无

消耗的看法当然是不能成立的了. 英国物理学家 W. 汤姆孙(W. Thomson,即开尔文,1824—1907)和德国物理学家克劳修斯(R. Clausius,1822—1888)都注意到了这个矛盾,各自独立地对卡诺理论作了修正.

1850 年,克劳修斯在《论热的动力》的论文中,从热是运动的观点对热机的工作过程进行了新的分析. 他把迈耶、焦耳关于热功当量的结论和卡诺关于热机效率的结论看作热力学的两个基本原理. 根据第一个基本原理克劳修斯指出,在热机做功过程中"一部分热量被消耗了,另一部分热量从热物体传到了冷物体,这两部分热量与所产生的功有确定的关系."关于卡诺定理,克劳修斯指出,"它是热理论的基础,否定它无异推翻全部的热理论";但卡诺的证明是错误的,因为他依据的是"热在生功时不会丧失",即"热的量保持不变". 但事实上,"功的产生不仅要求热的分布有所变化,而且确实耗用了热". 克劳修斯由此而深刻地指出,为了在理论上证明和保留卡诺关于热机效率的结论,只需依据热的一个普遍特性就可以了,这个特性就是:"热总是表现出这样的趋势:它总要从较热的物体转移到较冷的物体,使存在的温度差消失而趋于平衡."1854 年,克劳修斯把这个表述改变为:"热不可能从冷物体传到热物体,如果不同时引起其他关系的变化的话."

W. 汤姆孙(即开尔文)早在 1849 年就认识到,卡诺关于热只在机器中重新分布而并不消耗的观点是不正确的;但是如果抛弃了卡诺关于热转化为功的条件的结论,那就会碰到不可克服的困难. 1851 年,他以《论热的动力理论》为总题目发表了三篇论文. 在引言中他说明,他的任务就是要采取与卡诺信奉的热质说相反的热的动力说,以修改卡诺的理论. 汤姆孙把焦耳关于热功当量的结论以及卡诺和克劳修斯关于在相同热源之间工作的可逆热机具有相同的效率的结论作为构成全部热力学理论基础的两个命题. 为了给第二个命题的证明提供一个正确的依据,汤姆孙提出了下述公理:"借助于非生物机构的作用,使物质的任何部分冷却到比周围物质的最低温度还要低的温度的方法而得到机械效应,是不可能的."这个公理后来被表述为:"从单一热源吸取热量使之完全变为有用的功而不产生其他影响是不可能的". 汤姆孙指出,他提出的这个公理与克劳修斯的表述是完全一致的.

二、热机效率的极限

现在来分析任意一个循环过程的最大效率. 如图 3.12 所示,*abcda* 为任一可

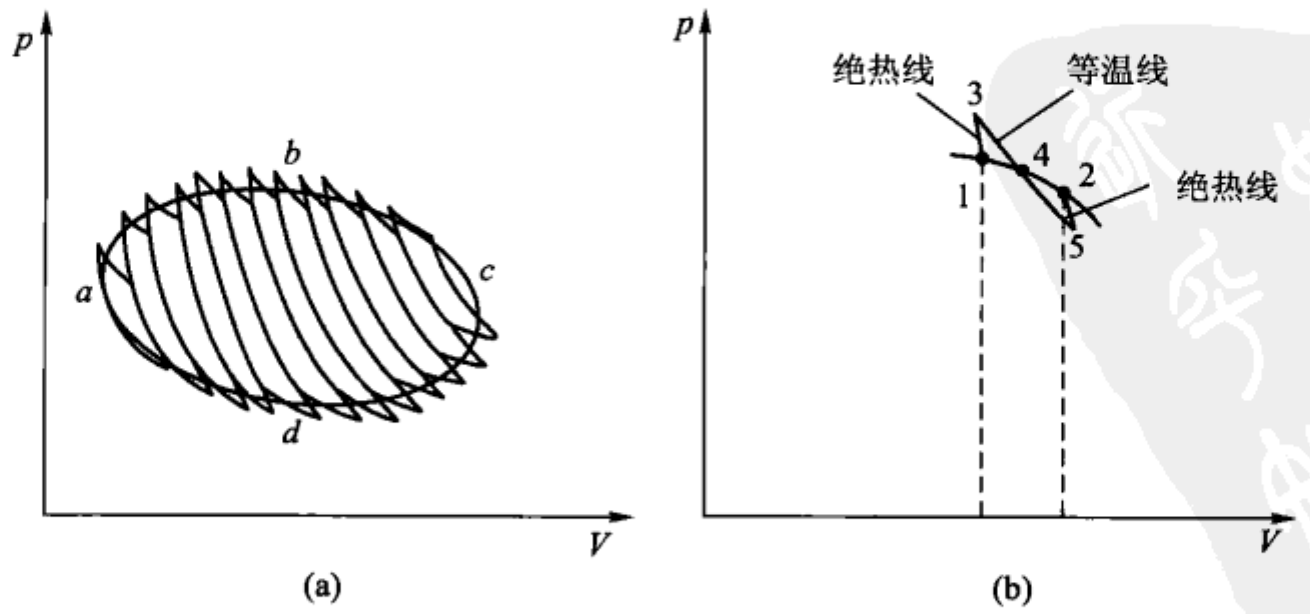


图 3.12 一个任意可逆循环可以用无限多个微小的可逆卡诺循环来代替

逆循环过程. 可以将整个循环用一系列的绝热线和等温线分解为许多微小卡诺循环，当这些微小的卡诺循环都完成一个循环之后，图中各相邻小卡诺循环所共有的绝热过程都被抵消，结果就变为图中实线所示的由许多微小的等温过程和绝热过程所组成的锯齿边形的循环①. 当每个小卡诺循环趋于无限狭窄而其总数趋于无限多时，其极限就趋于原来的循环 $abcda$. 设以 T_{i1} 和 T_{i2} 表示第 i 个小卡诺循环的高温热源和低温热源的温度，则其效率为

$$\eta_i = \frac{T_{i1} - T_{i2}}{T_{i1}}$$

如果以 T_m 和 T_n 分别表示整个循环中所经历的最高热源温度和最低热源温度，则工作于这两个热源间的卡诺循环的效率为

$$\eta = \frac{T_m - T_n}{T_m}$$

可以证明

$$\eta_i = \frac{T_{i1} - T_{i2}}{T_{i1}} \not> \frac{T_m - T_n}{T_m} = \eta$$

由此也可证明，由小卡诺循环组成的任意循环的效率不可能大于 η.

上述结论的具体证明如下：

对于任意选取的第 i 个小卡诺循环来说，由于 $T_{i1} \leqslant T_m$，$T_{i2} \geqslant T_n$，所以 $\frac{T_{i2}}{T_{i1}} \geqslant \frac{T_n}{T_m}$. 因此

$$\eta_i = 1 - \frac{T_{i2}}{T_{i1}} \leqslant 1 - \frac{T_n}{T_m} = \eta$$

即

$$\frac{Q_{i1} - Q_{i2}}{Q_{i1}} \leqslant \eta$$

$$Q_{i1} - Q_{i2} \leqslant \eta Q_{i1}$$

对于每个小卡诺循环都可以列出上式，将所有这些式子取和，就可得出

---

① 这里指出，图 3.12(a) 中任意相邻的两条绝热线所割的一段可逆过程的路径[图 3.12(b) 中的 1—2]都可用由这两条绝热线和相连于其中的等温线所组成的锯齿形路径 1—3—4—5—2 来取代，而使得此锯齿形路径的等温过程所传递的热量 $Q_{3—4—5}$ 等于原过程所传递的热量 $Q_{1—4—2}$（这叫做克劳修斯定理的辅助定理）. 为证明此点，关键在于两条绝热线之间的等温线必须这样选取，使得图 3.12(b) 中锯齿形路径 1—3—4—5—2 下面所包围的面积与原路径 1—4—2 下面所包围的面积相等，因而两过程的功相等. 又由于两过程的始、末态分别相同因而内能增量相同，故根据热力学第一定律可知两过程的热量相等. 即 $Q_{1—3—4—5—2} = Q_{1—4—2}$. 又因 $Q_{1—3} = Q_{5—2} = 0$，所以 $Q_{3—4—5} = Q_{1—4—2}$.

$$\sum Q_{i1} - \sum Q_{i2} \leqslant \eta \sum Q_{i1}$$

所以

$$\frac{\sum Q_{i1} - \sum Q_{i2}}{\sum Q_{i1}} \leqslant \eta$$

不难看出，上式的左端所表示的就是任意可逆循环的效率 $\eta_{任意}$，右端是工作于最高温度 T_m 与最低温度 T_n 两个热源间的卡诺热机的效率 $\eta_{卡诺}$ 即

$$\eta_{任意} \leqslant \eta_{卡诺}$$

这表明任意可逆循环的效率不可能大于 $\eta_{卡诺}$. 如果循环过程是不可逆的，则由卡诺定理可知其效率更不能大于 $\eta_{卡诺}$. 由此可以得出下述结论：**任意循环过程的效率，不能大于工作于它所经历的最高温热源和最低温热源之间的卡诺循环的效率**. 即

$$\eta_{任意} \leqslant 1 - \frac{T_n}{T_m} \tag{3-4}$$

也就是说，在任意循环所经历的最高温热源和最低温热源间工作的卡诺循环的效率 $\eta_{卡诺} = \frac{T_m - T_n}{T_m}$ 是这个任意循环效率 η 的最大值. 算出这个 η 的最大值，根据 $\eta = \frac{A}{Q_1}$ 就可求出对于一定的 Q_1，这个实际热机可能输出的最大功.

综上所述可以看出，卡诺定理为我们指出了提高热机效率的努力方向：① 尽量提高高温热源的温度和降低低温热源的温度，增大两个热源的温度差以提高热的可利用的价值. 但在实际热机中，要想使低温热源的温度降到室温以下，就必须用制冷机，而开动制冷机则需要消耗外功，这是不经济的，所以主要是提高高温热源的温度，但这也将受到材料的限制；② 要选择合适的循环过程，尽量使之接近于卡诺循环；③ 要尽量减小过程的不可逆性，例如减小散热、漏气、摩擦等不可逆性因素的影响，使实际的不可逆热机尽量接近于可逆热机.

由此，我们看到了卡诺循环这一理想循环的重大实际意义.

三、关于制冷机的效能

对于制冷机也存在如上述卡诺定理类似的结论，即

(1) 在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆制冷机，其制冷系数都相等，与工质无关；

(2) 在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆制冷机，其制冷系数都不可能大于可逆制冷机的制冷系数.

仿照证明卡诺定理的方法完全可以证明这两个结论.

根据第一个结论可以知道，在恒温热源 T_1 和 T_2 之间工作的一切可逆制冷机的制冷系数，都等于在相同热源之间工作的以理想气体为工质的逆向卡诺循环的制冷系数，即为

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{3-5}$$

根据第二个结论又可以知道，在同样两个热源之间工作的不可逆制冷机的制冷系数不可能大于$\frac{T_2}{T_1 - T_2}$. 因此，在计算工作于两个恒温热源间的实际制冷装置的制冷系数时，可以由此式计算出其制冷系数的最大值. 再由此 ε 的最大值，根据 $\varepsilon = Q_2/A$，就可求出为从低温热源吸取热量 Q_2 所必须对制冷机输入的最小功.

§3-5　热力学温标

现在我们来详细介绍热力学温标.

可以根据卡诺定理规定一种新的温标，它不依赖于测温物质的测温属性，而且与物质所处的状态（不论气态、液态或固态）无关；在理想气体温标可以使用的温度范围内，它与理想气体温标是完全相同的. 这种温标称为**热力学温标**，它是由开尔文引入的.

一、热力学温标的定义

根据卡诺定理，工作于两个恒温热源之间的一切可逆热机的效率，只与这两个热源的温度有关，而与工作物质的性质以及所吸收和放出的热量的多少无关，因而这种热机的效率应该是这两个温度的一个普适函数.

设有一个可逆热机甲（图 3.13）工作于温度为 θ_1、θ_2 的两个热源之间，这里 θ_1、θ_2 是由任意选定的经验温标所确定的温度. 这个热机从 θ_1 热源吸热 Q_1，向 θ_2 热源放热 Q_2，其效率 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$与工质无关，只是 θ_1、θ_2 的函数，我们可以把它写为

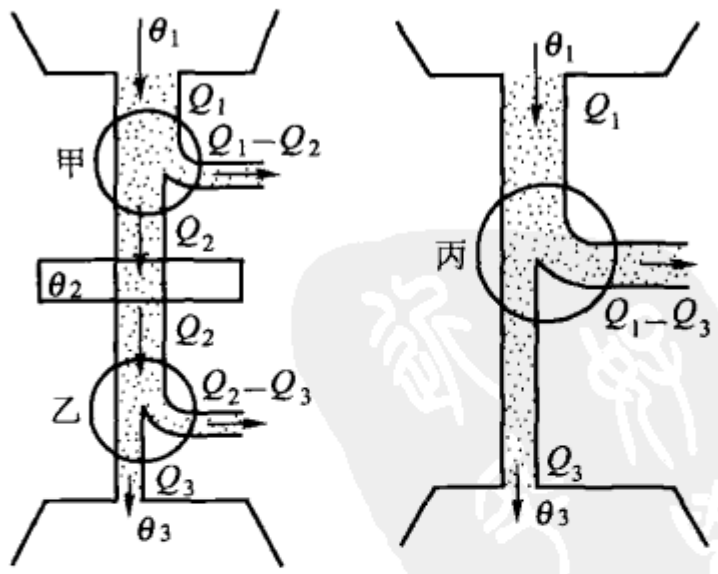


图 3.13　可逆热机甲、乙联合的结果相当于单一的可逆热机丙

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{1}{1-\eta} = f(\theta_1, \theta_2) \tag{3-6}$$

$f(\theta_1,\theta_2)$必为两个温度θ_1,θ_2的一个普适函数,普遍适用于所有的可逆热机,与工质的性质及Q_1和Q_2的大小无关.

再设一个温度为θ_3(低于θ_1,θ_2)的热源,一个可逆热机乙工作于恒温热源θ_2、θ_3之间,从θ_2热源吸收恰等于Q_2的热量,向θ_3热源放热Q_3. 根据(3-6)式有

$$\frac{Q_2}{Q_3}=f(\theta_2,\theta_3) \tag{3-7}$$

现在把这两个热机联合起来,由于热机乙从θ_2热源吸收的热量恰等于热机甲向θ_2热源放出的热量,联合的结果相当于一个单一的可逆热机丙,它工作于θ_1,θ_3之间,从θ_1热源吸热Q_1,向θ_3热源放热Q_3. 根据(3-1)式有

$$\frac{Q_1}{Q_3}=f(\theta_1,\theta_3) \tag{3-8}$$

以(3-7)式除(3-8)式,即可消去Q_3而得

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{f(\theta_1,\theta_3)}{f(\theta_2,\theta_3)}$$

将此式与(3-6)式比较,可得

$$f(\theta_1,\theta_2)=\frac{f(\theta_1,\theta_3)}{f(\theta_2,\theta_3)} \tag{3-9}$$

这就是普适函数f所必须满足的函数方程.

由于θ_3是一个低于θ_1、θ_2的任意温度,它既然不出现在上式的左方,显然它一定可以在上式右端的分子和分母中相互消去,即函数f中的变量一定可以分离. 设$f(\theta_1,\theta_3)=\varphi(\theta_1)\cdot\psi(\theta_3)$;$f(\theta_2,\theta_3)=\varphi(\theta_2)\cdot\psi(\theta_3)$,而$\varphi$和$\psi$也是适用于任意温度的普适函数,则(3-4)式变为

$$f(\theta_1,\theta_2)=\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \tag{3-10}$$

于是,由(3-6)式和(3-10)式可得

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \tag{3-11}$$

普适函数$\varphi(\theta)$的具体形式与温标θ的选择有关,若先选定了某种温标从而确定了θ的值,则$\varphi(\theta)$的函数形式由(3-11)式确定. 但也可以先选定$\varphi(\theta)$的一种具体函数形式,再由(3-11)式来确定θ的数值. 开尔文建议采取后一种方法先选定一个简单的函数形式$F(T)=CT$,再根据(3-11)式来确定温度T的数值. 于是,由(3-11)式有

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)}=\frac{F(T_1)}{F(T_2)}=\frac{T_1}{T_2}$$

即

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2} \tag{3-12}$$

这样规定的温标称为**热力学温标**或**开尔文温标**，按这种温标确定的温度称为**热力学温度**. 由(3-12)式可知，**两个热源的热力学温度的比值被定义为在这两个热源之间工作的可逆热机所吸收和放出的热量的比值**.

(3-12)式只定义了两个热力学温度的比值，还没有把温度本身的数值确定下来；必须附加另外一个条件才能使上述热力学温度的定义具体而又完善. 1954 年国际计量会议选定水的三相点的温度为 $T_{tr}=273.16\ \mathrm{K}$ 作为完全确定热力学温标的条件. 这样定出的热力学温度的单位“开尔文”(K)就是水的三相点的热力学温度的$\frac{1}{273.16}$. 于是，对于工作在温度为 T 与 T_{tr} 的两个热源之间的可逆热机来说则有

$$\frac{T}{T_{tr}}=\frac{Q}{Q_{tr}}$$

即

$$T=273.16\ \mathrm{K}\cdot\frac{Q}{Q_{tr}} \tag{3-13}$$

根据此式即可求出待测物体的热力学温度.

这种温标的测温装置可以设想如图 3.14 所示. 以待测温度的物体作为高温热源，以处于三相平衡状态的水为低温热源(如待测温物体的温度低于水的三相点温度，则将此物体作为低温热源而把处于三相平衡态的水作为高温热源)，在此二热源间安置一个以任意物质为工质的可逆热机，测出在一循环过程中从高温热源吸收的热量 Q 和向低温热源放出的热量 Q_{tr}，即可由(3-13)式求出待测温度 T.

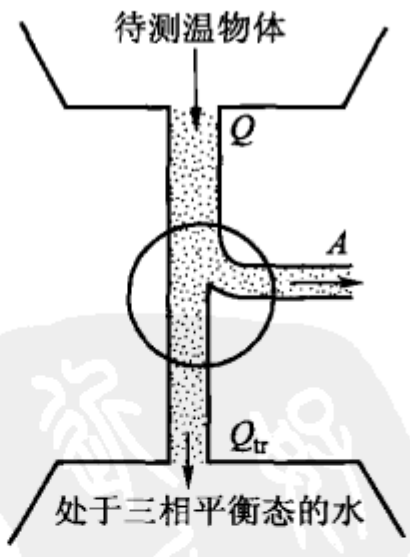


图 3.14　利用热力学温标进行测温的假想装置

由(3-13)式可以看出，在热力学温标中，热量 Q 起着测温参量的作用，然而比值 Q/Q_{tr} 并不依赖于任何物质的特性，因此与 §1-3 所述经验温标相比起来，热力学温标与测温质无关，从而具有绝对性的意义.

二、热力学温标与理想气体温标的关系

热力学温标是一种理论温标，想要应用(3-12)式或(3-13)式的定义去直接测定热力学温度是不可能的. 因为可逆变化实际上无法实现，根本不可能制造

出一个完善的可逆热机并测出它所吸收的热量和放出的热量之比.

然而我们可以证明,当选定统一的标度法时,按热力学温标测定的温度 T 和按理想气体温标测定的温度 $T_{理}$ 是相同的. 在 §3-3 中曾经证明,以理想气体为工作物质的卡诺热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_{2理}}{T_{1理}} \tag{3-14}$$

式中的 $T_{1理}$、$T_{2理}$ 是由理想气体温标所确定的温度. 但由热机效率公式和(3-12)式可得

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{3-15}$$

这里的 T_1、T_2 却是由热力学温标所确定的温度. 于是,由(3-14)式和(3-15)式两式可知

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_{2理}}{T_{1理}}$$

这表明热力学温标的两个温度之比等于理想气体温标的两个相应温度之比. 而且由于热力学温标和理想气体温标的标度法相同,都将水的三相点的温度值定为 273.16 K,即 $T_{tr} = T_{tr理} = 273.16$ K,所以由

$$\frac{T}{T_{tr}} = \frac{T_{理}}{T_{tr理}}$$

得出

$$T = T_{理}$$

这就证明了在理想气体温标能够确定的温度范围内,热力学温标与理想气体温标标定的温度数值相等. 这也说明,在上述温度范围内,可以用理想气体温标来实现热力学温标.

三、关于各种温标的小结

现在我们将 §1-3 和本节所讲各种温标作一个简单的回顾.

每一种温标都包含某一种测温参量和一种标度方法. 在采用同一种标度法的情况下,按测温参量的不同也分为各种不同温标. 我们首先介绍了各种经验温标,指出了经验温标的缺点(测温参量有赖于测温质及其测温属性),继而介绍了比一般经验温标优越的理想气体温标,但理想气体温标仍有赖于气体的共性,测温范围受到限制,最后介绍了完全不依赖于任何测温质的任何测温属性的热力学温标. 由于这种温标具有绝对性的意义,因此在国际上被定为最基本的温标. 热力学温标只是一种理论温标,无法具体实现;不过,理论上证明它与理想气体温标是一致的,所以,可以用气体温度计来测定热力学温度(在理想气体温标

所能确定的温度范围内).最后,由于气体温度计在实用上的不便和其他缺点,国际上决定采用国际温标.这种温标,就是从实践上来逼近热力学温标这种理论温标的.

§3-6　熵与热力学第二定律

热力学第二定律指出,自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的.一个热力学系统,如果经历一个不可逆过程从初态变到终态,则不论通过什么途径都不能使其回到初态而不引起任何其他变化.可见这种过程的不可逆性并非来自过程进行的方式,而是反映出系统在初态和终态的某种性质的不同,这种性质只由系统所处的状态决定而与过程进行的方式无关.由此可以预期,根据热力学第二定律有可能找到一个新的态函数,它在初、终两态的不同数值,可被用来作为过程进行方向的数学判据.下面介绍这个被称为"熵"的新态函数,并且用态函数熵来定量地表述热力学第二定律.

一、克劳修斯等式

从热力学温标定义式

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{T_1}{T_2}\quad 或\quad \frac{Q_1}{T_1}=\frac{Q_2}{T_2}$$

可知,在卡诺循环中,虽然工质从高温热源(温度为 T_1)所吸收的热量 Q_1 和向低温热源(温度为 T_2)所放出的热量 Q_2 不相等,但热量除以相应热源的温度所得的量值,却是彼此相等的.上式可改写为

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}=0$$

式中 Q_1,Q_2 都是正的,表示热量的绝对值.如果将 Q_1 与 Q_2 看作是代数量,即当热量进入系统时 Q 为正,而当系统放出热量时 Q 为负,则上式就可以写成

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0 \tag{3-16}$$

$\frac{Q}{T}$称为**热温比**.又因在可逆卡诺热机的整个循环中,它的两个绝热过程的 $\Sigma\frac{Q}{T}=0$,因而(3-16)式表示:**对于卡诺循环来说,整个循环过程中热温比的代数和为零.**

这个结论可以推广到任意的可逆循环过程.正如图 3.12 所示,一个任意可逆循环过程,总可以近似地用一连串微小的卡诺循环过程来代替.如果这些微小的卡诺循环的数目为 n 个,则其中包含了 $2n$ 个等温过程,如果以 ΔQ_i 表示系统

从温度 T_i 的热源吸收的热量，则按照(3-16)式，对于这 n 个微小可逆循环取和，应有

$$\sum_{i=1}^{2n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

如果使 $n \to \infty$，这些微小的卡诺循环过程的总和，就会无限趋近于所考虑的任意可逆循环过程. 于是就可得到

$$\oint \frac{đQ}{T} = 0 \tag{3-17}$$

式中 T 为热源的温度，由于这是可逆过程，它也表示系统的温度. $đQ$ 表示系统在一无穷小过程中从热源所吸收的热量，$\oint$ 表示沿所考虑的可逆循环过程求积分. (3-17)式称为**克劳修斯等式**. 它表明，**在任一可逆循环过程中热温比的积分为零**.

二、态函数熵

如图 3.15 所示为任一可逆循环过程. a、b 是这循环上任意选定的两点，即两个平衡态，而 1、2 是连接两点的两条不同路径(过程). 如果系统从 a 经过路径 1 到达 b，再经过路径 2 回到 a 完成一循环，于是根据(3-17)式则有

$$\oint \frac{đQ}{T} = \int_{a(1)}^{b} \frac{đQ}{T} + \int_{b(2)}^{a} \frac{đQ}{T} = 0$$

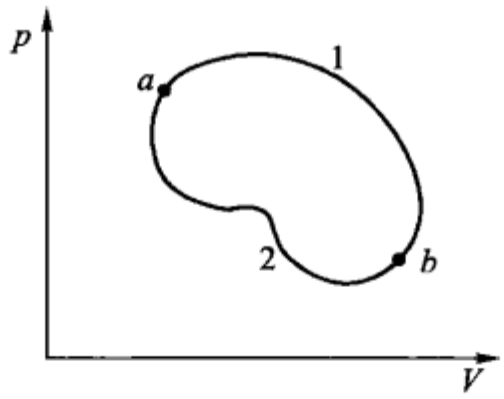


图 3.15 积分 $\int_a^b \frac{dQ}{T}$ 与连接 a、b 的路径无关

由于过程是可逆的，上式右端的第二项可以用沿路径 2 的逆过程的积分来表示，但这时除将式中积分的上下限对换外，还应同时在这一项前冠以负号.

于是就有

$$\int_{a(1)}^{b} \frac{đQ}{T} - \int_{a(2)}^{b} \frac{đQ}{T} = 0$$

或

$$\int_{a(1)}^{b} \frac{đQ}{T} = \int_{a(2)}^{b} \frac{đQ}{T} \tag{3-18}$$

(3-18)式表明，系统的任意两个平衡态 a、b 之间的积分

$\int_a^b \frac{đQ}{T}$ 与由初态 a 到终态 b 的可逆过程的具体路径无关，而只由所选定的初、终两平衡态 a，b 所决定，因为路径 1，2 都是完全任意的.

在力学中，我们曾根据保守力的功与路径无关（即 $\int_1^2 F_{保守}\mathrm{d}s$ 与积分路径无关），只由质点的始、末位置（1、2）决定而引入态函数势能 E_p，定义 $E_{p2}-E_{p1}=-\int_1^2 F_{保守}\mathrm{d}s$. 在上一章中，我们又根据热力学系统在绝热过程中的功与做功路径无关只由系统的始、末状态（a、b）决定而引入了态函数内能，定义 $U_b-U_a=-A_{绝}$. 现在(3－18)式表明，系统在可逆过程中的积分 $\int_a^b \frac{đQ}{T}$ 与过程无关只由系统的始、末态（a、b）决定. 于是，与此类比我们引入一个新的态函数**熵** S，其定义式为

$$S_b-S_a=\int_{a\ 可逆}^{b}\frac{đQ}{T} \tag{3-19}$$

此式表明，系统从平衡态 a 变到平衡态 b 时，其熵的增量等于由态 a 经任一可逆过程变到态 b 时热温比的积分.

以上我们只定义了系统在两态之间的熵差. 始态的熵值可以任意选定. 如果令 $S_a=0$，则 $S_b=\int_a^b \frac{đQ}{T}$. 但这无关紧要，因为对于实际的热力学问题来说，重要的是两态之间的熵的变化.

对无限小的可逆过程有

$$\mathrm{d}S=\frac{đQ}{T} \tag{3-20}$$

此即熵的微分定义.

熵的量纲是能量除以温度. 熵的单位为 $\mathrm{J\cdot K^{-1}}$.

对于态函数熵，特指出以下几点：

（1）熵是描述系统平衡态的状态参量（如 p,T；p,V 或 T,V）的函数，当系统的平衡态确定后，熵就完全确定（假定参考态的熵值已选定）. 因此，当系统由一个平衡态 1 变化到另一个平衡态 2 时，不论变化过程的具体形式如何，也不论过程是可逆的还是不可逆的，系统的熵的增量 $\Delta S=S_2-S_1$ 是一个完全确定的值.

（2）熵具有可加性，系统的熵等于系统内各个部分的熵的总和.

（3）熵 S 不同于热温比的积分 $\int\frac{đQ}{T}$，S 是态函数而 $\int\frac{đQ}{T}$ 则是在一个可逆过程中系统的熵的增量 ΔS 的量度. 熵增量 ΔS 也不同于热温比的积分 $\int\frac{đQ}{T}$，二者

只在可逆过程中才有数值相等的关系.

此外,由熵的定义式(3-20)式还可以看出,在系统与外界不发生热交换的绝热过程中,由于 $đQ=0$,所以 $dS=0$. 由此可知,可逆绝热过程是一个等熵过程.

最后强调指出,在应用(3-20)式计算熵和熵的增量时,据以进行积分的过程必须是可逆的. 至于不可逆过程,由于熵的增量只由初、终状态决定而与过程无关,因此,无论系统经过一个什么样的过程由态Ⅰ变到态Ⅱ,我们都可以设想一个联结态Ⅰ和态Ⅱ的可逆过程,由计算这个设想的可逆过程的热温比的积分而得出实际不可逆过程的熵增量.

1854 年克劳修斯在题为《论热的动力理论的第二原理的另一形式》的论文中,从对卡诺热机的分析中认识到热经历了两种变换,一种是热从高温物体传到低温物体的"传送变换",一种是热转化为功的"转化变换". 每种变换又有两种可能的方向:能够自发独立进行的自然的方向,无外界影响便不能进行的非自然的方向. 克劳修斯指出,在热机的运转中,自然方向上的传送变换(热由高温物体传向低温物体)与非自然方向上的转化变换(热转化为功)同时发生;而在热机的逆向运转中,自然方向的转化变换(功转化为热)与非自然方向上的传送变换(热由低温物体传向高温物体)同时发生。这好像是自然方向上的一种变换推动着非自然方向上的另一种变换。这使克劳修斯想到,在一种变换支配另一种变换的可逆循环中,两种变换应该是均衡的或彼此等效的. 他试图按照这条途径建立一个定量的变换理论,确定出两种变换的等效值,以便能够以新的自然规律表示出这个均衡条件.

克劳修斯假设对于任意变换的等效值正比于热量 Q 和某个温度函数 $f(t)$ 的乘积 $Q\cdot f(t)$,并假定同一变换的自然方向和非自然方向等效值大小相等,符号相反,规定前者为正,后者为负,同时令在一个可逆循环中,两个等效值的和为零. 于是他依据热力学第一定律和理想气体状态方程推得,在一个循环中所有变换的等效值为 $\oint\frac{đQ}{T}$. 对于可逆循环,这个积分等于零,即所有变换是互为补偿的;对于不可逆循环,这个积分小于零,表示有一些变换未被补偿.

1865 年,克劳修斯在《关于热的动力理论的基本公式的各种应用形式》一文中,根据 $đQ/T$ 的全微分特性,引进一个态函数 S,规定

$$dS=\frac{đQ}{T}$$

克劳修斯称它为物体的变换容度(transformation content),即物体的转变含量. 他建议称量 S 为"熵"(entropy),它是由希腊文中"变换"的词引入的. 克劳修斯写道:"我有意把这个字拼为 entropy,以便与 energy(能)尽可能地相似. 因为这两个字所表示的量,在物理学上都具有重要意义,而且关系密切,所以名称上的相似,我认为是有好处的。"

【例 3-1】 试求理想气体的熵.

【解】 根据熵的定义式 $dS=\frac{đQ}{T}$,因理想气体在微元过程中有 $đQ=dU+pdV$,故有

$$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V}{T}=\nu C_{V,\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}T}{T}+\nu R\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

如果温度变化范围不大，$C_{V,\mathrm{m}}$可视为常量，则积分可得

$$S=\nu C_{V,\mathrm{m}}\ln T+\nu R\ln V+S_0$$

此即以 T、V 参量表示的理想气体的熵的表示式. 式中 S_0 为气体在参考态 (T_0,V_0) 时的熵值.

如果气体由态 a 变到态 b，则不难看出其熵的增量为

$$\Delta S=S_b-S_a=\nu C_{V,\mathrm{m}}\ln\frac{T_b}{T_a}+\nu R\ln\frac{V_b}{V_a}$$

当理想气体由态 a 变到态 b 时，其熵的增量除了可按可逆过程由(3－19)式计算外，也可由上式根据初、终态的 T、V 值求得，而不论具体过程如何.

【例 3－2】 试求 1.00 kg 的水在标准状态下进行下述过程时熵的增量.

(1) 373 K 的水(态 b)汽化为 373 K 的水蒸气(态 c)；

(2) 273 K 的水(态 a)变为 373 K 的水蒸气(态 c). 已知水的比定压热容为 $c_p=4.18\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$.

【解】 (1) 为了根据(3－19)式计算熵的熵量，需设想系统所发生的状态变化是按某一可逆过程进行的. 在一大气压下，水和水的饱和蒸气的平衡温度为 $T=373$ K. 设想有一恒温热源，其温度比 373 K 大一无穷小量，令系统与这热源接触，缓慢地吸取热量而逐渐汽化. 由于温差为无限小，状态变化过程进行得无限缓慢，系统在过程的每一步都近似处于平衡态. 这个过程是可逆的，且温度不变. 由(3－19)式得系统在此过程中的熵增量为

$$\Delta S_{bc}=S_c-S_b=\int_b^c\frac{đQ}{T}=\frac{1}{T}\int_b^c đQ=\frac{Q}{T}=\frac{ml_s}{T}$$

$$=\frac{1\ \mathrm{kg}\times 2.25\times 10^3\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}}{373\ \mathrm{K}}=6.03\ \mathrm{kJ\cdot K^{-1}}$$

式中 l_s 为水的汽化热，此结果说明水的汽化过程对应着熵的增加.

(2) ac 过程熵的增量 ΔS_{ac} 可分两步计算. 先求 273 K 的水吸热变为 373 K 的水这一过程的 ΔS_{ab}. 这一过程一般是不可逆的，(例如用 373 K 的恒温热源给初态为 273 K 的水加热). 为了计算 ΔS_{ab}，可以假设这个加热过程是利用从 $T_1=273$ K 到 $T_2=373$ K 之间的一系列温度彼此相差无限小的恒温热源对系统无限缓慢地供热而完成的. 对于这个设想的可逆等压过程，系统的熵增量为

$$\Delta S_{ab} = S_b - S_a = \int_a^b \frac{đQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{mc_p dT}{T}$$

$$= mc_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= 1.00\ \text{kg} \times 4.18\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \ln \frac{373}{273}$$

$$= 1.30\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

第一问已算出 $\Delta S_{bc} = 6.03\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$. 所以,由 273 K 的水变成 373 K 的水蒸气的熵的增量为

$$\Delta S_{ac} = \Delta S_{ab} + \Delta S_{bc} = (1.30 + 6.03)\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} = 7.33\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

此结果说明水温升高并汽化的过程对应着熵的增加.

【例 3-3】 求 1.00 kg 的水结成冰的过程中的熵变.

【解】 设想用一温度比 0 ℃小一无限小量的热源与 0 ℃的水接触,使水缓慢放热而逐渐结冰,这个过程是可逆的,而且温度不变,根据(3-19)式可求得此过程中系统的熵增量为

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{đQ}{T} = \frac{-ml_m}{T_1} = \frac{-1.00\ \text{kg} \times 334\ \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}}{273\ \text{K}}$$

$$= -1.22\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

式中 l_m 为冰的熔解热,取负值是因为水结冰的过程是放热. 以上结果说明水结冰的过程对应着熵的减小.

三、热力学第二定律的数学表示式

引入了熵的概念,现在就可运用一个数学式来表述热力学第二定律. 根据卡诺定理可以证明(从略),当系统由初态 a 经过任一不可逆过程到达终态 b 时,其熵的增量为

$$S_b - S_a > \int_a^b \frac{đQ}{T} \quad \text{(不可逆过程)} \tag{3-21}$$

它表明:**对于从初态到终态的任何一个不可逆过程,热温比的积分值恒小于系统终态和初态的熵值之差**. 将(3-21)式和(3-19)式写在一起,就有

$$S_b - S_a \geqslant \int_a^b \frac{đQ}{T} \quad \begin{pmatrix} \text{不可逆过程} \\ \text{可逆过程} \end{pmatrix} \tag{3-22}$$

这就是**热力学第二定律的数学表示式**,式中等号与不等号分别应用于可逆过程与不可逆过程.

把上式应用到无限小的元过程,即得热力学第二定律数学表示式的微分形式,即

$$dS \geqslant \frac{đQ}{T} \quad \begin{pmatrix} 不可逆过程 \\ 可\ 逆\ 过\ 程 \end{pmatrix} \tag{3-23}$$

现在,运用熵的概念和(3-22)式,可以给出热力学第二定律的普遍表述:**热力学系统存在一个态函数熵,它在可逆过程中的增量等于系统从热源吸收的热量与热源温度之比(热温比)的积分;它在不可逆过程中的增量大于热温比的积分.**

对于(3-22)式必须注意两点:

(1) 式中的温度 T 是热源温度.对于可逆过程,它也是系统的温度(因二者恒处于热平衡);但对于不可逆过程,因系统处于非平衡态(初、终态除外),故 T 只表示热源温度.

(2) 就相同的初、终态而言,不能理解为不可逆过程的熵增量大于可逆过程的熵增量.因为熵是态函数,对于相同的初、终态间其熵增量是一样的,不论其过程可逆与不可逆.所不同的是热温比的积分,它在不可逆过程中的值比可逆过程中的小.例如例3-2(2),水由初态 a 变为终态 b,无论通过何过程 $\Delta S_{ab} = 1.30\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$ 是一定的.据公式 $\int_a^b \frac{đQ}{T}$,水在此变化中所吸热量是一定的,但在可逆过程中热源温度 T 是由 273 K 逐渐增到 373 K;而不可逆过程的热源温度则在过程一开始就是 373 K,因此不可逆过程的这个积分值比可逆过程中的值小.

四、熵增加原理

根据(3-22)式很容易看出,对于绝热过程来说,由于 $đQ = 0$,此式化为

$$S_b - S_a \geqslant 0. \tag{3-24}$$

这就是说:**当热力学系统从一平衡态经绝热过程到达另一平衡态,它的熵永不减少.如果过程是可逆的,则熵的数值不变;如果过程是不可逆的,则熵的数值增加.**这就是**熵增加原理**,是利用熵概念所表述的热力学第二定律.

根据熵增加原理可以作出判断:**不可逆绝热过程总是向着熵增加的方向进行的;可逆绝热过程则是沿着等熵路径进行的.**

对于一个孤立系统来说,由于它和外界不发生任何相互作用,在其内部所发生的任何过程都是绝热过程,因而它的熵总不减少.所以熵增加原理又可表述为:**一个孤立系统的熵永不减少.**实际上,在孤立系统内自发进行的涉及热现象的实际过程必然是不可逆过程,而不可逆过程的结果,则是使系统由非平衡态到达平衡态,实现平衡以后就不再变化了.这表明,在系统由非平衡态向平衡态变化的过程中,它的熵总在不断地增加,到达平衡态时,它的熵增加到极大值.

因此,我们可以利用熵的变化来判断自发过程进行的方向(沿着熵增加的方向)和限度(熵增加到极大值),熵增加原理的重要意义就在这里.

在一般情况下,系统并非孤立系统,经过一过程它的熵有可能减少.但是,只要扩大系统的边界,把与系统发生相互作用的周围物质与系统一起看作一个复合系统,以致这个新系统成为一个孤立系,就可对它运用熵增加原理.

【例 3-4】 试求理想气体向真空膨胀的熵增量.

【解】 根据热力学第一定律和理想气体内能仅仅是温度的函数这一关系,可知此气体向真空膨胀前后温度相同.设初态参量为(T,V_1),则末态为(T,V_2).这是一个不可逆过程,不能据此过程求热温比的积分而按(3-19)式求熵增量.为此,可设想气体发生这相同的状态改变是通过等温膨胀这一可逆过程进行的.两种过程的始、末态相同,故熵增量相等.

因理想气体等温膨胀过程 $\mathrm{d}U=0$,所以有 $đQ=p\mathrm{d}V$,于是熵增量

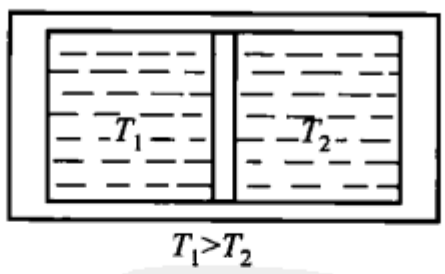
$$S_2-S_1=\int_1^2\frac{đQ}{T}=\int_1^2\frac{p\mathrm{d}V}{T}$$

$$=\nu R\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V}=\nu R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

这也就是理想气体自由膨胀从初态(T,V_1)变到终态(T,V_2)时的熵增量(这一答案也可以利用例 3-1 的结果直接写出来).由于 $V_2>V_1$,所以 $S_2>S_1$,这个例子表明,在不可逆绝热过程中熵增加.

但是,如果认为可以根据这个过程的重要特征 $đQ=0$ 直接代入(3-19)式进行计算,就会得出不可逆绝热过程熵增量为零的错误结果(熵增量为零是可逆绝热过程的特征),其原因就在于气体自由膨胀是不可逆过程,不能直接用(3-19)式来计算此过程的熵增量.

【例 3-5】 如图所示.绝热容器被一个导热板从正中分为两部分,分别装入质量为 m,温度各为 T_1、$T_2(T_1>T_2)$的水,经过一定时间后,两部分水将达到热平衡,其共同温度为 $T_0=\dfrac{T_1+T_2}{2}$试求这绝热系统在此过程中的熵增量.



例 3-5 图 在绝热系统内部两部分之间进行的热传导过程

【解】 这也是一个不可逆过程.

为了计算这个过程中的熵增量,需要找到一个连接初态与终态的可逆过程,再利用(3-19)式计算出两态间的熵差.为此,我们设想在系统之外,有一系列温度彼此相差无限小的热源.首先使温度为 T_1 的热源与较热一边的水相接触,然后依次换成温度较低的热源,一直变到温度 T_0,在这一过程中,热水向热源放出热量而逐渐降温到 T_0.采取同样的方法使冷水从热源吸热而逐渐升温到 T_0,于是整个系统达到它的最终平衡态.

热水在可逆的冷却过程中熵的增量为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_0} \frac{mc\mathrm{d}T}{T} = mc\ln \frac{T_0}{T_1}$$

式中 c 为水的比热容. 冷水在可逆的升温过程中熵的增量为

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_0} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_2}^{T_0} \frac{mc\mathrm{d}T}{T} = mc\ln \frac{T_0}{T_2}$$

整个系统在通过热交换而达到平衡的过程中熵的增量为

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc\left(\ln \frac{T_0}{T_1} + \ln \frac{T_0}{T_2}\right)$$

$$= mc\ln \frac{T_0^2}{T_1 T_2}$$

将 $T_0 = \dfrac{T_1 + T_2}{2}$ 代入则得

$$\Delta S = mc\ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

为讨论 ΔS 的正负，将符号“ln”后边的式子展开：

$$\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} = \frac{T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2}{4T_1 T_2}$$

$$= \frac{T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2 + 4T_1 T_2}{4T_1 T_2}$$

$$= 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1$$

可知

$$\ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0$$

因而

$$\Delta S > 0$$

此结果表明通过这一不可逆的热传导过程，绝热系统的熵增加了. 应该指出，在这个过程中，虽然容器内两部分系统之间存在着热传导，但整个系统与外界之间并没有热交换，所以就整个系统而言所进行的过程仍然是一个绝热过程. 通过这个例子我们又一次看到，在不可逆绝热过程中熵增加.

现在我们可以回头说明，熵增加原理和热力学第二定律的开尔文表述、克劳修斯表述是一致的.

开尔文表述指出，不存在从单一热源吸热，将它完全变为有用功而不产生其

他影响的热机. 如果存在这样的热机的话,温度为 T 的热源的熵就会减少 Q/T,工作物质则因经历一个循环回到它的初态而保持熵不变,因而工作物质和与其有热交换的外界一起所组成的"孤立系统"的总熵就减少了,这是违背熵增加原理的. 所以我们只能得出结论:违背开尔文表述的热机是不存在的.

克劳修斯表述指出,不存在其唯一效果是将热量从低温物体传递到高温物体的制冷机. 如果存在这样的制冷机的话,低温物体的熵就会减少 Q/T_2,高温物体的熵就会增加 Q/T_1,工作物质则因经历一个循环后,回到它的初态而保持熵不变. 因而工作物质和与其有热交换的外界一起所组成的"孤立系统"的总熵就减少了(因为 $T_1 > T_2$),这是违背熵增加原理的,所以我们只能得出结论:违背克劳修斯表述的制冷机是不存在的.

*§3-7 自由能

我们常遇到这样一种传热情况:一个热力学系统只与周围温度均匀的介质(外界)交换热量,而引起的温度变化很小. 例如一切生物的日常变化,多数无需特别加热就能进行的化学反应等都是这样的过程. 对于这一类过程,可以近似地看作是系统与单一恒定热源交换热量. 将热力学第一定律和第二定律运用于此类过程,可以引入一个新的很有用的热力学函数自由能.

以 T 表示与系统发生相互作用的外界的温度,它在过程中保持定值. 当系统由初始状态变到某一任意状态时,应用(3-22)式,则积分中的 T 可以提出积分号外,于是可得

$$S - S_0 \geqslant \frac{Q}{T} \tag{3-25}$$

Q 为系统在等温过程中从外界吸收的热量,等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程.

根据热力学第一定律 $Q = U - U_0 + A$,则由(3-25)式可得

$$S - S_0 \geqslant \frac{U - U_0 + A}{T} \tag{3-26}$$

用 T 乘上式两端,并着重考察系统所做的功,则移项可得

$$(U_0 - TS_0) - (U - TS) \geqslant A \tag{3-27}$$

由此式可看出,由于 U、T、S 都是态函数,则 $(U - TS)$ 也是一个态函数,现以 F 表示,即

$$F = U - TS \tag{3-28}$$

则(3-27)式可以改写为

$$F_0 - F \geqslant A \tag{3-29}$$

这个态函数 F,称为系统的**自由能**. (3-29)式说明,**在等温过程中,系统对外界所做的功不大于系统自由能的减少:在可逆等温过程中,系统对外界所做的功等于自由能的减少;在不可逆等温过程中,系统对外界所做的功小于自由能的减少**. 这也就是说,在等温过程中,系统所能做出的功,至多等于自由能的减少. 在可逆等温过程中,减少的自由能是系统所能做出的最大

功，这就是**最大功原理**.

由(3－28)式可得 $U=F+TS$，由此可以认为系统的自由能 F 是内能的一部分. 而由(3－29)式可以看出，这部分能量是和等温过程的功相联系的. 在可逆等温过程中，系统对外所做的功，只等于系统自由能的减少. 所以，F 是内能中可能做功的、自由的部分，这就是“自由能”名称的意义. 而 TS 这部分能量不能转变为功，可以看成是被束缚的.

如果在过程中没有其他形式的功(只可能由于体积变化而做功)，而系统的体积又不变，则 $A=0$，于是由(3－29)式可得

$$F-F_0\leqslant 0. \tag{3-30}$$

这说明**在等温等体过程中，系统的自由能不可能增加，或者说，等温等体过程向着自由能减少的方向进行**. 所以，可以用自由能的变化判断等温等体过程进行的方向.

阅读材料

氨吸收制冷

热力学第二定律的克劳修斯表述指出：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不产生其他影响. 也就是说要把热量由低温物体传到高温物体必须伴随其他不可逆过程. 前述一般电冰箱和空调机的制冷，是伴随着功变热的过程而实现的. 下面要介绍的氨吸收制冷则伴随着热量由高温物体传给低温物体的过程.

两种物质相溶形成的溶液，如氨－水溶液，在等压条件下，温度升高时氨蒸发，使氨－水溶液变稀；温度降低时溶液吸收氨气使溶液浓度增高. 利用氨－水溶液的这一特性可达到制冷的目的.

氨吸收制冷循环流程如图 3.16 所示. 用泵将氨－水溶液泵入精馏塔，溶液在塔中因吸收热气(或热水)的热量温度升高. 溶液中的氨不断蒸发形成高浓度的氨气，氨气在精馏塔内上升集中在塔顶部. 塔顶的氨气经管道进入冷凝器，在此与冷却水进行热交换温度降低变成液态氨，液态氨经节流阀进入蒸发器. 在蒸发器中液态氨汽化从周围环境吸收汽化热从而达到制冷空调的目的.

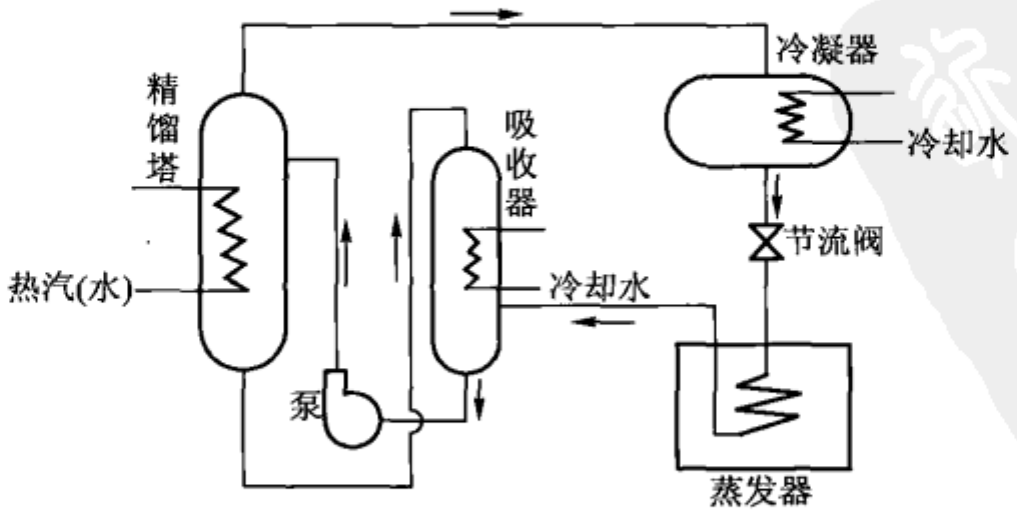


图 3.16　氨吸收制冷循环示意图

在精馏塔内,由于蒸发掉大量氨气而形成的稀氨－水溶液蓄积在塔的下部,此稀溶液通过管道进入吸收器,与从蒸发器来的氨气相遇.由于与冷却水交换热量温度降低,溶液吸收氨气又变为浓溶液.再将其泵入精馏塔形成循环.

在吸收制冷循环中没有压缩机只有泵,二者在耗电方面相差悬殊.后者耗电很少.例如,在制冷量为 2.5×10^4 kcal/h 的情况下,国产空调机耗电功率为 13 kW;而氨吸收式空调机的耗电功率仅不到 5 kW.

吸收制冷循环,可以利用工业余热(如废热气、热水)为高温工作场地进行空调,从而改善工作环境.此项工作已日益受到企业家和科技工作者的关注.

第三章思考题

3.1 试评论以下几种说法是否正确:

"功可以完全变成热,但热不能完全变为功."

"热量不能从低温物体传到高温物体."

"不可逆过程就是不能沿反方向进行的过程."

"不可逆热机就是不能逆向进行而作为制冷机的机器".

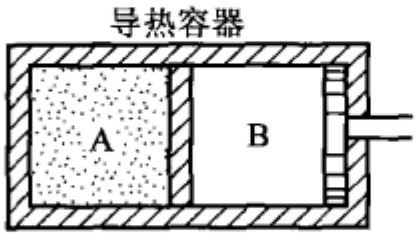
3.2 准静态过程、循环过程、可逆过程这些概念有何不同?试加以比较,并指出其间的联系.

3.3 怎样证明两条绝热线不能相交?

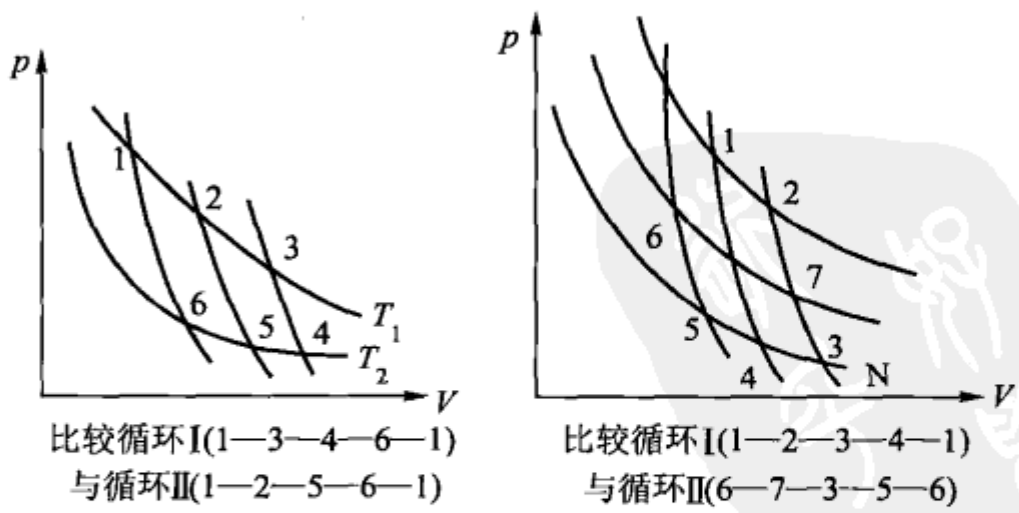
3.4 如本题图所示,体积为 $2V_0$ 的导热容器,中间用隔板隔开,左边盛有理想气体,压强为 p,右边为真空,外界温度恒定为 T_0.

(1) 将隔板迅速抽掉,气体自由膨胀到整个容器,问在过程中气体对外做功及传热各等于多少?

(2) 然后,利用活塞将气体缓慢地压缩到原来体积 V_0,在这过程中外界对气体做功及传热各等于多少?由于有过程(2),能否说过程(1)是可逆过程?为什么?



第 3.4 思考题图



第 3.5 思考题图

3.5 试比较本题图所示各个准静态卡诺循环过程中系统对外所做的净功 A,所吸收的热量 Q_1 和效率 η(用"$>$"、"$<$"或"$=$"符号表示).(注意图中设各等温线与绝热线间所围的面积相等.)

3.6　热机效率公式 $\eta = \dfrac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ 和 $\eta = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$ 之间有何区别和联系？

3.7　怎样直接由卡诺循环过程曲线算出净功 A？这与由 $(Q_1 - Q_2)$ 间接算出的结果是否相同？

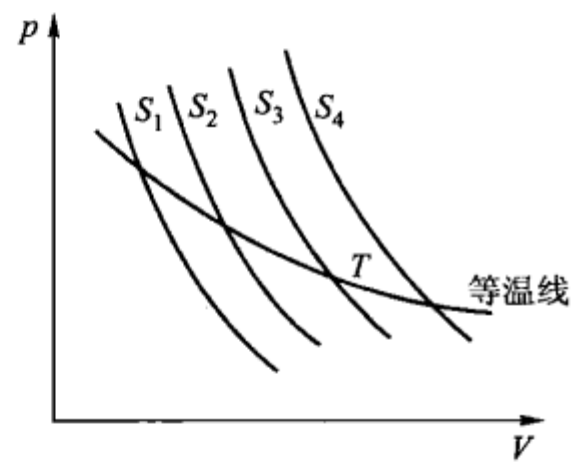
3.8　有人说："既然热力学第二定律指出一切与热有关的实际宏观过程都是不可逆的，那么我们讨论的各种可逆过程就都是违反热力学第二定律的了"．这种判断是否正确？如果不对，其错误的原因何在？另外，既然卡诺循环是理想的，不能真正实现，那么研究它有什么意义？

3.9　有人设计一种热机，利用海洋中深度不同处的水温不同而将海水内能转化为机械能．这种热机是否违反热力学第二定律？

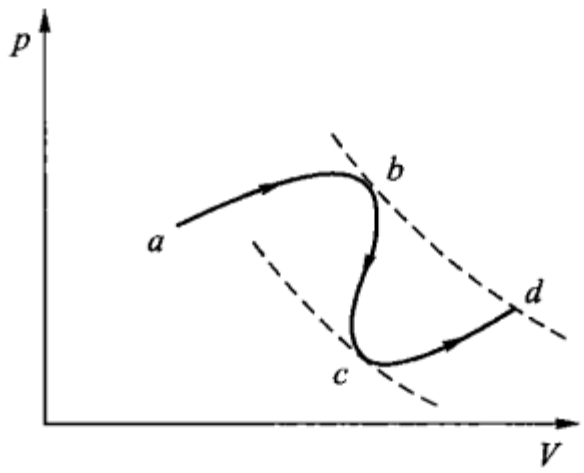
3.10　有人想，既然冰箱能够制冷，那么在夏天里使室内门窗紧闭而把电冰箱的门打开，室内温度就会降低了．这可能吗？为什么？

3.11　本题图表示理想气体的一条等温线和一绝热线族，试由熵的概念论证：越是在右边和等温线相交的绝热线所对应的熵值越大．

3.12　理想气体进行一任意过程 $a—b—c—d$ 如本题图所示，试判断 $a—b$、$b—c$、$c—d$ 各过程吸热还是放热．图中虚线表示绝热线．



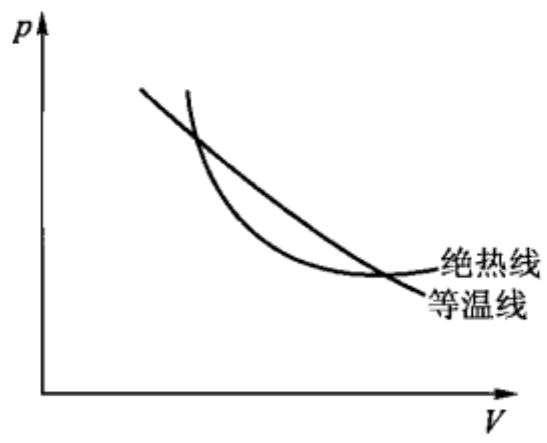
第 3.11 思考题图



第 3.12 思考题图

第三章习题

3.1　本题图所示的循环过程能否实现？试分别根据热力学第二定律和组成此循环的等温线和绝热线的特点作出判断．



第 3.1 题图

3.2 理想气体作卡诺循环,设热源温度为 127 ℃,每一循环吸入热量 418 J,放给冷却器热量 334 J. 求冷却器的温度.

3.3 理想气体作卡诺循环,热源温度为 127 ℃,冷却器温度为 7 ℃,设 $p_1 = 1.01 \times 10^6$ Pa, $V_1 = 10^{-2}$ m^3, $V_2 = 2.0 \times 10^{-2}$ m^3, $C_{p,m}/C_{V,m} = 1.4$,试求:

(1) p_2, p_3, p_4, V_3, V_4(各下标代表的状态如图 3.8 所示);

(2) 一循环中气体对外所做的净功;

(3) 从高温热源吸收的热量;

(4) 循环的效率.

3.4 理想气体作卡诺循环,在热源温度为 100 ℃,冷却器温度为 0 ℃时,每一循环做净功 8 kJ,今维持冷凝器温度不变,提高热源温度,使净功增为 10 kJ,若此两个循环都工作于相同的两条绝热线之间,求:

(1) 此时热源温度应为多少?

(2) 这时效率为多少?

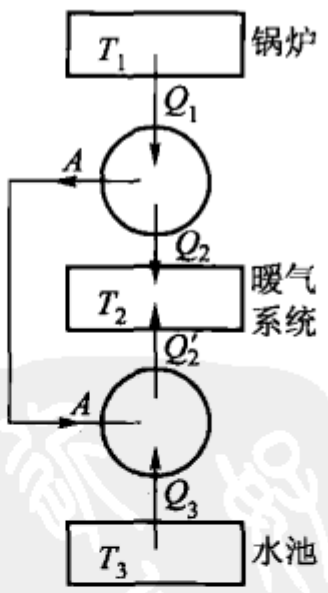
3.5 从锅炉进入蒸汽机的蒸汽温度 $t_1 = 210$ ℃,冷却器的温度 $t_2 = 40$ ℃,问消耗 4.18 kJ 的热以产生蒸汽,可以得到的最大功为多少?

3.6 冷藏室的温度为 -10 ℃,制冷机从冷藏室中吸取热量传给温度为 11 ℃的水,问制冷机每耗费 1 kJ 的功能自冷藏室中取出的最大热量为多少?

3.7 (1) 在夏季为使室内保持凉爽,须将热量以 2 000 J/s 的散热率排至室外,此项冷却用制冷机完成. 设室温为 27 ℃,室外为 37 ℃,求制冷机所需的最小功率.

(2) 冬天将上述制冷机用作热泵,使它从室外取热传至室内而保持室内温暖. 设冬天室外温度为 -3 ℃,室温需保持 27 ℃,仍用上题给的功率,则每秒给室内的最大热量是多少?

3.8 有一动力暖气装置如图所示. 热机从温度为 t_1 的锅炉内吸热,对外做功带动一制冷机,制冷机自温度为 t_3 的水池中吸热传给暖气系统(t_2),此暖气系统同时作为热机的冷却机器. 若 $t_1 = 210$ ℃, $t_2 = 60$ ℃, $t_3 = 15$ ℃,煤的燃烧值为 $H = 2.09 \times 10^4$ kJ · kg^{-1}. 问锅炉每燃烧 1 kg 的煤,暖气中的水得到的热量 Q 是多少?(设两部机器都作可逆的卡诺循环)



第 3.8 题图

3.9 有一制冰机,低温部分的温度为 -10 ℃,散热部分的温度为 35 ℃,所耗功率为 1 500 W,它的制冷系数是卡诺制冷机制冷系数的 1/3,现用此机将 25 ℃的水制成 -10 ℃的冰,问每小时能制冰多少 kg(冰的熔化热为 334 kJ · kg^{-1},比热容为 2.09 kJ · kg^{-1}K^{-1})?

3.10 2 mol 的理想气体在温度为 300 K 时经历一可逆的等温过程,其体积从 0.02 m^3 膨胀到 0.04 m^3,试求气体在此过程中的熵变.

3.11 初温为 100 ℃,质量为 1 kg 的铝块,掉入温度为 0 ℃的 1 kg 水中,试求此系统的总熵变(铝的比热容 $c = 0.91$ J · g^{-1} · K^{-1}).

3.12 在冬日,一座房子散热的速率为 2×10^8 J · h^{-1}. 设室内温度为 20 ℃,室外温度为 -20 ℃,求这一散热过程熵增加的速率是多少?

3.13 (1) 试以温度 T 为纵坐标,熵 S 为横坐标($T-S$ 图)画出卡诺循环的图线.

（2）证明在 $T-S$ 图中任何曲线下的面积在数值上表示系统在这一过程中与外界交换的热量.

（3）试由 $T-S$ 图中的卡诺循环图线求出卡诺循环的效率公式.

3.14　（1）质量为 1 kg,温度为 273 K 的水与 373 K 的热源接触. 当温度升高至 373 K 时. 系统(水与热源)的总熵变如何?

（2）假如水先与 323 K 的热源接触达到平衡,再与 373 K 的热源接触才使温度升至 373 K. 那么在此过程中水和两个热源组成的系统的总熵变如何?

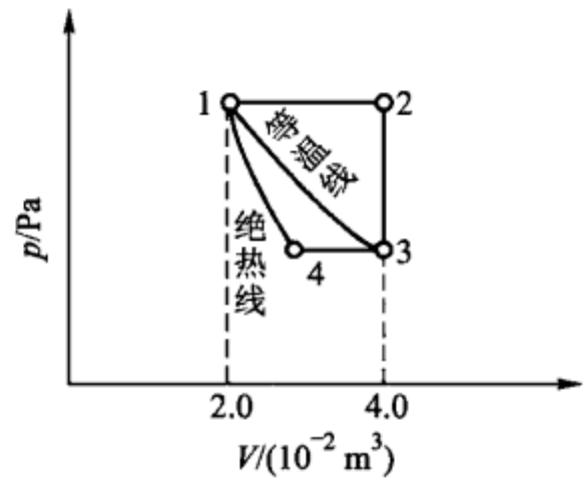
（3）怎样将水由 273 K 加热至 373 K 才能使系统的总熵值保持不变? 设水的比热容为 $4.18\ \mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$.

3.15　如本题图所示,1 mol 理想气体氢($\gamma=1.4$)在状态 1 的参量为 $V_1=2.0\times10^{-2}\ \mathrm{m^3}$, $T_1=300\ \mathrm{K}$;在状态 3 的参量为 $V_3=4.0\times10^{-2}\ \mathrm{m^3}$, $T_3=300\ \mathrm{K}$,图中 1—3 为等温线,1—4 为绝热线,1—2 和 4—3 均为等压线,2—3 为等体线,试分别由三条路径计算 S_3-S_1:

（1）1—2—3;

（2）1—3;

（3）1—4—3.



第 3.15 题图

3.16　有一台不可逆热机,一循环中在 100 ℃ 的高温热源吸取 $2.09\times10^4\ \mathrm{J}$ 的热量,低温热源温度为 0 ℃. 若经过一循环后,包括二热源和系统在内熵一共增加了 $1.24\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$,问

（1）这台机器每一循环对外做多少焦耳的功?

（2）这台热机的效率是多少?

（3）如果这热机是可逆的,一循环中二热源和系统的总熵变是多少?

（4）如果可逆,效率是多少?

3.17　对于思考题第 3.4 题所述的各过程,试填下表说明其热温比的积分及系统和外界的熵变.

过程	$\int\frac{\mathrm{d}Q}{T_{系统}}$	$\Delta S_{系统}$	$\Delta S_{外界}$	$\Delta S=\Delta S_{系统}+\Delta S_{外界}$
自由膨胀				
等温压缩				
一 循 环				

第四章　气体动理论

在前几章中，我们用宏观的观点和方法研究了物质热运动的特点及其遵从的规律，此即热现象的宏观理论——热力学. 热力学对热现象的研究得出的结论是普遍而可靠的，但是这些宏观的热现象与物质的微观结构之间有何关系？怎样从物质内部的原因来解释这些宏观热现象的微观本质？这就需要学习热现象的微观理论——统计物理学. 在本章中，我们将从物质的微观结构出发，用统计的方法研究物质最简单的聚集态——气体（主要是理想气体）的热学性质、阐明气体的压强、温度、热容、内能等这些宏观量的微观本质——气体动理论，并从气体动理论的观点解释和推导气体的一些实验定律. 通过这些问题的研究，使我们对于用微观观点研究宏观热现象的基本方法（统计的方法）有一个概略的了解. 特别是建立统计的概念，对不同于力学规律性的统计规律性有一个正确的认识和理解.

§4－1　分子动理论的基本观点

分子动理论是从物质的微观结构出发运用统计的观点和方法阐明热现象的规律的一种理论. 那么物质的微观结构是一种什么样的模型？统计观点是一种什么样的观点？本节将予以简单介绍.

一、物质微观结构的物理图像

1. 宏观物体是由大量微观粒子——分子（或原子）组成的，化学性质相同的物质，其分子完全一样

自然界有很多现象足以说明物质的构造是“不连续”的，是由大量彼此间有空隙的分子或原子这种微粒所构成. 气体很容易被压缩的事实，使我们容易想象气体分子之间的空隙很大. 液体虽然不易被压缩，但是如果我们把水和酒精两种不同的液体加以混合（如图 4.1）就会发现，混合后的体积小于二者原来的体积之和. 这一事实说明液体分子之间也有空隙. 实验证明，固体分子之间也是有空隙的. 对贮于钢筒中的油增加压强，当压强增到 2.02×10^{9} Pa 时，就会发现油从钢筒壁上渗出来，这说明钢分子间也是有空隙的.

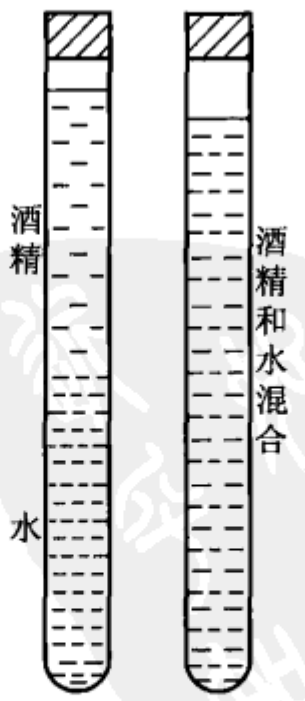


图 4.1　水和酒精混合后的体积小于原来二者的体积之和

现在用高分辨率的电子显微镜已经可以观察到某

些晶体的原子结构图像,这使宏观物体是由分子、原子组成的概念得到了直接的证明.图 4.2 表示由电子显微镜所拍摄的 FeS_2 晶体的原子结构图像.

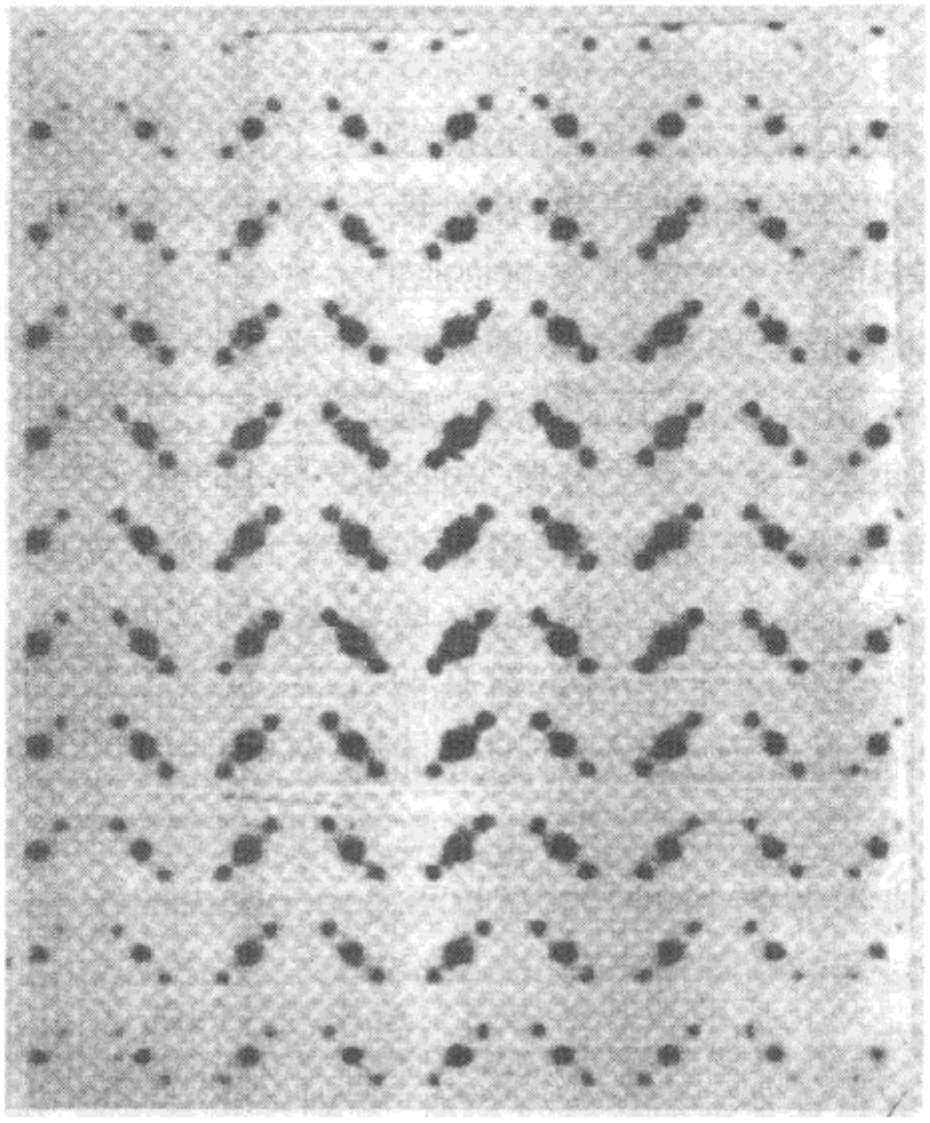


图 4.2　FeS_2 晶体中分子的显微照片

不同物质的分子有大有小,小的如氧分子和氮分子,其线度约为 3×10^{-10} m;大的如由千万个原子构成的分子——塑料、人造丝等高分子化合物的分子,其线度的数量级约为 10^{-7} m.总的说来,分子的线度都是很小的,但我们所研究的宏观热力学系统所包含的分子的数目都相当大.例如 1 mol 的气体在 0 ℃和 1.01×10^5 Pa 时其体积约占 2.24×10^{-2} m^3.这时 1 cm^3 内约有 3×10^{19} 个分子.即使把压强降低到 1.33×10^{-7} Pa,这时在 1 cm^3 内所含的分子数仍大于 3 000 万个.在热学领域中,我们所研究的宏观热力学系统所包含的分子数量是非常大的.

2. 分子都在不停地作无规则运动,运动的剧烈程度与物体的温度有关

在室内打开一瓶乙醚的瓶盖,很快就会在整个房间内闻到乙醚的气味.这种由于分子无规则运动而产生的物质迁移现象称为**扩散**.扩散现象可以通过实验直接观察出来.例如在图 4.3 所示的玻璃管中滴入少量的溴

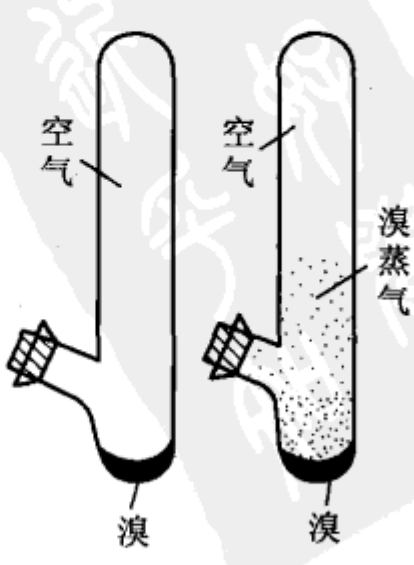


图 4.3　气体的扩散

(一种容易蒸发的棕色液体),就有带色的溴蒸气在管中逐渐蔓延.一小时后可看到管中下半部呈棕色,这就是扩散的结果.液体也有扩散现象,一杯清水中滴入一滴红墨水,隔一段时间后,就会发现整杯清水都染上了红色.固体也可以进行扩散.例如使一块铅和一块金相互挤压在一起,经过足够长的时间之后,就会在邻近接触表面的薄层中发现,铅里面有少量的金,金里面也有少量的铅.

在上述各种扩散现象中,物质的分子所以能够不仅向下而且能够向上或作水平方向扩散,显然不是由于重力的作用,而只能是分子本身运动的结果.

1827 年,英国植物学家布朗(R. Brown,1773—1858)在用显微镜观察悬浮在水中的植物花粉时,看到这些悬浮粒子不停地作无规则的运动,这种运动称为**布朗运动**,这种悬浮粒子称为**布朗粒子**.用 500 倍左右的普通显微镜观察悬浮于水中的藤黄粉粒,即可看到布朗运动.在观察时,先记录同一布朗粒子(如藤黄粉粒)每隔 30 秒的位置,然后依次用直线相连,就可得到如图 4.4 所示的图形.

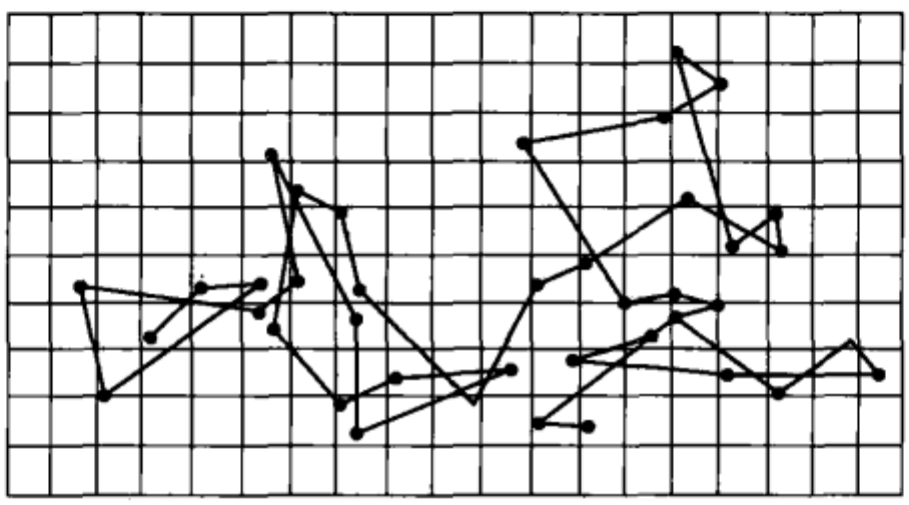


图 4.4 布朗运动

图中黑点为布朗粒子每隔 30 s 所在的位置

必须指出,图中的折线只是大概表示布朗粒子运动路径的曲折情况,实际运动要复杂得多,如果有可能把观察的时间间隔大大缩短,则图中每一段直线都将变成许多段折线.

根据实验进行的条件可知,布朗运动绝不是外界影响(如震动、液体的对流等其他因素)所产生的,只能以布朗粒子受到液体分子的不平衡撞击来说明,是大量液体分子不停地作无规则运动所产生的结果.

在布朗粒子周围存在着大量作无规则运动的液体分子,它们不时地对布朗粒子进行碰撞.在某一时刻,从不同方向撞击布朗粒子的液体分子数目各不相同,撞击时力的冲量也不一样,若沿某一方向受到的撞击较强,它就向一个方向运动;下一时刻沿另一方向受到的撞击较强,它的运动方向也就改变.由于液体分子的运动是无规则的,任一时刻布朗粒子所受的撞击在那一方向上占优势只能是偶然的,结果布朗粒子的运动也必然是无规则的.因此,显微镜下所看到的布朗运动的无规则性,实际上就反映了液体内部分子运动的无规则性.

应该指出，布朗粒子必须足够小（其线度的数量级一般为 10^{-6} m，约为液体分子线度数量级 10^{-10} m 的万倍），才能发生布朗运动. 对于宏观物体，任一瞬间撞击它的分子数很大，从各方面施于大颗粒的撞击力平均来说互相抵消，但由于涨落现象各个瞬时力或多或少有些不平衡. 受力物体愈小，力的涨落效果愈明显，这就是引起布朗粒子作无规则运动的原因.

实验还表明，液体温度愈高，布朗运动愈剧烈. 这间接说明了温度愈高，液体的分子无规则运动愈剧烈.

由此我们可以想象，宏观物体所表现的冷热现象，实际上是构成此物体的大量分子无规则运动的宏观表现. 对于单个分子的无规则运动是位置的移动，属于机械运动，但大量分子无规则运动所表现的总体现象却属于热运动，其形式与机械运动完全不同. 我们用以观察布朗运动的液体，作为整体来说相对于实验室坐标是静止的，没有机械运动. 但液体却处于一定的热运动状态，具有一定的温度，这就是由于大量的液体分子相对于液体质心在不停地作无规则运动的结果.

3. 分子之间有相互作用力

要把一个固体棒拉断，需要施以很大的拉力. 要把液体分离所需施加的力就小得多. 气体则很容易被分开. 这些现象使我们很自然地想象到分子之间存在着相互引力，而且此力随分子间距离的减小而显著地增大. 由此可以设想，如果使被拉断的两段固体棒的分子之间距离减到足够小，那么分子力会不会使两段棒重新接上呢？实验表明，情况果然如此.

取两段直径为 0.02 m 左右的铅柱，用小刀把两个端面切平刮光，然后立即用力把这两个面对齐压紧，这两段铅柱就接上了. 如将一端吊在支架上，另一端不断挂上砝码，则即使加上质量 1 kg 的砝码也不会把两段铅柱拉开（见图 4.5）.

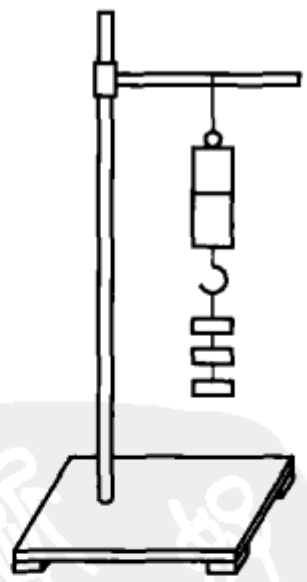


图 4.5　两段铅柱间的分子引力足以与 1 kg 砝码的重量相平衡

以上实验说明，物体的分子之间有相互引力. 正是这种引力的作用，才使得固体中的大量分子凝聚在一起而保持一定的体积（液体也是如此）和形状.

我们还知道，固体和液体是很难被压缩的，即使是气体，当压缩到一定程度后也很难再继续压缩. 这些现象说明分子之间除吸引力外还存在着斥力.

由于分子间引力和斥力的作用距离都很小，而气体分子之间的距离又很大，所以气体分子之间的引力一般很小，斥力也只有在分子间发生“碰撞”的一瞬间才显示出来.

综上所述可知，**一切宏观物体（不论它是气体、液体还是固体）都是由大量分子（或原子）组成的；所有分子都处在不停的、无规则的运动中；分子之间有相**

互作用力.这就是关于物质微观结构的三个基本观点.

分子间相互作用的关系很复杂,无法由实验直接测定,从理论(即使是量子理论)上也不容易得到一般性的解决,很难用简单的数学公式表示出来,通常采取的办法是在实验基础上采用简化模型来处理问题.一种常用的模型是假设分子之间的相互作用具有球对称性,由此可得出以下的半经验公式来近似地表示两个分子之间的相互作用力

$$F=\frac{C_1}{r^s}-\frac{C_2}{r^t}\quad (s>t) \tag{4-1}$$

式中 r 为两个分子中心间的距离,C_1、C_2、s、t 都是正数,其值需由实验确定.对于不同的分子都有 t 在 4~7,s 在 10~13 之间.第一项表示斥力,第二项为负值,表示引力,两种力都与分子间距离的高次方成反比,随距离的增加减小得很快,故都属短程力.又因 $s>t$,故斥力随距离的增加而减小得比引力更快.分子间相互作用力随分子间距离变化的关系可用图 4.6 表示.两条虚线分别表示引力和斥力随距离变化的情况,实线表示合力 F 随距离变化的情况.从图中可以看出:当两个分子中心相距某一距离 r_0 时,$F=0$,表明分子之间的引力与斥力互相抵消.这个距离叫分子间的**平衡距离**.对于不同种物质的分子,r_0 的数值略有不同,一般在 10^{-10} m 左右.当分子中心间距离大于 r_0 时,$F<0$,表明分子间是引力起主要作用.当分子中心间距离较 r_0 大很多时,引力的数值随距离的加大而迅速减小.当距离大于 10^{-9} m 时,引力就可以忽略不计了.当分子中心间距离小于 r_0 时,$F>0$,表明分子间是斥力起主要作用.随着距离减小,斥力急剧增大.

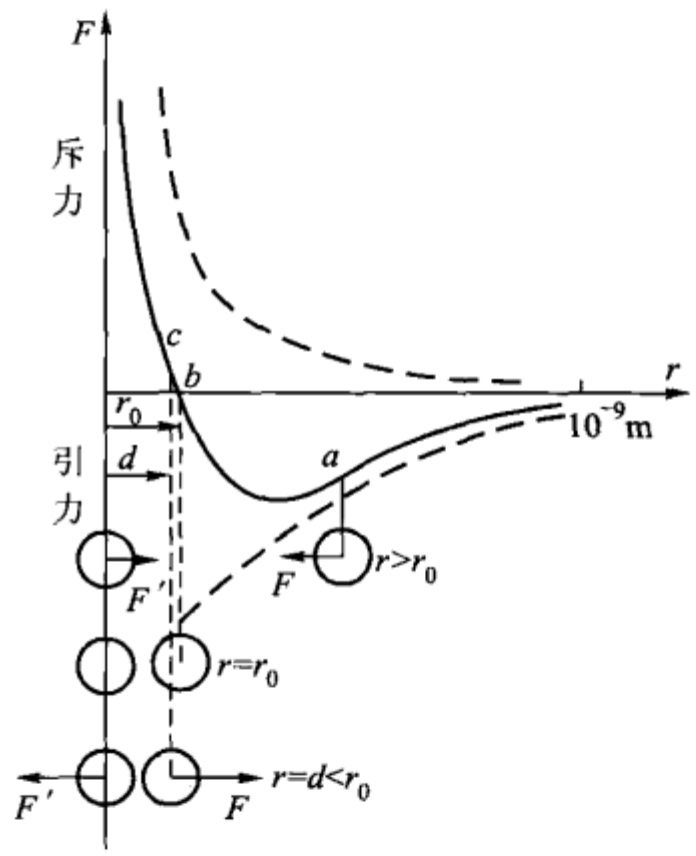


图 4.6 分子作用力图线,实线表示吸引力和排斥力的合力

利用上述的分子力图线,可以说明两个分子间的所谓"正碰撞"过程.设想一个分子静止不动,并处于坐标原点,另一个分子从很远处以一定的速度自右至左向它接近.当它与静止分子的距离 $r>r_0$ 时,由于引力的作用,此分子的速率不断增大.但接近到 $r<r_0$ 时,由于分子间出现斥力而且斥力随距离的减小而急剧增大,所以分子速率就急剧减小.当 r 到达某一数值 d 时,速率就减小到零,分子不再接近.以后,分子在强大的排斥力作用下被推开.这个过程很像两个弹性小球的碰撞过程,而在"正碰撞"过程中两个分子中心所能达到的最小距离 d 就相

当于弹性球的直径，所以 d 叫做分子的**有效直径**. 分子的有效直径几乎与平衡距离 r_0 相等，只比 r_0 略小一些，其具体数值与分子初始的相对速率有关.

由于分子力是一种保守力，故可以求出与它相对应的势能. 根据保守力与势能的一般关系

$$\mathrm{d}E_\mathrm{p} = -F\mathrm{d}r$$

如取两分子间距离 $r\to\infty$ 时的势能为零，则它们相距 r 时的势能为

$$E_\mathrm{p} = \int_\infty^r -F\mathrm{d}r$$

将公式(4-1)式代入，则有

$$E_\mathrm{p} = \int_\infty^r -\left(\frac{C_1}{r^s} - \frac{C_2}{r^t}\right)\mathrm{d}r = \frac{C_1'}{r^{s-1}} - \frac{C_2'}{r^{t-1}} \tag{4-2}$$

式中 C_1'、C_2' 分别为

$$C_1' = \frac{C_1}{s-1}, \quad C_2' = \frac{C_2}{t-1}$$

由(4-2)式可知，势能 E_p 随 r 变化的函数关系与分子力随 r 变化的关系相似，所不同的只是分母中 r 的幂次等于分子力的相应幂次减一.

由(4-2)式可作出分子势能曲线($E_\mathrm{p}-r$ 图线)，如图 4.7 中的实线所示.

值得注意的是，在分子力曲线(图 4.7 中的虚线)中，与平衡位置 r_0 对应的分子力的合力 F 为零；但在分子势能曲线中与 r_0 对应的势能 E_p 不是零而是极小值. 这是因为

$$F = -\frac{\mathrm{d}E_\mathrm{p}}{\mathrm{d}r}$$

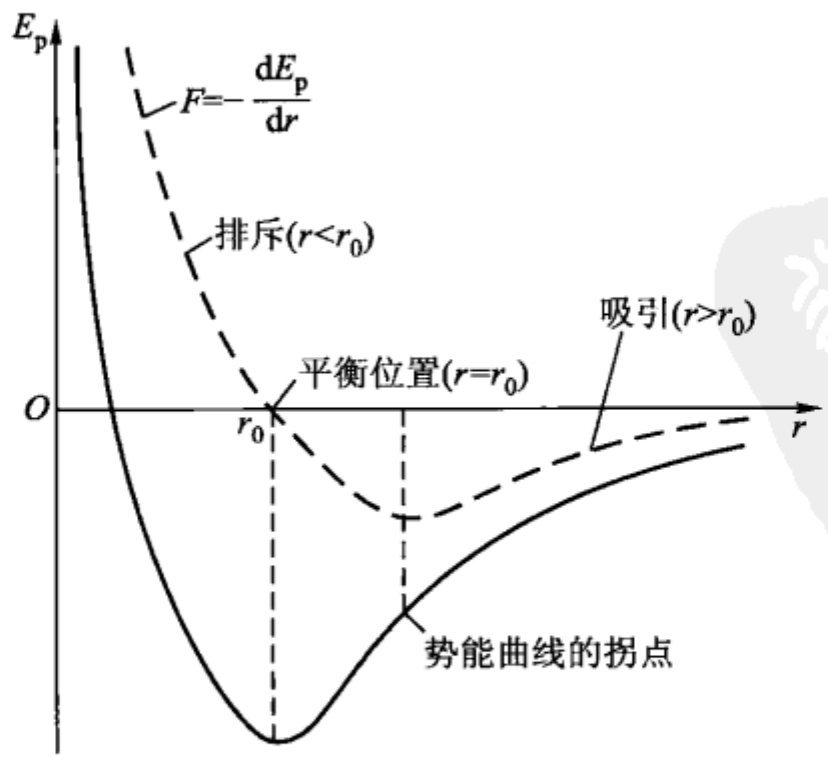


图 4.7　分子间相互作用势能曲线(实线)

当 $r=r_0$ 而 $F=0$ 时

$$\frac{dE_p}{dr}=0$$

这说明当 $r=r_0$ 时 E_p 取极值,可以证明实际上这是极小值. 当 $r>r_0$ 时,E_p 曲线的斜率$\frac{dE_p}{dr}$为正,F 为负,说明分子力表现为引力;当 $r<r_0$ 时,E_p 曲线的斜率为负,F 为正,说明分子力表现为斥力.

E_p-r 图线也可以表示出分子的动能 E_k 随 r 变化的关系. 因分子力是保守力,故分子间距离变化时系统的机械能应该守恒. 以 E 表示总能量,则表示总能量的曲线应为平行于 r 轴的直线(图 4.8 中的水平虚线). 因为在任一位置 r 处,势能曲线的纵坐标表示势能 E_p 的大小(代数量,正号表示斥力势能、负号表示引力势能),因此,过 r 点与纵轴平行的直线与势能曲线和总能量曲线的两个交点之间的距离即表示动能 E_k 的大小(图 4.8),由图可知

当 $r\to\infty$ 时,$E_p=0$,因而

$$E=E_k$$

说明分子间距离很大时(实际上,当 $r>10^{-9}$m 时即可)势能为零,这时分子的能量全部表现为动能.

当 $r=d$ 时,$E_k=0$,因而

$$E=E_p$$

说明当分子间距离为分子有效直径 d 时,分子动能减为零,这时能量全部表现为势能. 这是斥力势能. 动能为零的分子在这斥力作用下将不能继续向左运动而向右弹回.

由图 4.8 还可以看出,分子的有效直径 d 是随分子总能量 E 的增大而减小的,但由于 E_p 图线左端的斜率很大,故 d 的差别很小. 通常所说分子的有效直径实指 d 的平均值.

图 4.8 所示的分子系统的总能量图线是指气体分子的情况. 这时,分子系统的总能量为正值,当 $r\to\infty$ 时 $E_k=E$,故 $E_k>0$,这说明气体分子具有足够的能量能克服分子引力而飞到无限远处. 在液态或固态中,分子系统的总能量为负值,总能量图线在 r 轴的下方,这种情况下,分子只能在平衡位置附近作微小振动.

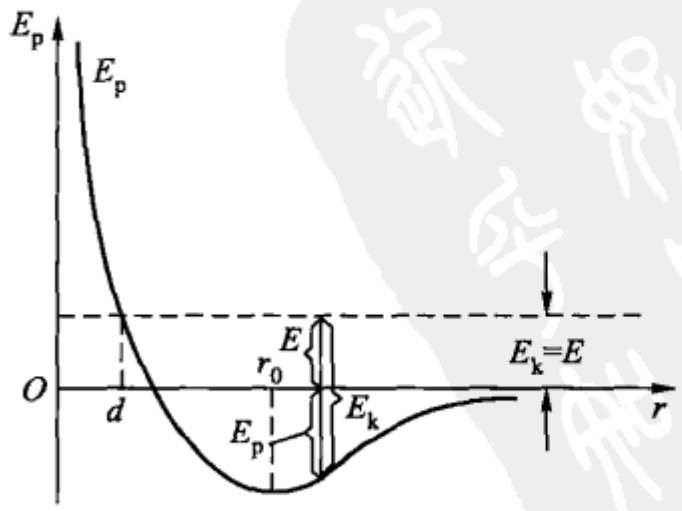


图 4.8 用 E_p-r 图表示分子动能 E_k 随 r 的变化

除图 4.6 所示一般的分子力模型外,还可以根据不同的情况提出更为简

化的各种分子力模型. 对于这些模型,我们将陆续在推导理想气体压强公式、气体内的输运过程和实际气体的范德瓦耳斯方程时分别予以介绍.

物质三种不同聚集态的基本差别,就在于分子力和分子运动这两个因素在物质中所处的地位不同. 气体分子间的距离很大,相互作用力十分微弱. 因此在气体中,分子的无规则运动处于主导的、支配的地位. 固体分子间的距离很小,相互作用力很大,所以在固体中分子间的相互作用处于主要地位. 液体的情况则介于二者之间.

二、统计规律性

1. 统计规律与涨落现象

前已指出,宏观物体的冷热现象是构成此物体的大量分子无规则运动的宏观表现. 每一个分子的运动属机械运动,服从力学规律. 根据牛顿动力学方程,只要知道分子的初始条件就可确定以后任一时刻的运动状态. 但是我们知道,系统所包含的分子数量是如此之大,我们实际无法对每个分子列出牛顿方程求解,而且由于分子间频繁碰撞的无规则性,使得每个分子如何运动完全是偶然的,他们的起始条件也是无法确定的. 那么,怎样能从物质结构的分子论出发来解释宏观热现象呢? 分子动理论指出,尽管每个分子的运动是无规则的,它在给定时刻取什么坐标和速度是偶然的,但在一定条件下,这些作无规运动的大量分子在总体上的行为却存在着某种必然性,具有一种不同于力学规律性的另一种规律性—统计规律性.

什么是统计规律性? 让我们先举几个实例.

往桌上掷一个硬币,结果究竟是国徽朝上还是数字朝上,这完全是偶然的,但是如果重复掷成千上万次(愈多愈好),或者一次同时掷成千上万个(也是愈多愈好)相同面值的硬币,那么对所得结果进行统计就会发现,国徽和数字出现的次数大约各占一半. 重复作此实验,结果发现尽管各次国徽朝上的数目有所不同,但基本上是占总数的一半,这就是一种统计规律.

我们还可以用伽耳顿(Galton)板来演示一种统计规律的现象,如图 4.9 所示,在一块竖木板的上部规则地钉上许多铁钉,木板的下部用竖直隔板隔成许多等宽的狭槽,板前盖一块玻璃. 另外,配备一盒小玻璃球(比绿豆还小)作为这套仪器的附件. 实验时,先每次投入一个小球,我们看到,小球经过与钉子的多次碰撞,最后落进哪一个槽中完全是偶然的. 然后每次投入少量小球,则小球在各个

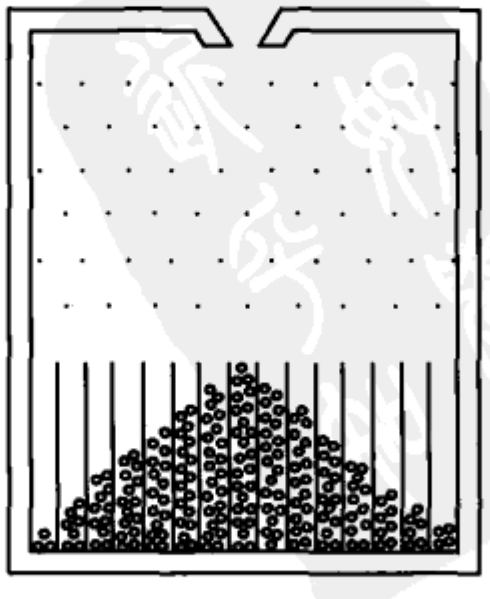


图 4.9 伽耳顿板

槽中的分布情况也是无规律的.但是,当把大量小球倒进伽耳顿板时,则小球在各槽中的分布就出现图4.9中的情况,即在中央槽内小球最多,而在离中央槽愈远的槽中小球愈少.反复做几次实验,尽管在某一槽中各次出现的小球数有些出入,但总的说来分布情况仍如图所示,这一实验事实说明,尽管单个小球落到哪一个槽中这一个别事件是偶然的,但大量小球倒进来后在各个槽中的分布这一总体现象却出现了一种必然性的结果.这也是一种统计规律性.

现在我们可以概括地说,**统计规律性是支配大量个别偶然事件的整体行为的规律性**.

统计规律性不同于力学规律性,它有以下几个特点:

(1) 只对大量个别偶然事件的总体起作用;

(2) 个别偶然事件的数量愈多,统计规律性表现得越明显;

(3) 即使对于大量的个别偶然事件的总体来说,也存在所谓涨落现象.

涨落现象就是实际观测量与按统计规律求出的平均量之间出现偏离的现象.这种现象是统计规律所特有的,但只要构成整体的个别事件的数量愈大,则涨落现象就愈不显著.

在热学领域中,我们研究的系统包含着大量无规则运动的粒子,因此用统计方法研究它们的结果具有高度的可靠性.与此相反,如果所考虑的系统所含粒子数少,则涨落现象显著.例如由于大气**分子数密度**(单位体积中的分子数)的涨落(在高空,与光的波长同数量级的小体积元内分子数很少)而引起的太阳光的散射(它使天空成蔚蓝色);由于电子的无规则运动在电阻器两端产生涨落电压而在电子放大器中出现的热噪声;由于布朗粒子受周围气体或液体分子碰撞的不平衡形成的涨落不定的作用力而发生的布朗运动,这些都是涨落现象的实例.

2. 随机事件的概率和统计平均值

统计规律性与力学规律性的本质区别在于:力学规律可以指出在给定的初始条件下,力学体系在任一指定时刻必然处于某一确定的运动状态;而统计规律只是指出,在一定条件下,系统处于某一宏观状态的概率是多大.

按照概率论的基本概念,我们把在某种条件下某一事件可能发生也可能不发生的现象称为**随机现象**,通常也叫做偶然现象.随机现象可能出现的每一种结果称为**随机事件**.上面提到的**概率**就是用来表示在一定条件下,在一系列可能发生的事件组合中,发生某一个事件的机会和可能性大小的量.它的定义是:**某一随机事件 i 出现的概率(P_i)就是该事件出现的次数(N_i)与实验总次数(N)之比当 $N\to\infty$ 时的极限值**.即

$$P_i = \lim_{N\to\infty}\frac{N_i}{N} \tag{4-3}$$

由定义可知,P_i 是一个介于0与1之间的数.

这里指出，由于事件 i 每次出现的偶然性，它在有限的 N 次观测中出现的次数 N_i 与 N 之比 N_i/N 是涨落不定的. 但是，随着 N 的增大，由于偶然因素影响的相对减少，随机现象本身固有的规律性就逐渐显现出来，当 $N\to\infty$ 时，这个比值就趋于某一确定值 P_i. 例如前面所举投掷硬币的实验中，如果投掷次数 N 较少，出现国徽（或数字）的次数 N_i 与 N 之比 N_i/N 可能与 1/2 相差很大，但当投掷次数增多以致 $N\to\infty$ 时，出现任一面的次数就相等，即 $N_i = N/2$，也就是二者出现的概率都是 1/2.

在引进了概率的概念之后，统计规律性又可概括为**在一定条件下，随机事件按一定的概率发生**.

随机现象的每一随机事件都具有确定的概率值，这是随机现象存在着规律性的表现. 我们对统计规律的认识就是从对随机事件进行大量重复实验并对观测结果进行统计分析得出的结果.

在概率论中，把在一定条件下不可能同时发生的事件叫做**互斥事件**；把互不发生影响、可以同时发生的事件叫做**独立事件**. 例如掷一硬币后，数字朝上或国徽朝上就是两个互斥事件；如果同时掷两枚硬币，其一哪面朝上和另一哪面朝上就是彼此无关的两个独立事件.

概率论指出，**发生两个互斥事件中任一事件的概率等于每一事件的概率之和**. 例如掷骰子，出现这六面体的每一面的概率为 1/6. 如果一枚骰子掷一次，希望出现“:”或者“::”任一均可，则这一事件出现的概率为 $\frac{1}{6}+\frac{1}{6}=\frac{1}{3}$. 同理可知，**随机现象的所有互斥事件的概率之和等于 1**. 即

$$\sum_{i=1}^{N} P_i = \lim_{N\to\infty}\sum_i \frac{N_i}{N} = \lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\sum_i N_i = 1 \qquad (4-4)$$

这叫做**归一化条件**. 式中 N_i 是第 i 个事件发生的次数，$\sum_i N_i = N$. 这是容易理解的. 例如，如果一枚骰子掷一次出现由一点到六点的任一面都算成功，那么这事件的概率当然就是 100%.

对于**两个独立事件**来说，其**同时发生的概率等于各独立事件概率的积**，例如，一次掷两枚骰子，他们同时出现“:”的概率为 $\frac{1}{6}\times\frac{1}{6}=\frac{1}{36}$.

在随机现象中，常常要求某一物理量的**统计平均值**. 设某物理量 Q 在 N 次测量中测量值为 Q_1、Q_2、…、Q_m 的次数分别为 N_1、N_2、…、N_m，则 Q 的算术平均值为

$$\overline{Q} = \frac{\sum_{i=1}^{m} Q_i N_i}{N} \qquad (4-5)$$

如前所述，当测量次数无限增多，$N\to\infty$ 时，$\left(\frac{N}{N}\right)_{N\to\infty}$ 就是 Q 取 Q_i 值的概率 P_i. 这时 Q 的平均值就可表示为

$$\overline{Q}=\left(\frac{\sum_{i=1}^{m}Q_iN_i}{N}\right)_{N\to\infty}=\left(\sum_{i=1}^{m}Q_i\frac{N_i}{N}\right)_{N\to\infty}=\Sigma Q_iP_i \tag{4-6}$$

如果 Q 值是连续变化的，则以上求和可用积分式表为

$$\overline{Q}=\frac{\int Q\mathrm{d}N}{N}=\int Q\frac{\mathrm{d}N}{N} \tag{4-7}$$

以上二式就是求量 Q 的统计平均值的一般公式. 它不同于算术平均值. 后者与有限的具体测量次数有关，而统计平均值则是当 $N\to\infty$ 时，统计规律起作用的结果，是一个确定的值.

以上这些有关统计的基本概念和统计方法，也是分子动理论的基本内容之一.

以后我们将看到，从物质结构的分子动理论的物理图像（包括分子观点、分子运动观点和分子力观点）出发，并考虑大量粒子无规则运动所遵从的统计规律，就可以解释宏观物体的一系列性质和热现象.

§4－2　理想气体的压强

在 §1－4 中我们曾经从宏观的角度定义过理想气体. 现在，从分子动理论的观点介绍理想气体的微观结构，并从微观角度研究理想气体压强的实质.

一、理想气体的微观模型

如前所述，与液体、固体的分子结构比起来，气体分子间的平均距离较之分子的线度要大得多. 这个距离可以估算一下. 由实验得出，当气体凝结成液体时，体积要缩小到大约千分之一，由此可知分子间距离要缩小到大约十分之一. 但液体分子几乎是紧密排列的，因此气体分子间的平均距离约为分子本身线度的 10 倍. 前面又曾谈到，当气体愈稀薄时愈接近于理想气体，可见理想气体分子之间的平均距离更比分子本身的线度大得多. 根据这一特点以及在平衡态下气体的温度和压强等不随时间改变的这一事实，我们在物质分子结构的三个基本观点的基础上，进一步提出理想气体的微观模型.

（1）分子本身的线度与分子间平均距离相比可以忽略不计；

（2）除碰撞的一瞬间外，气体分子之间和气体分子与器壁分子之间无相互作用；

（3）分子之间和分子与器壁之间的碰撞都是完全弹性的.

第一条假设的根据是理想气体极其稀薄,分子之间的平均距离很大.第二条假设的根据是分子间的作用力是短程力,既然分子间的平均距离很大,所以分子之间的作用力除碰撞的一瞬间外,一般可以忽略.第三条假设的根据是在平衡态下气体的状态参量 T、p 都不随时间改变,因此可以认为分子在碰撞时无动能损失,即碰撞是完全弹性的.

按照以上三条基本假设建立起的理想气体微观模型可以归结为:理想气体是大量不停地、无规则地运动着的、无引力(假定的第二条)的弹性(第三条)质点(第一条)的集合.其分子势能曲线如图 4.10 所示.

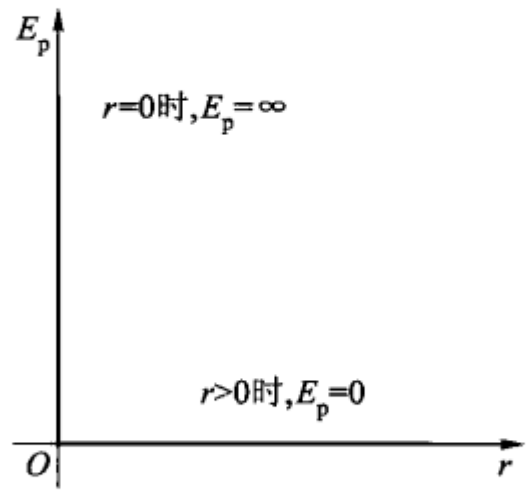


图 4.10　与无引力的弹性质点模型(即理想气体微观模型)对应的分子势能曲线

如以 r 表示分子质心之间的距离,E_p 表示分子间的势能,则 E_p 随 r 变化的关系为

当 $r>0$ 时,$E_p=0$

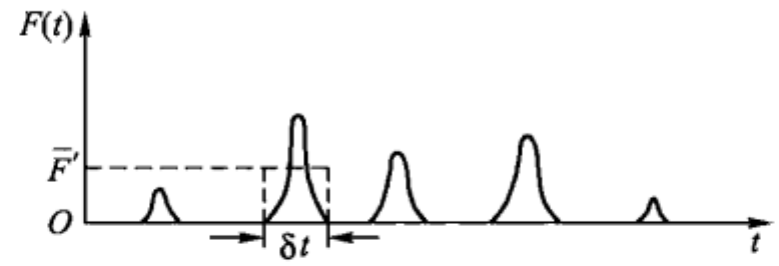
当 $r=0$ 时,$E_p=\infty$

二、气体压强本质的定性解释

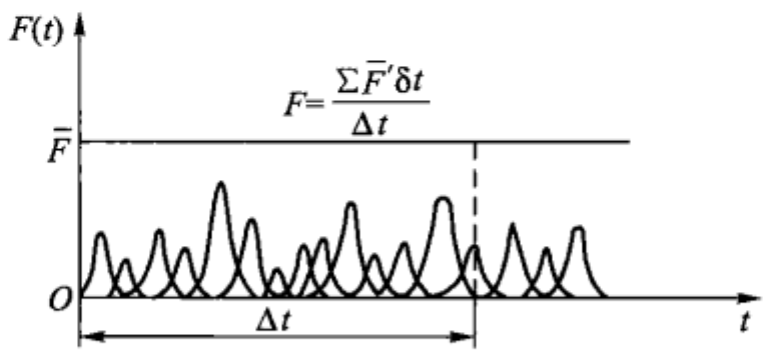
雨中打伞的经验表明,当稀疏的大雨点打到伞上时,我们感到伞上各处受力是不均匀的、而且是断续的;但当密集的雨点打到伞上时,就会感到雨伞受到一个均匀的、持续的压力.气体对器壁产生压强的原因与此相似.容器内存在着大量的作无规则运动的分子,这些分子频繁地碰撞器壁并互相碰撞,气体压强这一可以观测的宏观量,就是大量分子对器壁不断碰撞的结果.

单个分子碰撞器壁的冲力是断续的,什么时候碰撞器壁是偶然的,同时这种碰撞也是不均匀的,碰在器壁上那个地方是偶然的.[图 4.11(a)表示单个分子断续碰撞器壁时冲力随时间变化的情况,曲线与横轴间所包围的面积表示力的冲量,图中 δt 表示各次碰撞时力的平均作用时间,各次作用的力的冲量用 $\overline{F}'\delta t$ 表示,$\overline{F}'$为单个分子在 δt 时间内的平均力]但是由于在器壁某一定面积上有大量分子对它不断地进行碰撞,从总的效果上看,就有一个持续的平均冲力 $\overline{F}$ 作用在器壁上.以 $\sum\overline{F}'\delta t$ 表示大量分子在 Δt(远大于 δt)时间内作用于器壁某一面积上的总冲量(求和符号不仅包括对单个分子多次碰撞的冲量求和,而且包括对大量分子碰撞的冲量求和,在图中,它在数值上等于各条曲线与长度为 Δt 的横轴所包围的总面积),而 $\dfrac{\sum\overline{F}'\delta t}{\Delta t}$ 就是平均冲力 $\overline{F}$.根据压强的定义可知,**气体的压强就是作无规则运动的大量分子碰撞器壁时,作用于器壁单位面积上的平均**

冲力(或者说,每单位时间内作用于器壁每单位面积上的平均冲量).



(a) 单个分子碰撞器壁的冲力是断续的



(b) 大量分子碰撞器壁的总效果产生一个持续的平均冲力$\bar{F}$

图 4.11

三、理想气体压强公式

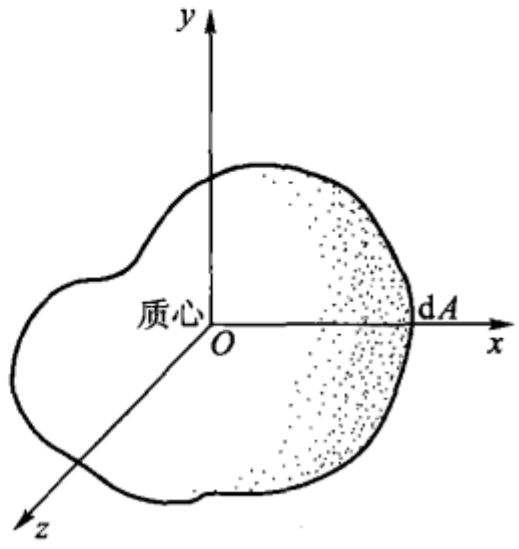
1. 推导压强公式的统计假定

在推导压强公式时,我们从理想气体的微观模型出发,并假定单个分子的运动服从经典力学规律,大量分子的无规则运动服从统计规律.具体说来,满足以下几条使公式推导得以简化的统计假定:① 在平衡态下,对大量的作无规则运动的分子而言,平均地说,沿各个方向运动的分子数是相等的;② 在平衡态下,气体的性质与方向无关,因此,对大量分子而言,三个速度分量的各种统计平均值都相等;③ 就统计效果而言,可以认为分子在与器壁碰撞之前,其动量是不变的.因为在体积 dV 中,虽然有的分子因与其他分子的碰撞而失去原有的某种动量,但由于作无规则运动的分子是大量的,必然同时有别的分子经过碰撞又获得这种动量;④ 认为器壁是光滑的,气体分子与器壁的碰撞是完全弹性的,就像是分子与光滑平面发生碰撞一样.

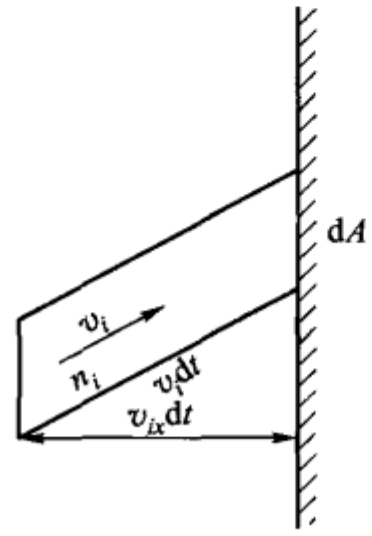
2. 压强公式的推导

根据上面关于气体压强本质的定性分析及统计假定,我们来定量地计算图 4.12(a)所示容器中,大量分子在每单位时间内给予器壁单位面积上的平均冲量,从而导出理想气体压强公式.因为在平衡态下,作用于各个器壁上任一点的压强都是相等的,所以我们可以选取器壁上任一面积元 dA 来计算气体的压强.由于分子的运动是杂乱无章的,它们的速度有各种不同的大小和方向,为

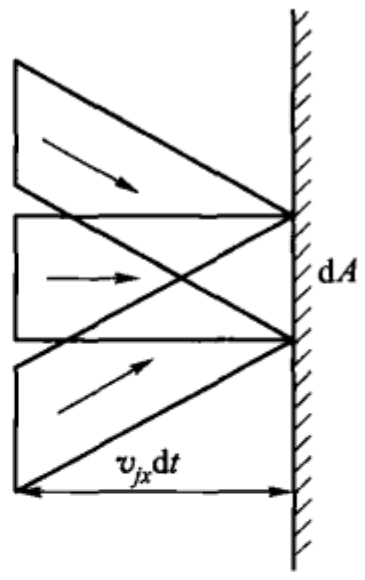
了计算方便，我们把分子分成若干组，每组内分子的运动方向基本相同，速度大小基本相等. 并且把速度与 $\boldsymbol{v}_1$ 相近的第一组分子的速度全部当作 $\boldsymbol{v}_1$，把速度与 $\boldsymbol{v}_2$ 相近的第二组分子的速度全部当作 $\boldsymbol{v}_2$，如此等等. 在下文中，当我们提到速度为 $\boldsymbol{v}$、或速度分量为 $\boldsymbol{v}_x$ 时，即是指速度与 $\boldsymbol{v}$ 相近、或速度分量与 $\boldsymbol{v}_x$ 相近的分子. 考虑到气体的热运动与机械运动的区别（以系统质心为代表的气体的整体运动是机械运动；大量分子相对于该质心的无规则运动才是气体的热运动），我们取气体的质心坐标系为参考系，dA 面垂直于 x 轴，如图 4.12 所示.



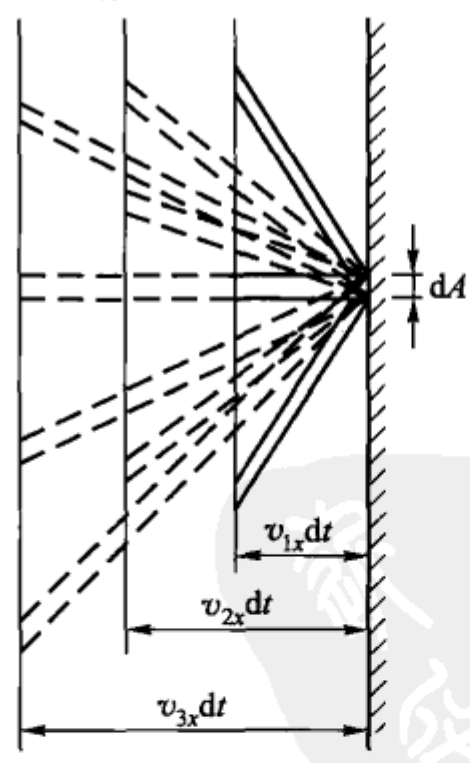
(a) 计算作用在器壁面积元 dA 上的压强



(b) 计算在时间dt内从特定方向以速度分量v_{ix}碰撞到面积dA上的分子数和总冲量



(c) 计算在时间dt内从一切方向以速度分量v_{ix}碰撞到面积dA的分子数和总冲量



(d) 对来自一切不同方向且具有一切不同速度分量v_{jx}的分子作用于器壁的冲量求和

图 4.12

首先考虑速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的任意一个分子在一次碰撞中对器壁 dA 的作用，其速

度的三个分量分别为 v_{ix}、v_{iy}、v_{iz}. 由于假定器壁是光滑的,因而碰撞前后在 y、z 方向的速度分量不变,又由于碰撞是完全弹性的,因而 x 方向的分量由 v_{ix} 变为 $-v_{ix}$,于是,此分子在碰撞前后的动量变化量是

$$(-mv_{ix})-mv_{ix}=-2mv_{ix}$$

根据动量定理,它等于气体分子受到器壁作用的力的冲量,根据牛顿第三定律,分子作用于器壁的力的冲量就是 $2mv_{ix}$.

以上说明,一个分子碰撞给予器壁面元 $\mathrm{d}A$ 上的冲量只与分子质量和分子速度的 x 分量有关,不同的分子不论其速度的方向如何只要速度的 x 分量相同,碰撞时给予器壁的冲量就相同.

为计算压强,我们必须先计算在 $\mathrm{d}t$ 时间内碰撞到面积 $\mathrm{d}A$ 上的大量分子碰撞器壁的总冲量. 这些分子可以来自一切可能的方向,也可以有不同的 v_x 值. 在求总冲量时,应该把所有这些情况考虑在内. 下面求这个总冲量 $\mathrm{d}I$.

(1) 对来自特定方向、速度分量为 v_{ix}(即具有特定速度 v_i)的这一组分子给予器壁的冲量求和

由图 4.12(b)可以看出,在速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的这组分子中,在时间 $\mathrm{d}t$ 内能够与 $\mathrm{d}A$ 相碰的只是位于以 $\mathrm{d}A$ 为底,$\boldsymbol{v}_{ix}\,\mathrm{d}t$ 为高,以 $\boldsymbol{v}_i$ 为轴线的斜柱体内的那一部分分子. 设单位体积内速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的这组分子数为 n_i,则在时间 $\mathrm{d}t$ 内能与 $\mathrm{d}A$ 相碰的分子数为 $n_i v_{ix}\mathrm{d}t\mathrm{d}A$. 因此,速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的那些分子在时间 $\mathrm{d}t$ 内给予 $\mathrm{d}A$ 的总冲量为

$$n_i v_{ix}\mathrm{d}t\mathrm{d}A\cdot 2mv_{ix}=2n_i mv_{ix}^2\mathrm{d}A\mathrm{d}t$$

式中 n_i 是单位体积内不仅速度的 x 分量为 v_{ix}、而且来自特定方向的、速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的分子数.

(2) 对来自一切不同方向但速度分量为 v_{ix} 的这一组分子给予器壁的冲量求和[图 4.12(c)]

现在考虑到,不论速度方向如何,只要是速度分量为 v_{ix} 的分子、在碰撞时都给器壁以 $2mv_{ix}$ 的冲量. 在对一切速度分量为 v_{ix} 的分子(不论从何方向打来)给予器壁的冲量求和时,需对分子重新进行分组,即不再按速度矢量分组而按速度在 x 方向分量分组. 为了区别不同的分组法,现在我们将 v_{ix} 换成 v_{jx} 来表示,将单位体积中一切速度分量为 v_{jx} 的分子数用 n_j 表示(注意 n_j 不仅包括具有特定方向的、速度分量为 v_{ix} 的分子,还包括具有 $\boldsymbol{v}_i$ 以外的所有速度,但其分量为 v_{ix} 的那些分子). 于是我们得到速度分量为 v_{jx} 的一切分子在 $\mathrm{d}t$ 内给予 $\mathrm{d}A$ 器壁上的冲量为

$$2n_j mv_{jx}^2\mathrm{d}A\mathrm{d}t$$

(3) 对不仅来自一切不同方向、且速度分量 v_{jx} 为不同数值的分子给予器壁的冲量求和[图 4.12(d)]

因为只有 $v_{jx}>0$ 的分子才能碰撞器壁,所以求和时必须限制在 $v_{jx}>0$ 的范

围内，于是我们得到，在 $\mathrm{d}t$ 时间内，所有撞到 $\mathrm{d}A$ 上的分子给予器壁 $\mathrm{d}A$ 上的总冲量

$$\begin{aligned}\mathrm{d}I &= 2n_1 m v_{1x}^2 \mathrm{d}A\mathrm{d}t + 2n_2 m v_{2x}^2 \mathrm{d}A\mathrm{d}t + \cdots + 2n_j m v_{jx}^2 \mathrm{d}A\mathrm{d}t + \cdots \\ &= \sum_{j\left(v_{jx}\geqslant 0\right)} 2n_j m v_{jx}^2 \mathrm{d}A\mathrm{d}t\end{aligned}$$

由于分子无规则运动的速度是相对于系统的质心坐标系而言的，而根据大量分子无规则运动的统计假定，相对于质心坐标系而言，容器内 $v_{jx}>0$ 的分子数与 $v_{jx}<0$ 的分子数平均来说是相等的，即各占总分子数的一半，所以，如果要对包括正、负 v_{jx} 的所有分子求和，就应将求和式除以 2，因此上式变为

$$\mathrm{d}I = \sum_j n_j m v_{jx}^2 \mathrm{d}A\mathrm{d}t$$

根据气体的压强 p 等于单位时间内碰撞到器壁单位面积上的所有分子给予器壁的总冲量，于是

$$p = \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}A\mathrm{d}t} = \sum_j n_j m v_{jx}^2 = m \sum_j n_j v_{jx}^2 \tag{4-8}$$

在上式中，我们无法确定出每一个分子的 v_x^2 值从而按上式求和. 但是由于作无规则运动的分子数非常大，根据统计规律性可以求出分子的 v_x^2 这个量的统计平均值来表示这一求和式. 按(4-4)式，所有分子的 v_x^2 的统计平均值为

$$\begin{aligned}\overline{v_x^2} &= \left(\frac{n_1 v_{1x}^2 + n_2 v_{2x}^2 + \cdots + n_j v_{jx}^2 + \cdots + n_m v_{mx}^2}{n}\right)_{n\to\infty} \\ &= \left(\frac{\sum_j n_j v_{jx}^2}{n}\right)_{n\to\infty}\end{aligned}$$

式中 n 为气体单位体积内的总分子数，叫做**分子数密度**，它等于 $\sum_j n_j$. 于是(4-8)式可写为

$$p = nm\,\overline{v_x^2} \tag{4-9}$$

根据大量分子无规则运动的统计假定，在平衡态下，大量分子的三个速度分量的平方的平均值应相等，即

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

又因速度矢量与其三个分量之间有如下关系

$$v_j^2 = v_{jx}^2 + v_{jy}^2 + v_{jz}^2$$

对等式两边取平均，可得

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

故有

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

将上述结果代入(4-9)式,即得

$$p=\frac{1}{3}nm\overline{v^2} \tag{4-10}$$

由于 $\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}$,

$$\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}=mv^2,$$

因此 $\overline{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}}=m\overline{v^2}$ 理想气体的压强公式还可以写为

$$p=\frac{1}{3}n\overline{\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{v}} \tag{4-11}$$

或以 $\bar{\varepsilon}_{平}=\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ 表示分子的**平均平动动能**(考虑到对于双原子或多原子气体分子而言,这是其质心运动平均动能,故称为平均平动动能),则

$$p=\frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right)=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_{平} \tag{4-12}$$

(4-12)式就是**理想气体的压强公式**,它是气体动理论的基本公式之一.此式说明,理想气体的压强取决于两个因素:分子数密度和每个分子的平均平动动能.

最后指出,虽然(4-12)式是从单纯的气体推导出来的,但可以证明,它对混合理想气体也成立.

对于极端相对论情况 $\boldsymbol{p}$ 与 $\boldsymbol{v}$ 方向一致,$v\approx c$,$p\approx\varepsilon/c$,由(4-11)式

$$p=\frac{1}{3}n\bar{\varepsilon}_{平} \tag{4-13}$$

【例 4-1】 已知在标准状态下 $1.00\ \mathrm{m}^3$ 气体中有 2.69×10^{25} 个分子,试求在此状态下分子的平均平动动能.

【解】 标准状态下的压强为

$$p=1.013\times10^5\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}$$

由(4-12)式可得

$$\bar{\varepsilon}_{平}=\frac{3}{2}\frac{p}{n}$$

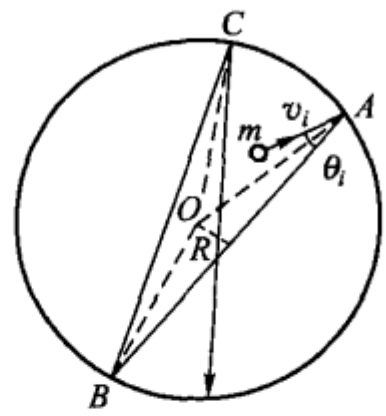
代入以上数据,得出标准状态下气体分子的平均平动动能为

$$\bar{\varepsilon}_{平}=\frac{3}{2}\times\frac{1.013\times10^5\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}}{2.69\times10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}}=5.65\times10^{-21}\ \mathrm{J}$$

【例 4-2】 有一半径为 R 的球形容器,内盛理想气体.分子数密度为 n,每个分子的质量为 m.(1)若某分子的速率为 v_i,与器壁法线成 θ_i 角射向器壁并发生完全弹性碰撞,问每次撞击给予器壁的冲量是多少?(2)该分子每秒钟撞击器壁多少次?(3)试采用这种方法导出理想气体压强公式.

【解】 根据题设条件,可画出该分子的运动路径如图所示.由于是完全弹

性碰撞. 故反射角等于入射角.



例 4－2 图

（1）由图可知，分子每次撞击给予器壁的冲量是 $2mv_i\cos\theta_i$.

（2）为求每秒钟内分子碰壁的次数，先求连续两次碰壁所经历的时间间隔 Δt_i. 由图可知，在连续两次碰撞之间，分子运动的距离为 $\overline{AB}=2R\cos\theta_i$，故得

$$\Delta t_i=\frac{2R\cos\theta_i}{v_i}$$

由此可知单位时间内分子对器壁的碰撞次数为

$$\gamma=\frac{1}{\Delta t_i}=\frac{v_i}{2R\cos\theta_i}$$

（3）在单位时间内，第 i 个分子给予器壁的总冲量为

$$\frac{v_i}{2R\cos\theta_i}2mv_i\cos\theta_i=\frac{mv_i^2}{R}$$

设分子总数为 N，则单位时间内所有分子给器壁的总冲量为

$$I=\sum_{i=1}^{N}\frac{mv_i^2}{R}$$

$$=N\frac{m}{R}\frac{\sum_i v_i^2}{N}$$

$$=N\frac{m}{R}\overline{v^2}=\frac{4}{3}\pi R^3\cdot n\cdot\frac{m}{R}\overline{v^2}$$

$$=\frac{1}{3}4\pi R^2\cdot nm\overline{v^2}$$

考虑到气体压强是大量分子在单位时间内给予器壁单位面积上的平均冲量，故将上式除以面积 $4\pi R^2$，即得理想气体的压强公式

$$p=\frac{1}{3}nm\,\overline{v^2}$$

这个例题提供了推导理想气体压强公式的一种简明易懂的方法. 但只适用于球形容器，不具普遍性.

四、压强公式的物理意义

(4－12)式将描述气体状态的宏观量 p 与描述分子运动状态的微观量的统计平均值 $\overline{\varepsilon}_{平}$ 联系起来，这就揭示了压强这一宏观量的微观本质. 压强公式说明，气体的压强决定于分子数密度 n 和分子的平均平动动能 $\overline{\varepsilon}_{平}$，并与二者的乘积成

正比.这一结论,是根据分子动理论,从压强是大量分子对器壁碰撞的平均效果这一基本分析得出的,当然很容易从分子碰撞的角度来理解.(4-12)式表明,当分子平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_{平}$ 一定时,分子数密度 n 愈大则压强愈大,这是因为当 n 愈大时,单位时间内撞击到单位器壁上的分子数愈多,所以器壁所受的压强愈大;当 n 一定时,$\bar{\varepsilon}_{平}$ 愈大则 p 愈大,这是因为 $\bar{\varepsilon}_{平}$ 愈大,分子速度平方的平均值就愈大,从而使器壁所受的压强也愈大.

应该着重指出的是,从微观角度来说,**气体压强这个概念只具有统计的意义**.

我们在计算中所用到的 dA 与 dt,都是宏观小而微观大的量,例如在标准状态下,气体分子在 $dt=10^{-3}$ s 的短时间内对 $dA=10^{-2}$ cm 的小面元上的碰撞次数仍有 10^{16} 次之多,因此在 dt 时间内分子对 dA 面积的碰撞次数是大量的.对于单个分子而言,它对器壁的碰撞是断续的,给予器壁的冲量的大小也是偶然的,没有确定的数值(因为分子数量很大而运动又无规则,很难确定在特定时间内撞击到特定面积上的某个分子给予器壁的冲量是多少),只有对于大量的分子而言,器壁获得的冲量才可能具有确定的统计平均值.

还应该指出,在压强公式的推导过程中,运用了单个分子遵从的力学规律,但压强公式绝不是仅仅靠力学规律就能推出来的.我们应该看到,在推导过程中引用了许多关于大量分子无规则运动所遵从的统计规律性的假定,反映在推导的结果,即(4-12)式中所表示的也是统计平均量的关系(其实不仅 $\bar{\varepsilon}_{平}$,而且 n 也是一个统计平均量).所以,压强公式(4-12)所表示的是一个统计规律而不是力学规律.这里我们看到了一个很有趣的现象:单个分子的运动服从力学规律,而大量分子无规则运动的总体行为却遵从另一种规律——统计规律.这正说明了物质运动形态的多样性及各自遵从的规律及其研究方法的特殊性.对于宏观系统热运动本质的研究,必须采用统计的观点和方法.本节正是运用这种观点和方法得出了气体的宏观量压强 p 是与分子的微观量 v^2 的统计平均值有关的量.

最后,我们还应提出,压强公式是根据许多假定推导出来的,推出的结果是否正确?这需要通过实验来进行验证.但是微观量的统计平均值 $\bar{\varepsilon}_{平}$ 是不能直接测定的,所以(4-12)式无法直接用实验验证.但以后将会看到,从这个公式出发,能够从微观的角度满意地解释或推证许多实验定律,这就间接地证明了这个公式的正确性.

§4-3 温度的微观实质

一、温度公式

在热力学中,我们曾经从宏观的角度定义过温度这个概念,现在再从微观角

度来阐明温度概念的实质.

由理想气体物态方程

$$pV = \frac{m}{M}RT = \frac{N}{N_A}RT$$

(式中 N 为质量为 m 的气体所含分子数,N_A 为 1 mol 气体所含分子数)可以导出

$$p = \frac{N}{V}\frac{R}{N_A}T = nkT$$

式中 k 为摩尔气体常量 R 与阿伏伽德罗常量 N_A 之比,即

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

这是一个在热学微观理论中非常重要的常量,称为**玻耳兹曼常量**,式子

$$p = nkT \tag{4-14}$$

表明,**理想气体的压强与温度和分子数密度成正比**.

在标准状态下,任何气体在 1 $\mathrm{m^3}$ 中含有的分子数都等于

$$n_0 = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}}{1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} \times 273\ \mathrm{K}}$$

$$= 2.69 \times 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$$

这个数称为**洛施密特**(Loschmidt)**数**.

将式 $p = nkT$ 与压强公式 $p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_{平}$ 比较可得

$$\bar{\varepsilon}_{平} = \frac{3}{2}kT \tag{4-15}$$

这就是说,要使气体动理论的结论(4-12)式与由理想气体物态方程(它是宏观实验得出的结论)导出的结果(4-14)式相符,就必须有(4-15)式的关系成立.(4-15)式也是气体动理论的一个基本公式.称为**分子平均平动动能公式**,也叫温度公式.此式说明**气体分子运动的平均平动动能只与气体的温度有关**,并与气体的热力学温度成正比.从理论上可以证明,此式对于处于平衡态的混合气体也成立.

(4-15)式从分子动理论的观点揭示了温度的微观本质.在热力学中,我们曾从宏观角度定义温度是表征物体冷热程度的物理量,是决定一个系统是否与其他系统处于热平衡的宏观性质.在这里我们看到,温度是直接与构成物体的大量分子的无规则运动的平均平动动能相联系的.可见,宏观上可以观测到的、用温度这个量来表征的物体的冷热程度,实际上反映了物体内部大量分子无规则运动的剧烈程度.因此(4-15)式可以看成是温度的分子动理论的定义:**气体的温度是气体内部作无规则运动的大量分子平均平动动能的"量度"**.气体温度愈高,说明气体分子的平均平动动能愈大,分子无规则运动愈剧烈.

我们还可以看到两个热力学系统间(或一个系统的各部分间)热平衡的微观实质,是由于分子碰撞使两系统间发生能量交换,进而重新分配能量的结果.所谓达到热平衡,实际上是两个系统各自的分子平均平动能达到相等.只要变到这两个量相等、二者就达到热平衡,而不论两个系统内分子的种类(因而分子质量 m)是否相同,也不论两个系统各自的分子总数是多少(分子数多少只影响系统的总能量).此外应该注意,$\varepsilon_{平}$是表征单个分子的平动动能的微观量,(4－15)式中的 $\overline{\varepsilon}_{平}$却是作无规则运动的大量分子的这种量的统计平均值,此式说明了宏观量 T 与微观量的统计平均值 $\overline{\varepsilon}_{平}$之间的关系.因此,同压强概念具有统计意义一样,**温度这个概念也具有统计意义**.对于单个分子的运动,温度这个概念已失去意义.

二、气体动理论基本公式的验证

压强公式和分子平均平动动能公式是气体动理论的两个基本公式.压强公式是从分子动理论的基本观点出发,根据理想气体的微观模型,运用概率论知识从理论上推导出来的.分子平均平动动能公式是通过压强公式与由理想气体物态方程导出的结果相对比而得出的,这些结果是否正确,需要通过实验验证.但这两个公式所涉及的微观量及其统计平均值是不能直接测量的,因此它们不能直接由实验验证,不过我们可以运用这两个公式比较满意地解释或导出理想气体的各个实验定律,从而使气体动理论的正确性得到验证.

1. 对阿伏伽德罗定律的解释

由压强公式和分子平均平动动能公式

$$p=\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon}_{平}\quad 和\quad \overline{\varepsilon}_{平}=\frac{3}{2}kT$$

可以看出,由于不同气体温度相同反映着它们各自的分子无规则运动平均平动动能 $\overline{\varepsilon}_{k}$ 相等,压强相同反映着分子数密度 n 与 $\overline{\varepsilon}_{k}$ 的乘积相等.因此不同气体在同温度同压强下,其分子数密度必然相等,即具有相同分子数的这种不同气体必然占有相同的体积,而 1 mol 任何气体拥有相同的分子数,所以,在同温度、同压强下,1 mol 的任何气体的体积都相同.这就从微观上解释了阿伏伽德罗定律.

2. 对道尔顿分压定律的推证

设容器中装有几种不同种类的气体分子,在单位体积中第一种气体的分子数为 n_1,第二种气体的分子数为 n_2……则单位体积中的总分子数为

$$n=n_1+n_2+\cdots$$

根据压强公式,对混合气体的整体来说有

$$p=\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon}_{平}$$

根据温度公式,气体温度相同时分子的平均平动动能也相同,而混合气体处于平衡态时各组分气体的温度都是相同的,故各组分气体分子的平均平动动能相等,即

$$\bar{\varepsilon}_{平1} = \bar{\varepsilon}_{平2} = \cdots = \bar{\varepsilon}_{平}$$

因此

$$\begin{aligned} p &= \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_{平} \\ &= \frac{2}{3}(n_1 + n_2 + \cdots)\bar{\varepsilon}_{平} \\ &= \frac{2}{3} n_1 \bar{\varepsilon}_{平} + \frac{2}{3} n_2 \bar{\varepsilon}_{平} + \cdots \\ &= p_1 + p_2 + \cdots \end{aligned}$$

这说明,**混合气体的压强等于组成此气体的各组分气体的分压强之和**.这就是**道尔顿定律**.

此外,还有一些其他的理想气体实验定律,如玻意耳-马略特定律等,都可以从以上两个基本公式推导出来.而且可以根据它们从气体动理论的观点来解释这些实验定律的微观实质,例如玻-马定律指出,在温度不变的条件下,一定质量气体的压强与体积成反比.这是因为当温度一定时,分子平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_{平}$ 一定,但是当气体体积减小时,气体的分子数密度增大,因而气体压强增大.又如在热力学中曾谈到,在相同的体积变化下,气体经绝热压缩后压强的增长量比等温压缩后压强的增长量大.现在从微观的角度看来,这是因为等温压缩中压强的增大仅由于分子数密度 n 的增加;而绝热压缩中压强的增大则不仅由于 n 的增加,同时还由于在绝热条件下,外界对系统做功所供给的能量没有通过传热的方式转移出去,而是增加了分子作无规则运动的平均平动动能 $\bar{\varepsilon}_{平}$,这两方面的因素就使压强增长得更多.

以上说明,气体动理论在解释有关理想气体范围内的广泛实验事实方面是很成功的,但它是否能解释更大范围内的实验事实,还有待于继续经受考验.这个问题,将在后面陆续介绍.

【例 4-3】 一容器内贮有氧气,其压强 $p = 1.013 \times 10^5\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}$,温度 $T = 300\ \mathrm{K}$.求:

(1) 单位体积内的分子数;

(2) 氧气的密度;

(3) 氧分子的质量;

(4) 分子间的平均距离;

(5) 分子的平均平动动能.

【解】 (1) 根据(4-12)式

$$p = nkT$$

可得单位体积内的分子数为

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\ \mathrm{m^{-3}} = 2.45 \times 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$$

(2) 由理想气体物态方程可得氧气的密度为

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 0.032}{8.31 \times 300}\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$$

$$= 1.30\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$$

(3) 每个氧分子的质量为

$$m = \frac{\rho}{n} = 5.31 \times 10^{-26}\ \mathrm{kg}$$

(4) 分子间的平均距离为

$$\bar{l} = \sqrt[3]{\frac{1}{n}} = 3.44 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}$$

(5) 分子的平均平动动能为

$$\bar{\varepsilon}_{平} = \frac{3}{2}kT$$

$$= \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300\ \mathrm{J}$$

$$= 6.21 \times 10^{-21}\ \mathrm{J}$$

§4-4 气体分子按速率分布的实验测定及速率分布的数学表述

当气体处于平衡态时,其中各个分子速度的大小、方向是千差万别的,而且由于频繁的碰撞,每个分子速度的大小和方向也都经常在变化.因而在某一特定时刻、某一特定分子速度的大小、方向如何,完全是偶然的.然而,理论和实践都说明,对于大量分子的总体而言,在一定的宏观条件下,气体分子按速率的分布(即各种不同速率范围内的分子数在总分子数中所占的比例各是多少)遵从一定的规律.

压强公式中的 $\bar{\varepsilon}_{平}$ 决定于气体分子速率平方的平均值 $\overline{v^2}$,要计算这个平均值 $\overline{v^2}$,就需知道气体分子的速率是怎样分布的.了解了气体分子速率的分布规律,不仅可以计算 $\overline{v^2}$,从而计算压强,而且还可以计算与速率有关的其他平均值如平均速率 $\bar{v}$,并为进一步学习相关的统计规律打下基础.

1859 年麦克斯韦首先从理论上导出了气体分子速率分布定律.1920 年施特恩(O. Stern,1888—1969)第一次对该分布律进行了实验验证.后来有许多人对此实验作了改进,我国物理学家葛正权也在这方面有过贡献.但是直到 1955 年

才由密勒(Miller)与库士(Pkusch)对麦克斯韦气体分子速率分布定律作出了高度精确的实验证明.

为了便于理解，我们先介绍气体分子速率分布的实验测定结果及速率分布的数学表述，下一节再讲述麦克斯韦速率分布定律.

一、实验装置及其原理

图 4.13 是一种用来产生分子射线并可观测射线中分子速率分布的实验装置示意图. 全部装置放于高真空的容器中. 图中 A 是一个恒温箱，箱中为待测的金属（比如水银、铋等）蒸气，即分子源. 分子从 A 上小孔射出，经定向狭缝 S 形成一束定向的分子射线. D 和 D′是两个可以转动的共轴圆盘，盘上各开一条狭缝，两缝错开一个小的角度 θ(约 2°). P 是接受分子的屏.

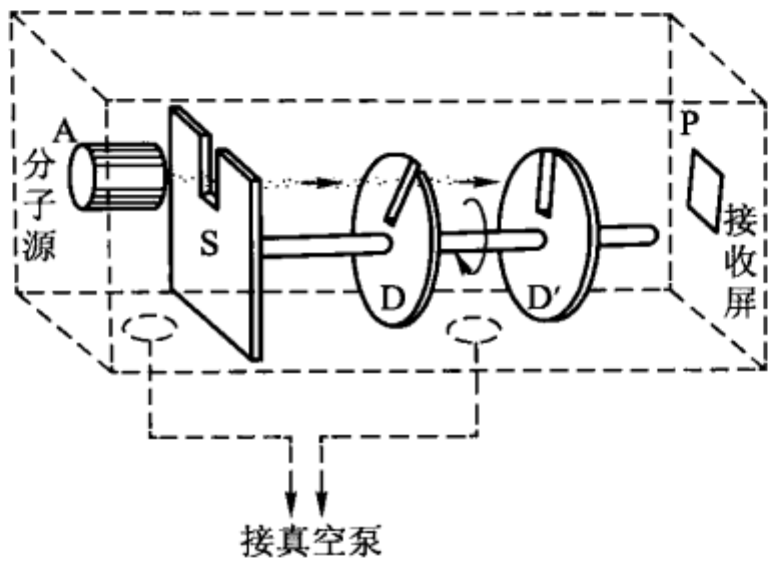


图 4.13　测定分子速率分布的实验装置

当圆盘转动时，圆盘每转一周就有分子射线通过 D 盘上的狭缝一次. 但是由于分子速率的大小不同，自 D 到 D′所需的时间也不同，所以并非任意速率的分子都能通过 D′上的狭缝而到达 P. 设圆盘的转动角速度为 ω，两盘间的距离为 l，分子速率为 v，自 D 到 D′所需的时间为 t，则只有满足 $vt = l$ 和 $\omega t = \theta$ 关系的分子才能通过 D′，即只有速率满足

$$v = \frac{\omega}{\theta} l$$

的分子才能达到 P(因此这种装置可用作微观粒子的速率选择器). 由于两个狭缝都有一定的宽度，到达 P 上的分子实际上分布在一定的速率区间 v—$v + \Delta v$ 内. 实验时，如果保持 θ、l 不变而令圆盘先后以各种不同的角速度 ω_1、ω_2、…转动，就有处于不同的速率区间内的分子到达屏上，用测微光度计测量屏上所堆积的金属层的厚度，就可求出相应的速率区间内的分子数的比例，但是由实验直接测定的结果是通过狭缝的**分子射线**中某一速率区间内的分子数的比例，经过理论上的修正，即可得出**分子源**中某一速率间隔 v—$v + \Delta v$ 内的分子数占总分子数

的比例 $\Delta N/N$. 式中 N 为总分子数,ΔN 为某一速率间隔中的分子数.

二、实验的一般结果

通过大量实验可以得出,一定种类的气体在一定温度下,其分子按速率的分布是确定的,并且具有共同的特点. 现以 0 ℃时空气分子的速率分布为例加以说明.

速率分布的一般特点如下:

(1) 分子数在总分子数中所占的比例与速率及所取速率间隔的大小有关. 例如对于同样的速率间隔 100 $m \cdot s^{-1}$ 而言,在 200 $m \cdot s^{-1}$ 附近(200—300 $m \cdot s^{-1}$)和在 300 $m \cdot s^{-1}$ 附近(300—400 $m \cdot s^{-1}$)的 $\Delta N/N$ 就不同. 又如,在同样的速率附近作统计,当统计时所取的速率间隔的大小不同,则 $\frac{\Delta N}{N}$ 也不同. 速率间隔 Δv 取得愈大,则 $\Delta N/N$ 愈大.

(2) 速率特别大或特别小的分子数的比例都比较小.

(3) 在某一速率间隔(例如 400—500 $m \cdot s^{-1}$)中的分子数的比例最大.

(4) 改变气体的温度或气体的种类再做实验时发现,以上分布情况随气体温度及气体种类的不同而有差异,但都具有上述特点.

三、速率分布函数和分布曲线

为了直观地表示上述分子速率的分布,可以以 v 为横轴,以单位速率间隔内的分子在总分子数 N 内所占的比例 $\Delta N/N\Delta v$ 为纵轴,按表 4-1 的数据作出图 4.14(a)所示的锯齿形图. 可以看出,图中任一小矩形面积的数值就表示在这一速率间隔内的分子数比例 $\Delta N/N$.

表 4-1 0 ℃时空气分子的速率分布

速率间隔/($m \cdot s^{-1}$)	分子数的大约比例 $\left(\frac{\Delta N}{N}\right)$
100 以下	0.01
100—200	0.08
200—300	0.15
300—400	0.20
400—500	0.21
500—600	0.17
600—700	0.10
700 以上	0.08

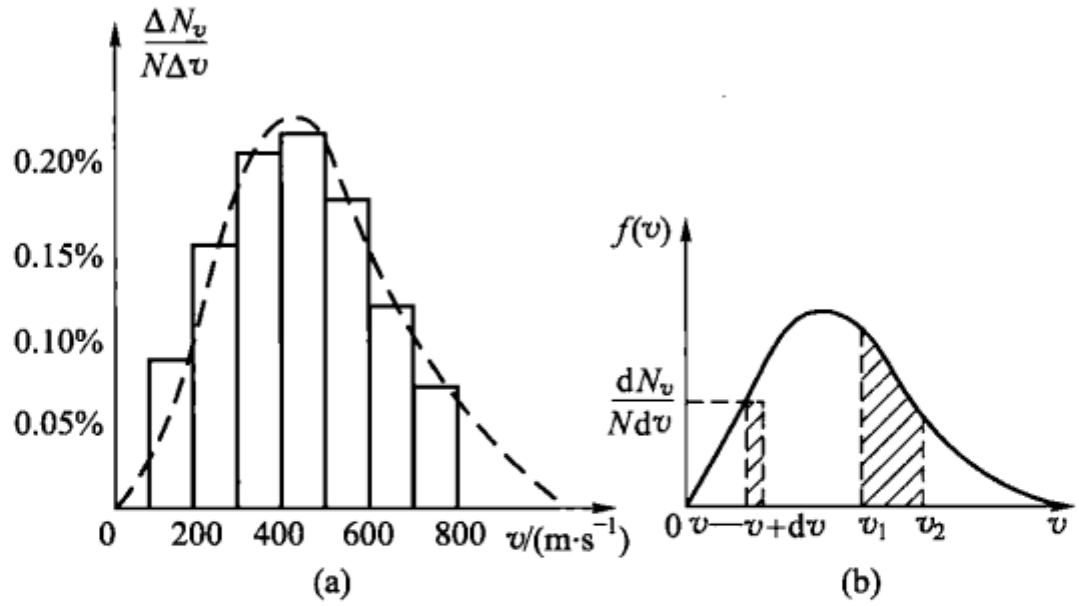


图 4.14　用图线表示速率分布的规律

应该指出，表 4－1 和图 4.14(a)中所取的速率间隔 $\Delta v = 100\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$，但这间隔中实际包括由 v 到 $v+\Delta v$(比如由 $200\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$ 到 $300\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$)的各种速率的分子. 为了更准确地表示不同速率分子的分布情况，在统计不同速率间隔中分子数的比例时，可以把速率间隔取得越来越小，这样，锯齿形图的边缘就会逐步变成图中虚线所示的平滑曲线.

由上述实验结果可知，$\frac{\Delta N_v}{N}$ 与速率间隔 Δv 的大小成正比，且与 v 有关，可以把它写成与 v 的某种函数成正比. 由于分子运动的无规则和分子数量很大，可以认为表示分子速率分布的这种函数是连续的，当 Δv 取得无限小时，这些量的关系可表为

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)\,dv \tag{4-16}$$

式中

$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv} \tag{4-17}$$

$f(v)$称为气体分子的**速率分布函数**. 它表示在速率 v 附近单位速率间隔内的分子数在总分子数中所占的比例，而 $f(v)\,dv$ (即 dN_v/N)表示在 v—$v+dv$ 间隔内的分子数的比例，或者说，分子速率取 v—$v+dv$ 间的值的概率.

如果知道分布函数 $f(v)$ 的具体形式，可以以 v 为横轴，$f(v)$ 为纵轴作出速率分布曲线，如图 4.14(b)所示. 图 4.14(a)中的虚线就表示这样的**速率分布曲线**.

分布函数是分子速率分布问题的核心，知道了分布函数 $f(v)$ 或分布曲线，就可以求出分子在任意指定速率间隔内的概率，以及计算有关的量，如速率的平均值等. 例如要求速率在 v_1—v_2 的较大速率间隔内的分子数的概率，就可由(4－14)式求积分. 即

$$\frac{\Delta N_{v_1 \sim v_2}}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)\,\mathrm{d}v$$

这也等于图 4.14(b)中速率分布曲线下面自 v_1 到 v_2 范围内的面积(阴影所示)的数值.

由上可知,曲线下的总面积表示速率在由零到无限大的整个范围内的全部分子数占总分子数的比,显然,这个比应当是 1,即

$$\int_0^{\infty} f(v)\,\mathrm{d}v = 1 \tag{4-18}$$

这就是分布函数 $f(v)$ 所必须满足的归一化条件.

§4-5 麦克斯韦速率分布律

一、麦克斯韦速率分布律

早在气体分子速率的实验测定获得成功之前,麦克斯韦在 1859 年就已经根据气体在平衡态下大量分子无规则运动所满足的统计假定并借助于概率论,从理论上导出了气体分子的数目按速率分布的规律:**当气体处于平衡态时,分布在任一速率间隔 $v \sim v+\mathrm{d}v$ 内的分子数与总分子数的比为**

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-mv^2/2kT} v^2\,\mathrm{d}v \tag{4-19}$$

这个结论,称为**麦克斯韦速率分布律**.

与前节速率分布函数的定义式(4-15)式进行对比可知,这里分布函数的具体形式为

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \mathrm{e}^{-mv^2/2kT} v^2 \tag{4-20}$$

式中 T 是气体的温度,m 是每个分子的质量,k 为玻耳兹曼常量.

分析(4-19)式可以看出以下几点:

(1) 当 $v=0$ 时 $f(v)=0$,因而 $\frac{\mathrm{d}N}{N}=0$;

当 $v \to \infty$ 时 $f(v)=0$,因而 $\frac{\mathrm{d}N}{N} \to 0$.

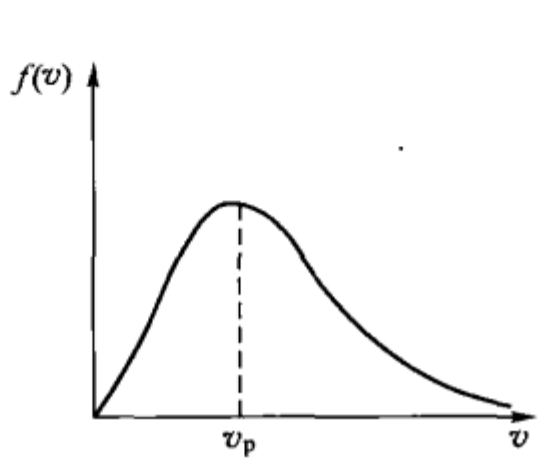
(2) 由(4-19)式可以得出,分布函数 $f(v)$ 存在一个极大值,即在某一速率附近,单位速率间隔中分子数占总分子数的比最大. 这个与 $f(v)$ 的极大值相对应的速率称为**最概然速率**. 可以证明(见本节二),这个速率为

$$v_{\mathrm{p}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

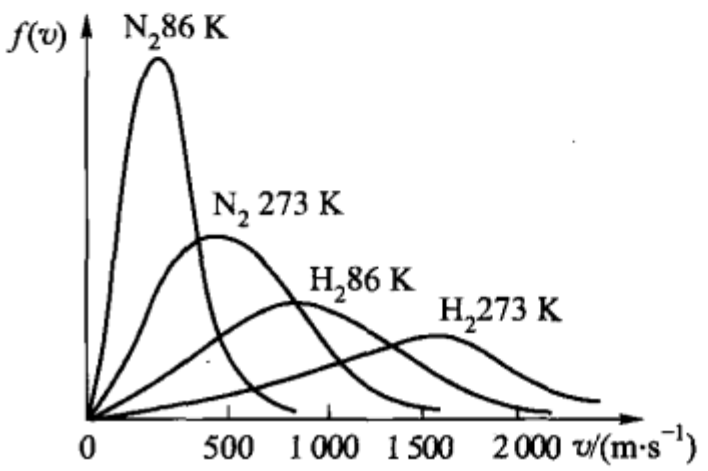
(3) 由上式可知,由于 v_p 与气体温度 T 和气体分子质量 m 有关,故分布曲线随气体温度和气体种类的不同而有所不同.

这些结论正好与前述实验结果相符. 事实上是理论预言了这些结果,然后实验使理论得到了验证.

应该注意,麦克斯韦速率分布图线在最概然速率 v_p 左右两侧并不是对称的[图 4.15(a)]. 由图可以看出,分子的最低速率为零,而可以到达的最高速率却没有极限;同时,在 $f(v)$ 达到极大值前,曲线上升得陡一些,而到达极大值以后,则下降得平缓一些;而且 v_p 右侧曲线下的面积大于 v_p 左侧曲线下的面积. 后一特点说明,速率大于 v_p 的分子数比速率小于 v_p 的分子数多. 计算结果表明,前者为 57.2%,后者为 42.8%.



(a) 麦克斯韦速率分布曲线



(b) 分子速率分布曲线的形状与气体温度和气体种类的关系

图 4.15

将最概然速率公式 $v_p=\sqrt{2kT/m}$ 代入(4 - 20)式,可得与最概然速率对应的分布函数 $f(v_p)$ 与气体温度 T 和分子质量 m 的关系为

$$f(v_p)\propto\sqrt{m/T}$$

由此可以掌握同种气体在不同温度下或同温度下不同种类气体的速率分布函数的特点. 图 4.15(b)画出了氢和氮在不同温度下的速率分布图线.

这里我们特别指出,麦克斯韦速率分布律属于统计规律,它只对由大量作无规则运动的分子构成的宏观系统起作用,(4 - 19)式中的 $\frac{dN}{N}$ 是一个统计平均量,它所指出的是,从统计观点来说,处于平衡态下的理想气体中速率在 v—$v+dv$ 这个速率间隔中的分子数平均占多大比例. 但是在某一瞬时,在这一速率间隔中的实际分子数的比例可能与按此定律算出的 $\frac{dN}{N}$ 值有出入,即出现某瞬时值偏离平均值的涨落现象. 此外,定律中所说的速率间隔 v—$v+dv$ 中所包含的分子数 dN 这个量从宏观上看来是一个微分量,但从微观看来它却是一个很大的量. 我们只能问速

率在 v—$v+\mathrm{d}v$ 间隔内的分子数 $\mathrm{d}N$ 是多少，而不能问速率恰好为某一确定值 v 的分子数是多少. 因为分子速率可以在速率轴上取无穷多个值，而气体分子数尽管很大，却并不是无限的，因而分布在速率为某一 v 值的分子数可能极少甚至为零. 这时统计规律起作用的条件——$\mathrm{d}N$ 中应包含有大量分子——已不复存在，所以这个问题是没有意义的.

从以上所述可以看出，从力学到热学，所研究的物质运动形态有别，其所遵从的规律也各异. 不能把热运动归结为机械运动，不能把统计规律当作力学规律.

二、三种统计速率

应用麦克斯韦速率分布律，可以求与气体分子速率分布有关的许多物理量. 下面由麦克斯韦速率分布律求最概然速率和与气体分子速率有关的两种不同的统计平均值.

1. **最概然速率** v_{p}——与分布函数 $f(v)$ 的极大值对应的速率

最概然速率 v_{p} **的物理意义是：当温度一定时，在这种速率附近单位速率间隔中的分子数与总分子数的比（或分子出现的概率）最大.**

也可以说，分子在从 0 到 ∞ 可能具有的各种速率中，以取这种速率 v_p 附近的值的概率最大.

为推导最概然速率的表达式，可由(4-20)式求函数 $f(v)$ 的极值. 因极值条件为

$$\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v}=0$$

故求(4-20)式对速率 v 的一阶导数并令其等于零，解得的 v 即为最概然速率

$$v_{\mathrm{p}}=\sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{4-21}$$

又因为

$$k=\frac{R}{N_{\mathrm{A}}}$$

所以

$$\frac{k}{m}=\frac{R}{mN_{\mathrm{A}}}=\frac{R}{M}$$

式中 M 为气体的摩尔质量，由此得

$$v_{\mathrm{p}}=\sqrt{\frac{2kT}{m}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}}\approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

2. **平均速率** $\bar{v}$——大量分子无规则运动速率的统计平均值

根据求统计平均值的公式(4－4)式,平均速率的定义式为

$$\overline{v} = \sum_i v_i \frac{\Delta N_i}{N}$$

考虑到气体分子数 N 很大,可以认为分子速率分布是连续的,又由分子速率分布函数的定义有 $\mathrm{d}N/N = f(v)\,\mathrm{d}v$,故有

$$\overline{v} = \lim_{\Delta v \to 0} \sum_i v_i \frac{\Delta N_i}{N} = \int v \frac{\mathrm{d}N}{N} = \int_0^\infty v f(v)\,\mathrm{d}v$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \mathrm{e}^{-mv^2/2kT} v^3\,\mathrm{d}v \text{ ①}$$

$$= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{4-22}$$

或

$$\overline{v} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

3. **方均根速率** $\sqrt{\overline{v^2}}$——大量分子无规则运动速率平方的平均值的平方根

分子速率平方的平均值的定义式为

$$\overline{v^2} = \sum_i v_i^2 \frac{\Delta N_i}{N}$$

根据与上相同的道理,可得

$$\overline{v^2} = \int v^2 \frac{\mathrm{d}N}{N} = \int_0^\infty v^2 f(v)\,\mathrm{d}v = \frac{3kT}{m}$$

所以分子的方均根速率为

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{4-23}$$

或

$$\sqrt{\overline{v^2}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

可以看出,这三种速率大小的次序为

$$\sqrt{\overline{v^2}} : \overline{v} : v_p = 1.73 : 1.60 : 1.41$$

---

① 在计算(4－13)式和(4－14)式时,可选用以下积分公式:

$$f(n) = \int_0^\infty v^n \mathrm{e}^{-bv^2}\,\mathrm{d}v$$

$n = 1$, $f(n) = 1/2\ b$;

当 $n = 2$,则 $f(n)\ \frac{1}{4}\ \sqrt{\pi/b^3}$;

$n = 3$, $f(n) = 1/2b^2$;

$n = 4$, $f(n) = \frac{3}{8}\sqrt{\pi/b^5}$.

如图 4.16 所示.

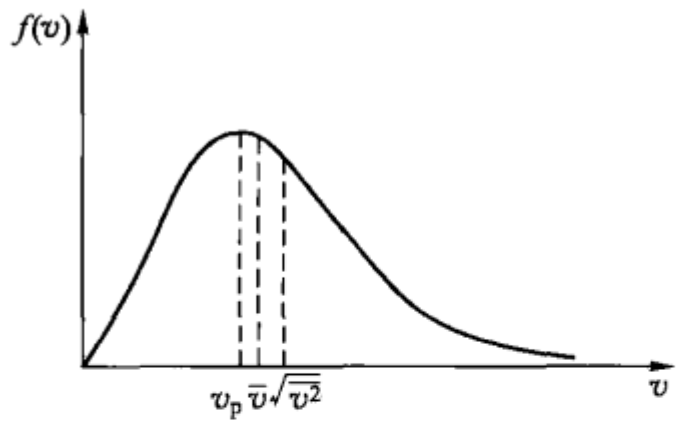


图 4.16 三种不同速率的比较

这三种速率各有不同的含义,也各有不同的用处. 例如,在讨论分子速率分布时,要用最概然速率;在讨论气体输运过程中计算分子运动的平均自由程时,要用平均速率;而在讨论气体压强、内能和热容中计算分子的平均平动动能时,就要用到方均根速率.

应用麦克斯韦分布律可以解释太阳系行星上的大气状况. 比如地球的逃逸速率 $v_{地}=1.12\times10^{4}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$,在大约 500 km 的高空(此处空气极其稀薄,分子间很少发生碰撞),当气体分子速率大于此值时就可逃离地球. 按麦克斯韦分布律,分子速率分布在 0—∞ 间,必然有些分子有足够的动能飞出地球. 不过,在此高空气体分子最概然速率 v_p 比 $v_{地}$ 小得多,只有少量分子能具有这足够的动能,故大气分子失散得很慢. 又由图 4.15(b)看来,质量越小的分子分布图线的极大值越往右移,可见氢分子能够达到逃逸速率值的比率比氧(及氮等)多. 这就是大气中氢气含量少的一个原因. 又如,月球的逃逸速率 $v_{月}=2.4\times10^{3}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$,比 $v_{地}$ 小得多,故月球上气体分子逃逸得比地球上快,以致已经不存在大气层.

【例 4-4】 有十个小球,它们的速率(以 $\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ 为单位)分别为 0,1.0,2.0,3.0,3.0,3.0,4.0,4.0,5.0 和 6.0. 试求这些小球的平均速率和方均根速率.

【解】 平均速率为

$$\bar{v}=\frac{0+1.0+2.0+3\times3.0+2\times4.0+5.0+6.0}{10}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

$$=3.1\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

方均速率为

$$\overline{v^2}=\frac{1}{10}[0+(1.0)^2+(2.0)^2+3\times(3.0)^2+2\times(4.0)^2+(5.0)^2+(6.0)^2]\ \mathrm{m^2\cdot s^{-2}}$$

$$=12.5\ \mathrm{m^2\cdot s^{-2}}$$

因此,方均根速率为

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{12.5}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}=3.5\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

通过这一具体实例也可看出,方均根速率与平均速率是不同的,前者大于后者.

应该指出,求气体分子的平均速率与方均根速率的问题,情况要比这复杂得多. 因为分子数是大量的;每个分子的速率由于碰撞经常在变化,因而是不能准

确确定的;而且速率是由 0 到∞ 连续分布的;因此,需要根据速率分布函数通过积分的方法进行计算,如(4 -20)式和(4 -21)式所示.

【例 4 -5】 设氮气的温度为 0 ℃,试求速率在 500 m · s^{-1}到 501 m · s^{-1}之间的分子数在总分子数中所占的比例.

【解】 一般说来,速率在 v_1—v_2 之间的分子数的比例为

$$\frac{\Delta N}{N}=\int_{v_1}^{v_2}f(v)\,\mathrm{d}v$$

式中$f(v)$为麦克斯韦速率分布函数.但这种积分通常比较复杂,而本例中因 v_1 和 v_2 之差 Δv 很小,可以认为在这个速率间隔内的分布函数值不变,故可按下式计算:

$$\frac{\Delta N}{N}=f(v)\,\Delta v=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v^2}v^2\Delta v$$

$$=4\pi\left(\frac{m}{2\pi RT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{m}{2RT}v^2}v^2\Delta v$$

代入 $\Delta v=1$ m · s^{-1}和其他各量,并取 $v=500$ m · s^{-1},计算可得

$$\frac{\Delta N}{N}=4\pi\left(\frac{28\times10^{-3}}{2\pi\times8.31\times273}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{28\times10^{-3}\times500^2}{2\times8.31\times273}}\times500^2\times1$$

$$=0.185\%$$

【例 4 -6】 试求速率在区间 v_p—1.01 v_p 内的气体分子数占总分子数的比例.

【解】 因最概然速率

$$v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

而题设 $\Delta v=0.01\ v_p$,故按麦克斯韦速率分布律可得

$$\frac{\Delta N}{N}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}v_p^2}v_p^2\Delta v$$

$$=4\pi\times\pi^{-\frac{3}{2}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}\times\mathrm{e}^{-\frac{m}{2kT}\cdot\frac{2kT}{m}}\times\frac{2kT}{m}\times0.01\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$$

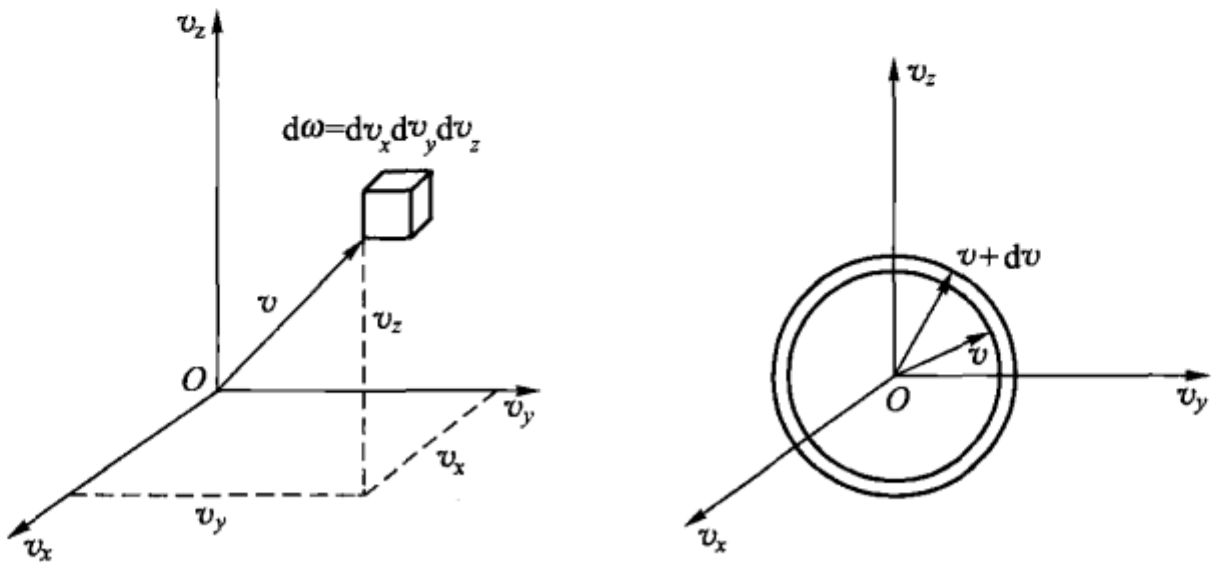
$$=4\pi^{-\frac{1}{2}}\times\mathrm{e}^{-1}\times0.01$$

$$=\frac{0.04}{\sqrt{\pi}}\times\mathrm{e}^{-1}=0.008\ 3=0.83\%$$

三、分子按速度矢量的分布

为了形象化地描述这个问题,我们引入速度空间的概念.以速度矢量的三个

分量 v_x, v_y, v_z 为轴组成一个直角坐标系，这个坐标系所确定的空间称为**速度空间**. 在速度空间里，每个分子的速度矢量都可用一个以坐标原点为起点的相应的矢量来表示，如图 4.17(a)所示. 由于构成气体的分子数目是大量的，而且运动是无规则的，因此当气体处于平衡态时，这些速度矢量的大小可以包括由零到无限大①的任意值；而其方向则可包括自坐标原点朝任意方向，也就是说，这些速度矢量的端点可以落在速度空间的任意位置. 要说明分子按速度矢量的分布规律就可以用这些速度矢量的端点在速度空间的分布来表示.



(a) 速度空间

(b) 在速率间隔 v—$v+dv$ 中含有大量速度方向不同的分子

图 4.17

从理论上可以导出：当气体处于平衡状态时，气体分子速度的 x 分量在 v_x—$v_x + dv_x$，y 分量在 v_y—$v_y + dv_y$、z 分量在 v_z—$v_z + dv_z$ 区间内的分子数比例为

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \qquad (4-24)$$

这个结论叫做**麦克斯韦速度分布律**.

由此我们得到麦克斯韦速度分布函数

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} \qquad (4-25)$$

用速度空间来表示，(4-24)式所指出的就是速度矢量的端点落在图 4-17(a)中小体元 $d\omega = dv_x\, dv_y\, dv_z$ 这一区间内的分子数比例.

很容易看出，麦克斯韦速率分布律所取的速率间隔，实际包括了端点在速度空间中半径为 v，厚度为 dv 的球壳内的所有速度矢量，如图 4.17(b)所示. 这个球壳的体积为

① 气体分子速率值达到∞，这只是一种数学近似，但它不会对计算产生实质性的影响.

$$d\omega' = 4\pi v^2 dv$$

以 $d\omega'$代替 $d\omega = dv_x\, dv_y\, dv_z$，并考虑到 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$，就可由(4－24)式得出

$$\frac{dN}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

此结果就是由(4－19)式所表示的麦克斯韦速率分布律. 由(4－24)式写出速度分量的麦克斯韦分布函数

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

$$f(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_y^2/2kT} \qquad (4-26)$$

$$f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_z^2/2kT}$$

四、泻流速率

器壁上有个小孔，单位时间由单位面积泻出的气体分子数量，称为泻流流量，记为 Γ. 设器壁垂直于 x 方向，气体的分子数密度是 n，则 $\Gamma = n\overline{v_x^+}$，上标“＋”表示只对 $v_x > 0$ 的范围平均。$v_{泻} = \overline{v_x^+}$叫平均泻流速率。

$$v_{泻} = \overline{v_x^+} = \int_0^\infty v_x f(v_x)\, dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x$$

$$= \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4}\bar{v}$$

§4－6 玻耳兹曼分布律 重力场中微粒按高度的分布

一、玻耳兹曼分布律

麦克斯韦速度分布律所表述的是处于平衡态的气体分子速度的分布规律，如果不受外力场作用，这时气体分子在空间的分布是均匀的；分子数密度在空间各处相同. 现在如果气体处于外力场(如重力场、电场或磁场)中，那么气体分子在空间的分布又将服从什么规律？

可以看出，麦克斯韦速度分布律表达式内指数项中的指数是一个与分子平动动能 $\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$ 有关的量. 因此(4－24)式可表为

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} dv_x dv_y dv_z$$

玻耳兹曼把麦克斯韦分布进一步推广到气体在保守力场的情况，考虑到这时分子不仅有动能 ε_k 还有势能 ε_p，应该分析分子按总能量的分布情况. 研究结果表明，分子的速度分布并不受场力的影响，但分子在空间的分布却因力场的存在而出现不均匀性. 因此，在考虑分子按总能量分布时，不仅要限制分子的速度（与 ε_k 有关）间隔，还要限制其位置坐标（与 ε_p 有关）间隔. 他从理论上推出：**系统在外力场中处于平衡态时，其中坐标介于区间 $x—x+\mathrm{d}x$；$y—y+\mathrm{d}y$；$z—z+\mathrm{d}z$ 内，同时速度介于 $v_x—v_x+\mathrm{d}v_x$；$v_y—v_y+\mathrm{d}v_y$；$v_z—v_z+\mathrm{d}v_z$ 内的分子数为**

$$\mathrm{d}N = n_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-(\varepsilon_k+\varepsilon_p)/kT}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{4-27}$$

式中 n_0 表示在势能 ε_p 为零处单位体积内具有各种速度的分子总数. 这个结论叫做**玻耳兹曼分子按能量分布律**，简称**玻耳兹曼分布律**. 它是气体在外力场中分子按位置和速度分布的规律，具体地说，它表示了在力场内与势能 ε_p 对应的某位置（x、y、z）体积元$\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z$中气体分子按速度的分布规律.

由(4-27)式可以看出，在相同的区间内，如果总能量 $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$（总能量 $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$），则有 $\mathrm{d}N_1 > \mathrm{d}N_2$. 这说明，就统计分布看来，分子总是优先地占据低能量状态.

下面我们来推导分子按势能 ε_p 的分布规律. 为此需先求在坐标区间 $x—x+\mathrm{d}x$，$y—y+\mathrm{d}y$，$z—z+\mathrm{d}z$ 内具有所有各种速度的分子数. 设此数以 $\mathrm{d}N'$表示，则由(4-27)式对一切速度分量取积分可得

$$\mathrm{d}N' = \iiint \mathrm{d}N$$

$$= n_0\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \cdot \iiint_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$$

根据归一化条件可知上式积分项的数值为 1. 故有

$$\mathrm{d}N' = n_0\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

以体积 $\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 除上式两端，即可得势能为 ε_p 处（或者说分布在坐标区间 $x—x+\mathrm{d}x$，$y—y+\mathrm{d}y$，$z—z+\mathrm{d}z$ 内）单位体积中具有各种速度的分子数（即 $\mathrm{d}N'/\mathrm{d}V$）为

$$n = n_0\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \tag{4-28}$$

此即**分子按势能的分布规律**. 它是玻耳兹曼分布律的一种常用形式，是一个具有普遍性的规律，对任何物质微粒（气体、液体的原子和分子、布朗粒子等）在任何保守力场（重力场、静电场等）中运动的情况都能成立.

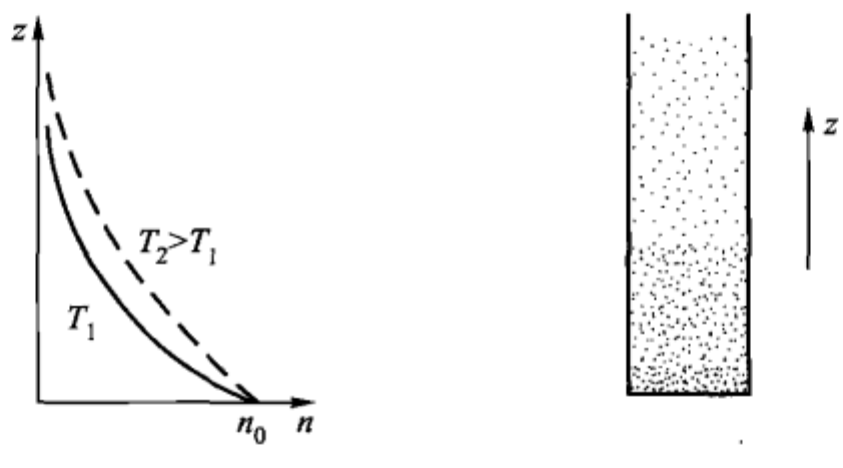
二、重力场中微粒按高度的分布规律

根据(4-28)式，很容易求出微粒在重力场中按高度分布的规律，这时(4-28)

式中的势能 ε_p 即为重力势能. 设取 z 轴竖直向上,并取 $z=0$ 处的势能为零,则有 $\varepsilon_p = mgz$. 并且 n_0 也就是 $z=0$ 处单位体积中的粒子数. 于是得出分布在高度 z 处单位体积中的粒子数为

$$n = n_0 e^{-mgz/kT} \tag{4-29}$$

此式即**重力场中微粒按高度的分布规律**. 由此式可以看出,**在重力场中空气分子的数密度 n 随高度的增大按指数规律减小**. 此式还表明,分子的质量 m 越大 n 就减小得越迅速;气体的温度 T 越高,n 减小得越缓慢. 这一关系反映了两种对立作用的矛盾统一:重力(g 一定时决定于 m)的作用是力图使空气分子靠近地面;而分子无规则运动(决定于 T)则力图使分子均匀分布于它所能到达的空间. 正是二者的对立统一使重力场中的气体达到平衡时,气体分子在空间有一确定的非均匀分布. 随着高度的增加,分子数密度减小. 在 1 000 km 高处大气密度小到几乎为零,故可认为大气层高度为 1 000 km. 图 4.18 是根据(4-29)式画出的分布曲线.



(a) 在重力场中微粒的数密度随高度z的增加按指数规律减小　　(b) 微粒的数密度随高度减小的情况

图 4.18

大气中各种组分的气体密度都随高度增加而作指数衰减. 氢分子的质量 m 较其他种类分子的值小,衰减较慢,因此空气中氢在高空中的相对含量较地面上高.

三、等温气压公式

1. 等温气压公式的推导

根据公式 $p = nkT$ 可知,当温度一定时,气体压强与分子数密度 n 成正比. 如果把大气看作理想气体并将(4-27)式代入此式,则有

$$\begin{aligned} p &= n_0 kT e^{-mgz/kT} \\ &= p_0 e^{-mgz/kT} \\ &= p_0 e^{-Mgz/RT} \end{aligned} \tag{4-30}$$

式中 $p_0 = n_0 kT$ 表示在 $z=0$ 处的压强，M 为气体的摩尔质量，此式称为**等温气压公式**，它表示**大气压强随高度按指数规律减小**，将此式取对数，可得

$$z = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p} \tag{4-31}$$

在爬山和航空中，可用此式根据所测定的大气压强来计算上升的高度. 但是所得结果只具有近似性，因为实际上大气的温度是随高度变化的.

【例 4-7】 已知地面的大气压强为 1.013×10^5 Pa，并测得山顶上的大气压强为 7.98×10^4 Pa，若近似地把山上和山下的气温看作是相同的，且都为 300 K，试计算此山的高度.（已知空气的摩尔质量为 28.9×10^{-3} kg · mol^{-1}）

【解】 将题中各数据代入(4-31)式，则得此山高度

$$\begin{aligned} z &= \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{8.31 \times 300}{28.9 \times 10^{-3} \times 9.8} \times \ln \frac{1.013 \times 10^5}{7.98 \times 10^4} \text{ m} \\ &= 8.8 \times 10^3 \times \ln 1.27 \text{ m} \\ &= 2\,103 \text{ m} \end{aligned}$$

2. 关于大气压强的讨论

为了加深对大气压强这一重要概念的理解，我们将(4-30)式与从流体静力学原理得出的压强公式进行比较并加以讨论.

对(4-28)式微分得出

$$\begin{aligned} \mathrm{d}p &= p_0 \left(-\frac{Mg}{RT} \right) \mathrm{e}^{-\frac{Mgz}{RT}} \mathrm{d}z \\ &= -\frac{M}{RT} p_0 \, \mathrm{e}^{\frac{-Mgz}{RT}} g \mathrm{d}z \\ &= -\frac{Mp}{RT} g \mathrm{d}z \end{aligned}$$

即

$$\mathrm{d}p = -\rho g \mathrm{d}z$$

此式与由流体静力学原理得出的公式一致. 因为在图 4.19 中，在高度 z 与 $z + \mathrm{d}z$ 之间单位面积上气柱的重力为 $\rho g \mathrm{d}z$，根据力学平衡条件，该重力必须等于在高度 z 与 $z + \mathrm{d}z$ 之间的压强差 $\mathrm{d}p$（由于 p 随 z 的增大而减小，故在等式中加一负号）. 这样，从两种方法得出了相同的结果. 但是，力学方法只能指出，由于这段气柱受到重力，因而上下两端面所受压强必然不等而产生一个压强差，这样才能与重力相平衡，至于气体压强本身是怎样产生的，它并不涉及这个问题. 而气体动理论却能进而从气体压

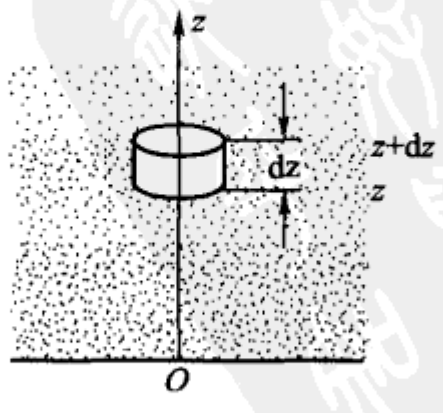


图 4.19 流体压强的计算

强的本质指出:气体压强是由作无规则运动的大量分子对器壁的碰撞所产生的①,在温度相同的条件下,平均地说每个分子对器壁的碰撞情况是相同的,但是由于气体在不同高度处的分子数密度不同,使得参与碰撞的分子数不同,因而压强随高度而变化.

为了了解大气压强随高度而变化的数量情况,现在利用图 4.20 加以说明.

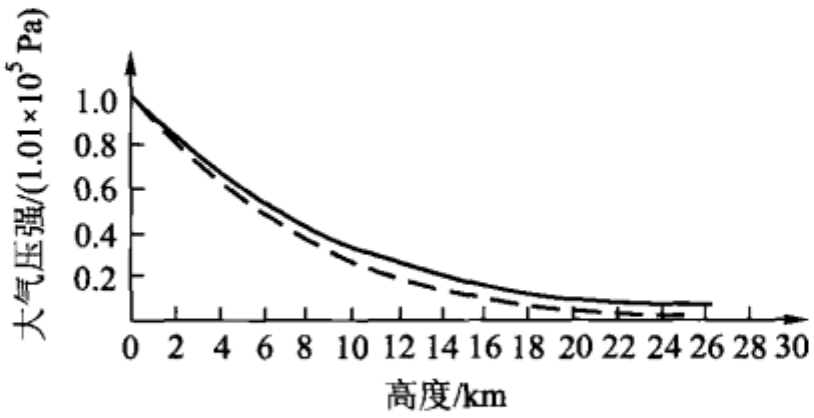


图 4.20　大气压强随高度的变化(从海平面量起)

设海平面处(高度取为零)的大气压强为 1.01×10^5 Pa,则不同高度处的大气压强由图中曲线的纵坐标表示,其中实线是在空气温度恒定不变且 g 不随高度变化的假设下算出的,虚线则是不作这些假设而按更精确的理论算出来的.

§4-7　能量按自由度均分定理

我们把理想气体分子看作是质点,是因为理想气体稀薄,与分子间的平均距离相比分子的大小可以忽略(这是与理想气体物态方程相对应的).就分子本身的情况而论,前面所讨论的各种问题(理想气体的压强、温度的微观解释、气体分子速率的分布等),都只需研究分子的平动而不必考虑分子的内部结构.下面,当我们要讨论理想气体的内能,因而需要研究每个分子各种运动形式的总能量时,就必须进一步考虑分子的内部结构.从分子内部结构看来,气体分子可以是双原子和多原子的,它们不仅有平动,还有转动和分子内部原子的振动.气体分子无规则运动的能量应包括所有这些运动形式的能量.本节就来研究分子无规则运动的能量所遵从的统计规律——能量按自由度均分定理.

一、自由度的一般概念

确定一个物体在空间的位置需要用一定数目的坐标.例如火车车厢沿铁轨的运动,只需从某一起点站沿铁轨量出路程,就可完全确定车厢所在的位置,即

① 气体内部相互作用的内部压强和气体与器壁间相互作用的外部压强是相等的,其证明见 §6-1 图 6.4.

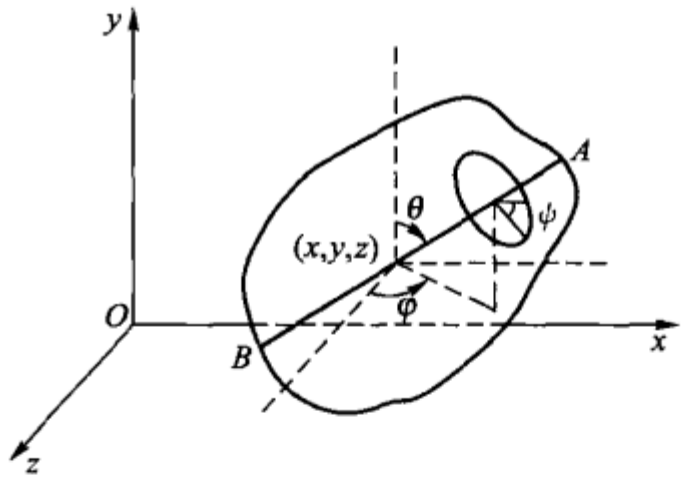
其位置用一个量就可确定,我们说火车车厢的运动有一个自由度;轮船能在水面上到处运动,自由程度比火车大些,需用两个量(例如直角坐标 x、y)才能确定其位置,我们说轮船的运动有两个自由度;飞机能在空中完全自由地运动,需要用三个量(例如直角坐标 x、y、z)才能确定其位置,我们说飞机在空中的运动有三个自由度. 所谓**自由度数**就是**确定物体在空间的位置所需独立坐标的数目**.

注意这里所指的是独立坐标的数目. 例如轮船运动的自由度本来一般是 2(x、y 两个坐标),但是如果要限制它在某一航线上运动,即受到某种约束,则这两个坐标间还须满足某种条件(例如对于圆轨道有 $x^2+y^2=R^2$),从而 x、y 这两个坐标就不是互相独立的,因此这时独立坐标只有一个,即自由度变为 1.

一个不受任何约束的自由质点的自由度是 3. 受到约束,自由度数就减少,所受约束愈多,则自由度数愈少.

以上所述是把飞机等物体当作质点来处理的,如果要考虑飞机在空中的翻滚运动,就须把它看作刚体,要研究刚体的自由度.

由刚体运动学可知,刚体的运动可以看作是由两部分运动合成的,即以质心为代表的平动和绕质心的转动. 由此,刚体在空间的位置可确定如下:① 确定质心的位置需三个坐标 x、y、z;② 确定通过质心的转轴 A B 的方位需两个坐标,即方位角 θ 和 φ. ③ 确定刚体对起始位置转过的角度需一个坐标即转角 ψ,如图 4.21所示. 如果这六个量都已确定. 则刚体在空间的位置就被确定. 所以,自由刚体有六个自由度. 其中三个为平动自由度,三个为转动自由度. 如受到约束,则自由度数就减少. 例如绕定轴转动的刚体只有一个自由度.

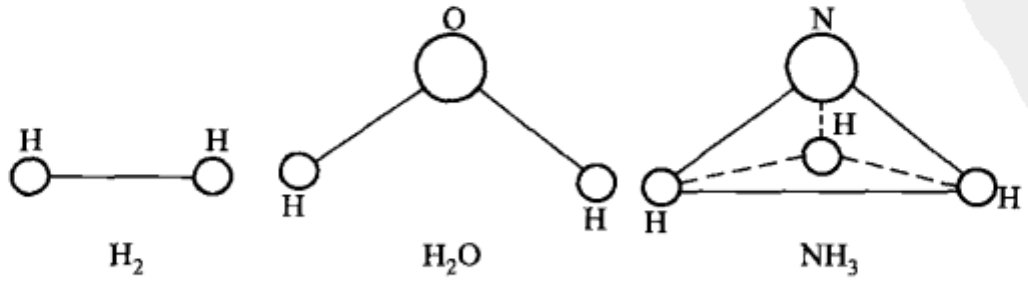


刚体的自由度

图 4.21

二、分子的自由度

气体分子按结构可分为单原子分子(如 He、Ar)、双原子分子(如 H_2、N_2、HCl)、三原子分子或多原子分子(如 CO_2、H_2O、NH_3),如图 4.22 所示.



H_2 H_2O NH_3

图 4.22

单原子分子可看作自由质点,有三个自由度.

双原子分子可看成是由两个质点构成的,其中又可分为刚性双原子分子和非刚性双原子分子,后者的运动不受任何约束,其自由度数为 $2\times3=6$,即需三个坐标 x,y,z 决定此系统的质心位置——三个平动自由度;两个坐标 θ,φ 决定两原子间连线的方位(由于两个原子都被看作质点,所以绕以连线为轴的转动是无意义的)——两个转动自由度;一个坐标决定两质点间的相对位置——一个振动自由度. 而刚性双原子分子两原子间的距离可以看作保持不变,受到一个约束,故自由度数为 $2\times3-1=5$. 即需三个坐标决定其质心位置,两个坐标决定两原子间连线的方位. 像 H_2O 这样的三原子分子,它的平动、转动、振动自由度都是 3.

一般地讲,如果某一分子由 $n(n\geqslant3)$ 个原子组成,且它们不都排列在一条直线上,则这个分子最多有 $3n$ 个自由度,其中 3 个属于平动,3 个属于转动,其余 $3n-6$ 个属于振动.

三、能量按自由度均分定理

在 §4-3 中已经得出理想气体的平均平动动能为

$$\bar{\varepsilon}_{平}=\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT$$

平动有三个自由度,与此相对应,分子的平动可以分解为沿着三个坐标轴的运动,又因

$$\overline{v^2}=\overline{v_x^2}+\overline{v_y^2}+\overline{v_z^2}$$

所以分子平均平动动能可表示为

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{1}{2}m\overline{v_x^2}+\frac{1}{2}m\overline{v_y^2}+\frac{1}{2}m\overline{v_z^2}$$

前已指出,在平衡状态下,大量分子沿着各方向运动的机会是均等的,沿任意一个坐标轴的运动情况都应该相同. 因此有 $\overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}=\frac{1}{3}\overline{v^2}$,于是我们得到

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2}=\frac{1}{2}m\overline{v_y^2}=\frac{1}{2}m\overline{v_z^2}=\frac{1}{2}kT$$

这一结果说明,分子的每一个平动自由度具有相同的平均动能,其数值为 $\frac{1}{2}kT$,这也就是说分子的平均平动动能是均匀地分配到各个平动自由度上的.

这一结论是否可以推广到有关转动、振动的自由度? 经典统计力学从理论上证明了这个推广是成立的,即不论哪一种运动,平均地说,相应于分子每种运动形式的每一自由度都具有 $\frac{1}{2}kT$ 的动能. 这个结论称为**能量按自由度均分定理**. 其全面叙述是:**在温度为 T 的平衡态下,分子任何一种运动形式的每一个自**

由度都具有相同的平均动能$\frac{1}{2}kT$.

根据这个定理,如果以 t、r、s 分别表示分子的平动、转动和振动自由度数,则每个分子的总动能就是$\frac{1}{2}(t+r+s)kT$. 由此可以看出,当温度 T 相同时,结构不同的分子其总动能是不同的,自由度数大的总动能大,但是由于结构不同的分子其平动自由度数都是 3,故温度相同时,其平均平动能都相同,因此我们说温度 T 是作无规则运动的大量分子平均平动能的量度.

为了计算分子的总能量,在分子内部原子的振动不可忽略的情况下还必须计算振动的平均势能. 由于分子内部原子的微振动可近似地看作谐振动,而谐振动在一周期内的平均动能和平均势能相等,所以对于每一个振动自由度,分子还具有$\frac{1}{2}kT$ 的平均势能. 由此得出每个分子的平均总能量为

$$\bar{\varepsilon}_{总}=\frac{1}{2}(t+r+2\ s)kT$$

或简写为

$$\bar{\varepsilon}_{总}=\frac{i}{2}kT$$

此处 $i=t+r+2s$. 例如

每个单原子分子的平均总能量

$$\bar{\varepsilon}_{总}=\frac{3}{2}kT;$$

每个双原子分子当不计振动即看作刚性分子时的平均总能量

$$\bar{\varepsilon}_{总}=\frac{1}{2}(3+2+0)kT=\frac{5}{2}kT$$

每个双原子分子当考虑振动即看作非刚性分子时的平均总能量

$$\bar{\varepsilon}_{总}=\frac{1}{2}(3+2+2\times1)kT=\frac{7}{2}kT$$

应该指出,能量按自由度均分定理是对大量分子的无规则运动动能进行统计平均的结果,也是一个统计规律. 对于单个分子来说,它在任一时刻的各种形式的动能以及总动能都不一定和按能量均分定理所确定的平均值相等,甚至还可以相差很大,而且每一种形式的动能,也不一定按自由度均分. 所以,能量均分定理只能回答,在某一温度下,对大量分子的整体来说,每个分子的平均能量是多少. 要回答某个分子在某个时刻的能量确定是多少这样的问题,是不可能有答案的,也是不必要的,因为分子动理论所研究的对象是宏观系统而不是构成宏观系统的个别分子本身,它所研究的运动形态是宏观系统的热运动而不是个别分

子的机械运动.

§4-8 理想气体的内能和摩尔热容

我们曾在第二章从宏观角度介绍过气体内能的概念.在这一节里,我们再从微观角度解释气体的内能,并且由此从理论上推出理想气体的热容,再将这些结果与气体热容的实验值进行比较,从而再次对分子动理论的正确性进行检验.

一、理想气体的内能

1. 气体的内能

从微观角度看来,气体的内能包括构成气体的所有分子无规则运动能量和分子之间相互作用势能,其中每个分子的能量又包括分子的平动动能、转动动能以及分子内部原子的振动动能和原子间的振动势能.(更一般地说,内能还应包括原子内部的能量,原子核内部的能量等等.但在一般的热力学过程中,这些形式的能量不发生改变,而热力学过程所涉及的只是内能的改变而不是内能本身,因此在计算内能时,这些形式的能量可不计算在内).分子无规则运动每一自由度的平均动能的一定值,对应于气体宏观参量温度 T 的一定值;气体分子间相互作用的平均势能的一定值,则对应于气体宏观参量体积 V 的一定值.所以,宏观上表现出**气体的内能是状态参量 T 和 V 的单值函数**.即 $U=U(T,V)$.

2. 理想气体的内能

对于理想气体而言,因分子间无相互作用(除碰撞的一瞬间外),故**理想气体的内能只是构成气体的所有分子本身具有的无规则运动能量之和**,即包括各种形式的动能和分子内部原子间的振动势能的总和.那么 1 mol 理想气体的内能为

$$U_m = N_A\bar{\varepsilon}_{总} = N_A \cdot \frac{1}{2}(t+r+2s)kT$$

$$= \frac{1}{2}(t+r+2s)RT \tag{4-32}$$

对于 1 mol 的单原子分子的理想气体,其内能为

$$U_m = \frac{3}{2}RT$$

对于 1 mol 的双原子分子的理想气体,当不计振动时,其内能为

$$U_m = \frac{5}{2}RT$$

当计振动时

$$U_m = \frac{7}{2}RT$$

对于 1 mol 的多原子分子的理想气体，当不计振动时，其内能为

$$U_m = \frac{6}{2}RT$$

当计振动时 $U_m = \frac{1}{2}(t + r + 2s)RT$.

由以上结果可以看出，1 mol 理想气体的内能完全决定于温度和分子的自由度数，而与气体的体积、压强无关，即 $U = U(T)$. 理想气体的内能只是温度的函数而与体积无关的这一特性，在热力学中是作为焦耳实验的结果，而在这里，则进一步从分子动理论指出了这一特性的微观原因.

【例 4－8】 标准状态下的 22.4×10^{-3} m^3 氧气和 22.4×10^{-3} m^3 氦气相混合，问：

（1）氦原子的平均能量是多少？

（2）氧分子的平均能量是多少？

（3）氦气所具有的内能占系统总内能的比例是多少？

【解】 （1）氦原子的自由度为 3，其平均能量为

$$\bar{\varepsilon}_1 = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 \text{ J}$$
$$= 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}$$

（2）氧分子在 273 K 时的自由度为 5，其平均能量为

$$\bar{\varepsilon}_2 = \frac{5}{2}kT = \frac{5}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 \text{ J}$$
$$= 9.42 \times 10^{-21} \text{ J}$$

（3）按题设条件，混合物中所含氦原子数和氧分子数都等于阿伏伽德罗常量 N_A. 所以，氦气所具有的内能 U_1 占系统的总内能 U 的比例为

$$\frac{U_1}{U} = \frac{N_A \cdot \frac{3}{2}kT}{N_A \cdot \frac{5}{2}kT + N_A \frac{3}{2}kT} = \frac{3}{5+3} = 37.5\%$$

二、理想气体的摩尔热容

根据第二章关于摩尔定容热容的定义式

$$C_{V,m} = \frac{(đQ)_V}{dT} = \frac{dU_m}{dT}$$

将(4－32)式代入上式，则有

$$C_{V,m} = \frac{d}{dT}\left[\frac{1}{2}(t + r + 2s)RT\right] = \frac{1}{2}(t + r + 2s)R$$
$$= \frac{i}{2}R \qquad (4-33)$$

可见,根据上述理论,理想气体的摩尔定容热容与温度无关,仅仅决定于分子的自由度数.考虑到 $C_{p,m}=C_{V,m}+R$ 和 $\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}$,我们将各种分子的 $C_{V,m}$、$C_{p,m}$ 和 γ 的理论值列表如表 4-2 所示.

表 4-2　$C_{V,m}$、$C_{p,m}$ 和 γ 的经典理论值

分子种类		$C_{V,m}$	$C_{p,m}$	γ
单原子		$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	1.67
双原子	刚性	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	1.40
	弹性	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	1.29
多原子(刚性)		$\frac{6}{2}R$	$\frac{8}{2}R$	1.33

以上结论是由能量按自由度均分定理(经典统计理论)推出来的,称为**热容的经典理论**.

三、理论值与实验值的比较以及经典理论的缺陷

1. 热容的经典理论值与实验值的比较

将表 4-3 中由经典理论推出的理想气体摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 的理论值与实验值进行对比可以看出:

表 4-3　在 20 ℃和标准大气压下各种气体的 $C_{V,m}$、$C_{p,m}$(单位:$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)和 γ 的理论值和实验值

气体类型	气体名称	$C_{p,m}$		$C_{V,m}$		$C_{p,m}-C_{V,m}$		$\gamma=C_{p,m}/C_{V,m}$	
		理论	实验	理论	实验	理论	实验	理论	实验
单原子气体	He	$\frac{5}{2}R=20.8$	20.8	$\frac{3}{2}R=12.5$	12.5	8.31	8.31	1.67	1.67
	Ar	$\frac{5}{2}R=20.8$	20.8	$\frac{3}{2}R=12.5$	12.5	8.31	8.31	1.67	1.67
双原子气体	H_2	$\frac{7}{2}R=29.1$	28.7	$\frac{5}{2}R=20.8$	20.4	8.31	8.30	1.40	1.41
	O_2	$\frac{7}{2}R=29.1$	29.4	$\frac{5}{2}R=20.8$	21.0	8.31	8.40	1.40	1.39
多原子气体	NH_3	$4R=33.3$	36.8	$\frac{6}{2}R=24.9$	27.8	8.31	9.00	1.34	1.32
	CO_2	$4R=33.3$	36.9	$\frac{6}{2}R=24.9$	28.4	8.31	8.50	1.34	1.30

（1）对单原子分子气体，理论值与实验值符合得很好，$C_{V,m}$值都是 12.5 J·mol^{-1}·K^{-1}；

（2）对双原子分子气体，当不计振动时，$C_{V,m}$的理论值 20.8 J·mol^{-1}·K^{-1}，与常温下的实验值基本相符；

（3）对多原子分子气体，当不计振动时，$C_{V,m}$的理论值 24.9 J·mol^{-1}·K^{-1}与常温下的实验值基本相符，但有较大的误差.

以上事实说明经典热容理论近似地反映了客观实际. 但是我们也看到，理论与实际有很多不符之处. 首先，根据理论，理想气体摩尔热容只决定于分子的自由度数而与气体的种类无关，但实际上同样是双原子分子的理想气体，H_2 和 O_2 的 $C_{V,m}$值却各不相同. 其次，根据理论，$C_{V,m}$应与气体的温度 T 无关，但表 4－4 的实验值却说明 $C_{V,m}$与 T 有关. H_2 的 $C_{V,m}$实验值随温度 T 的变化如图 4.23 所示. 在低温范围，H_2 的 $C_{V,m}$接近$\frac{3}{2}R$，在中温范围接近$\frac{5}{2}R$，在高温范围接近$\frac{7}{2}R$. 这一现象看来可定性地粗略（简单）解释为：氢分子在低温时只有平动动能，温度升高到常温时才有转动动能，而在很高的温度下才有振动动能，但是这种解释从经典的概念看来是无法理解的.

表 4－4　在不同温度下氢的 $C_{V,m}$实验值（单位：J·mol^{-1}·K^{-1}）

T	40 K	273 K	2 273 K
$C_{V,m}$	12.5	20.3	26.7

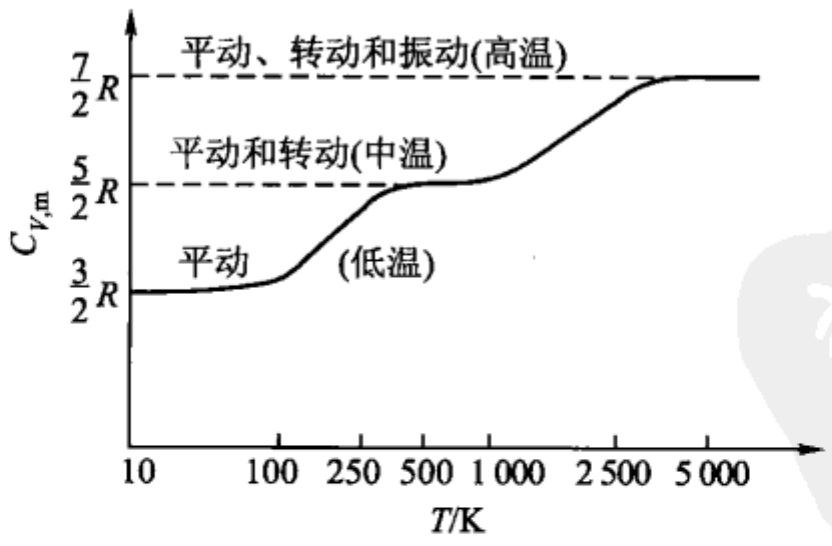


图 4.23　氢的 $C_{V,m}$随温度的变化

2. 经典理论的缺陷及其原因

上述理论值与实验值不相符的事实，暴露了经典热容理论的缺陷. 产生缺陷的根本原因在于热容理论建立在能量均分定理的基础上，而这个定理是以经典

概念为基础的，这种概念认为单个分子的运动服从经典力学规律，因而认为能量变化是连续的，但是实际上像分子和原子这些微观粒子的运动服从量子力学规律，根据量子理论，只是分子的平动能及其对热容的影响才能用能量均分定理计算，而与转动和振动相联系的能量变化是不连续的，它们都是量子化的，一般不能用能量均分定理计算.

如上所述，气体动理论在相当广泛的范围内能够成功地解释理想气体的许多实验规律及实验事实，如玻-马定律、阿伏伽德罗定律和单原子分子气体的热容等等. 但在双原子分子气体热容的问题上暴露了这种理论的局限性. 然而，这种缺陷并不能推翻这一理论，而是通过它发现了这一理论的适用范围. 正因为经典理论在此问题上暴露出缺陷，才使它成为从经典力学到量子力学的突破口之一.

§4-9　气体动理论与热力学定律

在本章的最后，我们从气体动理论的观点来分析和认识热力学定律，并且着重分析热力学第二定律.

一、关于热力学第二定律

热力学第二定律指出了与热现象有关的宏观过程的不可逆性（例如摩擦生热、热传导、气体自由膨胀等）. 这些宏观过程为什么是不可逆的？怎样从微观观点即从分子动理论的观点来解释这一不可逆性？这就需要认识热力学第二定律的统计意义. 认识了这一点，不仅可以认识这种不可逆性的微观本质，而且可以从统计的观点来判断任意一个宏观过程自发进行的方向.

1. 气体自由膨胀过程的不可逆性的微观解释

考虑如图 4.24 所示的气体自由膨胀过程. 图中有活动隔板将容器分成 A，B 两部分，二者容积相等. 设原来气体分子全部集中在 A 内，为了便于说明问题，我们先假定只有四个分子，当抽去隔板后，由于分子的运动和碰撞，每个分子都有可能在 A 内，也有可能在 B 内. 但是究竟出现在 A 中还是 B 中，却完全是偶然的. 因此，这四个分子在容器中可能形成很多种不同的分布.

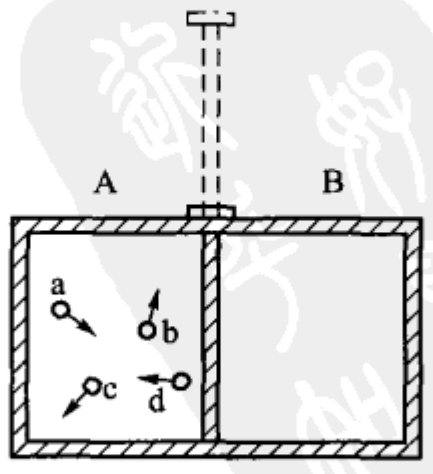


图 4.24　气体自由膨胀的不可逆性的分析

现在考虑当抽去隔板后，四个分子在容器中可能出现的分布情况，并列表如下：

宏观状态（以分子个数分类）	微观状态（分子可能的分布方式）		每种宏观态对应的微观态数
	A	B	
···· |	abcd	0	1
··· | ·	abc adb acd bcd	d c b a	4
·· | ··	ab ad ac bc bd cd	cd cb bd ad ac ab	6
· | ···	a b c d	bcd acd abd abc	4
| ····	0	abcd	1

从表中可以看出，四个分子自动全部位于 A 内的可能性是存在的，也就是说，由四个分子构成的系统自由膨胀后发生自动收缩过程的可能性是存在的，其概率是$\frac{1}{16}$. 这一事实说明，对于少数分子构成的系统来说，其自由膨胀过程并非不可逆.

但实际上一个热力学系统所包括的分子数是大量的，对于大量分子构成的系统情况又如何呢？

根据 §4－1 中介绍的概率论知识，几个独立事件同时发生的概率等于各独立事件概率的积. 这里各个分子处于容器 A 部还是 B 部都是独立事件，每个分子处于 A 部（或 B 部）的概率为$\frac{1}{2}$. 若分子数为 N，则 N 个分子全部分布在 A 中

的概率为$\left(\frac{1}{2}\right)^N$. 对于 1 mol 气体而言，由于分子数为 1 mol · $N_A \approx 6.02 \times 10^{23}$，所以，当气体自由膨胀后，所有分子自动全部缩回到 A 中的概率应为

$$\frac{1}{2^{6\times10^{23}}} = \frac{1}{10^{1.8\times10^{23}}}$$

这个概率之小可以打个比喻. 假定有人坐在英文打字机旁信手胡乱地按打字机键(共 44 个键). 当按完 10^5 次后，刚好能打印出某一篇指定的共十万个字母的著作. 显然，这事出现的概率小到事实上不可能. 但 1 mol 气体分子全部自动收缩到 A 中的概率$\frac{1}{10^{1.8\times10^{23}}}$比这件事出现的概率$\left(\frac{1}{44}\right)^{10^5} = \frac{1}{10^{1.6\times10^5}}$还要小得多. 所以由大量分子构成的气体在自由膨胀后又自动收缩回来，这样事件的概率小到实际上不可能出现. 也就是说，气体自由膨胀这一过程是一个不可逆过程. 但是从统计的观点看来，这不是绝对的不可逆，而是概率太小，实际上观察不到.

2. 热力学第二定律的统计意义

根据气体自由膨胀不可逆性的进一步分析，我们可以认识热力学第二定律怎样从统计意义上指出了自然界一切与热现象有关的实际宏观过程自发进行的方向.

在上述例子中，我们把带有 a、b、c、d 标记的分子在 A、B 容器中的不同分布称为不同的微观状态. 而把不论哪一个分子，只要是分子数的分布情况相同的状态称为同一宏观状态. 由表可以看出，本例 16 种微观状态可归结为 5 种宏观状态. 在各种宏观状态中，以 4 个分子全部挤在一侧（A 部或 B 部）的这种宏观状态所包含的微观状态数(1 种)最小，而分子在 A、B 两边均匀分布的这种宏观状态所包含的微观状态数(6 种)最大. 我们把**某一宏观状态所包含的微观状态数与所有可能出现的微观状态数之比称为此宏观状态出现的概率**（把处于平衡态的孤立系统的各种微观态出现的概率相等作为基本假设），则前者的概率为$\frac{1}{16}$，后者为$\frac{6}{16}$.

当分子的数量 N 增加时，分子全部挤在某一侧的概率$\frac{1}{2^N}$变得更小，而分子均匀分布和接近均匀分布的概率变得更大. 气体的自由膨胀过程，也就是由概率小的宏观状态向概率大的宏观状态进行的过程.

从上述实例分析得出的结论，实际上具有普遍意义. 从气体动理论的角度看来，**热力学第二定律就是从统计意义上指出了自然过程进行方向所遵从的普遍规律**. 它指出：**一个孤立系统**——分子数一定并与外界无能量交换(包括传热和做功)的系统——**内部发生的过程，其方向总是由概率小的宏观状态向概率大**

的宏观状态进行.

例如,在功热转化问题中,机械能转化为内能的过程,就是由大量分子有规则的定向运动(即宏观系统的机械运动)转变为大量分子无规则运动(即宏观系统的热运动)的过程.前一种状态出现的概率小,后者概率大,所以功转化为热,即由机械能转化为内能的过程可以自发进行.而热转化功的过程自发发生的概率极小,以至于实际上不可能出现.所以热转化为功的过程不能自发产生,只有伴随着其他影响才能出现.其他如热传导过程的不可逆性,都可按以上道理进行微观解释.

我们还可以用有序无序的概念来分析自发过程进行的方向.例如在摩擦生热的过程中,与系统整体的机械运动对应的分子规则运动是有序状态,而与系统整体的热运动对应的分子无规则运动是无序状态;气体自由膨胀过程中,分子全部聚集在容器中的某部是有序状态,而分子杂乱分布于容器各处是无序状态.系统内分子(运动和位置分布)的有序程度高的状态对应着较小的概率,而无序程度高的状态对应着较大的概率,因此热力学第二定律又可表为:**自发过程进行的方向总是从有序程度高的状态向无序程度高的状态进行**,而平衡态则对应着最无序的状态.

3. 熵的微观实质

在§3-6中,我们曾从宏观观点引入了熵的概念,指出了在孤立系统内部的自发过程总是朝着熵增加的方向进行,现在我们可以从气体动理论来深入理解熵的实质.

从气体自由膨胀一例中可以看到,系统的每一宏观状态,可以包含多种微观状态.哪一种宏观状态所包含的微观状态数目愈多,则这种宏观态出现的概率愈大.我们把任一给定的宏观态所包含的微观态数定义为该宏观态的**热力学概率** W.由统计物理学可以得出,熵与热力学概率存在以下关系:

$$S = k\ln W \tag{4-34}$$

式中 k 为玻耳兹曼常量.此式称为**玻耳兹曼公式**.

上文谈到系统内分子无序程度高的宏观状态对应着较大的概率,而较大的概率对应着较多的微观态数,即对应较大的热力学概率.因此,此式揭示出**态函数熵是系统无序程度的量度**.这也就是前面所说,孤立系统内部的自发过程总是朝着熵增加的方向进行这一宏观现象的微观原因.

二、关于其他热力学定律

热力学第零定律指出:分别与第三个系统处于热平衡的两个系统,彼此之间也处于热平衡.这一结论是概括大量实验事实得出的结果,现在可以从分子动理论加以说明.根据温度的微观解释已知,所谓两个系统之间处于热平衡,实际是

两个系统的分子的无规则运动的平均平动能相等. 既然甲、乙两系统的分子无规则运动的平均平动能都分别与丙系统的分子无规则运动的平均平动能相等,当然甲、乙两系统分子的这种动能也相等. 所以,当它们相互接触时,必定彼此也处于热平衡.

热力学第一定律指出了系统内能的改变与系统和外界之间做功及传热的数量关系. 从分子动理论的观点看来,通过做机械功使系统内能改变,实际上就是外界(如活塞)分子的规则运动的动能转化为系统内分子的无规则运动的动能和分子间相互作用的势能(或作相反的转化);通过传热使系统内能改变,实际上就是外界(热源)分子的无规则运动的动能部分地转移给系统的分子,使其增加无规则运动的功能和分子间相互作用的势能(或作相反的转移). 热力学第一定律就是这种能量转化和转移过程中所必须遵从的守恒定律.

至此我们看到,热学的宏观理论与微观理论既是关于物质热运动的殊途同归的两种理论,又具有互相补充的密切关系,宏观理论对热现象给出了普遍而可靠的结果,为微观论提供了检验理论的正确性的标准;微观理论又为宏观理论揭示了宏观现象的微观实质,使宏观理论获得更深刻的意义. 二者都是研究热运动的不可缺少的理论.

阅读材料

玻耳兹曼 H 定理

1866 年,刚刚 26 岁的奥地利物理学家玻耳兹曼尝试从力学上来证明热力学第二定律. 由于他还没有意识到热力学与力学的本质区别,缺乏统计的观点,所以他得到的结果是很不完全的. 不久他就转向了关于麦克斯韦分布的一般性的研究. 当时,麦克斯韦分布的唯一性问题,即无论从什么样的分布出发,最后总要达到这一分布的问题,没有得到解决. 玻耳兹曼认识到,这个问题的解决将还可能导出熵增加原理. 1872 年,在题为《气体分子热平衡的进一步研究》的论文中,玻耳兹曼指出,麦克斯韦分布律 $f(v)$ 只反映了气体平衡态下的情况,其中没有时间因子. 他试图建立非平衡过程分布函数 $f(v,t)$ 的运动方程,以统一解决运动过程的方向问题. 在论文中玻耳兹曼从一个特殊情况发现,一旦建立起麦克斯韦分布后,这个分布就不会因为分子的碰撞而破坏,即麦克斯韦分布律所表示的是一种最概然、最稳定的分布状态,它满足关系式 $\frac{\partial f(v,t)}{\partial t}=0$. 玻耳兹曼由此发现了一个与 $f(v,t)$ 有关的特殊函数 H,它被表示为

$$H(t)=\int_0^t f(v,t)\left[\ln\frac{f(v,t)}{\sqrt{v}}-1\right]\mathrm{d}v$$

他根据分子碰撞过程的对称性证明了

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\leqslant 0$$

即 H 永远不能增加：在未达到平衡以前，H 随时间持续下降，$\frac{dH}{dt}<0$；在达到平衡态时，H 取极小值，$\frac{dH}{dt}=0$. 这就是著名的玻耳兹曼 H 定理（在 19 世纪被称为玻耳兹曼最小定理），它和热力学中的熵增加原理一样，都表征着过程由非平衡态向平衡态转化的不可逆性.

H 定理从微观上的分子运动表明了自然过程的不可逆性，这是当时的科学家们难以接受的，由此引出了“可逆佯谬”，这是开尔文和洛施密特于 1874 年和 1876 年先后提出的. 这个佯谬指出：单个分子的运动是服从牛顿力学原理的，因而是完全可逆的；但由大量分子组成的宏观系统的热力学过程，却表现出不可逆性，二者是相互矛盾的. 特别是洛施密特指出：从任意初始状态出发，即使到达了平衡状态，也不能保证这一状态一直被保持下去；如果在某一瞬间所有原子的速度反向，那么现象的全部过程就会反向进行，平衡状态就会破坏，最终又回到初始状态.

开尔文和洛施密特都是支持气体动理论的，但在对热力学第二定律的解释上与玻耳兹曼有分歧. 他们提出的这个佯谬，从反面对气体动理论的发展起到了更大的推动作用. 玻耳兹曼立即意识到这个批评的重要性. 在回答这个问题时，他首次明确提出，用气体动理论解释热力学问题时，引进“概率”这一完全非力学的因素具有极其重要的意义. 在 1877 年 1 月写成的论文《对于热的动力论某些问题的意见》中，玻耳兹曼以有限个弹性球构成的系统进行分析之后指出，不可能证明起初是非均匀的分布，无论在什么样的初始条件下，最终都会达到均匀分布；对于某些初始条件，某些特殊的体系的熵也许会减小（H 值增加）. 但是，玻耳兹曼指出，洛施密特的命题“并不排除大量初始条件会导致均匀的分布”. 他说：“从某种初始状态开始，经过一定时间后形成任何一个个别的均匀状态与任何一个特定的非均匀状态一样，几乎是不可能的. 这正像接龙游戏一样，出现每一个别的号码牌是和恰好出现 1 2 3 4 5 号码牌一样，几乎是不可能的. 只是因为均匀分布数远比非均匀分布数大得多，所以导致均匀分布的初始状态数也会更多”. 玻耳兹曼由此想到：“因而，从各种各样状态分布数的比值中，也许能够计算出那些分布的概率. 这也许是导出确定热力学平衡状态的有用方法”. 玻耳兹曼在这里首次提出了这样的思想：每个微观分布状态都具有相同的概率，而每一个宏观态都相应着不同的微观分布数.

在 1877 年 10 月提出的《热力学第二定律和概率计算，或与热平衡有关的几个定律》一文中，玻耳兹曼更详细具体地展开了这一思想. 在论文的开头他再次强调说，热力学第二定律的分析论证，只有在概率论的基础上才能成立，他深信“我们能从研究系统中各种可能状态的概率去计算热平衡状态”. 玻耳兹曼接着写道：“在大多数情况下，初始状态可能是概率极小的状态. 从这个状态开始，系统将向更大概率的状态过渡，最后达到最概然的状态，即热平衡状态. 如果把这种观点应用于热力学第二定律，我们就能将通常所谓熵的那个量等同于这里所说的状态发生的概率”. 所以他说我们的主要目的在于研究“概率论定理和第二定律的关系”.

玻耳兹曼从原子论立场出发，认为自然界中一切连续的物体都是原子的、非连续的物体的极限. 为了便于进行概率计算，他先对分子的速度取有限的离散值，进行“配容数”的计算，然后再过渡到连续的极限情况，并把宏观状态的微观配容数看作表示系统宏观状态的概率，从而找到了系统的熵与状态分布的关系. 玻耳兹曼实际上已经找到了把熵 S 与概率 W 联系

起来的公式 $S = k\ln W$，但他最终未能明确写出这一公式，普朗克最先于 1900 年写出了这一公式. 但是，把平衡态定义为最概然的分布，并通过对配容数的对数取极大值来确定平衡态，则标志着玻耳兹曼学派的统计力学已基本形成了.

1896 年，数学家策默罗(E. Zermelo，1871—1953)针对 H 定理又提出了“循环佯谬”或“重归佯谬”. 因为 1890 年，法国数学家庞加莱(H. Poincare，1854—1912) 在讨论三体问题时已证明了下述定理：如果一个相互作用的具有固定能量的粒子系统被局限在一个有限体积的封闭区域内运动，从某一时刻开始系统相继经历了 P_1、P_2、…、P_n 这一系列状态，则在相当长但有限的时间之后，系统将会经历与这些状态非常接近的状态序列. 据此指出，包容在一个有限体积内的气体不可能无限期地停留在一个平衡态. 只要分子数是有限的，它的可能分布状态的数目也是有限的，那么只要等待足够长的时间，任何一个曾经经历过的非平衡态都会再次重现；因而随着这一状态而来的一切过程一定会与以前在那个状态之后发生的过程完全相同. 所以，系统的熵不一定随时间连续增加，最后它还会减小而回到初始值. 策默罗进一步证明，循环定理使分子动理论与热力学第二定律不相容. 但因为热力学第二定律是与所有实验一致的，因而是一个绝对正确的物理学定律，所以分子动理论一定是错误的. 策默罗还由此否定了关于微观世界的力学概念，因为这一概念也违背了热力学第二定律.

玻耳兹曼重述了他关于不可逆性的统计本质的论述，指出循环定理与 H 定理并不矛盾. 从统计观点看，由于偏离平衡态的涨落的存在，使任何一个特殊的初始状态几乎都可能重现；但在粒子数目极大的情况下，这种巨大涨落出现的概率就会极其微小，以至于要观察到重现某个初始状态，必须等待比人类可能经验得到的时间长得多的时间，因此从机械的分子运动观点并不能得出与实验不一致的任何结果. 他认为，归根到底，这个佯谬也可以通过概率的分析给予解答.

玻耳兹曼作为主要辩护人所进行的长期论战，为分子动理论和热力学的理论综合奠定了基础.

第四章思考题

4.1　布朗运动是否就是分子运动？如果不是，二者有何关系？图 4.4 所示是不是布朗粒子的轨迹？

4.2　推导压强公式的基本思路和主要步骤是什么？

4.3　在推导理想气体压强公式的过程中，哪些地方用到了理想气体微观模型的假设？哪些地方用到了平衡态的条件？哪些地方用到了统计平均的概念？

4.4　气体处于平衡态时，分子无规则运动的平均速度有多大？

4.5　气体处于平衡态时，分子无规则运动速率按统计规律性有

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

(1) 如果气体处于非平衡态，上式是否成立？

(2) 如果考虑重力的作用，上式是否成立？

(3) 当气体整体沿一定方向运动时，上式是否成立？

4.6　速率分布函数的物理意义是什么？试说明下列各量的物理意义.

(1) $f(v)\,\mathrm{d}v$　　(2) $Nf(v)\,\mathrm{d}v$　　(3) $\int_{v_1}^{v_2} f(v)\,\mathrm{d}v$

(4) $\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)\,dv$　　(5) $\int_{v_1}^{v_2} vf(v)\,dv$　　(6) $\int_{v_1}^{v_2} Nvf(v)\,dv$

4.7　为了表明气体分子速率的分布情况,为什么图线表示法要以 $f(v) = dN/Ndv$ 为纵坐标而不直接以 dN/N 为纵坐标?

4.8　试解释图 4.15(b)中,(1) 为什么在相同的温度下 H_2 的 $f(v_p)$ 值小于 N_2 的 $f(v_p)$ 值?(2) 为什么 H_2 在高温下的 $f(v_p)$ 值小于低温下的 $f(v_p)$ 值?

4.9　空气中 N_2 分子和 H_2 分子的平均速率之比是多少?如果氢分子的平均速率较大,这是否意味着空气中所有氢分子都比氮分子运动快?

4.10　能否说速度快的分子温度高,速度慢者温度低?为什么?

4.11　一定质量的气体,当分别保持 p、V 不变时,各有 V/T = 常量,p/T = 常量的关系.试由分子动理论对这两个规律进行微观解释.

4.12　一瓶氧气在高速运动的过程中突然停止,瓶内氧气的压强会如何变化?

4.13　统计规律有何特点?试举几个服从统计规律的自然现象或社会现象的实例.

4.14　如果氮与氢的温度相同,两种气体分子的平均平动动能是否相同?平均总动能是否相同?方均根速率是否相同?

4.15　以下各式所表示的物理意义是什么?

$\frac{1}{2}kT$　　$\frac{3}{2}kT$　　$\frac{1}{2}(t+r+2s)kT$

$\frac{1}{2}(t+r+2s)RT$　　$\frac{m}{M}\frac{3}{2}RT$

4.16　甲、乙二人对大气压强产生的原因问题发生了争论.甲说:"大气压强是由重力引起的";乙说"是由气体分子无规则运动引起的".你对此如何评论?

4.17　A、B 两瓶装有温度相同的氮气,若 $V_A = 2V_B$,$p_B = 2p_A$,试分析两瓶内氮气的内能是否相同?

第四章习题

4.1　在分子射线的路径上,立放着一个光滑的平壁.假定射线中分子的速率都相同,并且 $v = 10\ m \cdot s^{-1}$,分子数密度 $n = 1.5 \times 10^{17}\ m^{-3}$,分子的质量 $m = 3.3 \times 10^{-27}\ kg$.试按以下三种情况求器壁所受的压强:(1) 射线与平壁的方向垂直,且平壁静止;(2) 射线的方向与平壁夹角为 $\alpha = 45°$;(3) 平壁与射线垂直且以 $v' = 50\ m \cdot s^{-1}$ 的速率迎着分子运动.

4.2　质量 $m = 10\ g$ 的氮气,当压强 $p = 1.01 \times 10^5\ Pa$,体积 $V = 7.7 \times 10^3\ cm^3$ 时,其分子平均平动动能是多少?

4.3　在 $p = 5 \times 10^2\ Pa$ 的压强下,气体占据 $V = 4 \times 10^{-3}\ m^3$ 的容积,试求分子平动的总动能.

4.4　气体密度为 $6 \times 10^{-2}\ kg \cdot m^{-3}$,分子的方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}} = 500\ m \cdot s^{-1}$.求气体施予器壁的压强.

4.5　设氢气的温度为 300 ℃,求速率在 $3\,000\ m \cdot s^{-1}$ 与 $3\,010\ m \cdot s^{-1}$ 之间的分子数 Δn_1,与速率在 v_p 与 $v_p + 10\ m \cdot s^{-1}$ 之间分子数 Δn_2 之比.

4.6　试计算:(1) 气体分子中速率与最概然速率之差不超过最概然速率的 1% 的分子有百分之几?

(2) 速率与方均根速率之差不超过方均根速率的 1% 的分子有百分之几?

4.7　在何温度下,氢分子的最概然速率为 200 m · s^{-1}? 试求出在此温度下的平均速率和方均根速率.

4.8　试证:最概然速率 v_p 与它所对应的麦克斯韦分布函数值 $f(v_p)$ 成反比.

4.9　证明:速率在最概然速率 v_p 到 $v_p + \Delta v$ 之间的分子数与 $\sqrt{T}$ 成反比.

4.10　两个相同的容器内装有数目相同的氧分子,二者用阀门相连. 第一个容器内分子的方均根速率为 v_1,第二个容器内分子的方均根速率为 v_2,问如果打开连接容器的阀门,那么方均根速率将为多少 (设此过程中系统与周围环境无热交换)?

4.11　屋内生起炉子之后,温度从 15 ℃ 升高到 27 ℃. 问此屋内的空气分子数减少了百分之几?

4.12　试根据麦克斯韦速率分布律求分子速率倒数的平均值 $\overline{\frac{1}{v}}$.

4.13　有 N 个粒子,其速率分布函数为

$$f(v) = \frac{dN}{N dv} = C \quad (v_0 > v > 0)$$

$$f(v) = 0 \quad (v > v_0)$$

(1) 试作速率分布曲线;

(2) 由 N 和 v_0 求常数 C;

(3) 求粒子的平均速率.

4.14　一容积为 5×10^{-3} m^3 的氧气瓶在 0 ℃ 下所充氧气的压强为 2.02×10^6 Pa. 登山运动员带这瓶氧气登至 6 000 m 高处供氧,当瓶内剩下 1.01×10^6 Pa 时停止使用. 求按 6 000 m 高处的大气压强计算运动员用氧气多少升? (设在整个过程中温度始终为 0 ℃)

4.15　飞机起飞前机舱中的压强计指示为 1.01×10^5 Pa,温度为 27 ℃;起飞后,压强计指示为 8.08×10^4 Pa,温度仍为 27 ℃,试计算飞机距地面的高度. (空气的摩尔质量 $M = 29 \times 10^{-3}$ kg · mol^{-1})

4.16　容积为 V_1 的烧瓶中有 N_{N_2} 个氮分子及质量为 m_{Ar} 的氩气,另一容积为 V_2 的烧瓶中有压强为 p 的氧气. 将二烧瓶接通后,问混合气体的压强为多少? 设温度为 T.

4.17　装有一定量气体的容器以速率 v 运动着,今容器突然停止,而气体的全部动能都转化为内能(设传给器壁的热可不计),问气体分子速率平方的平均值增加了多少? 设(a)气体分子是单原子的;(b) 气体分子是刚性双原子的. 若二者结果不同,试解释为什么.

4.18　将温度为 273 K 而压强为 1.01×10^5 Pa 的氧气密闭在一边长为 0.1 m 的立方形容器中. 试求一个氧分子由这容器的顶面落到底面时重力势能的改变量与这个氧分子的平均平动动能之比.

第五章　气体内的输运过程

在前一章中，我们通过对气体（主要是理想气体）的研究，介绍了用气体动理论研究热学问题的基本观点和方法. 但所涉及的都是气体在平衡态下的性质和规律. 然而实际上，自然界各种宏观系统一般都处于非平衡态和在非平衡态下的变化过程. 而平衡态只是个别的暂时的情况，准静态过程也只是与实际过程近似的，理想化的过程. 与平衡态、准静态过程相比，非平衡态、非静态过程的情况复杂得多，对它们的描述和处理也复杂得多，本书只介绍比较简单的情况，即接近平衡态的非平衡过程. 也就是说在均匀且恒定的外部条件制约下，当热力学系统对于平衡态稍有偏离时，分子间的相互作用（碰撞）使之向平衡态趋近. 具体讨论气体的内摩擦、热传导和扩散这种典型的由非平衡态趋向平衡态的变化过程. 由于这三种过程中都发生某种物理量的迁移或输运，故统称为**输运过程**. 为使问题简化，我们只分别讨论每一种单纯的输运过程.

在这一章里，我们先引入分子自由程的概念，然后分别从宏观、微观两种不同的角度研究这三种输运过程的规律；并且通过由这两种途径所得的结果的比较，认识三种迁移系数（黏性系数、导热系数、扩散系数）的微观实质，以及它们之间的内在联系. 同时，通过这些现象的研究，再一次检验气体动理论这一理论的正确性.

在输运过程中，气体所处的状态就总体来说是非平衡态，但在偏离平衡态不远的情况下，可以认为每个局部区域仍处于平衡态，故仍可用温度、压强等状态参量表示. 并且认为，平衡态下的气体的分子速率分布定律——麦克斯韦速率分布律以及由此导出的分子平均速率公式在此仍然适用.

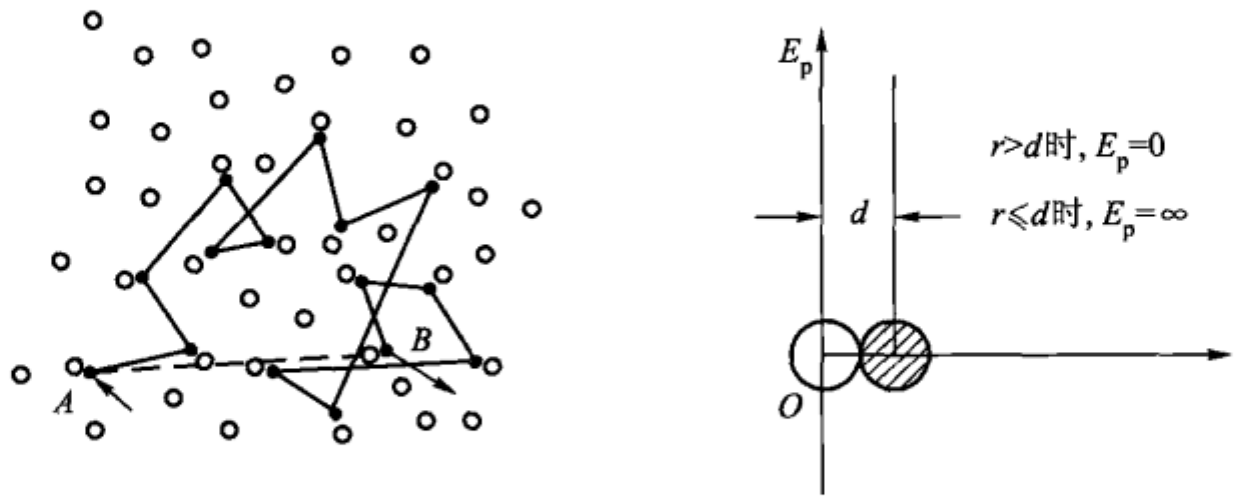
§5-1　气体分子的平均自由程

为要从气体动理论观点研究气体输运过程，我们首先介绍处理这一类问题用到的一种气体微观模型，并在此基础上引入气体分子平均碰撞频率和分子平均自由程的概念.

一、分子间的碰撞与无引力的弹性刚球模型

如前所述，在室温下，气体分子的平均速率约几百米每秒. 这样看来，气体中的一切过程好像应该在一瞬间就会完成. 但是，为什么打开香水瓶后，香气并不是立即传到远处？为什么冬天点燃火炉后，屋子里不是马上变热？克劳修斯首

先提出“分子间相互碰撞”的概念回答了这个问题. 他指出,这是因为分子的运动并不是畅通无阻,而是频繁地受到其他分子的碰撞,致使其路程变得迂回曲折[见图 5.1(a)].



(a) 气体分子间的碰撞　　(b) 与无引力的弹性刚球模型对应的分子势能曲线

图 5.1

由此看来,分子间的碰撞问题对于气体内的输运过程具有重要的影响,不能像前一章研究理想气体压强那样,可以不考虑分子间的碰撞而不影响所得的结果. 根据这些事实,提出了另一种气体微观模型. 这种模型把分子看作**无引力的弹性刚球**,它的分子势能曲线如图 5.1(b) 所示. 两个分子之间的势能与它们质心之间距离的关系为

$$\text{当 } r>d \text{ 时},E_p=0$$

$$\text{当 } r\leqslant d \text{ 时},E_p=\infty$$

由图线可以看出,当两分子间的距离较大时,它们之间无相互作用力,分子作匀速直线运动,当二者质心间的距离减小到一定距离 d(即分子有效直径)时,便突然发生无穷大的斥力,以阻止分子间的接近,并使分子运动改变方向.

我们知道,分子是一个复杂的系统,把两个分子间的这种相互作用过程看成是两个无引力的弹性刚球之间的碰撞,只不过是为了使问题简化和形象化. 这种模型与理想气体微观模型相比,同样忽略了分子间的引力(因此,同样只适用于稀薄气体),但考虑了分子斥力起作用时两个分子质心之间有一定的距离,即考虑了分子体积. 而不是像理想气体微观模型那样,忽略了分子本身的大小.

二、分子的平均碰撞频率

气体输运过程的快慢与分子间相互碰撞的频繁程度有密切的关系. 为了表示这种频繁程度,我们引入分子碰撞频率的概念.

每个分子在单位时间内与其他分子发生碰撞的次数的多少是偶然的. 从统

计观点来说，对于研究气体的性质和规律特别重要的是每个**分子在单位时间内平均与其他分子相碰的次数**. 这个量称为分子的平均**碰撞频率**，以 $\overline{Z}$ 表示. 其数值的大小反映气体分子间发生碰撞的频繁程度.

为了推导分子平均碰撞频率的公式，我们来追踪一个分子 A，计算它在单位时间内与多少个分子相碰. 推导时，我们先把其余的分子看作是静止的，而考虑分子 A 以平均相对速率 $\bar{u}$ 运动，在时间 t 内，分子走过的平均路程为 $\bar{u}t$. 由图 5.2 可以看出，虽然分子的半径仅为 $d/2$，但当分子 A 前进时，只要其他分子的中心与 A 所扫过的圆柱体的轴线的距离小于 d，就能彼此相碰并使 A 改变方向（当然由于假定分子是刚球，碰撞时两分子质心之间的距离仍为 d）. 由此可以设想，如果以分子 A 的中心的运动轨迹为轴线，以分子的有效直径 d 为半径作一个曲折的圆柱体，则凡是中心在此圆柱体内的分子都会与 A 分子相碰，也只有在此圆柱体内的分子才会与分子 A 相碰. 为了便于计算分子碰撞频率，可以想象地把这曲折圆柱体折合成一个直圆柱体（体积不会改变）. 柱体的截面 $\sigma = \pi d^2$，叫做分子的**碰撞截面**. 在时间 t 内，相应的圆柱体的体积为 $\sigma\bar{u}t$，如果以 n 表示气体分子数密度，则在此圆柱体内的总分子数为 $n\sigma\bar{u}t$. 在时间 t 内，有这些分子与分子 A 相碰，因此，分子的平均碰撞频率为

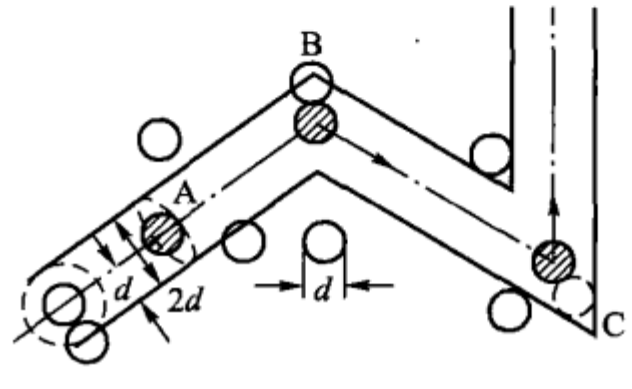


图 5.2　凡是中心在圆柱内的分子都会与分子 A 相碰

$$\overline{Z} = \frac{n\sigma\bar{u}t}{t} = \sigma\bar{u}n$$

上面是假定一个分子运动而其余分子都静止而得出的结果. 实际上一切分子都在运动，因此上式必须修正. 如果考虑所有分子都在运动并按麦克斯韦速率分布律分布，就可从理论上求出气体分子平均相对速率 $\bar{u}$ 与平均速度 $\bar{v}$ 之间存在以下关系：

$$\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$$

由此得出气体分子的平均碰撞频率为

$$\overline{Z} = \sqrt{2}n\sigma\bar{v} = \sqrt{2}\pi d^2\bar{v}n \qquad (5-1)$$

由此式可以看出，分子平均碰撞频率除与分子平均速率 $\bar{v}$、分子数密度 n 成正比外，还与分子有效直径 d 的平方成正比. 可见，分子的大小对碰撞的频繁程度起着重要的作用.

我们曾经指出，在输运过程中，可以认为，由麦克斯韦速率分布定律导出的气体分子平均速率公式 $\bar{v} = \sqrt{8\ kT/\pi m}$ 对局部区域的平衡态仍然成立. 此式表示 $\bar{v}$

与气体种类(m)和状态(T)有关. 又因 d 与分子种类有关,而 n 与气体状态有关,所以气体分子的平均碰撞频率的大小与气体的种类和所处的状态有关.

三、分子平均自由程

我们还可以从另一侧面描述气体分子间发生碰撞的频繁程度,为此引入分子平均自由程的概念.

分子在连续两次碰撞间所经过的自由路程的平均值,称为分子平均自由程,以 $\bar{\lambda}$ 表示.

由于在时间 t 内分子平均走过的距离为 $\bar{v}t$,而在这过程中分子平均地经过了 $\bar{Z}t$ 次碰撞,于是根据定义,平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}t}{\bar{Z}t} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \tag{5-2}$$

这说明,平均自由程与分子有效直径 d 的平方及分子数密度 n 成反比,而与平均速率无关. 这就是说,当分子大小和分子数密度一定时,平均地说分子每走多远碰撞一次这是确定的,而不论分子运动的快慢如何. 运动越快,只不过是在相同的时间内碰撞的次数越多.

由(5-2)式可看出,分子平均自由程的数值由气体种类和所处的状态决定. 对一定种类的气体而言,当其越稀薄时,分子的平均自由程越大. 为了找出 $\bar{\lambda}$ 与气体状态参量的关系,可以近似地将 $p = nkT$ 的关系代入(5-2)式①,于是得

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \tag{5-3}$$

这说明,当温度一定时,平均自由程与压强成反比.

【例 5-1】 试计算氮在标准状态下的分子平均碰撞频率 $\bar{Z}$ 和平均自由程 $\bar{\lambda}$,已知氮分子的有效直径为 3.70×10^{-10} m.

【解】 (1) 根据分子平均速率

$$\bar{v} = 1.59\sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.59\sqrt{\frac{8.31 \times 273}{28 \times 10^{-3}}}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= 453\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

及洛施密特数(在标准状态下任何气体分子的数密度)

---

① $p = nkT$ 是与理想气体微观模型相对应的,当分子大小不能忽略时,严格地说气体压强应稍大于此值.

$$n_0 = 2.69 \times 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3}$$

将数据代入(5-1)式即得

$$\begin{aligned}\bar{Z} &= \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n_0 \\ &= \sqrt{2} \times 3.14 \times (3.70 \times 10^{-10})^2 \times 453 \times 2.69 \times 10^{25}\ \mathrm{s}^{-1} \\ &= 7.41 \times 10^{9}\ \mathrm{s}^{-1}\end{aligned}$$

即每秒钟内平均碰撞次数达70亿次之多.

(2) 平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{453}{7.41 \times 10^{9}}\ \mathrm{m} = 6.11 \times 10^{-8}\ \mathrm{m}$$

即平均自由程为万万分之几米,约为氮分子有效直径的200倍.

由(5-3)式还可看出,当维持温度不变而将压强降至 $p_2 = 1.33 \times 10^{-2}$ Pa 时,分子平均自由程变为

$$\begin{aligned}\bar{\lambda}_2 &= \frac{p_1}{p_2}\bar{\lambda}_1 = \frac{1.01 \times 10^{5}}{1.33 \times 10^{-2}} \times 6.11 \times 10^{-8}\ \mathrm{m} \\ &= 0.464\ \mathrm{m} = 46.4\ \mathrm{cm}\end{aligned}$$

假若容器的线度是10 cm,则分子在容器中要往返若干次才会与另外的分子碰撞,尽管可以算出这时每立方厘米中还约有4×10^{12}个分子,但仍可以认为容器内是十分空旷的,分子可自由地在容器中飞来飞去.

表5-1列出了在标准状态下,一些常见气体的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 和分子有效直径 d. 表5-2列出了在0 ℃时空气分子在不同压强下的平均自由程.

表5-1 标准状态下,一些常见气体分子的 $\bar{\lambda}$ 和 d 值

气体	$\bar{\lambda}$/m	d/m
氢	1.123×10^{-7}	2.7×10^{-10}
氧	6.47×10^{-8}	3.6×10^{-10}
氮	1.798×10^{-7}	2.2×10^{-10}
氩	6.66×10^{-8}	3.2×10^{-10}

表5-2 0 ℃时,空气分子在不同压强下的 $\bar{\lambda}$ 值

压强/Pa	1.01×10^{5}	1.33×10^{2}	1.33	1.33×10^{-2}	1.33×10^{-4}
$\bar{\lambda}$/m	7×10^{-8}	5×10^{-8}	5×10^{-3}	5×10^{-1}	50

§5-2　黏性现象的宏观规律及其微观解释

一、气体的黏性现象及其宏观规律

力学中关于黏性流体运动的实验规律指出，当流体各层流速不同时，任意相邻两层流体之间将产生相互作用力. 力的作用结果，总是使流速小的那一层流体加速，使流速较大的那一层流体减速. 这种现象称为**内摩擦**或**黏性现象**. 这种相互作用力称为**内摩擦力**或**黏性力**.

气体的黏性现象可以通过下述实验观察出来. 如图 5.3 所示，在手摇转盘的轴上固定一个圆筒 A，在 A 筒外面用金属丝悬挂一个重量很轻的 B 筒，内外筒之间有空气间隙. 当转动 A 筒时，发现 B 筒也随之转动，直到悬挂 B 筒的金属丝产生的扭力矩阻止 B 筒的继续转动为止. 可见，这是由于一层层的空气之间出现黏性力以致 B 筒表面受到空气的黏性力的力矩而发生转动的.

在上述例子中，空气层是圆筒形的曲面. 为简单起见，我们来考虑平面气流层之间的黏性力. 设想气体被限制在两块位于 Oxy 平面的无限大的平行平板之间，下板($z=0$)静止，上板以恒速 u_m 沿 y 轴正方向流动，于是当流动稳定后，气流层流速 u 随 z 轴逐渐增大(图 5.4).

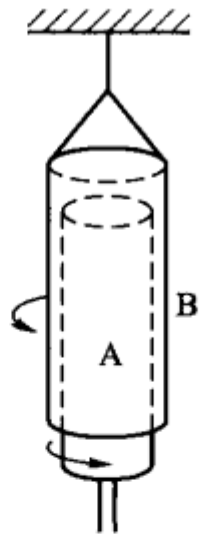


图 5.3　空气黏性现象的演示

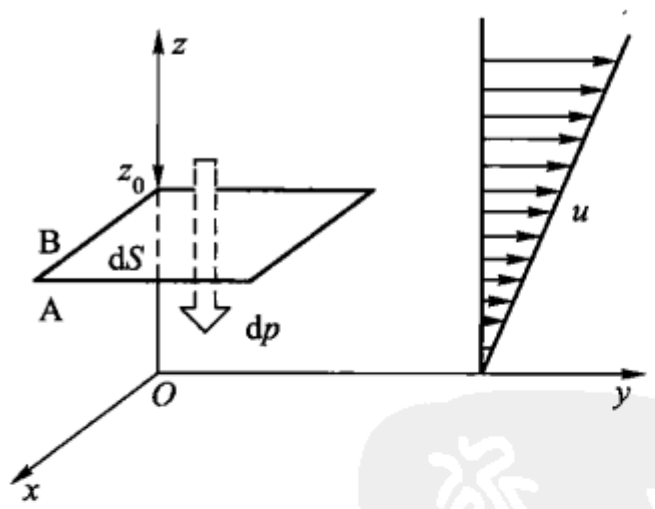


图 5.4　动量的输运

设想在 $z=z_0$ 处垂直于 z 轴作一截面将气体分成 A、B 两部分，则由于流速的不均匀，A 部将受到 B 部所施予的一个平行于 y 轴并沿 y 的正方向的力，而 B 部将受到 A 部一个大小相等方向相反的力. 实验结果表明：A、B 两部分相互作用的黏性力的大小 F，与两部分的接触面积 dS 和截面所在处的速度梯度$\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}$成正比. 写成等式即为

$$F=\eta\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S \tag{5-4}$$

上式叫做**牛顿黏性定律**,式中的比例系数 η 叫做气体的**黏性系数**,它与气体的性质和状态有关,其单位为 $\mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$(或 $\mathrm{kg\cdot s^{-1}m^{-1}}$).

根据动量定理 $\mathrm{d}p=F\mathrm{d}t$,可将上式改写成

$$\mathrm{d}p=\eta\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$$

式中 $\mathrm{d}p$ 为 A 部在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过截面 $\mathrm{d}S$ 自 B 部得到的动量. A 部受到 B 部所施予的向左的作用力 F,也就是 A 部在 $\mathrm{d}t$ 时间内从 B 部得到了向右的动量 $\mathrm{d}p$;B 部受到 A 部所施予的向左的作用力 F,也就是 B 部在 $\mathrm{d}t$ 时间内减小了向右的动量,并把这个动量 $\mathrm{d}p$ 传递给了 A.

考虑到动量是沿流速减小的方向输运的,当$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)>0$ 时,沿 z 轴正方向输运的动量是负值,即 $\mathrm{d}p<0$,而黏性系数恒为正,故为了表示动量迁移的方向,将上式写为

$$\mathrm{d}p=-\eta\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t \tag{5-5}$$

这就是流体黏性现象的宏观规律. 液体内的黏性力主要起源于分子间的相互作用力. 我们知道气体分子间的相互作用力很弱,那么气体黏性现象是怎样引起的呢?

二、气体黏性现象的微观解释

如上所述,当气体内存在速度梯度(即流速不均匀)时,气体内相邻两层间就出现内摩擦力. 从宏观上看来,这也就是在两流层间发生了定向的动量迁移,但是这个动量是沿 y 轴方向. 它是怎样沿 z 轴方向由 B 部传到 A 部来的? 这就必须考虑输运动量的微观机制.

从气体动理论的观点看来,无论气体是否有宏观流动,分子都在作无规则运动,各具有不同的无定向运动动量,但达到平衡态时,这种动量的平均值是零(动量是矢量). 当气体流动时,每个分子又在这个无定向动量上附加一个定向动量 mu(m 为分子质量,u 为该气体分子所在气层的流速. 根据上述假设,气体的流速沿 z 轴的正方向增大,所以截面 $\mathrm{d}S$ 以上 B 部分子的定向动量大而截面以下 A 部分子的定向动量小. 由于分子的无规则运动,A、B 两部分的分子不断交换,A 部分子带着较小的定向动量转移到 B 部,B 部分子带着较大的定向动量转移到 A 部. 结果造成 A、B 两部定向动量的不等值交换,使 A 部在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过 $\mathrm{d}S$ 面积净得了动量 $\mathrm{d}p$,宏观上形成了自上而下的动量输运过程. 这种动量输运的效果就相当于 A、B 两部互施黏性力,因此**气体的黏性现象是由于气体内大量**

分子无规则运动输运定向动量的结果.

根据以上定性分析,我们来定量计算这个输运的动量 dp,并且与宏观规律相比较,从而导出黏性系数与微观量的统计平均值之间的关系. 由于有关输运过程的问题非常复杂,为使问题简化,在推导中我们要提出一些简化假设,但所得结果仍能在一定程度上正确反映输运过程的基本性质和规律.

按照上面对黏性现象的分析,动量 dp 是 A、B 两部的分子在 dt 时间内通过 dS 面积交换动量而输运的总的净定向动量,所以它应等于 A、B 两部在此时间内通过此面积交换的分子对数乘以每交换一对分子所引起的定向动量的改变. 下面分几个步骤来计算 dp.

1. 计算在 dt 时间内,通过 dS 面积担任输运任务的分子数

先计算由 A 到 B 的分子数. 本来,A 部的分子是沿一切可能的方向移到 B 部的,为了简化计算,我们可以作一个统计性的简化假设:设将分子分为六组,各向 x、y、z 轴的正、负方向运动,由于分子运动的无规则性和分子数量极大,统计地说来分子沿各方向运动的机会是均等的,即沿每一方向运动的分子数占总分子数的 1/6(简化假设 1). 此外,我们知道分子无规则运动的速率是各不相同的. 为了简化,我们假定每个分子都以平均速率 $\bar{v}$ 运动(简化假设 2). 为求在 dt 时间内通过 dS 面的分子数,可以以 dS 为底,作一高度为 $\bar{v}dt$ 的柱体. 不难理解,这个柱体内平行于 z 轴向上运动的分子,经过时间 dt 后都能通过 dS(见图 5.5). 其数目等于柱体内分子总数的 1/6. 如果用 n 表示单位体积内的分子数,则在时间 dt 内由 A 部通过 dS 面移到 B 部的分子数就等于

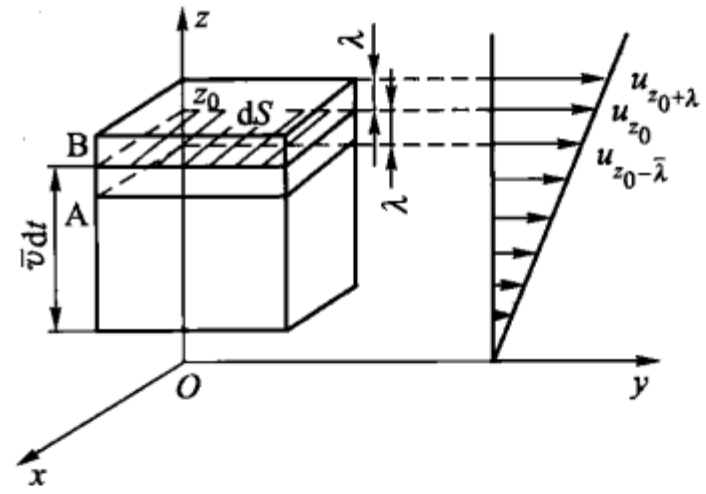


图 5.5　从微观观点计算输运动量的示意图

$$dN = \frac{1}{6} n\bar{v} dS dt \tag{5-6}$$

式中 n 应为 A 部的分子数密度,$\bar{v}$ 应为 A 部分子无规则运动的平均速率. 我们在研究黏性现象时假定气体各部分的温度和密度是均匀的. 因此,上式中的 n 和 $\bar{v}$ 也代表 B 部的分子数密度和平均速率.

根据同样的道理可知,在 dt 时间内通过 dS 面积由 B 移到 A 的分子数也如(5-6)式所示. 因此,在 dt 时间内通过 dS 面积交换的分子对数就等于 $\frac{1}{6} n\bar{v} dS dt$.

2. 计算每交换一对分子沿 z 轴正方向输运的净定向动量 dp'

这个动量也就是 B 部所得的、来自 A 部的一个分子的定向动量 $m_0 u_A$ 与 B

部所失的一个分子的定向动量 m_0u_B 之差. 因为不论 A 部、B 部,处于不同流层内的分子定向动量不同,因此必须计算 m_0u_A 与 m_0u_B 的确切数值. 在输运过程的简化理论中,为了计算这个问题提出一个所谓"一次碰撞同化"假设. 这就是说,任一分子当其运动到某一气层中与其他分子一发生碰撞,它就舍弃原来的定向动量,而获得受碰处的定向动量(简化假设 3),并且直至下次受碰之前,一直具有这个动量.

由于黏性力是发生在以 dS 面(几何面)为界的相邻两层气体之间的,由 A 部到 B 部(或由 B 到 A)输运动量的分子,只要通过 dS 面就算完成输运任务,而不论它通过 dS 后在何处再与其他分子相碰,所以应以 dS 面为界来考虑输运问题. 根据"一次碰撞同化"假设可以认为,通过 dS 面的分子应具有在此以前最后一次受碰处的定向动量. 显然各个分子的这个位置与 dS 面的距离是不同的. 但平均地说,可以认为这些分子(由 A 通过 dS 到 B 的分子和由 B 通过 dS 到 A 的分子)都是来自离 dS 面的距离为 $\bar{\lambda}$ 的地方,因此如以 u_{z_0} 表示气体在 z_0 处(dS 所在位置)的流速,$u_{z_0-\bar{\lambda}}$ 和 $u_{z_0+\bar{\lambda}}$ 分别表示在 $z_0-\bar{\lambda}$ 和 $z_0+\bar{\lambda}$ 处的流速. 则前述分子定向动量 m_0u_A 的具体值为 $m_0u_{z_0-\bar{\lambda}}$;m_0u_B 的值为 $m_0u_{z_0+\bar{\lambda}}$,所以每交换一对分子沿 z 轴正方向输送的净动量为

$$dp' = m_0u_{z_0-\bar{\lambda}} - m_0u_{z_0+\bar{\lambda}}$$

如果以 $\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}$ 表示 $z=z_0$ 处的速度梯度,显然有

$$u_{z_0-\bar{\lambda}} - u_{z_0+\bar{\lambda}} = -2\bar{\lambda}\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}$$

式中负号表示,当 $(du/dz)_{z_0}$ 为正,即流速沿 z 轴增加时,$z_0-\bar{\lambda}$ 处的流速将小于 $z_0+\bar{\lambda}$ 处的流速. 将其代入前式即得

$$dp' = -m_0 \cdot 2\bar{\lambda}\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} \tag{5-7}$$

式中负号表明,当流速是沿 z 轴正方向增加时(如图 5.5 所示情况),动量实际上是沿 z 轴负方向(即向流速减小的方向)输运的.

3. 计算 dN 个分子对所输运的净定向动量的总和 dp

显然

$$\begin{aligned} dp &= dp'dN \\ &= \left[-m_0 \cdot 2\bar{\lambda}\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}\right] \cdot \frac{1}{6}n\bar{v}dSdt \\ &= -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda}m_0\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}dSdt \\ &= -\frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}dSdt \end{aligned}$$

这就是从气体动理论导出的黏性现象的规律.

将此式与(5－5)式加以比较,可知此结果与由实验所得的宏观规律是一致的,而且可得出

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} \tag{5-8}$$

【例5－2】 实验测得标准状态下氢气的黏性系数为 $8.40\times10^{-6}\ \mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}}$. 试求氢气的平均自由程和氢分子的有效直径.

【解】 根据

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}$$

解出 $\bar{\lambda}$,并将 ρ、$\bar{v}$ 的有关公式代入,得

$$\begin{aligned}\bar{\lambda} &= \frac{3\eta}{\rho\bar{v}} = 3\eta\,\frac{RT}{pM}\sqrt{\frac{\pi M}{8RT}} = \frac{3}{2}\,\frac{\eta}{p}\sqrt{\frac{\pi RT}{2M}}\\ &= \frac{1.5\times8.40\times10^{-6}}{1.01\times10^{5}}\sqrt{\frac{\pi\times8.31\times273}{2\times2\times10^{-3}}}\ \mathrm{m}\\ &= 1.66\times10^{-7}\ \mathrm{m}\end{aligned}$$

又由

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^{2}p}$$

可得

$$\begin{aligned}d &= \left(\frac{kT}{\sqrt{2}\pi\bar{\lambda}p}\right)^{1/2}\\ &= \left(\frac{1.38\times10^{-23}\times273}{1.41\pi\times1.66\times10^{-7}\times1.01\times10^{5}}\right)^{1/2}\ \mathrm{m}\\ &= 2.25\times10^{-10}\ \mathrm{m}\end{aligned}$$

这些结果与表 5－1 相比,数量级相同(不完全一致的原因在于,黏性系数公式中的系数按精确理论不是$\frac{1}{3}$而是比$\frac{1}{3}$稍大).

由此可知,微观理论不仅导出了与宏观规律相同的结果,而且找出了黏性系数 η 这一宏观量与微观量的统计平均值 $\bar{v}$ 和 $\bar{\lambda}$ 之间的关系,从而揭示了决定黏性系数大小的微观机制. 从气体动理论的观点看来,因为气体黏性现象是由分子运动输运定向动量造成的,密度大相应于参加输运的分子数多,$\bar{\lambda}$ 大相应于每次

搬运的定向动量大，$\bar{v}$ 大意味着搬运者跑得快，所以 η 与 ρ、$\bar{v}$、$\bar{\lambda}$ 成正比.

§5-3 热传导现象的宏观规律及其微观解释

一、热传导现象的宏观规律

热传导是热传递的三种方式(热传导、对流、热辐射)之一. 它是当气体各处温度不均匀时热量由温度高处向温度低处输运的过程. 如图 5.6 所示，设气体温度沿 z 轴正方向逐渐升高. 如果在 $z=z_0$ 处垂直于 z 轴取一截面 $\mathrm{d}S$ 将气体分成 A、B 两部分，则热量将通过 $\mathrm{d}S$ 由 B 部传递到 A 部. 如以 $đQ$ 表示在时间 $\mathrm{d}t$ 内通过 $\mathrm{d}S$ 沿 z 轴正方向传递的热量，以 $\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}$ 表示 $\mathrm{d}S$ 所在处的温度梯度，则由实验得出，在 $\mathrm{d}t$ 时间内通过 $\mathrm{d}S$ 面积传递的热量 $đQ$ 不仅与 $\mathrm{d}t$ 和 $\mathrm{d}S$ 成正比，且与 z_0 处的温度梯度成正比，即

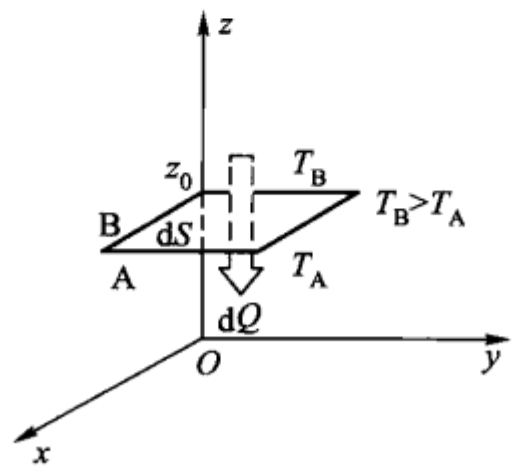


图 5.6 热量的输运

$$đQ = -\kappa\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t \tag{5-9}$$

式中的比例系数 κ 叫做气体的**导热系数**，它在数值上等于当温度梯度为单位数值时，在单位时间内通过垂直于温度梯度方向的单位面积所输运的热量. 其单位为 $\mathrm{W\cdot m^{-1}K^{-1}}$(或 $\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-3}\cdot K^{-1}}$)，负号表示热量沿温度减小的方向输运，此式叫做**傅里叶定律**.

二、热传导的微观解释

下面研究热传导现象的微观机制，并由气体动理论推导导热系数.

从气体动理论的观点看来，温度高的 B 部分子无规则运动的平均能量大，温度低的 A 部分子平均能量小. 由于分子的无规则运动，A 部的分子带着较小的能量进入 B 部，B 部的分子带着较大的能量进入 A 部，A、B 两部分交换分子的结果，发生了能量的不等值交换，结果使一定量的分子无规则运动能量从 B 部输运到 A 部，宏观上就形成了热量的传递.

从气体动理论推导热传导宏观规律的方法与上一节类似. 为了简化问题，我们只讨论温差引起的热传导而忽略温差引起的扩散现象. 因此认为 ΔS 两侧交换的分子数是对等的，A、B 两部的 $n\bar{v}$ 值相等(都取 z_0 处的值)，于是在此时间 $\mathrm{d}t$ 内，A、B 两部分通过 $\mathrm{d}S$ 面交换的分子对数为 $\frac{1}{6}n\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$. 根据能量均分定理，A 部

分子无规则运动的平均总能量为$\frac{1}{2}ikT_A$，B 部分子无规则运动的平均总能量为$\frac{1}{2}ikT_B$. 于是每交换一对分子，沿 z 轴正方向输运的能量为$\frac{1}{2}ik(T_A - T_B)$，而在时间 dt 内通过 dS 面输运的总能量，即沿 z 轴正方向传递的热量为

$$đQ = \frac{1}{6}n\bar{v}dSdt \cdot \frac{i}{2}k(T_A - T_B)$$

用温度梯度来表示温度差，则有

$$T_A - T_B = -2\bar{\lambda}\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$

因此

$$đQ = -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda} \cdot \frac{i}{2}k\left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0} dSdt$$

与热传导的宏观规律(5 -9)式相比，即得导热系数为

$$\kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda} \cdot \frac{i}{2}k \tag{5-10}$$

此式可改用比定容热容来表示. 因摩尔定容热容为

$$C_{V,m} = \frac{i}{2}R$$

而比定容热容为

$$c_V = \frac{C_{V,m}}{M} = \frac{iR}{2M} = \frac{ik}{2m_0}$$

将此关系及 $\rho = m_0 n$ 代入(5 -10)式，即得导热系数 κ 为

$$\kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V \tag{5-11}$$

此式表明，气体导热系数与气体密度、比定容热容、分子平均速率和平均自由程成正比，从而揭示了决定导热系数大小的微观机制.

§5 -4　扩散现象的宏观规律及其微观解释

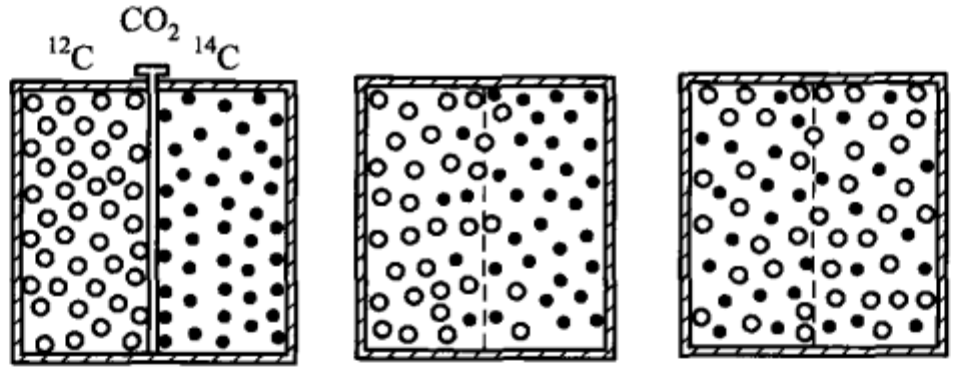
一、扩散现象的宏观规律

在混合气体内部，由于某种组分气体的密度不均匀而造成的分子从密度大的地方向密度小的地方迁移的现象叫做气体的**扩散现象**. 在 §4 -1 图 4.3 所示的实验中，我们已经看到溴气分子在空气中的扩散.

不同种类气体分子间的相互扩散过程情况比较复杂往往伴随有其他现象，

为了对扩散现象本身的规律进行研究，需要考虑一种单纯的扩散过程，即在扩散过程中既无热传导，也无宏观的气体流动现象. 为此，可取两种化学成分相同，但其中之一具有放射性的不同气体来研究. 例如 CO_2，其中的碳一种是 ^{12}C；另一种是具有放射性的 ^{14}C. 我们把这两种分子质量和有效直径基本相同的气体的扩散称为**自扩散**. 现在研究其中一种气体分子因本身密度的不均匀而进行的自扩散.

设在图 5.7 所示容器的两边，各盛有同温度同压强的两种气体 CO_2 和放射性 CO_2，中间被隔板隔开. 将隔板抽去后，由于原来两边压强相同，所以不产生宏观气流，只是由于每种气体本身密度的不均匀而由密度大的地方移向密度小的地方. 在扩散进行的过程中，两种气体分子进行位置互换，但由于两种分子的质量相同，碰撞截面相同，又由于气体原来的温度、压强等状态参量相同，因此两种分子互换时一切情况对等，以致在扩散进行的过程中容器各处气体的温度、总压强和总密度都始终保持均匀，而不会发生热传导和宏观气流现象，只出现每种气体因本身密度的不均匀而进行的扩散，从而保证了单纯扩散现象的进行.



(a) 两种气体被隔开　(b) 抽去隔板、气体分子开始扩散　(c) 直到两种气体均匀混合，扩散才停止

图 5.7　两种 CO_2 气体分子间的扩散

以下我们研究其中任一种气体扩散的宏观规律.

扩散现象的宏观规律与黏性现象及热传导现象相似，不同的只是它是由于气体密度的不均匀而引起的质量迁移. 设以 ρ 表示气体的密度[例如图 5.7(b)中放射性 CO_2 的密度]，此密度沿 z 轴正方向逐渐加大，如图 5.8 所示. 实验得出在 dt 时间内通过 dS 面积沿 z 轴正方向输运的放射性 CO_2 气体质量为

$$dm = -D\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0} dS dt \tag{5-12}$$

式中 $\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0}$ 表示 $z = z_0$ 处的**密度梯度**，比例系数 D 叫做气体的**扩散系数**. 扩散系数在数值上等于密度梯度为单位数值时，在单位时间内，通过垂直于密度梯度方

向单位面积所输运的质量. 扩散系数的单位是 $m^2 \cdot s^{-1}$. 式中负号表示质量向密度减小的方向输运. 此式称为**斐克定律**.

二、扩散现象的微观解释

下面以放射性 CO_2 气体为例研究扩散现象的微观机制,并从气体动理论推导扩散系数. 从气体动理论的观点看来,图 5.8 中 A 部的分子可以由于分子的无规则运动通过 dS 面而转移到 B 部;同样,B 部分子也可转移到 A 部. 但是由于 A 部分子数密度小,B 部分子数密度大,因此相同的时间内,由 A 部转移到 B 部的分子数少于 B 部转移到 A 部的分子数,结果在 A、B 间发生了放射性 CO_2 分子数量的不等值交换,这就在宏观上形成了物质的输运,从而呈现扩散现象.

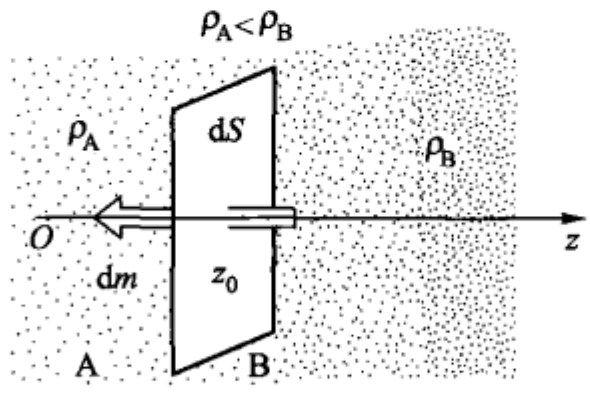


图 5.8　放射性 CO_2 的扩散

按照前述黏性现象的微观解释,关于计算由 A 部通过 dS 面转移到 B 部和由 B 部转移到 A 部的分子数的讨论,考虑到现在分子数密度不均匀的情况,并运用与前面相似的分析方法,可以确定在时间 dt 内通过 dS 面沿 z 轴正方向输运的气体的质量为

$$\begin{aligned} dm &= m_0\left(\frac{1}{6}n_A\bar{v}dSdt - \frac{1}{6}n_B\bar{v}dSdt\right) \\ &= \frac{1}{6}\bar{v}dSdt(\rho_A - \rho_B) \\ &= -\frac{1}{6}\bar{v}dSdt \cdot 2\bar{\lambda}\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0} \\ &= -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0} dSdt \end{aligned}$$

将上式与宏观规律(5 - 12)式相比,可得扩散系数为

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} \tag{5-13}$$

此式给出了扩散系数这一宏观量与微观量的统计平均值 $\bar{v}$、$\bar{\lambda}$ 之间的关系,从而揭示了这一系数的微观实质.

上述讨论也适用于其中另一种 CO_2(^{12}C)气体的输运过程.

现将一些常见气体在标准状态下的黏性系数、导热系数和扩散系数的实验值列表如下:

表 5-3　气体在标准状态下的 η、κ、D 的实验值

	$\eta/(\mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}})$	$\kappa/(\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-3}\cdot K^{-1}})$	$D/(\mathrm{m^2\cdot s^{-1}})$
H_2	0.84×10^{-5}	16.8×10^{-2}	12.8×10^{-5}
O_2	1.89×10^{-5}	2.42×10^{-2}	1.81×10^{-5}
N_2	1.66×10^{-5}	2.37×10^{-2}	1.78×10^{-5}
CO_2	1.39×10^{-5}	1.49×10^{-2}	0.97×10^{-5}

§5-5　三种输运现象的讨论及理论与实验结果的比较

一、三种输运现象的共性

以上三种输运过程显然有许多共同之处，为了找出它们之间的共性，我们把前几节讨论的结果列表如下：

现象	不均匀的宏观量	输运的宏观量及其规律	交换的物理量	系数
黏性	流速	动量 $\mathrm{d}p=-\eta\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$	分子的定向动量	$\eta=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}$
热传导	温度	热量 $đQ=-\kappa\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$	分子无规则运动的平均总能量	$\kappa=\frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}c_V$
扩散	密度	质量 $\mathrm{d}m=-D\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$	分子数	$D=\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$

由上表可以看出，从宏观看来，各种输运现象的产生都是由于气体内部存在某种物理量的不均匀性，各种物理量的梯度表示了这种不均匀性的程度. 各种相应的物理量的输运方向都是倾向于消除该物理量的不均匀性，直到这种不均匀性消除(梯度为零)，输运过程才停止，系统才由非平衡态到达平衡态.

从微观观点看来，在物理量不均匀的外部条件下所以能发生输运过程的根本原因，在于分子的无规则运动. 由于这种运动，原来存在于气体中的不均匀的物理性质才能因分子的这种不断“掺和”而趋于均匀一致. 至于输运过程的快

慢，在输运截面 dS 和不均匀量的梯度一定的条件下，它一方面决定于分子无规则运动的平均速率 $\bar{v}$，同时还决定于分子间碰撞的频繁程度，在分子平均速率相同的情况下碰撞越频繁，输运过程就进行得越缓慢. 输运过程所以具有一定的速率，就是分子运动和分子碰撞这两方面矛盾统一的结果. 各种迁移系数中都含有 $\bar{v}\bar{\lambda}\left(=\dfrac{\bar{v}^2}{\bar{Z}}\right)$ 正是反映了输运过程的这一微观机制.

二、理论与实验结果的比较

在前几节中，我们从分子动理论出发推导出了各种输运过程的规律，结果与实验所得的宏观规律基本一致. 但是，如要检验这种微观理论的正确性，还必须考虑这三个迁移系数公式所表示的迁移系数与微观量的统计平均值的关系是否与实验结果相符. 为此我们利用 $\rho = m_0 n$，$\bar{v} \propto \sqrt{T/m_0}$，$\bar{\lambda} \propto 1/\sigma n$ 及 $n \propto p/T$ 等关系，将三个迁移系数的公式变换形式，得出结果如下：

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} \propto \sigma^{-1} m_0^{1/2} T^{1/2} \tag{5-14}$$

$$\kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} c_V \propto c_V \sigma^{-1} m_0^{1/2} T^{1/2} \tag{5-15}$$

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} \propto \sigma^{-1} m_0^{-1/2} p^{-1} T^{3/2} \tag{5-16}$$

式中 σ、m_0 为表示气体分子特点的量，与气体种类有关；T、p 为表示气体状态的量，以上三式说明，三种迁移系数不仅与气体性质有关，而且与所处状态有关. 这一结论与实验事实相符. (5-14)式与(5-15)式还说明气体的黏性系数 η 和导热系数 κ 与气体压强无关. 黏性系数与压强无关的结论最初是麦克斯韦于 1860 年从理论上得出来的，当时包括麦克斯韦本人在内的许多人都认为，在讨论中一定有错误，因为这一结论是难以置信的. 但是迈耶以及麦克斯韦的实验都表明，在很大范围内(实验由大气压强开始直到 13.3 Pa)动量的输运是与气体的压强无关的. 因此，这一实验为气体动理论的正确性提供了一个重要的证明. 实际上，η(和 κ)与 p 无关的结论是很容易从理论上说明的. 当 p 降低时，固然由于 n 的减少而使通过 dS 面两边的分子对数目减少，但由于 n 的减少，使 dS 面两边的分子能够从相距更远的气层无碰撞地通过 dS 面(因 $\bar{\lambda} \propto 1/n$)，因而每交换一对分子，所输运的动量(和能量)增大. 由于存在着这两种相反的作用，结果使 η(和 κ)与 p 无关.

(5-14)式说明，气体的黏性系数随温度 T 的升高而增大，与液体黏性系数随温度变化的情况恰恰相反. 这一结论也已经被实验所证实. 其原因在于：液体

黏性主要来源于分子力，温度愈高，分子力愈弱，因而 η 愈小. 而气体黏性来源于分子输运定向动量，温度越高，分子运动越快，单位时间内交换分子对的数目越多，输运定向动量越多，因而 η 越大. (5-16)式说明，D 与 p 成反比，这也与实验结果相符.

但是，以上三式与实验事实并不完全相符.

首先，实验数据表明，以上三式中的系数实际并不严格等于 1/3，而且都与气体的性质有关. 其次，三式分别表明，η 和 κ 与 $T^{1/2}$ 成正比，D 与 $T^{3/2}$ 成正比. 但实验结果，η 和 κ 约与 $T^{0.7}$ 成正比，D 与 $T^{1.75\sim2.0}$ 成正比，都比理论值大. 最后，根据以上三式，可以通过测定 η、κ、D 而求出 $\bar{\lambda}$，从而算出分子碰撞截面 σ，但用三种方法求同一种气体分子的 σ 所得结果并不完全相同.

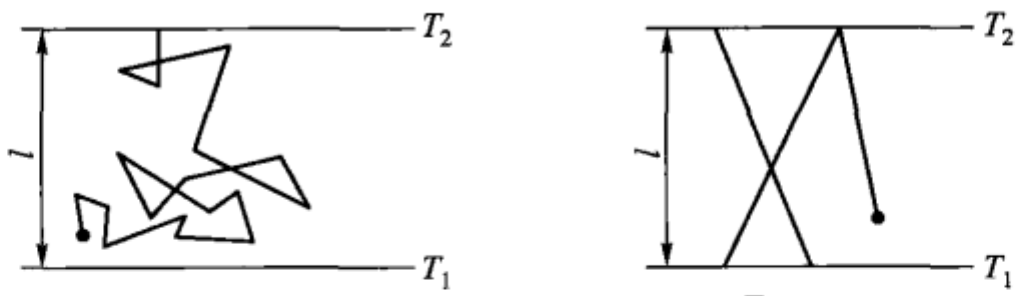
理论对于实验结果的偏离，其原因来自多方面. 例如我们把气体分子间的相互作用力简化为无引力的刚球模型，认为分子间无引力，并且分子有效直径与 T 无关. 实际上分子间除了在极接近时有很强的斥力作用(看作是刚球间的碰撞)外，在比较接近时还有较弱的引力作用，且分子有效直径随 T 的增大而减小，因而碰撞截面随 T 的增大而减小. 又如我们对非平衡态过程近似地使用了在平衡态条件下得出的公式. 这些都是造成理论结果对于实际发生偏离的原因. 进一步的理论研究表明，修正分子力模型和采用精确的统计方法可以使理论与实验结果符合得更好.

从以上所述可以看到，气体动理论在解决气体输运过程这类由非平衡态向平衡态过渡的问题上也是相当成功的. 尽管这种初级理论的结果不够精确，但它能用简单的物理图像说明输运现象的微观本质，并且由此理论算出的三个系数 η、κ、D 具有与实验结果相同的数量级. 所以，这是一个成功的理论.

三、低压下气体的黏性现象和热传导

在前面讨论输运过程的微观理论时，我们实际上对气体的密度范围有了规定：既假定气体足够稀薄，以致分子间的吸引力可以忽略不计. 又假定气体足够稠密，以致分子间碰撞的机会远大于分子与器壁碰撞的机会，即假定分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 远小于容器的线度 l[图 5.9(a)]. 我们就是在这些条件下得出三个迁移系数公式的. 气体的黏性系数和导热系数与压强无关的结论，也只能在这个范围内才能成立.

实验事实表明，当压强足够低，气体极度稀薄. 以致分子平均自由程 $\bar{\lambda}$ 增大到 $\bar{\lambda}\geqslant l$ 时，η 和 κ 随压强的降低而减小，如图 5.9(b)所示. 这是因为这时气体分子间互不发生碰撞，而直接在温度不同(或流速不同)的两层器壁间来回输运能量或动量，因此每变换一对分子所输运的物理量是一定的，与压强无关. 而另一方面，担任输运任务的分子数却随压强的降低而减小，因此在低压条件下，黏



(a) 当$\bar{\lambda}$远小于容器的线度l时，η和κ与p无关　　(b) 当$\bar{\lambda} \geqslant l$时，$\eta$和$\kappa$随$p$的降低而减小

图 5.9

性系数 η 和导热系数 κ 将随压强的降低而减小.

由上可知，高度稀薄的气体的导热性能极差. 日常生活使用的保温瓶（杜瓦瓶），瓶胆的内外两层玻璃（相距约 2 mm）间抽成真空（13.3 Pa 以下）就是这个道理.

阅读材料（Ⅰ）

远离平衡态的非平衡态过程研究工作简介

本章研究了稀薄气体的三种输运过程，从气体的三种输运过程作比较所列的表中可以看出，各种输运过程都倾向于消除系统内原有的不均匀性，使系统由非平衡态回复到平衡态. 从微观观点看来，这些过程都使系统的无序化程度增加，使系统达到最无序的状态——平衡态.

然而在生物界和人类社会却呈现出另外一番景象. 进化的结果，导致物种越加繁多，功能和结构越加精巧，有序化程度增加. 即便在无生命领域，也能发现许多自发形成的宏观有序现象. 例如，岩石中规则的花纹；天空中的云形成的整齐排列的“云街”；松花蛋中漂亮的“松花”等.

在实验室中也可以观察到许多自发形成有序结构的例子. 1900 年法国青年物理学家贝纳德（Benárd）观察到如下实验现象：在容器中注入一薄层液体（如樟脑油），从容器下方均匀缓慢地加热. 开始时，液体内部上下温度梯度不大，$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$（输运热量的速率）与温度梯度成线性关系，液体没有任何宏观运动现象. 肉眼看去呈均匀状态. 此时，液体内部依靠分子无规则运动相互碰撞传递热量，继续加热，液体在竖直方向上温度梯度增大. 当温度梯度达到某一阈值时，液体中出现有规律的定向流动——自由对流，从容器上方俯视，液体表面上可观察到一个个挨在一起的六边形（图 5.10）. 后来称此实验为贝纳尔德实验. 20 世纪 60 年代初期，德国物理学家哈肯发现，当外界供给的能流很小时，激光器的作用像一盏普通的灯，它发射出长度只有几米的非相干波列. 当输入

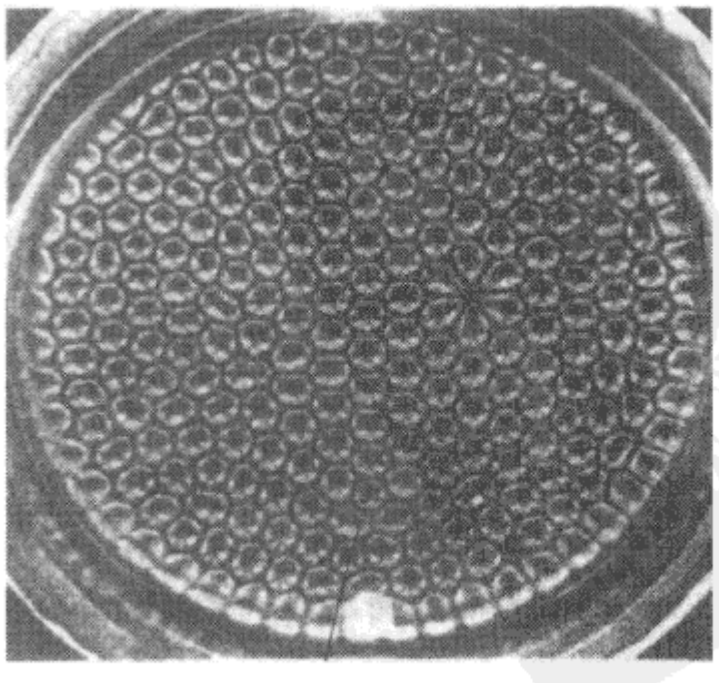


图 5.10　贝纳德对流格子

功率超过某一定值时,激光器就会发射出波长很长(达 30 km)的相干波列.表明原来无规振荡的原子发射系统变成发生相同振荡的系统.所有这些现象,都是**系统在一定的条件下,自动地组织起来形成空间或时间上的有序状态.这一类现象称为自组织现象**.

分析以上所举的各种自组织现象,可以看出其共同点是系统与外界或有物质交换或有能量交换,即它们都是非孤立系.1969 年,比利时物理学家普里高津把那些在非平衡条件下系统通过与外界交换物质和能量以及通过内部能量耗散过程,产生和维持的时间或空间的有序结构概括为"耗散结构".

形成和维持耗散结构至少需要两个条件,其一是体系必须是非孤立系;其二是体系必须存在某种非线性动力学过程,为了初步理解非线性动力学过程,作为一个例子我们再回顾一下气体的三种输运过程,由表述三种输运过程规律的(5-5)、(5-9)、(5-12)式可以得到

$$\mathrm{d}p/\mathrm{d}t \propto (\mathrm{d}u/\mathrm{d}z)_{z_0}$$

$$đQ/\mathrm{d}t \propto (\mathrm{d}T/\mathrm{d}z)_{z_0}$$

$$\mathrm{d}m/\mathrm{d}t \propto (\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}z)_{z_0}$$

式的左方皆为输运物理量的速率;式右方皆为相应的梯度.三式表明,气体三种输运过程输运某物理量的速率与各自相应的梯度呈线性关系,称为非平衡态的线性区,在线性区,体系偏离平衡态不远.当体系远离平衡态时,那些与各输运速率相应的量和那些与梯度相应的量之间出现高次幂的正比关系.这就是一种非线性动力学过程.在自然界里,还存在其他许多由非线性方程(代数方程、微分方程,积分方程等)制约的过程,在这种过程中,系统的某种涨落被放大,从而出现有序结构.

对远离平衡态问题的研究,在最近的二三十年内相当活跃.目前,在这个领域里不同的学派从不同的角度进行探索,取不同的名称,如以普里高津为首的比利时学派称为"耗散结构理论",哈肯的"协同学",托姆的"突变论".尽管名称各异,方法上也有不少差别,但目标基本相同,主要思路也很类似:各学派都是从稳定性分析出发,通过非线性动力学分析和对涨落的研究来弄清有序现象的宏观行为和微观实质.

对远离平衡态问题研究的开展,使我们对自然界有了一个比较全面的认识:在平衡态附近,过程朝着趋向平衡态的方向进行.从微观机制看是向更加无序化的方向发展;在远离平衡态的条件下,发展过程可发生突变,导致结构的形成和有序化程度的增加.

远离平衡态问题的理论研究,所涉及的领域已远远超出热力学体系,如生物体就是一种高级的耗散结构.目前已有人开始用耗散结构理论探索和解释各种生命过程,诸如生命起源、生物进化、生物形态、胚胎发育、神经信息的传递、生物组织的生长、癌症的发生和防治等.此外,在化学、地质学、地球物理、天体物理乃至社会科学中该理论也得到重视和应用.

阅读材料(Ⅱ)

温 室 效 应

从地球辐射收支平衡的假设,可以导出大气上层温度为 -20 ℃,但地表的平均温度为 15 ℃,只有这样高的温度才适合生物繁茂的生长.两者相差 35 ℃,这是什么原因?图 5.11 为15 ℃的黑体辐射分布,其极大值在波长为 10 μm 数量级的红外波段内,大气中的 CO_2 和水汽恰好

是此波段辐射的强吸收体. 只需 2 m 厚的一层含 0.03% CO_2 的大气,就可将 $\lambda = 15\ \mu m$ 的全部红外辐射吸收掉. 对于 18 μm 以上和 8.5 μm 以下的辐射,水汽是最主要的吸收体. 在 $\lambda = 8.5 \sim 12\ \mu m$ 之间,有一个可让大部分地球辐射通过的"窗口". 水汽和 CO_2 吸收红外辐射,也重新发射红外辐射,但这是向四面八方的辐射. 所以其中有一半回到地表. 水汽和 CO_2 这种保护地表热量散失的作用,叫做温室效应(greenhouse effect)正是大气中温室气体,即水汽和 CO_2 使地表维持在 15 ℃的平均温度上,为人类和整个生物圈提供了一个温暖的环境.

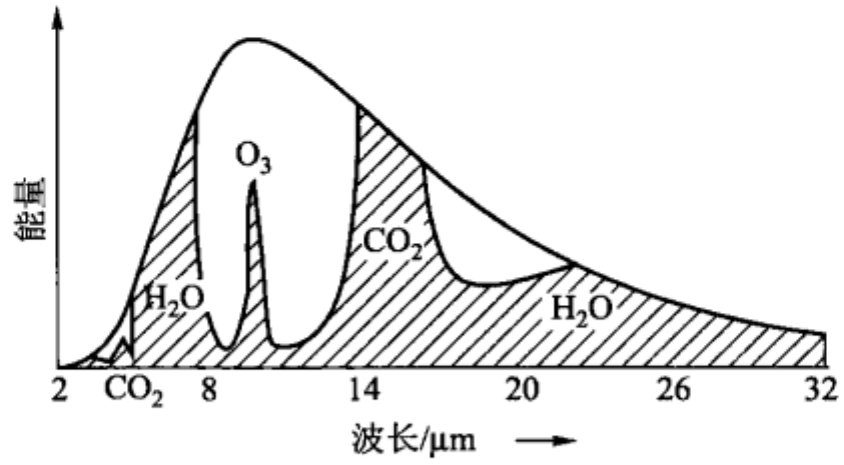


图 5.11　温室效应

在 18 世纪工业革命以前的几百年间大气中 CO_2 的含量保持在 280 ppm(百万分率)的天然水平,在使用矿物燃料的工业化进程中 CO_2 在大气中积累起来,当前已达 350 ppm 的浓度,比工业化前高出 25%. CO_2 浓度的增高是否会使全球气候变暖? 计算机模拟表明,过去一个世纪全球地表温度大约升高了 1 ℃,并预言,如果 CO_2 浓度比工业化前增加一倍,即达到 560 ppm. 全球地表温度将提高 1 ~ 5 ℃. 温升 1 ℃是很难同观测值比较的,因为局域温度的起伏要比它大,而全球温度的平均并不那么容易测得. 长期地质记录提供了有益的检验,图 5.12 给出了过去 16 万年温度与 CO_2 浓度的关联. 这里 CO_2 的浓度是从南极古代冰层的气泡中分析出来的,当时空气的温度则由雪中氧同位素 ^{18}O 和 ^{16}O 的含量之比推断出来,因这比值依赖于温度. 此图清楚地显示了两者之间的相关.

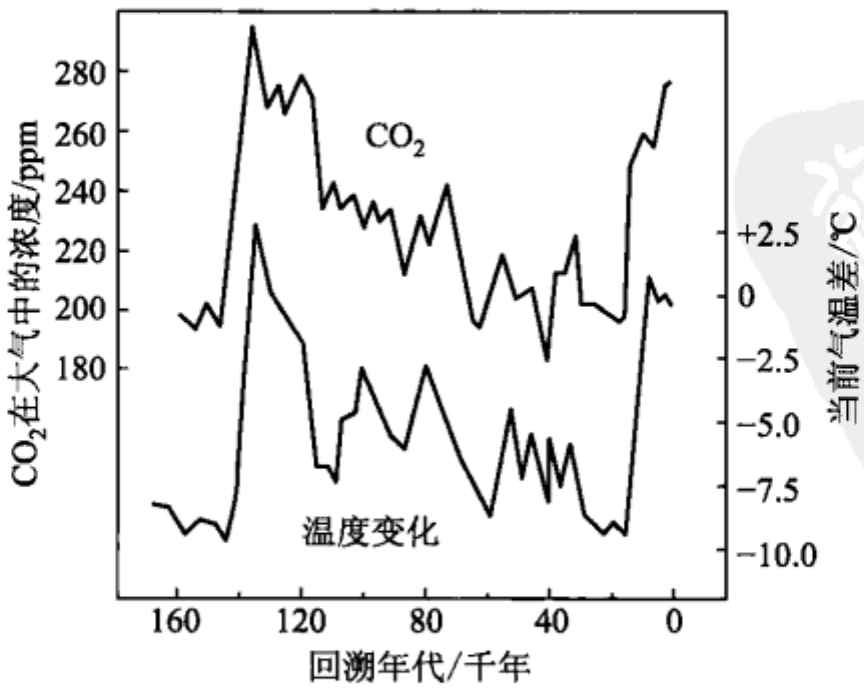


图 5.12　气温与 CO_2 浓度的关联

全球变暖的后果很难完全预料，恐怕最严重的问题是海面因水的膨胀和两极冰川的消融而升高，造成沿岸土地大面积淹没，此外对农作物的影响也是很大的.

第五章思考题

5.1 用哪些方法可使气体分子的平均碰撞频率减小？用哪些方法可使分子的平均自由程增大？这种增大有没有一个限度？

5.2 用微观理论推导黏性定律及黏性系数公式所采用的基本观点和方法是什么？推导中经过了哪几个步骤？

5.3 在讨论扩散问题时，为什么要用分子质量相等、分子大小差不多的两种气体进行互扩散？不满足此条件可以进行扩散吗？

5.4 怎样从三个迁移系数与气体分子微观量的统计平均值间的关系分别理解它们的物理意义？

5.5 既然空气的导热系数与压强无关，为什么杜瓦瓶的夹层内部要抽成真空？

5.6 本书在计算通过 dS 面输运的分子数时，是采用简化方法按单位时间内沿垂直于 dS 面方向通过单位面积的分子数为 $\frac{1}{6}n\bar{v}$ 计算的. 精确计算结果表明，如果按单位时间内分子沿一切可能方向通过 dS 单位面积的分子数为 $\frac{1}{4}n\bar{v}$ 计算，最后导出的黏性系数公式仍为 $\frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}$，对此应如何理解？

5.7 从无引力的弹性刚球模型的分子势能图线（图 5.1）看来，当气体分子有效直径 d 趋于零时就可看成理想气体. 但由分子平均碰撞频率公式看出，这时分子间的碰撞也极少发生，那么理想气体内部压强的概念应如何从微观上进行解释？你能从分子输运动量的角度给予解释吗？试证明：按这种方法计算理想气体内部压强的公式仍为 $p=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$.

第五章习题

5.1 真空管的真空度约为 1.33×10^{-3} Pa，求在 27 ℃时单位体积中的分子数及分子平均自由程.（已知空气分子的有效直径 $d=3.00\times10^{-10}$ m，空气的平均摩尔质量 $M=28.9$ g/mol）

5.2 某种气体分子在 25 ℃时的平均自由程为 2.63×10^{-7} m

（1）已知分子的有效直径为 2.6×10^{-10} m，求气体的压强.

（2）求分子在 1.0 m 的路程上与其他分子的碰撞次数.

5.3 容器中有质量一定的气体，问分子平均自由程 $\bar{\lambda}$ 和平均碰撞频率 $\bar{Z}$ 在①等温过程中如何随 p 变？②等压过程中如何随 T 变？③等体过程中如何随 T 变？

5.4 氮在 54 ℃的黏性系数为 1.9×10^{-5} N·s·m^{-2}，求氮分子在 54 ℃和压强为 6.66×10^{4} Pa 时的平均自由程和分子有效直径.

5.5 一定量气体先经过等体过程使其温度升高一倍，再经过等温过程使其体积膨胀为原来的二倍，问后来的平均自由程 $\bar{\lambda}$，黏性系数 η，导热系数 κ，扩散系数 D 各为原来的多少倍？

5.6　试计算在温度 300 K 压强为 1.01×10^{5} Pa 下，单位体积内的气体分子在每秒钟内相互碰撞的总次数 N. 已知气体的黏性系数 $\eta=3.0\times10^{-5}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$.

5.7　在图 5.3 所示的装置中，二共轴圆筒之间充满氢气，内筒半径 $r=8\times10^{-2}$ m，二圆筒间的距离 $d=2\times10^{-3}$ m，当内筒转动时，外筒在黏性力矩的作用下也发生转动，直到悬线产生的扭力矩阻止其转动为止，此时内筒转速为 $n=10$ r/s. 已知氢气的黏性系数为 $\eta=8.42\times10^{-6}\ \mathrm{kg\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}}$，试求外筒内表面上每单位面积所受的切向力.

5.8　已知氦气和氩气的相对原子质量分别为 4 和 40，它们在标准状态下的黏性系数分别为 $\eta_{He}=18.8\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$ 和 $\eta_{Ar}=21.0\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$，求：

（1）氩分子与氦分子的碰撞截面之比 σ_{Ar}/σ_{He}；

（2）氩气与氦气的导热系数之比 κ_{Ar}/κ_{He}；

（3）氩气与氦气的扩散系数之比 D_{Ar}/D_{He}.

5.9　热水瓶胆的两壁间相距 $l=0.4$ cm，其间充满温度 $t=27$ ℃ 的氮气，氮分子的有效直径 $d=3.1\times10^{-8}$ cm，问瓶胆两壁间的压强降低到多大数值以下时，氮的导热系数才会比它在大气压下的数值小？

5.10　欲测氮的导热系数，可将它装在半径 $r_1=5\times10^{-3}$ m 和 $r_2=2\times10^{-2}$ m 的两个共轴圆筒之间. 内筒的筒壁上绕有电阻丝加热. 已知内筒每米长度上所绕电阻丝的阻值 $R=10\ \Omega$，加热电流 $I=1.0$ A，外筒保持恒温 $t_2=0$ ℃，过程稳定后内筒的温度 $t_1=93$ ℃.

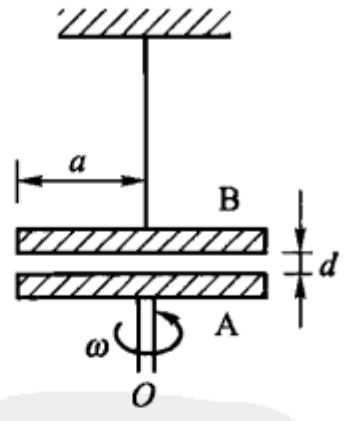
（1）试证氮的导热系数

$$\kappa=\frac{I^2R}{2\pi(t_1-t_2)}\ln\frac{r_2}{r_1}.$$

（2）求 κ 的数值.

（设实验中氮的压强很低，对流可以忽略.）

5.11　如图所示装置中有两个圆盘，B 固定在悬丝下端，A 可绕 O 轴转动，当 A 盘转动时，B 因受空气摩擦力矩而开始转动，直至所受悬丝扭力矩与此平衡为止，设这时 A 的角速度为 ω，已知圆盘半径为 a，盘间距离为 d，气体黏性系数为 η，试求此摩擦力矩.



第 5.11 题图

5.12　从地面往下钻深孔表明，地层每深 30 m，温度升高 1 ℃，设地壳的导热系数为 $8.36\times10^{-1}\ \mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$，问每秒内从地核向外传出的通过每平方米表面积的热量有多少？

第六章　实际气体　固体　液体

在前几章中，我们分别介绍了研究物质热运动规律的两种理论——热力学（宏观理论）和分子动理论（微观理论）的基本内容，并且以最简单的热力学系统——稀薄气体[①]为例，说明了运用这两种理论研究热学问题的基本观点和方法. 通过这些讨论对稀薄气体的性质和行为有了比较深入的了解. 在研究稀薄气体时，除了对于输运过程中的碰撞问题必须考虑分子本身的大小，从而运用了无引力的弹性刚球模型外，在其余场合运用的都是理想气体模型. 在本章中，我们将运用范德瓦耳斯气体模型来研究实际气体，并且介绍更为复杂的热力学系统——固体和液体的性质和有关规律. 关于固体，主要介绍晶体的特点、晶体的微观结构、晶体中粒子的几种结合力，并介绍固体热膨胀规律及其微观解释. 关于液体，主要介绍液体的表面张力现象及其有关问题.

§6-1　范德瓦耳斯方程

如前所述，理想气体物态方程 $pV=\frac{m}{M}RT$ 只在气体压强趋近于零的极限情况下才准确成立. 实验事实表明，在几十个大气压的压强范围内，许多气体的行为都近似地符合理想气体物态方程，但当压强很高时，这个方程与气体实际行为之间的偏离就很大了. 为了找出能够更好地符合气体实际行为的物态方程，人们从理论上和实验上进行了大量工作，提出了很多种实际气体物态方程. 下面只介绍一种形式最简单，物理意义较简明的方程，称为**范德瓦耳斯方程**.

荷兰物理学家范德瓦耳斯（J. D. van der Waals，1837—1923）分析了理想气体物态方程与实际不符的原因，指出了这个物态方程在气体微观结构理论上的缺陷，并在理想气体物态方程的基础上针对这个问题进行修正，从而于 1873 年提出了比理想气体物态方程能够更广泛、更精确地反映实际气体行为的物态方程.

一、理想气体微观模型的基本缺陷和范德瓦耳斯气体模型的提出

理想气体的微观模型把气体分子看成是无引力的弹性质点. 即忽略了分子固有的体积（实际上是忽略了两个分子质心间的距离减小到一定值 d 时就

---

① 这里指分子之间平均距离较大，以至分子力可以忽略（除碰撞的一瞬间外）的气体.

出现的斥力)和分子间的引力.在气体处于高压状态下,这二者都是与实际不符的.

首先分析分子体积问题.根据分子有效直径的数量级为 10^{-10} m,可估计每 1 mol 气体内所有分子固有体积的总和为 $N_A \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \approx 2.5 \times 10^{-6}$ m^3.但是这些分子处于最紧密状态所必须占有的空间却比分子固有体积的总和大,理论上证明,前者约等于后者的四倍.即 1 mol 气体分子处于最紧密状态所占有的空间(其大小以 b 表示)约为 10^{-5} m^3.我们知道在标准状态下,1 mol 气体的体积 $V_{m,0} = 22.4 \times 10^{-3}$ m^3/mol,可见这时气体分子处于最紧密状态所占有的空间只有整个气体体积的万分之四,因此,在低压条件下 b 值可以忽略,但是当 $p = 1.01 \times 10^8$ Pa 时,气体体积约减小到22.4×10^{-6} m^3,这时 b 值就不能忽略了.

关于 b 约等于 1 mol 气体分子固有体积总和的四倍这个问题可简单证明如下.假定分子都是两两相碰的,三个和三个以上的分子相碰的情况极为少见,可以忽略.设想容器内两个直径为 d 的分子 A、B 相碰的情况,由图 6.1 可知,由于两个分子都有一定体积,当两个分子相碰时,分子 A 的中心不能进入一个体积为 V 的"禁区".V 的大小为$\frac{4}{3}\pi d^3 = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8 \times \frac{4}{3}\pi r^3$,即两个分子的"禁区"的体积为分子体积的八倍,对于一个分子来说,运动的"禁区"就等于分子体积的四倍,即 $4V_0$.对于 1 mol 气体的 N_A 个分子,总禁区为 $4N_A V_0$.此即 1 mol 气体分子处于最紧密状态所占有的空间 b.

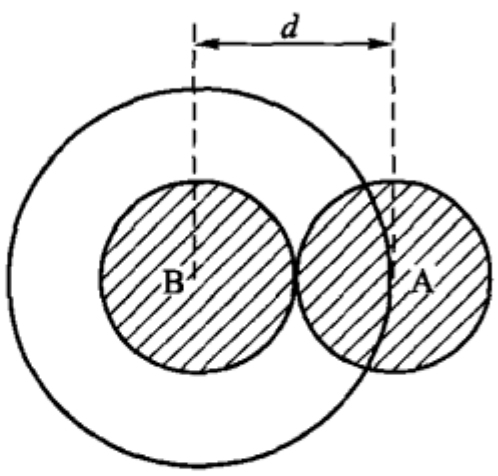


图 6.1　两个分子相碰不能进入的"禁区"

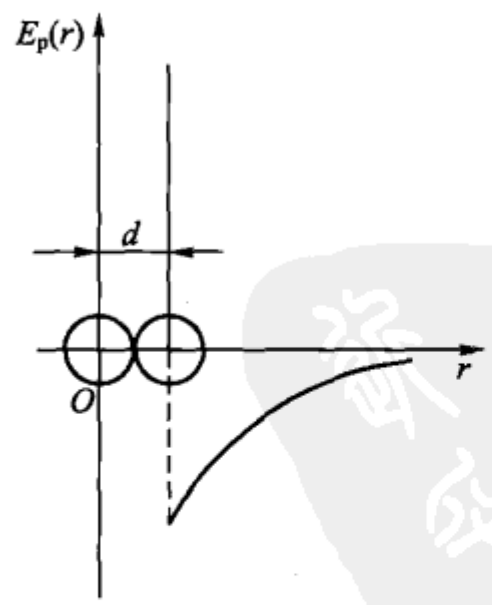


图 6.2　弱引力的弹性刚球模型(苏节伦模型)的分子势能曲线

其次分析分子间的引力.在稀薄气体中,分子间平均距离较大,此时分子力可以忽略.但当压强增大,分子间平均距离减小到 10^{-9} m 以下时,分子间的引力

就不能忽略.

由上可知,在气体比较稠密的情况下,“无引力的弹性质点”这一分子力模型已不再适用.针对这些缺陷,提出了另一种模型——**弱引力的弹性刚球模型**,也称**萨瑟兰**(Suther land)**模型**.其分子势能图线如图 6.2 所示.这种模型除考虑了分子间斥力,并按 §5-1 所述无引力的弹性刚球模型把分子间的斥力作用看成是具有一定体积的刚球之间的弹性碰撞外,还考虑了分子间的引力.即把分子看成彼此间有弱引力的弹性刚球.其分子势能随分子质心之间距离 r 变化的关系为

当 $r>d$ 时,$E_p=-\dfrac{c'}{r^{t-1}}$

当 $0<r\leqslant d$ 时,$E_p=\infty$

二、范德瓦耳斯方程

根据以上模型,可以对理想气体物态方程进行如下修正并建立另一种物态方程.

1. 分子体积引起的修正

1 mol 理想气体物态方程 $pV_m=RT$ 中,V_m 是 1 mol 气体的体积(即容器的容积).对于理想气体而言,V_m 也就是每个分子可以自由活动的空间大小,因每个分子本身的体积可以不计,故容器有多大容积,每个分子就有多大的可以自由活动的空间.

但是,当气体分子本身的体积不可忽略时,在气体体积仍为 V_m 的情况下,分子可以自由活动的空间却减小为(V_m-b),式中 b 为 1 mol 气体分子处于最紧密状态下所必须占有的最小空间、如前所述,它约等于 1 mol 气体分子总体积的四倍.因此,考虑到分子体积引起的修正,气体的压强应满足关系式

$$p'=\frac{RT}{(V_m-b)} \quad 或 \quad p'(V_m-b)=RT \tag{6-1}$$

将此式与 $p=RT/V_m$ 比较可知,在相同的温度和体积下,当考虑气体分子体积时的压强将比不计分子体积时的压强有所增大.这一点可以理解为:由于分子有一定体积,分子与器壁的碰撞将比不计分子体积时的碰撞更频繁,因而使压强增大.

考虑气体分子体积从而引入改正量 b,这实际上最初是由克劳修斯提出来的.后来范德瓦耳斯进一步考虑到分子之间存在着引力,再引入一项改正量 a,从而建立了范德瓦耳斯方程.

2. 分子引力引起的修正

(6－1)式中的压强是把气体分子看作无引力弹性刚球时作用于器壁的压强. 根据气体处于平衡态时满足的力学平衡条件,可知它也等于气体内部任一截面两边两部分气体间相互作用的压强. 现在,如果分子间有相互引力,则除此压强外,还将由于分子间的相互引力使截面两边的气体间出现彼此对拉的张力作用而使压强减小,其减小量显然等于单位截面两边气体分子间的引力之和(可以证明,此合力垂直于截面). 不难理解,此合力与截面两边发生相互作用力的分子配对数成正比. 由图 6.3 可以看出,此配对数既与截面左边的分子数密度成正比,又与右边的分子数密度成正比,所以此合力与 n^2 成正比. 又因 $n = N_A/V_m$,所以它与 V_m^2 成反比,令比例常量为 a,即得出 1 mol 气体由于分子间相互吸引作用而引起的压强改变量为

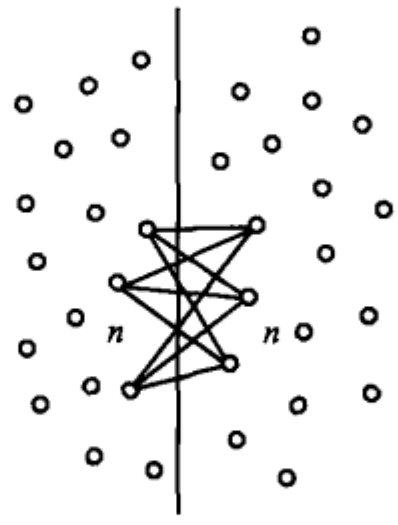


图 6.3　单位截面两边分子间引力的总和与 n^2 成正比

$$\Delta p = -\frac{a}{V_m^2}$$

由以上分析可知,当考虑分子之间的引力时,气体压强将比不计分子引力时的压强有所减少.

3. 两项修正的结果

考虑到分子体积和分子力二者对气体压强的影响之后,得出修正过的气体压强为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \tag{6-2}$$

将此式改写为

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \tag{6-3}$$

此即**范德瓦耳斯方程**. 满足此方程的气体称为**范德瓦耳斯气体**,简称**范氏气体**. 式中 p 是气体内部的压强,根据平衡条件可知,它也等于气体作用于器壁的压强,因而也就是用压强计测出的压强. 式中范德瓦耳斯改正量 a 和 b 随气体种类的不同而不同,具体数值需由实验确定,表 6－1 列举了几种不同气体的 a、b 值.

表 6－1　一些气体的 a、b 值

物质	$a/(\mathrm{m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}})$	$b/(\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}})$
氢气	2.47×10^{-2}	2.66×10^{-5}
氮气	3.45×10^{-3}	2.37×10^{-5}
氧气	1.38×10^{-1}	3.18×10^{-5}
氮气	1.41×10^{-1}	3.91×10^{-5}

为了证明气体内部的压强等于气体与器壁之间的压强，可以想象地在气体中截取一个气柱，其右端与容器器壁接触．左端在气体内部，如图 6.4 所示．当气体处于平衡态时，此气柱应满足力学平衡条件，所以容器壁施于气柱右端的压强应等于气柱左端外面的气体施于气柱左端的压强．这就证明了气体内部的压强等于气体与器壁之间的压强．

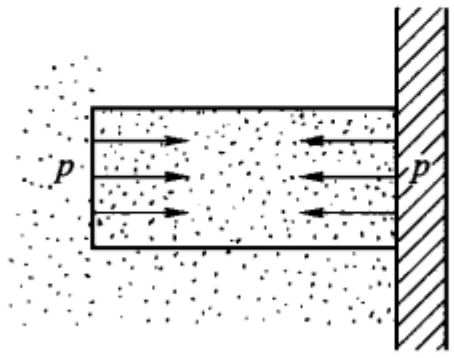


图 6.4　气体内部的压强等于气体与气壁之间的压强

三、关于范德瓦耳斯方程的说明与讨论

（1）范德瓦耳斯方程是在理想气体物态方程的基础上经过关于分子力和分子体积的修正而建立起来的，它比后者更精确地反映了气体的实际行为．理想气体物态方程也可以看成是范德瓦耳斯方程应用于稀薄气体的极限情况．因为这时摩尔体积 V_m 很大，因而常量 b 与 V_m 相比可以忽略，$\frac{a}{V_m^2}$ 与 p 相比也可以忽略．于是方程式(6－4)就变成理想气体物态方程．

为了说明范德瓦耳斯物态方程比理想气体物态方程更精确地反映气体的实际行为，我们在表 6－2 中列举了在 0 ℃下，由对氢气所测的各组 p、V_m 值算出的 pV_m 和 $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)$ 值．根据理想气体物态方程，pV_m 应保持恒定；根据范德瓦耳斯方程 $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)$ 应保持恒定．由表中可以看出，在 10^7 Pa 以下．(pV_m) 和 $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)$ 都能较好地保持恒定．但当压强增大到 10^8 Pa 时，按理想气体物态方程计算的结果产生了明显的误差，此方程已不再适用，而范德瓦耳斯方程只不过引入约 2% 的误差．显然，后者比前者适用范围广，精确度高、能更好地反映气体的实际行为．但是范德瓦耳斯方程毕竟也存在对于实际情况的偏离，说明它也具有一定的近似性．实际上，无论理想气体还是遵从范德瓦耳斯方

程的范德瓦耳斯气体，都是从实际气体抽象出的理想模型，它们都只是在不同的近似程度上反映了气体的实际情况，不过后者的近似程度高一些罢了.

表 6－2　在 0 ℃时、1 mol 氢气在不同压强下的 pV_m 和 $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)$ 值

p/Pa	V_m/m^3	pV_m/J	$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)$/J
1.013×10^5	2.241×10^{-2}	2.270×10^3	2.270×10^3
1.013×10^7	2.400×10^{-4}	2.431×10^3	2.290×10^3
5.065×10^7	6.170×10^{-5}	3.125×10^3	2.229×10^3
1.013×10^8	3.855×10^{-5}	3.905×10^3	1.915×10^3

除范德瓦耳斯方程外，还有一些其他形式的实际气体物态方程，其中最一般的表达式是表为级数形式昂内斯(K. Onnes，1853—1926)方程：

$$p=\frac{RT}{V_m}\left[1+\frac{B(T)}{V_m}+\frac{C(T)}{V_m^2}+\cdots\right]$$

式中的 $B(T)$ 和 $C(T)$ 分别称为第二和第三位力系数，它们都只是温度的函数. 位力系数的表达式可由统计物理理论导出，其数值也可由实验测定. 实际上，理想气体物态方程和范德瓦耳斯方程都可用这种方程的形式来表示.

(2) 范德瓦耳斯方程偏离实际的原因在于，它所依据的气体微观模型(弱引力的弹性刚球模型)虽然比理想气体微观模型(无引力的弹性质点模型)更接近实际，但仍与气体分子间的实际相互作用情况有一定出入. 实际的气体分子并不是具有一定直径的刚球，而是一个构造复杂的系统. 分子间的相互作用势能更接近于第四章图 4.7 所示的情况.

(3) 如果将范德瓦耳斯方程加以变形，我们还可以看出它与昂内斯方程的关系. 将(6－2)式改写为

$$p=\frac{RT}{V_m}\left(1-\frac{b}{V_m}\right)^{-1}-\frac{a}{V_m^2}$$

展开其中的二项式并忽略 b/V_m(其值小于 1)的二次以上的高次项，可得

$$p=\frac{RT}{V_m}\left(1+\frac{b}{V_m}+\frac{b^2}{V_m^2}+\cdots\right)-\frac{a}{V_m^2}$$

与昂内斯方程比较即可得范德瓦耳斯气体的位力系数：

$$B(T)=b-\frac{a}{RT},\quad C(T)=b^2 \tag{6-4}$$

$B(T)$ 在低温下是负的，高温时变为正，在转折点 $T_B=\frac{a}{Rb}$ 处为零，称为玻意耳

温度.

【例6-1】 试用范德瓦耳斯方程计算密闭容器内质量为 $m=1.10\ \text{kg}$ 的 CO_2 的压强,并将结果与在同一状况下的理想气体的压强进行比较.已知容器的容积 $V=2.00\times10^{-2}\ \text{m}^3$,温度 $t=13\ ℃$,CO_2 的 a、b 值各为 $a=0.365\ \text{m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2}$,$b=4.30\times10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

【解】 先求摩尔体积.因 CO_2 的摩尔质量为 $4.40\times10^{-2}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,所以

$$V_m=\frac{M}{m}V=\frac{4.40\times10^{-2}}{1.10}\times2.00\times10^{-2}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=8.00\times10^{-4}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

由范德瓦耳斯方程得

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

将已知各量代入上式可得

$$p=\frac{8.31\times286}{8.00\times10^{-4}-4.30\times10^{-5}}\ \text{Pa}-\frac{0.365}{(8.00\times10^{-4})^2}\ \text{Pa}$$
$$=(31.4-5.70)\times10^5\ \text{Pa}=25.7\times10^5\ \text{Pa}$$

如果当作理想气体计算,则由 1 mol 的理想气体物态方程

$$pV_m=RT$$

得出

$$p=\frac{RT}{V_m}=\frac{8.31\times286}{8.00\times10^{-4}}\ \text{Pa}=29.7\times10^5\ \text{Pa}$$

由上看出,1 mol 的 CO_2 在摩尔体积为 $8.00\times10^{-4}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 和温度为 13 ℃的条件下,按照范德瓦耳斯方程算出的压强比按照理想气体物态方程算出的压强小.(实验表明,前者比后者更符合实测值.)这是因为在题设条件下,a 对 p 的影响比 b 的影响大,故总的来说本题按范德瓦耳斯方程算出的压强较小.

§6-2 实际气体的内能 焦耳-汤姆孙效应

一、实际气体的内能

我们知道,理想气体的内能仅仅是温度的函数而与气体的体积无关.从气体动理论观点看来,理想气体的内能就是构成气体的所有分子无规则运动能量(包括分子内原子振动的势能)之和.按能量均分定理,对于一定量的某种气体这个能量是由气体的温度决定的.因此,理想气体的内能只是温度的函数.

对于实际气体,由于分子间有相互作用力,气体的内能不仅包括所有分子无

规则运动能量的总和 E_k，而且还包括分子之间相互作用势能的总和 E_p. 因此，1 mol 实际气体的内能应为

$$U_m = E_k + E_p \tag{6-5}$$

式中 E_k 与理想气体内能相同，它由温度决定. 由(2-22)式 1 mol 理想气体的内能为

$$U_{m理} = C_{V,m}T + C$$

所以 $E_k = U_{m理} = C_{V,m}T + C$，因而(6-5)式又可写为

$$U_m = C_{V,m}T + E_p + C \tag{6-6}$$

E_p 是分子间相互作用势能的总和，应与气体的体积有关. 由此可见，实际气体的内能是气体温度和体积的函数，即 $U = U(T,V)$.

二、范德瓦耳斯气体的内能

作为范氏气体，其微观模型是气体分子被看成相互吸引的弹性小球. 当气体膨胀因而分子间平均距离增大时，分子将克服引力(分子间的斥力作用已归结为刚球分子间的碰撞，因而分子力只表现为引力)做功而使势能增大. 因此范氏气体膨胀时分子间相互作用总势能 E_p 将增大，即 $dE_p/dV_m > 0$.

下面来推导范氏气体的内能与温度、体积之间的具体函数关系.

在范氏气体的情况下，气体膨胀时不仅要反抗外力做功，还要反抗分子间的内力做功. 此内力即分子间的相互引力. 显然，反抗分子引力所做的功即等于气体分子间相互作用势能 E_p 的增量. 如前所述，1 mol 范氏气体内部单位截面两边分子吸引力总和的数值为 $\frac{a}{V_m^2}$，对于 1 mol 气体来说，膨胀时反抗此内力所做的功即为

$$dA = \frac{a}{V_m^2}dV_m$$

因此，势能的增量为

$$dE_p = \frac{a}{V_m^2}dV_m$$

积分上式可得

$$E_p = \int \frac{a}{V_m^2}\,dV_m = -\frac{a}{V_m} + C$$

式中 C 为积分常数. 如果取气体无限稀薄，即 $V_m \to \infty$ 时分子间的势能为零，则 $C = 0$，所以

$$E_p = -\frac{a}{V_m} \tag{6-7}$$

将此结果代入(6-6)式，即得出 1 mol 范氏气体的内能与温度、体积间的关系

式为

$$U_m = C_{V,m}T - \frac{a}{V_m} + C \tag{6-8}$$

由此式可以看出,当范氏气体的内能保持不变时,体积的膨胀必然导致温度的降低.这是因为,克服内部分子引力做功(因而 E_p 增大)是以分子平均动能的减少(因而 T 降低)为代价的.气体绝热自由膨胀过程就是这样一种保持内能不变的膨胀过程.

三、焦耳-汤姆孙实验

由于焦耳实验很难确定实际气体的性质,1852 年焦耳和汤姆孙(即开尔文)设计出了另一个实验来研究气体的内能.这个实验的示意图如图 6.5 所示.在一个绝热良好的管道中,装置一个由多孔物质(如棉、绒等)制成的多孔塞,使气体不容易很快通过,从而使多孔塞两边的气体保持一定的压强差.实验时使气体不断地从高压一边经过多孔塞流向低压一边,并使气体保持稳定流动状态,即保持高压边的压强为 p_1,低压边为 p_2.图中 T_1、T_2 为两个温度计,用以测定两边气体在稳定情况下的温度及其温差.这种在绝热条件下高压气体经过多孔塞或细孔(如目前工业上一般使用的针尖型节流阀)流到低压一边的过程称为**节流过程**.

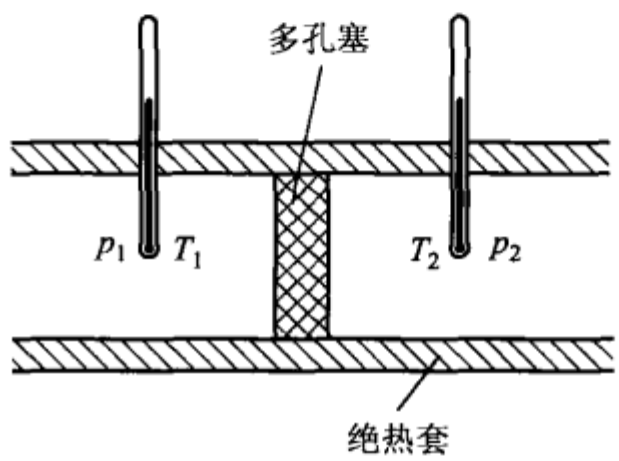


图 6.5 焦耳-汤姆孙多孔塞实验示意图

实验结果表明,在室温附近大多数气体(如空气、氧、氮和二氧化碳等)通过多孔塞后温度降低,但氢和氦在通过多孔塞后温度却升高.气体在一定压强下经过绝热节流膨胀而发生温度变化的现象,称为**焦耳-汤姆孙效应**.若气体温度降低(即 $\Delta T<0$),叫做焦耳-汤姆孙正效应(即制冷效应);若气体温度升高(即 $\Delta T>0$),则叫做焦耳-汤姆孙负效应.例如:在室温下,当多孔塞一边压强 $p_1 = 2.026\times10^5$ Pa,而另一边压强 $p_2 = 1.013\times10^5$ Pa 时,空气的温度将降低 0.25 ℃,而二氧化碳的温度则降低 1.3 ℃;在同样的压强改变下,氢气的温度却升高0.3 ℃,但当温度低于 -68 ℃时,氢气作节流膨胀后温度则将降低.节流制冷效应可用来使气体降温和液化,这是目前低温工程中的重要手段之一.

对于同一种实际气体而言,焦耳-汤姆孙效应可以是正的,也可以是负的,具体结果需由气体膨胀前的温度和压强而定.在一定的温度和压强下,如果气体经过节流膨胀后温度不发生变化.这种现象称为焦耳-汤姆孙零效应(但是这种零效应只是在特定的温度和压强下才发生,和下面即将分析的理想气体经节

流膨胀永远发生零效应有原则的不同). 发生零焦耳 - 汤姆孙效应的温度称为**转换温度**. 图 6.6 表示氮在不同温度、压强下进行节流膨胀的实验结果. 图中所示曲线称为**转换曲线**,曲线上每一点的纵坐标表示气体在膨胀前不同压强下的转换温度,即气体在曲线上每一点所对应的状态下进行节流膨胀后温度将不改变. 由图可以看出,在压强小于某一极大值以后在每一压强下,有两个转换温度,温度高的称为**上转换温度**. 在这两个温度之间是制冷区,以外是制温区. 要想得到正焦耳 - 汤姆孙效应,则必须使气体膨胀前的压强和温度在制冷区. 转换温度在制冷和液化技术上具有重要的意义. 通常给出的某种物质的转换温度的数值,是指上转换温度的最大值,即图中曲线与纵坐标轴的交点 A 所代表的温度. 它的意义是,当气体处于这个温度以上时,无论初态压强为何值进行节流膨胀都不会发生正效应.

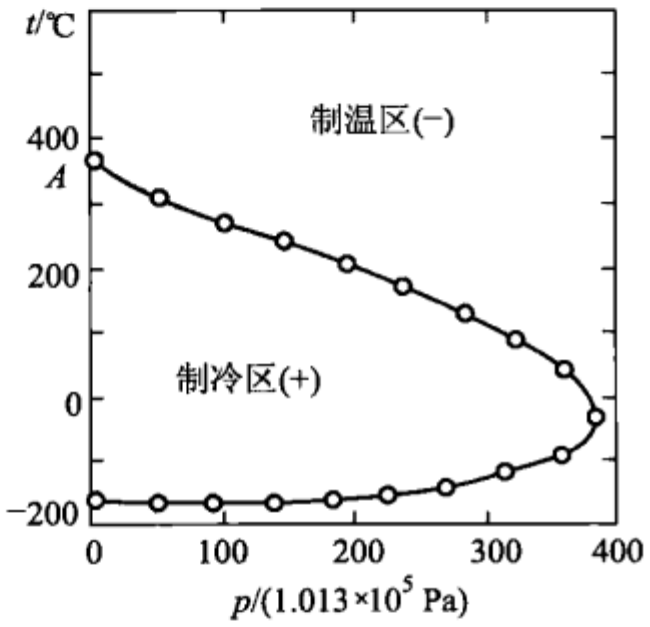


图 6.6　氮的转换曲线

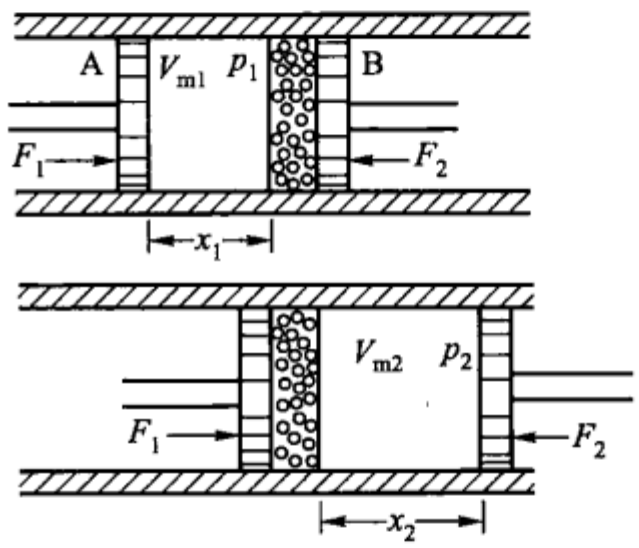


图 6.7　气体的节流膨胀

四、焦耳 - 汤姆孙效应的初步解释

在上文中我们从分子动理论的观点分析得出实际气体的内能应该是温度和体积的函数,即 $U = U(T,V)$. 现在运用这一理论并采用范德瓦耳斯气体模型来解释焦耳 - 汤姆孙效应,从而,验证实际气体的内能不仅与温度有关而且与体积有关这一论断的正确性.

为了便于分析,我们把图 6.5 所述的节流膨胀过程简化成如图 6.7 所示情形. 然后研究 1 mol 气体在节流膨胀过程中内能的改变与做功的关系,并由此分析温度的降低或升高与哪些因素有关.

在图 6.7 中多孔塞的左侧想象地截取 1 mol 气体,这部分气体膨胀前体积为 V_{m1} 压强为 p_1,膨胀后体积为 V_{m2} 压强为 p_2. 在膨胀过程中,其余部分气体对这部分气体的作用可以等效地用左、右侧的两个活塞 A、B 的作用来代替. 设过程中

活塞A移动距离 x_1，活塞B移动距离 x_2，则此过程中外界对此系统所做的总功为

$$F_1x_1 - F_2x_2 = p_1Sx_1 - p_2Sx_2 = p_1V_{m1} - p_2V_{m2}$$

因为过程是绝热的，$Q=0$，根据热力学第一定律，此过程中气体内能的增量 $U_{m2}-U_{m1}$ 应等于外界对系统所做的功①，即

$$U_{m2} - U_{m1} = p_1V_{m1} - p_2V_{m2}$$

将此式改写可得

$$U_{m2} + p_2V_{m2} = U_{m1} + p_1V_{m1} \quad 即 \quad H_2 = H_1$$

这说明**节流膨胀前后，终态与初态的焓值相等**. 考虑到 $U_m = C_{V,m}T + E_p$，即可得出

$$C_{V,m}(T_2 - T_1) + (E_{p2} - E_{p1}) = p_1V_{m1} - p_2V_{m2} \tag{6-9}$$

下面讨论将此式应用于不同微观模型的气体：

1. 应用于理想气体

因为理想气体的分子之间无相互作用力，所以气体内部分子间的总势能 $E_p=0$. 又根据理想气体物态方程，对初、终态有

$$p_1V_{m1} = RT_1 \quad p_2V_{m2} = RT_2$$

将这些关系式代入(6-9)式得出

$$(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1) = 0$$

因 $C_{V,m}$ 与 R 均为正值，$(C_{V,m}+R)$ 不可能为零，只能得出

$$T_2 = T_1$$

由此可知，理想气体经过节流膨胀后温度不发生改变. 即无论气体原来的压强、温度和膨胀前后的压强差如何，理想气体的焦耳-汤姆孙效应恒为零效应.

2. 应用于范德瓦耳斯气体

按照范德瓦耳斯理论，实际气体的分子具有一定大小(实际上是分子斥力的体现)，分子间有相互引力，相应地分别引入改正量 b 和 a，从而建立起范德瓦耳斯方程. 该方程可写为(6-4)式的形式. (6-4)式又可写为

$$pV_m = RT + \frac{bRT}{V_m} - \frac{a}{V_m} \tag{6-10}$$

将(6-7)式及(6-10)式代入(6-9)式则有

$$C_{V,m}\Delta T + 2a\left(\frac{1}{V_{m1}} - \frac{1}{V_{m2}}\right) = -R\Delta T - Rb\left(\frac{T_2}{V_{m2}} - \frac{T_1}{V_{m1}}\right)$$

---

① 严格地说，节流前后气体的整体动能还有变化，故按能量守恒有

$$p_1V_{m1} - p_2V_{m2} = U_{m2} - U_{m1} + \Delta E_k$$

但因节流前后气体流速都很小，气体整体动能的变化可忽略不计.

再将 $T_2 = T_1 + \Delta T$ 代入上式，经整理可得

$$\Delta T = \frac{(RbT_1 - 2a)(V_{m2} - V_{m1})}{\left(C_{V,m} + R + \frac{Rb}{V_{m2}}\right)V_{m1}V_{m2}} \tag{6-11}$$

分析(6-11)式，等号右边分母为正；分子中的$(V_{m2} - V_{m1}) > 0$. 所以 ΔT 的正负取决于$(RbT_1 - 2a)$，即当 $RbT_1 - 2a > 0$ 时，$\Delta T > 0$. 这说明，气体经节流膨胀后升温(出现负效应)；当 $RbT_1 - 2a < 0$ 时，$\Delta T < 0$. 说明气体经节流膨胀后降温(出现正效应)；当

$$RbT_1 - 2a = 0 \tag{6-12}$$

时，温度不变(出现零效应). 因为 b 反映分子间的斥力，a 反映分子间的引力，故可以说当分子间斥力起主要作用时，产生焦耳－汤姆孙负效应；当分子间引力起主要作用时产生焦耳－汤姆孙正效应；当斥力与引力的影响相互抵消时，产生焦耳－汤姆孙零效应. 由(6-12)式还可以看出，焦耳－汤姆孙效应(当压强不大时)的转换温度为

$$T_i = \frac{2a}{bR} \tag{6-13}$$

如对于氮气

$$(T_i)_N = \frac{2a}{bR} = \frac{2 \times 1.39}{0.0391 \times 0.0821}\ \mathrm{K} = 866\ \mathrm{K}$$

如对于氢气

$$(T_i)_H = \frac{2a}{bR} = \frac{2 \times 0.245}{0.0266 \times 0.0821}\ \mathrm{K} = 223\ \mathrm{K}$$

可见氮气的转换温度高于室温(空气、氧气、二氧化碳等大多数气体都如此)，故在常温下通常出现降温效应. 氢气的转换温度低于室温，故在室温下出现升温效应.

以上结论与实验事实大体相符，但不很精确，例如氢气的转换温度的实验值为 193 K(即 −80 ℃)，而由(6-13)式算出的结果为 223 K. 又如(6-13)式只说明了转换温度与气体的范德瓦耳斯改正量 a、b 的关系，但实际上 T_i 还与气体的压强有关. 其原因在于，以上所介绍的只是关于焦耳－汤姆孙效应的初步理论，我们在讨论中采取了一些近似处理的方法，所以结论只是近似的. 尽管如此，它还是能够比较好地解释焦耳－汤姆孙效应这一复杂的实验现象.

从以上讨论可知，根据范德瓦耳斯气体微观模型，认为气体分子有大小、分子之间有相互引力，可以比较成功地解释焦耳－汤姆孙效应. 这就反过来验证了这一理论的正确性，从而说明了实际气体由于分子间存在着相互引力，所以体积的变化必然引起势能的变化，因此实际气体的内能不仅是温度的函数，而且是气体体积的函数.

【例 6-2】 1 mol 的氮气作等温压缩,体积从标准状态下的体积减少到原来的$\frac{1}{100}$. 设氮气遵从范德瓦耳斯方程,试计算此过程中外界对气体所做的功、气体内能的改变和放出的热量.

【解】 (1) 求 A

根据公式

$$A = \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} p\mathrm{d}V_m$$

需先求 $p(V)$ 的函数形式. 由范德瓦耳斯方程

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

得出

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

所以

$$A = \int_{V_{m1}}^{V_{m2}} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)\mathrm{d}V_m$$

$$= \left[RT\ln(V_m - b) + \frac{a}{V_m}\right]\Bigg|_{V_{m1}}^{V_{m2}}$$

$$= RT\ln\frac{V_{m2} - b}{V_{m1} - b} + a\left(\frac{1}{V_{m2}} - \frac{1}{V_{m1}}\right)$$

$$= 8.31 \times 273 \times \ln\frac{22.4 \times 10^{-5} - 3.91 \times 10^{-5}}{22.4 \times 10^{-3} - 3.91 \times 10^{-5}}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} +$$

$$1.41 \times 10^{-1}\left(\frac{1}{22.4 \times 10^{-5}} - \frac{1}{22.4 \times 10^{-3}}\right)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$= -1.03 \times 10^{4}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

负号表示是外界对气体做功.

(2) 求 ΔU_m

根据实际气体内能公式(6-6),可知

$$\Delta U_m = C_{V,m}\Delta T + \Delta E_p$$

因等温过程中 $\Delta T = 0$,又由(6-7)式得

$$\Delta E_p = -a\left(\frac{1}{V_{m2}} - \frac{1}{V_{m1}}\right)$$

所以

$$\Delta U_m = -a\left(\frac{1}{V_{m2}} - \frac{1}{V_{m1}}\right)$$

$$= -1.41 \times 10^{-1}\left(\frac{1}{22.4 \times 10^{-5}} - \frac{1}{22.4 \times 10^{-3}}\right) \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -623 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3) 求 Q

由热力学第一定律得出

$$Q = \Delta U_m + A = -623 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 10\,300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -109 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由以上结果可以看出,实际气体在等温压缩过程中内能减少.这是因为在此过程中温度不变,因而内能中的动能项不变,但势能项因气体体积减小而减少(分子间引力势能随分子间距离的减小而减小),因此内能减少.这与理想气体等温压缩过程中内能不变的特点是不相同的.

§6-3　晶体的宏观特征及微观结构

从本节起,我们来研究固体和液体的性质.固体材料在科学研究、生产和生活中占有重要的地位.近代尖端技术如原子能的利用、喷气飞行技术、计算技术、无线电电子技术和激光技术的飞速发展,需要各种各样的新材料和新器件,这些新材料和新器件利用了固体的力学、热学、电学、光学等各种性质,以及在极低温、超高压等特殊条件下固体的各种性质.在人们研究各种固体材料的结构、组成固体的粒子(原子、离子、电子等)之间的相互作用和运动规律,并从而阐明固体各种性质的过程中,已逐步发展起了一门新的学科——固体物理学.近年来,固体物理学的研究领域有了很大的扩展,其研究对象已涉及非晶态固体、液体、液晶及超流体等.因此这门学科又称为**凝聚态物理**.固体物理学是一门建立在理论物理基础上,与实际应用密切相关的基础理论课.这个理论用于实际取得了多方面的成功,发展十分迅速.这里只介绍一些最基本的概念.

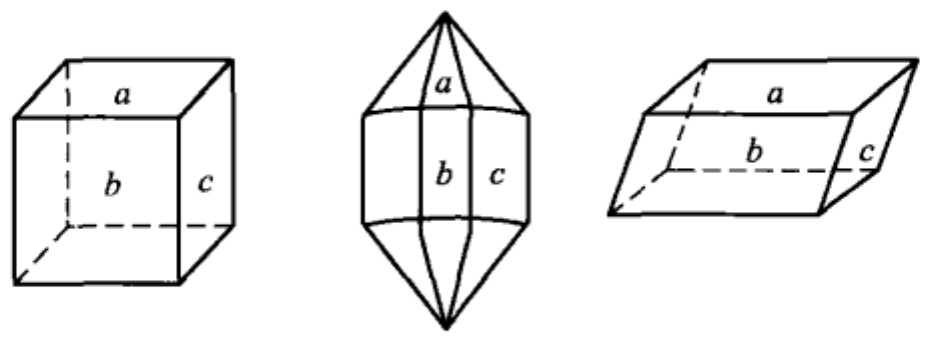
一、晶体的宏观特征

固体按其物理性质可分为晶体和非晶体两大类.晶体本身又可分为单晶体和多晶体.

1. 单晶体

仔细观察一些物质如岩盐、冰、石英(水晶)、云母等会发现,它们都有规则的形状,都是由若干平面围成的凸多面体.图 6.8(a)、(b)、(c)分别是未经加工的岩盐、石英和方解石的形状.同一种晶体如石英打碎后,许多更小一些的晶

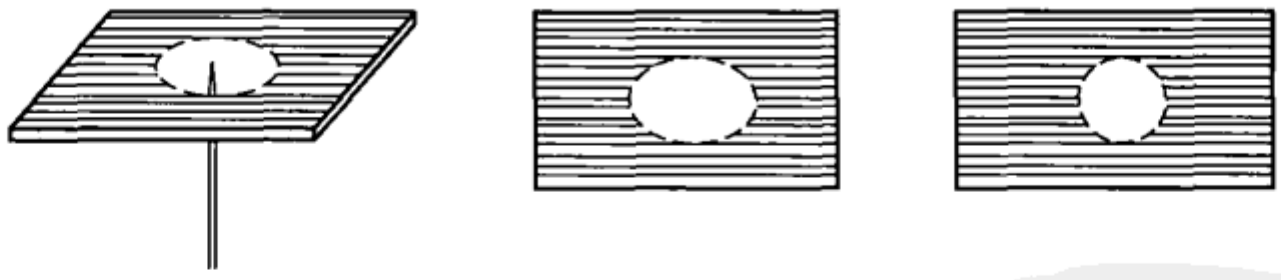
体从外形看来可能与图 6.8(b)并不完全相同,但却有共同的特点,即 a、b 两面间的夹角(a 面法线与 b 面法线间的夹角)总是 141°47′,b、c 面间的夹角总是 120°00′,a、c 面间的夹角总是 113°08′. 其他晶体中也存在这种规律,称为**晶面角守恒定律**.



(a) 岩盐(NaCl) (b) 石英(SiO_2) (c) 方解石($CaCO_3$)

图 6.8 晶体的规则外形

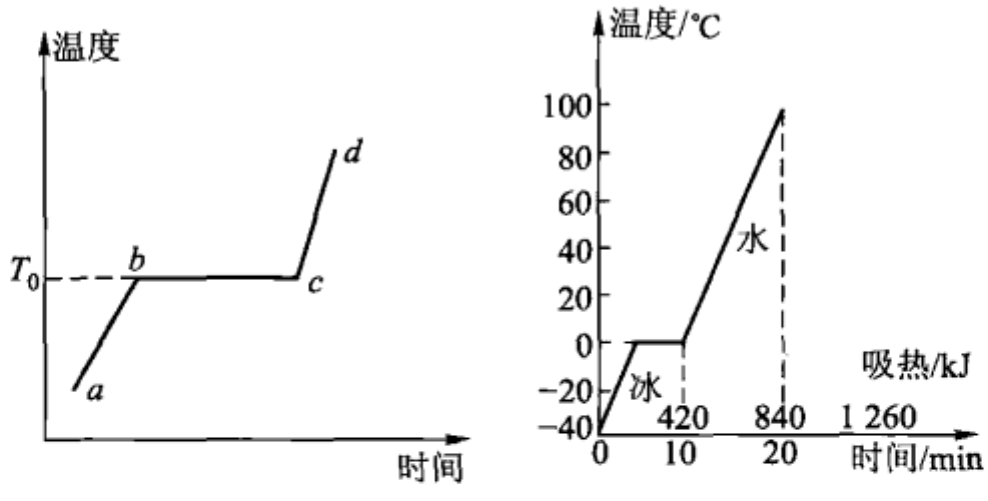
实验发现,一块均匀的晶体,在不同的方向上可以有不同的物理性质. 从力学性质看,晶体沿一定的平面易于裂开,如云母易于裂成薄片. 晶体的这种易于断裂的平面称为**解理面**. 解理面的存在表明,晶体在不同方向上强度不同,即力学性质不同. 我们还可以做这样的实验:在一片云母和一片玻璃的一面各涂上一层薄薄的石蜡,然后分别用一根烧热的针尖去接触二者的另一面,结果熔化的石蜡在玻璃上呈圆形而在云母上呈椭圆形(图 6.9),这说明云母在不同方向上导热性不同. 实验证明晶体的电学性质和光学性质也随方向而异. 所以单晶体的另一个特点是**各向异性**.



烧热的针 云母(晶体) 玻璃(非晶体)

图 6.9 晶体的各向异性

实验还表明,在一定压强下加热晶体时,可以得到如图 6.10(a)所示的结果. 图中 ab 段表示晶体吸热而温度升高. 但到达 b 点所代表的状态,即温度升高到 T_0 时,晶体开始熔解,在整个 bc 段温度保持为 T_0,只是固态部分逐渐减少,液态部分逐渐增多,直到 c 点所代表的状态,物质全部变为液态. 再继续加热,液体温度才逐渐上升(cd 段). 我们把 T_0 称作晶体在该压强下的**熔点**. **晶体在一定的压强下有固定的熔点**. 这是晶体的一个重要的宏观特性. 图 6.10(b)表示 1 kg 的冰在加热过程中所发生的温度变化.



(a) 晶体的加热过程　　(b) 1 kg的冰在加热过程中所发生的温度改变

图 6.10　晶体有固定的熔点

概括地说,单晶体具有下述的宏观特性:有规则的几何形状;各向异性;有固定的熔点.

2. 多晶体

金属也是晶体,但它没有规则的外形,且物理性质各向同性. 这是因为金属是由许许多多的单晶组成的,虽然每个小单晶各向异性,但它们在空间的排列却是无规则的,从而使金属在总体上表现出各向同性. 用金相显微镜观察被磨光了的金属表面,可以看到金属的晶粒. 它们的线度一般为 10^{-4} ~ 10^{-3} cm. 每立方厘米金属中至少有 1 000 万个晶粒. 在一定的压强下金属也有固定的熔点. 表 6 - 3 列出了几种金属的熔点.

表 6 - 3　几种金属的熔点

物质	铝	钨	铁	钢	铜	锡	铅
熔点/℃	659	3 357	1 528	1 300 ~ 1 400	1 083	212	327

二、晶体的微观结构

由于单晶体有规则的外形并呈各向异性,人们设想组成晶体的粒子(原子、离子、电子)是否具有周期性的规则排列. 1895 年 X 射线被发现以后,它就成了人类窥视晶体微观结构的一个有力的工具. 实验事实表明,光在传播方向上遇到障碍物或小孔后,只要障碍物或孔的大小不比波长大很多,则光的传播路径在此就要发生弯曲,光线会明显地绕到障碍物的后面去. 这种现象称作**光的衍射**. X 射线是一种波长很短的电磁波,其波长数量级为 10^{-8} cm,而构成晶体的粒子间距离的数量级也为 10^{-8} cm,因而 X 射线照射到晶体上就会发生衍射现象. 晶体

的 X 射线衍射首次确切地证实了晶体内部粒子规则排列的假设. 现在已能直接用电子显微镜对晶体内部结构进行观察和照相(见图 4.2)这对研究晶体内部结构提供了极大的方便.

晶体的规则排列有两个特点:一是周期性;二是对称性. 这两个方面的研究构成晶体几何学的内容,这是一门内容很丰富的学科,我们在此只介绍一些最基本的知识.

1. 晶体的空间点阵

为了了解晶体内部粒子规则排列的具体情况,通常从实际晶体中抽象出一种理想模型——晶体的空间点阵来进行研究. 用点表示晶体粒子(分子、原子、离子或原子集团)的质心,这些点在空间的排列具有周期性,表示晶体粒子质心所在位置的这些点称为**阵点**,这种表征晶体粒子空间排列的周期性的点系就称为**空间点阵**. 实际上组成晶体点阵的粒子是紧密堆积的,如氯化钠晶体的钠离子和氯离子可以用互相挨着的圆球表示[图 6.11(a)]. 但为了使晶体结构更易于理解,在图示时通常将两个相邻微粒间的距离加以延长,如图 6.11(b)所示. 所谓空间点阵的周期性,是指从点阵中任何一个阵点出发,向任何方向延展,经过一段距离以后,如遇到另一个阵点,则再经过相同距离后,一定会遇到第三个阵点,依此类推,如图 6.12 所示,这种距离称为**平移周期**. 在不同的方向上有不同的平移周期. 通过某一晶体界面上各结点所作的直线,在该平面上形成一个平行四边形的网,如图 6.13(a)所示. 空间点阵可看作是这些网状平面等距离平行排列而成的[图 6.13(b)只画出两个平面]. 或者说晶体点阵是由三组平面的交点所组成,在每一组中,各平面平行而等距. 这些平面将整个晶体所在的空间分成许多小的平行六面体,在这些平行六面体中,阵点只在各个顶角上,内部和面上都没有阵点,这种体积最小的平行六面体称为晶体点阵的**基元晶胞**或称为**原胞**。

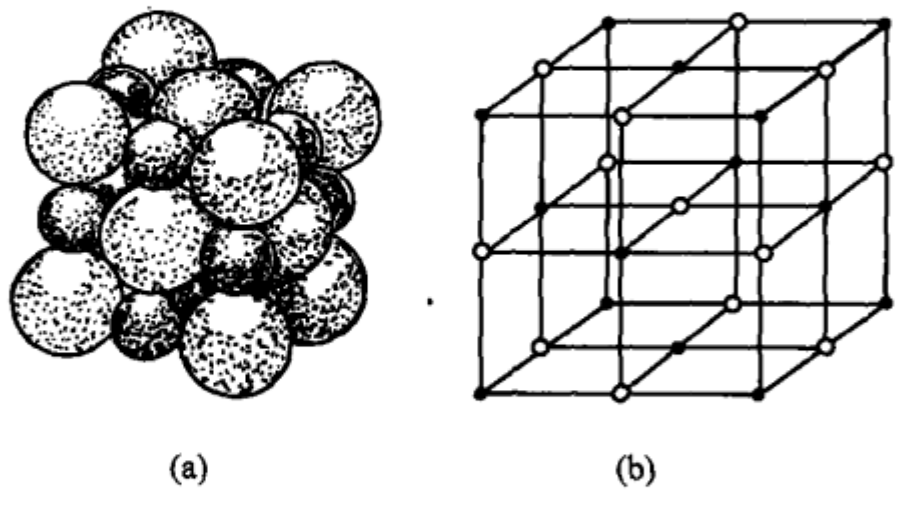


图 6.11 氯化钠晶体的空间点阵

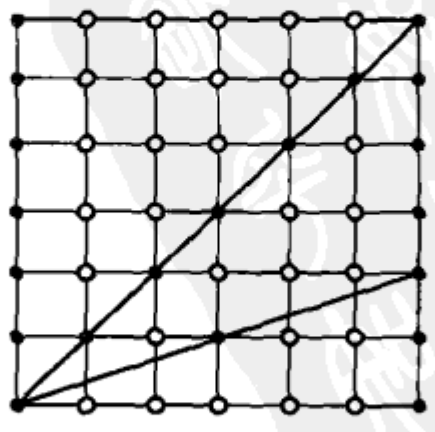


图 6.12 晶体在不同方向上有不同的平移周期

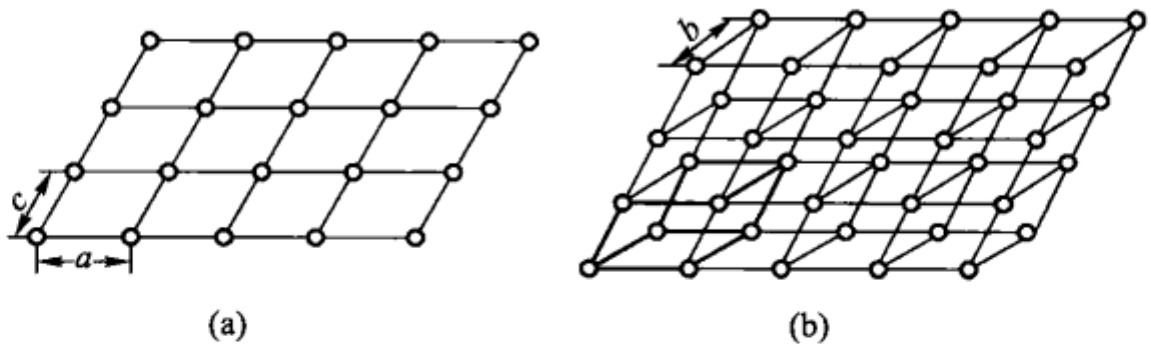


图 6.13　空间点阵可看作是由三组平面的交点所组成

晶体的许多宏观特性都可以根据晶体内部粒子排列的规则性来解释. 单晶体规则的几何外形显然是由内部粒子的规则排列所形成的. 此外,单晶体的各向异性,可以根据晶体点阵在不同方向上有不同的平移周期来说明. 又如晶体有一定的解理面,也是与晶体内部粒子规则排列分不开的. 由图 6.14 可以看出,岩盐晶体很容易沿平行于 *AA* 或 *BB* 的平面断开,而不易沿 *CC* 等其他方向的平面断开. 所以捶碎的岩盐仍呈小立方体.

2. 晶系和空间点阵分类

在结晶学中,一般按照原胞各边的长短 a、b、c 以及各边之间所夹的角度 α、β、γ(图 6.15)的不同,将晶体分为七个晶系,表 6 - 4 列出了这七个晶系的不同几何特征.

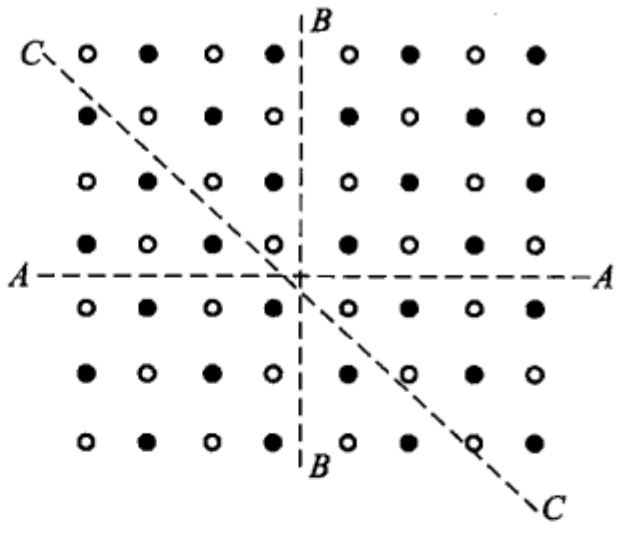


图 6.14　岩盐晶体容易沿 *AA* 或 *BB* 面断开

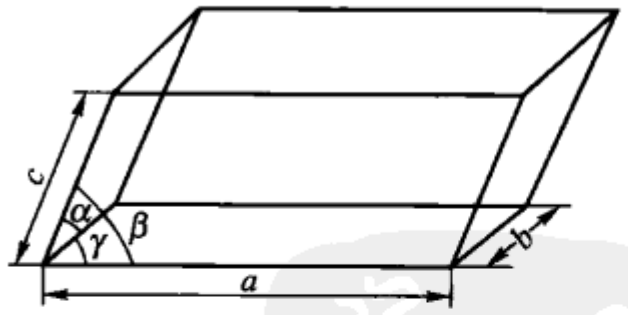
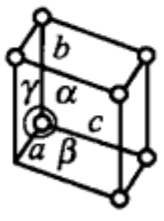
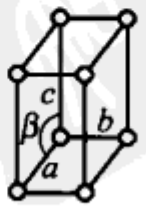
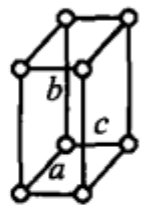
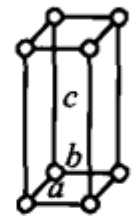
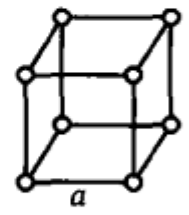
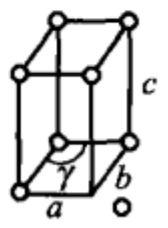


图 6.15　原胞的各个边长及各边之间的夹角

表 6 - 4　七个不同晶系的不同几何特性

晶系	原胞的几何形状		晶系	原胞的几何形状	
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$		单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	

续表

晶系	原胞的几何形状	晶系	原胞的几何形状
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ 	四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ 
三角	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ 	立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ 
六角	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$ 		

如果只要求反映晶体的周期性特点，可取结点只在顶点的基元晶胞（原胞）.但如果在反映周期性的同时又反映对称性（如轴对称、中心对称和平面对称等等），则所取平行六面体不一定是最小的，其阵点也不仅在顶角上，而且可以在体心或面心，但棱上仍无阵点（即边长总是一个平移周期）.这样选取的平行六面体是反映整个晶体点阵对称性的基本构造单位，称为**晶胞**（或单胞）.晶胞各边的尺寸，称为**点阵常量**.晶胞比原胞稍微复杂，但它能进一步反映晶体结构的对称性.根据晶胞的面中心或体中心上包不包含阵点，一个晶系又分为一种或几种类型.例如立方晶系又可分为简单立方点阵，面心立方点阵（岩盐、金刚石即属此类）体心立方点阵.这样，七个晶系又可分为十四种类型，这里不再详述.

三、非晶体

晶体是固体的主要形式，但也有例外.非晶态短程有序，长程无序；准晶态则只是取向具有长程有序，它们都处于不完全的有序状态.这里我们只介绍非晶体特点和微观结构.

松香、沥青、玻璃、塑料等物质，外形不规则，各向同性，且没有一定的熔点.加热这类物质时，随着温度的不断升高，物质逐渐变软，接着由稠变稀，最后变为液态，整个变化过程如图 6.16 所示.曲线中拐曲部分表示非晶体软化的过程.

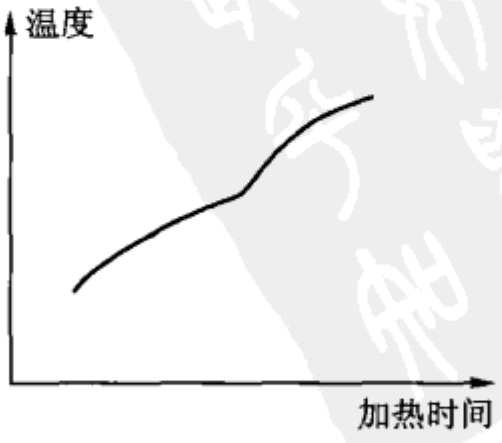
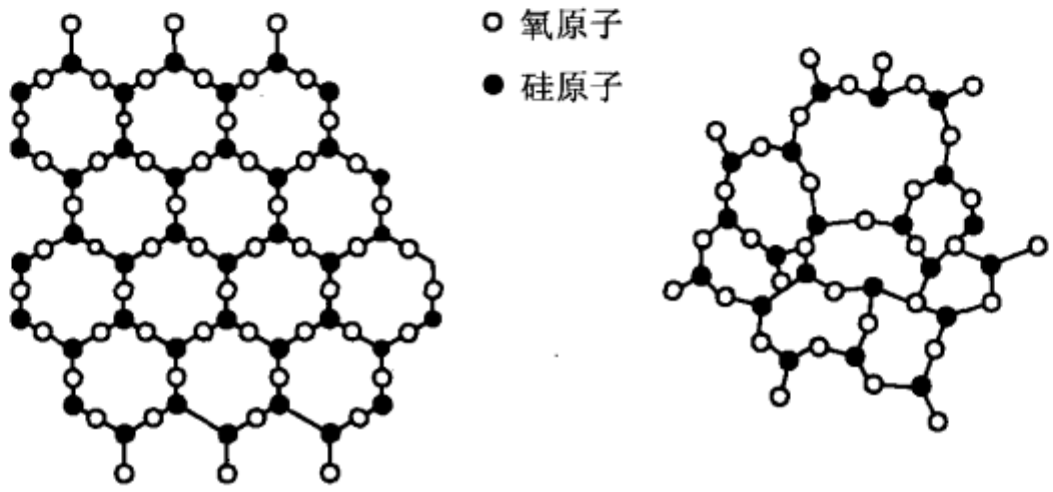


图 6.16　非晶体没有一定的熔点

由以上所述可知，物质是否具有一定的熔点，是区别晶体与非晶体的主要标志.

还需指出，某种物质是晶体还是非晶体并不是截然划分的. 通过人工制备的方法可以使晶体转换为非晶体，非晶态金属就是一例.

与晶体比起来，非晶体内部粒子的排列则是不规则的，图 6.17(a)表示石英晶体(SiO_2)内部氧原子和硅原子的规则排列(平面示意图)；图 6.17(b)表示石英玻璃(非晶体)内部这些粒子的排列情况，显然这是不规则的. 由图可以看出，破坏石英晶体的每一个六角环所需的能量相同，而破坏石英玻璃的各个环(大小形状不同)所需的能量各不一样. 由此不难解释为什么晶体有一定的熔点而非晶体没有.



(a) 石英晶体　　(b) 石英玻璃

图 6.17　晶体与非晶体微观结构的区别

§6-4　晶体中粒子的结合力和结合能

根据物质微观结构的基本观点、物质内部的粒子间有相互作用力，且粒子时刻都在作无规则运动. 在晶体内部，粒子间的相互作用力占绝对优势，晶体中粒子间的相互作用力称为**结合力**. 在化学中称这种结合力为**化学键**. 晶体中粒子间的结合力有不同的性质，这一点决定了不同晶体的力学特性(密度、硬度、弹性)、热学特性(熔点、熔化热、热膨胀系数等)、光学特性和电磁特性等. 例如灰色而柔滑的石墨和无色透明而坚硬的金刚石，都是由碳原子构成的，但二者的性质却差别很大，其根本原因就在于构成它们的碳原子之间结合力的性质不同. 因此，要了解晶体性质千差万别的原因，就必须首先研究构成晶体的粒子之间的结合力.

一、几种典型的结合力

晶体的几种典型的结合力，是离子键、共价键、范德瓦耳斯键、金属键和氢

键. 现分别简单介绍如下：

1. 离子键与离子晶体

我们知道，正电性元素易于失去电子而带正电成为正离子；负电性元素易于得到电子而带负电成为负离子. 当由正电性元素和负电性元素组成晶体时，正负离子之间的静电力使离子结合起来，将正、负离子结合起来的静电力称为**离子键**. 由离子键作用而组成的晶体称**离子晶体**，如图 6.18 所示，典型的离子晶体如 NaCl. 因为离子键作用强，所以离子晶体具有高熔点、低挥发性和很大的压缩模量.

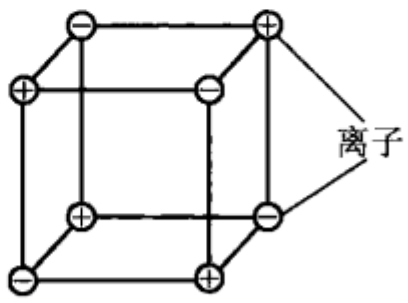


图 6.18　离子晶体



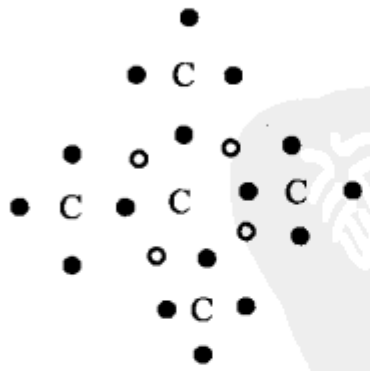
图 6.19　共价键示意图

2. 共价键与原子晶体

原子之间因共有电子（电子配对）而产生的结合力称为**共价键**. 由共价键形成的晶体称为**原子晶体**. 两个氢原子组成一个氢气分子时，其结合力就是共价键，如图 6.19 所示. 金刚石中碳原子间的结合力也是共价键. 图 6.20（a）即为金刚石结构. 在金刚石中每一碳原子的周围有四个其他的碳原子，每个碳原子都有一个电子与处于中间位置的碳原子的一个电子配对，这一对电子绕两个碳原子核运动而将两个原子结合在一起，如图 6.20（b）所示. 图中白圈表示中心碳原子的外层电子，黑点表示周围碳原子的外层电子.



(a) 金刚石(原子晶体)点阵结构



(b) 共价键示意图

图 6.20

正因为金刚石中的碳原子以共价键结合，要使其破裂必须折断这些牢固的共价键，这就导致了金刚石的坚硬性. 又因碳原子中所有的价电子都形成共价键而无自由电子，故金刚石无导电性.

3. 金属键与金属晶体

金属都是正电性元素. 它们的原子易于失去最外层的电子,在金属内部,金属的正离子作空间点阵排列,而脱离了原子的电子为所有的正离子所共有,它们可以在点阵内自由地运动,形成电子气,如图 6.21 所示. 正离子与电子气间的相互作用使粒子结合在一起,这种结合力称为**金属键**. 由金属键作用组成的晶体称为**金属晶体**. 金属键作用较强,所以具有很高的熔点和硬度,低挥发性,又因有自由电子,所以有良好的导电性和导热性.

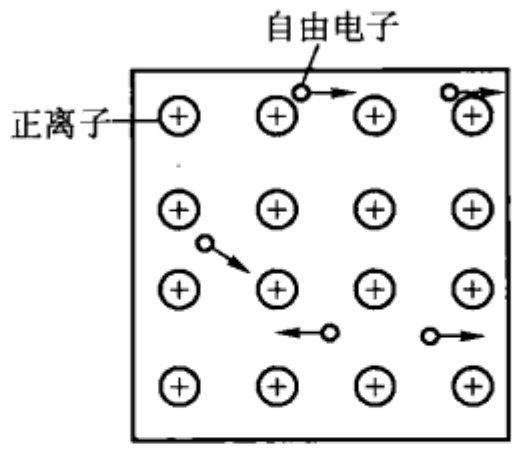


图 6.21　金属键示意图

4. 范德瓦耳斯键与分子晶体

原子之间可以由共价键形成稳定的分子,由这种稳定分子结合成的晶体为**分子晶体**. 分子晶体的结合力是由于分子偶极矩之间的静电相互作用而产生的分子间的相互引力,称为**范德瓦耳斯键**.

范德瓦耳斯力包括下列三部分:

(1) **取向力**　是极性分子与极性分子间的相互作用. 当两个极性分子相接近时,电偶极矩的作用引起它们发生转向,使它们相反的极性相对,从而出现引力,如图 6.22 所示.

(2) **诱导力**　非极性分子受极性分子的"诱导"而被极化,产生诱导偶极矩,它与极性分子的固有偶极矩间的相互作用称为诱导力,如图 6.23 所示.

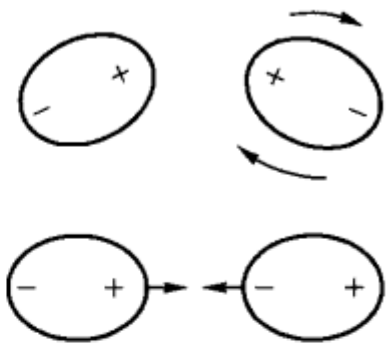


图 6.22　取向力

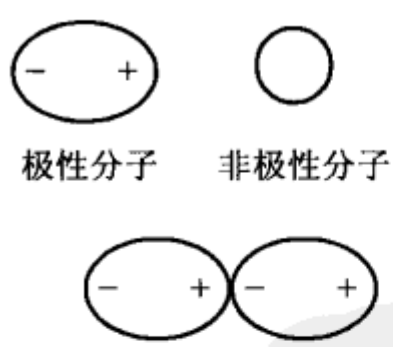


图 6.23　诱导力

(3) **色散力**　这种力不同于前两种力(它们本质上都是静电力),只有根据近代量子力学才能正确解释其性质和来源. 简单地说,可以把色散力看作是非极性分子之间的瞬时偶极矩相互作用的结果. 设在某一时刻,两个分子外层电子的相对位置如图 6.24(a)所示,这时两分子间相互作用是引力,相互作用势能最低,如果相对位置如图(b)所示,则这时出现瞬时斥力,相互作用

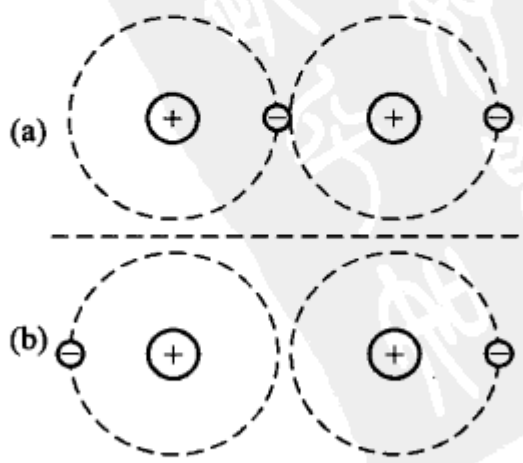


图 6.24　色散力

势能最高. 根据统计规律,出现低势能状态的概率大于出现高势能状态的概率,于是对时间平均的结果,两分子间的作用表现为引力.

范德瓦耳斯键与分子内部的结合力相比很弱,所以这种晶体硬度小,熔点低,易于挥发.

5. 氢键

氢键是含氢化合物分子间的一种相互作用力,它的产生与含氢化合物分子的结构有关. 以水为例,一个负电性很强的氧原子与两个氢原子以共价键相结合形成水分子(H_2O)时,由于量子效应,氧原子的最外层电子中有的电子可以成为氧和氢的共有电子而形成共价键,有的电子不成键. 因氧原子的负电性很强,水分子中共价键的电子云显著地偏向氧的一边,使水分子中氢原子核"裸露"成为水分子的正电荷中心. 当两个水分子接近时,其中一个水分子中的一个裸露的氢核与另一个水分子中氧的不成键电子间就产生了相互吸引的静电力,这就是**氢键**.

氢原子与其他负电性较强的原子(如 F、N、Cl 等)相结合也可以与第二个负电性较强的原子间形成氢键. 与氢原子相结合的负电性原子,其负电性越强氢键越强. 氢键不仅影响物质的沸点或熔点,还能影响晶体的结构和稳定性(详见§7-7).

以上介绍了五种典型的结合力. 在实际的晶体中,粒子间可以具有其中两种或两种以上形式的结合力. 石墨是典型的例子,图 6.25 是石墨结构示意图. 石墨和金刚石一样也是由碳原子构成的空间点阵,但粒子间的结合力有共价键、金属键和范德瓦耳斯键三种形式. 在同一层中每一个碳原子的四个价电子中有三个是与该层中相邻的其他碳原子中的一个电子组成共价键,另一个电子为该层中所有碳原子所共有,以金属键的形式在该层中起作用,造成石墨具有较高的熔点和良好的导电性. 层与层之间的结合是由于较弱的范德瓦耳斯键,所以石墨呈层状结构,各层间易滑动,可用作润滑剂. 石墨在纸上划过,它的细小片状结晶就会粘在纸上而留下灰色线痕,故可用于制造铅笔. 又因各层之间距离较远,故石墨密度较金刚石低.

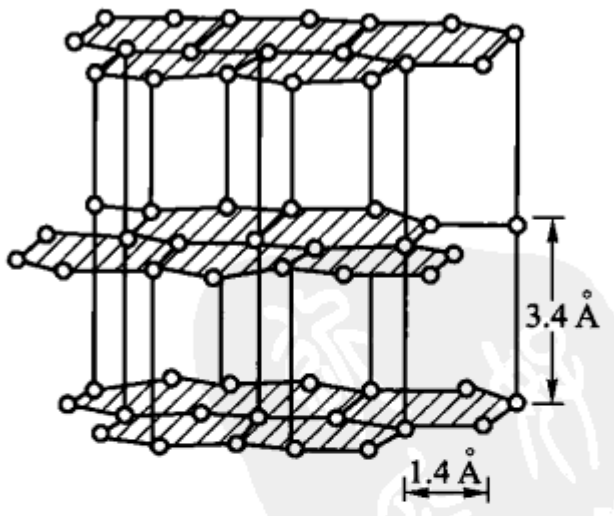


图 6.25 石墨结构示意图

二、结合力的普遍性质 结合能

不同的晶体具有不同类型的结合力,但这些不同的结合力却具有共同的特征. 即组成晶体的粒子(可以是原子、分子或离子)之间的相互作用力包括引力

和斥力. 二者都是短程力,随粒子间距离的增大而急剧减小,其中描述斥力变化的曲线更陡.

组成晶体的所有粒子间相互作用势能之和就是整个晶体的势能. 晶体的势能由下式表示:

$$E_p = \frac{A_m}{r^m} - \frac{A_n}{r^n} \tag{6-14}$$

式中第一项表示斥力势能,第二项表示引力势能. 例如离子晶体 $n=1$,而 m 在 5 ~ 10 之间;分子晶体 $n=6$,而 m 在 9 ~ 12 之间. r 是两相邻粒子间的距离,A_m、A_n 之值由晶体的结构和作用力的性质所决定. 可以看出,晶体的势能与图 4.8 中两分子间的相互作用势能相似.

自由粒子的总能量与它们形成的晶体的总能量之差,称为晶体的**结合能**. 换句话说,这也就是把组成晶体的所有粒子完全拆开所需的能量. 其数值等于当晶体中相邻粒子间距离 r 为平衡距离 r_0(指当晶体不受外力时两相邻粒子间的距离,它对应着晶体的最低势能)时整个晶体相互作用势能(是负值)的绝对值. 因为如果外界供给这么大的能量,就能够将组成晶体的粒子完全拆开. 结合能的大小反映了晶体中粒子结合的牢固程度. 例如 1 mol 金刚石的结合能为 7.11×10^5 J.

由结合力的共同特点很容易说明固体的力学性质. 固体在不受外力的情况下,内部粒子处于平衡位置,相邻粒子间的距离为 r_0,相应的作用力为零. 当固体受到外力而被拉伸(或压缩)时,粒子间距离增大(或减小),此时相邻粒子间出现引力(或斥力),如图 4.6 所示. 所谓固体中的应力,从微观看来就是当粒子间的距离发生改变后,固体内部单位面积截面两边粒子间出现的相互作用力的合力. 在拉伸形变下这种力宏观上表现为张力;在压缩形变下表现为压力. 又因如图 4.6 所示,$F-r$ 曲线在 $r=r_0$ 附近的一段具有作用力 F 与粒子间距离 r 的变化 $|r-r_0|$ 成正比的关系,这就解释了当形变很小时,应力与应变成正比的胡克定律. 按照类似的方法可以解释固体发生切变时表现的力学性质.

§6-5　晶体中粒子的无规则运动　固体的热容和热膨胀

把晶体点阵中的粒子看作是固定在它们的平衡位置上,这是一种近似处理. 实际上,晶体中的粒子在其平衡位置附近作无规则的微小振动,称为**热振动**. 另外,晶体中粒子的热振动能量,也有一定的统计分布,在一定的温度下,总有少量的粒子具有足够的能量使它可以脱离其平衡位置而运动到更远的地方,下面我们分别介绍晶体中粒子运动的这两种形式.

一、热振动

热振动是晶体中粒子无规则运动的主要形式. 在室温下,大多数晶体中粒子热振动振幅的数量级为 0.1 Å(不到粒子间距 1.5 ~ 2 Å 的十分之一). 根据晶体中粒子的热振动,可以在一定的精确程度上解释固体热容的规律,并对固体的热传导和热膨胀进行定性的微观解释.

1. 固体热容的经典理论　杜隆 - 珀蒂定律

晶体中粒子的振动极其复杂,但总可以将其分解为三个相互垂直方向上的振动,即粒子的振动有三个自由度. 按照能量均分定理,每一振动自由度的平均能量为 kT,每一粒子平均振动能量为 $3kT$,所以 1 mol 晶体的总能量为

$$U_m = N_A \cdot 3kT = 3RT \tag{6-15}$$

式中 N_A 为 1 mol 晶体中的结构粒子数(如金属晶体中的正离子、原子晶体中的原子). 由于固体的热膨胀系数很小,当温度升高时体积变化不大,膨胀时对外做的功可以忽略不计(因而不必区别定压热容和定容热容),所以根据热力学第一定律有 $\mathrm{d}U_m = \text{đ}Q$. 按照摩尔热容的定义,对晶体而言,其摩尔热容即为 1 mol 晶体温度升高 1 ℃时晶体所增加的振动能量,所以,固体的摩尔热容为

$$C_m = \frac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U_m}{\mathrm{d}T} = 3R = 25\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \tag{6-16}$$

早在 1819 年,杜隆 - 珀蒂就根据实验总结出了这一规律,称为**杜隆 - 珀蒂定律**. 它指出:除少数几个例外,一切金属的平均摩尔热容都约等于 25 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$(见表 6-5). 这说明,要使固体的温度升高一给定的数值,每个粒子所需的能量几乎都相同,而与单个粒子的质量无关. 以上由分子动理论推出的结论(6-16)式与实验结果的基本一致性,给物质的分子理论提供了显著的证据.

表 6-5　一些固体的摩尔热容值(在室温下)

物质	铝	碳	铜	铅	银	钨
摩尔热容/($\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$)	24.4	6.11	24.5	26.5	25.5	24.8

但是,进一步的实验事实说明,摩尔热容是随温度而改变的,当 $T \to 0$ K 时,摩尔热容趋近于零,当 $T \to \infty$ 时一切固体的摩尔热容都接近杜隆 - 珀蒂值 25 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$. 不同物质达到这个值时的温度是不一样的,铅约在 200 K(室温以下)时达到此值,而金刚石则在 2 000 K 以上才能达到. 上述热容的经典理论与实验结果之间的偏离,暴露了经典理论的缺陷. 只有建立在量子理论基础上的

固体热容理论才能得到与实验事实完全相符的结果.

2. 固体的热膨胀和热应力

(1) 热膨胀的宏观规律

固体的体积随温度升高而增大的现象称为**热膨胀**. 固体热膨胀时,它在各个线度上(如长、宽、高及直径等)都要膨胀. 我们把物体线度的增长称为**线膨胀**;将体积的增大称为**体膨胀**.

首先研究固体线膨胀的规律. 实验表明固体线度的增长与原长和温度的增量成正比,即

$$\Delta l \propto l_0 t \tag{6-17}$$

式中 Δl 为固体线度的增量,即 $l - l_0$;l_0 为固体在 0 ℃时的原长;t 为固体的终温(℃)(见图 6.26). 写成等式为

$$\Delta l = \alpha l_0 t \tag{6-17}'$$

式中的比例系数 $\alpha = \dfrac{\Delta l}{l_0 t}$ 称为**线膨胀系数**. 其单位是 $℃^{-1}$. 不同物质线膨胀系数不同,表 6-6 列出了几种物质的线膨胀系数.

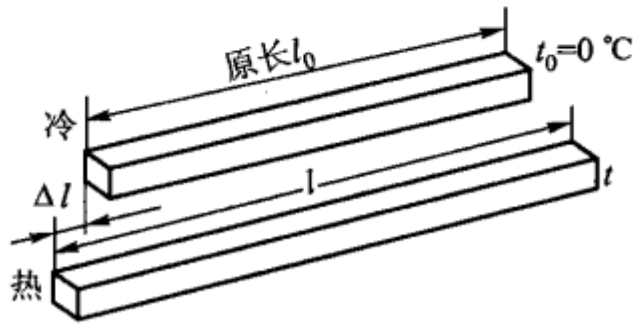


图 6.26　固体的线膨胀

表 6-6　几种物质在通常温度范围内的线膨胀系数

物质	线膨胀系数/$℃^{-1}$	物质	线膨胀系数/$℃^{-1}$
铝	26×10^{-6}	磷	124×10^{-6}
黄铜	19×10^{-6}	硅	7×10^{-6}
铜	17×10^{-6}	银	19×10^{-6}
铁	12×10^{-6}	钠	80×10^{-6}
钼	5×10^{-6}	钨	4×10^{-6}
钢	11×10^{-6}	锌	28×10^{-6}

(6-17)′式可以改写为另一形式:

$$l = l_0(1 + \alpha t) \tag{6-18}$$

如果已知物体在 0 ℃时的长度和线膨胀系数,即可由此计算出在任何温度下物体的长度. 但一般情况是已知物体在 t_1 时的长度 l_1,要求物体在 t_2 时的长度 l_2. 这时,可直接按下面的近似公式:

$$l_2 \approx l_1[1 + \alpha(t_2 - t_1)] \tag{6-19}$$

计算,式中 l_1 是任意温度下的原长.

【例 6-3】 某钢梁大桥的桥身在 0 ℃时长 1 080 m,问当温度从 -15 ℃变

到 40 ℃时桥身的长度变化了多少?

【解】 设钢梁在 $t_1 = -15$ ℃时长度为 l_1,在 $t_2 = 40$ ℃时长度为 l_2. 则根据(6-18)式有

$$l_1 = l_0(1 + \alpha t_1)$$
$$l_2 = l_0(1 + \alpha t_2)$$

所以

$$\begin{aligned} l_2 - l_1 &= l_0\alpha(t_2 - t_1) \\ &= 1\,080 \times 11 \times 10^{-6}(40 + 15)\,\mathrm{m} \\ &= 0.65\ \mathrm{m} \end{aligned}$$

固体体膨胀的规律与线膨胀相似,由下式表示:

$$V = V_0(1 + \beta t) \tag{6-20}$$

式中 V 是温度为 t 时的体积;V_0 是 0 ℃时的体积;β 是固体的**体膨胀系数**. 不难证明,对于各向同性的固体来说,它的体膨胀系数是线膨胀系数的三倍. 即 $\beta = 3\alpha$.

(6-20)式对气体和液体的体膨胀也适用.

值得注意的是,固体的线膨胀系数虽然很小,因而由温度变化引起线度的增减也不大. 但是当固体的两端被固定,致使当温度变化其膨胀或收缩受到阻碍时,内部就会出现不可忽视的应力,通常称为**热应力**. 如铁制物品当温度变化 1 ℃时产生的热应力约为 $2 \times 10^6\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}$. 因此,工程技术上为了防止热应力带来的危害,必须采取一定的措施. 例如,钢铁桥梁只固定一端而另一端架在滚子上;钢轨连接处要留一定的空隙;两种不同材料做成的紧密装配在一起的仪器零件要选用线膨胀系数相近的材料等等,都是为了防止温度发生变化时产生热应力.

【例 6-4】 试导出计算热应力的公式

【解】 设金属棒 0 ℃时长度为 l_0,将其由 0 ℃加热到温度 t 时伸长应为 $\Delta l = l_0\alpha t$. 如果加热时将棒两端固定,则因其不能自由膨胀而在棒内产生压应力,其数值与靠外力将棒压回原长时产生的应力相等. 设棒的横截面积为 A,压缩 Δl 长度所需的压力为 F,则由胡克定律和线膨胀公式可导出热应力公式为

$$p = \frac{F}{A} = E\frac{\Delta l}{l} = E\frac{l_0\alpha t}{l_0(1 + \alpha t)}$$

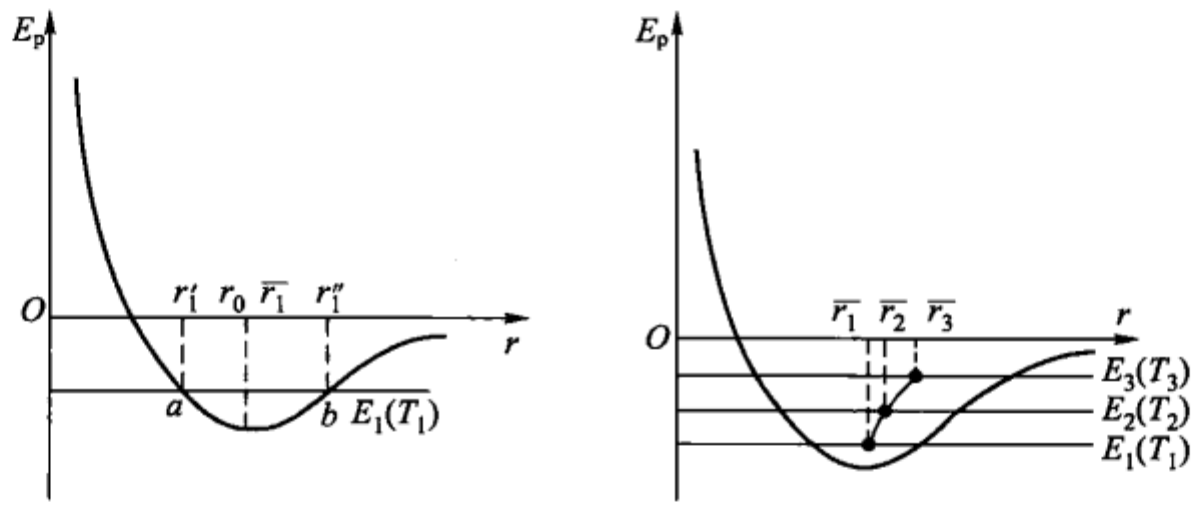
式中 E 为材料的杨氏模量,α 为线膨胀系数,因为 αt 的数值远小于 1,在分母中与 1 相比可以忽略,故得出热应力与材料的杨氏模量、线膨胀系数和温度变化(由 0 ℃变到 t)成正比的简单关系:

$$p = E\alpha t \tag{6-21}$$

(2) 固体热膨胀的微观解释

由于晶体中粒子间的相互作用能(它是负值)的绝对值比无规则运动平均能量大得多,所以粒子的总能量为负值.从这一点出发,可以利用势能曲线说明固体热膨胀的微观原因.

图 6.27(a)中有水平直线 $E_1(T_1)$,它与横轴的距离代表在温度 T_1 下粒子振动的总能量.当粒子处于位置 r_1' 时,因势能与总能量相等,故动能为零.但这时受到处于坐标原点的粒子的斥力,故向右运动,当经过平衡位置 r_0 后,在引力作用下动能逐渐减小,直至 r_1'' 处动能减为零,然后又在引力作用下向左返回,如此往复地在 r_1' 与 r_1'' 间振动.但由于势能曲线是不对称的,所以振动中粒子的平均位置不是 r_0 而是 $\bar{r}_1\left(\bar{r}_1=\dfrac{r_1'+r_1''}{2}=r_1'+\dfrac{\overline{ab}}{2}\right)$.随着温度的升高,粒子振动总能量依次增为 $E_2(T_2)$,$E_3(T_3)$,…如图 6.27(b)所示.可以看出,由于曲线的不对称性,结果粒子与处于坐标原点 O 的粒子的平均距离依次增为 $\bar{r}_2$,$\bar{r}_3$…,因此粒子间的平均距离随温度的升高而增大,这就是固体热膨胀的微观原因.



(a) 总能量为E_1的粒子在r_1'与r_1''间振动,平均位置为$\bar{r}_1$

(b) 随着温度的升高粒子间平均距离增大

图 6.27　固体热膨胀的微观解释

二、晶体中热缺陷的产生与运动　扩散

在 §6－3 中我们所讨论的是完整晶体中粒子的排列情况,这是理想结构,在实际晶体中粒子的排列通常不像理想结构那样完整,而是存在着各式各样的缺陷.这种缺陷一般分为点缺陷、线缺陷和面缺陷三类,下面只讨论点缺陷的形成和运动.

晶体中各个粒子的热振动能量并不完全相同,而是服从一定的统计分布,在一定温度下总会有一些粒子具有足够的能量脱离平衡位置而形成缺陷.由于它是粒子无规则运动而形成的缺陷,故又称为**热缺陷**.这种缺陷的线度约为一个原子的尺寸范围.热缺陷又可分为填隙粒子和空位两种.填隙粒子的形成和运动如

图 6.28 所示,空位的形成和运动如图 6.29 所示.

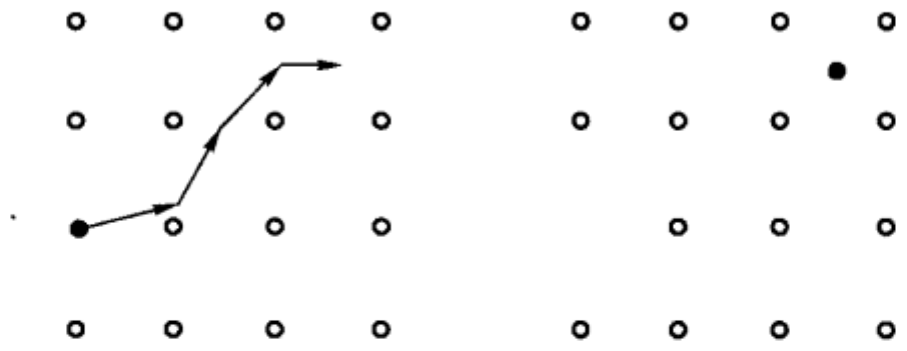


图 6.28 填隙粒子的形成和运动

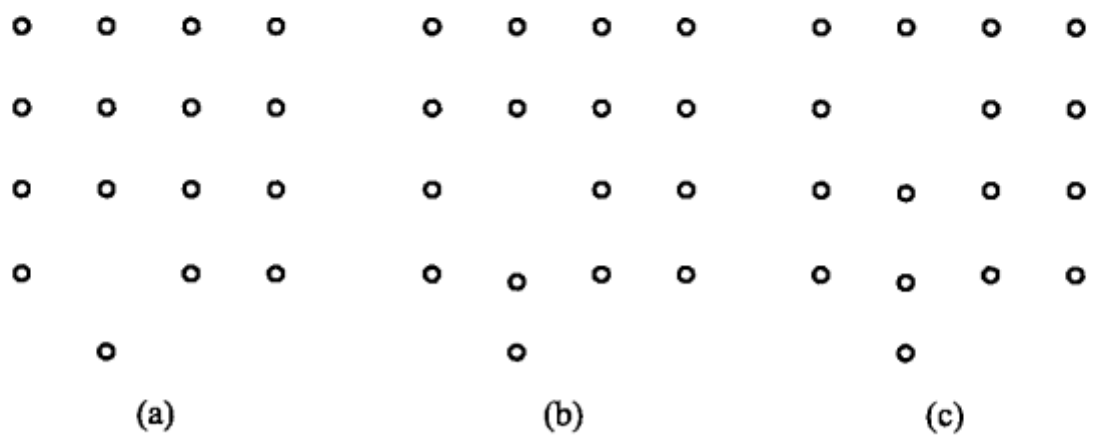


图 6.29 空位的形成和运动

由于热缺陷的存在和热缺陷在晶体中的运动,可以使晶体中的粒子由一处移到另一处,形成晶体中的扩散.同类粒子在点阵中的自扩散(如放射性铜原子在铜晶体中的扩散),和异类原子在点阵中的异扩散(如碳和铝在铁晶体中的扩散)都是由于热缺陷造成的.异扩散常被用于使固体具有特殊的性质,如向铁晶体内扩碳(即热处理中的渗碳)可提高硬度,向铁晶体内扩铝可提高熔点,向硅片扩磷和扩硼可得到单向导电性等.

§6-6 液体的微观结构

一、液体的微观结构

在通常条件下物质有三种聚集态:气态、液态和固态.固体有固定的形状,不易被压缩.气体没有一定的形状,易于压缩,且有流动性.而液体的宏观性质居于二者之间.它一方面像固体那样有一定的体积,不易压缩,另一方面又像气体那样没有一定的形状,具有流动性.固、液、气三态的性质之所以有这些差别,是由于物质内部分子之间的相互作用力与分子无规则运动这样一对矛盾的力量对比不同.在固体中,分子间的相互作用力占主导地位,因而形成空间点阵.分子的无规则运动则主要表现为围绕固定的平衡位置作无规则的振动.在气体中,分子的

无规则运动占主导地位. 因此,气体总是充满整个容器,没有一定的形状和体积,且有流动性. 液体的微观结构更接近于固体还是更接近于气体? 这只能由实验事实来回答. 对大多数物质而言,在熔化时体积只增加 10% 左右,即分子间距离只增加 3% 左右. 而在汽化时,体积约增为原来的 1 000 倍,分子间距离约增为原来的 10 倍. 此外各种物质的汽化热都远大于熔化热. 这些事实说明液体中分子的排列情况更接近于固体. 用伦琴射线研究熔化与结晶过程发现,液体分子约在 10^{-7} cm 的小区域内短时间保持一定的规则排列,称为**短程有序**(与此对比,晶体内粒子的排列则是长程有序). 液体可以看作是由许多这样的小区域彼此之间方位完全无序地集合在一起的,因此,宏观上表现为各向同性. 液体分子的无规则运动主要是在平衡位置附近作微小振动. 但液体分子不像固体分子那样长时间围绕一个平衡位置振动,而是在某一平衡位置振动一段时间以后就挣脱周围分子的束缚而到另一个新的平衡位置继续振动,即液体分子的平衡位置是不断改变的. 此外,液体分子在每一平衡位置振动的时间长短也不同,但在一定的温度和压强下,各种液体的这种振动时间都有其一定的平均值,称为**定居时间**. 对于液态金属而言,其数量级为 10^{-10} s,对水而言,其数量级为 10^{-11} s.

定居时间 τ 的长短取决于分子力的大小和分子无规则运动的强弱. 分子力越大,τ 越大;温度越高,分子无规则运动越剧烈,平衡位置越易改变,τ 就越小. 一般液体所表现的流动性,就是由于通常所受外力的作用时间 t 比 τ 大得多. 假如力的作用时间 $t < \tau$,液体就会像固体那样表现出脆性.

二、液体内部压强的微观解释

如上所述,液体分子的排列情况更接近于固体,分子间距离很近,彼此有较强的相互作用力. 从这点出发,可以解释液体内部压强的实质.

在 §6 - 1 的最后一段中曾经指出,范德瓦耳斯气体的压强可以看作是由分子无规则运动引起的压强和分子力引起的压强两部分构成的. 但与分子的无规则运动引起的压强比起来,分子力引起的压强只占次要地位.

可以定性地认为,液体内部压强也由这两部分组成,但由于液体分子间距离比气体分子间距离小得多,以致分子力引起的压强占主导地位. 理论上算出,液体内部单位面积截面两边分子间的引力之和以及斥力之和的数量级都为 10^9 Pa,实际表现出的压强是二者的代数和. 所以在一般情况下液体内部压强的数量级只有 10^5 Pa.

液体内部压强的其他性质也可由此得到解释. 例如,由于液体因分子排列的长程无序(尽管是短程有序)而显出各向同性,所以在液体中一定位置上无论沿何方向选取截面,截面两边分子之间的相互作用情况都相同,所以液体内部压强与方向无关. 又如,由于重力的作用使液体分子间的平均距离随液体深度的增加

而减小,致使分子间的斥力随深度的增加而增大,所以静止液体内部压强随深度的增加而增大.应当指出,当液体深度增加时,分子间平均距离的变化是很小的,因此在不太大的深度变化范围内,液体密度随深度的变化可以忽略;但是由于分子间的斥力随距离的减小而急剧增大,所以由此引起的分子斥力随深度的变化,从而液体压强随深度的变化却是不可忽略的.

§6-7 液体的表面张力

液体与空气接触形成表面层,其厚度的数量级与分子力作用球半径的数量级相同.由于表面层内液体分子受力情况不同于液体内部,使得液体表面具有一种不同于液体内部的特殊性质.即液体内部相邻液体间的相互作用表现为压力,而液体表面相邻液面间的相互作用则表现为张力.由于这种力的存在,引起弯曲液面内外出现压强差,以及常见的毛细现象等.本章最后各节将分别研究这些问题.现在先介绍表面张力.

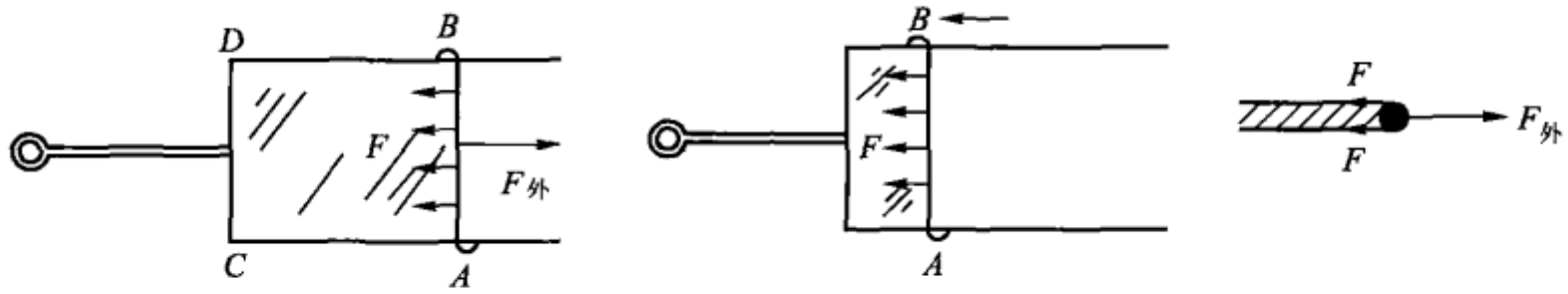
一、表现张力现象

许多现象表明,液体表面有自动收缩的趋势.这一事实可以通过以下实验进行观察和分析.

取一个钢丝制成的矩形框架如图 6.30(a)所示,矩形的一边 AB 可以在框架上自由滑动.将框架浸入浓肥皂液后取出,框架上就会形成一个矩形肥皂膜 $ABCD$,用手轻轻扶住 AB 两端,即加以外力 $F_{外}$,液膜面积可保持不变.如果除去外力,则见到液膜自动收缩如图 6.30(b)所示.又如取一金属圆环,环上沿直径方向系一细线,将圆环浸入肥皂液使环上形成一圆形液膜[见图 6.31(a)],然后用手指戳破右边液膜,这时余下的左边液膜不是半圆形而成弯月形,如图 6.31(b)所示;如果戳破的是左边液膜,则右边液膜成弯月形,如图 6.31(c)所示.再如盛满一杯凉水,将一枚钢针或剃须刀片轻轻地放入水面,可以看到这种比重大于水的细小物体并不沉入水中而漂浮在水面上(图 6.32).这些事实说明,液体表面(即液体与空气的交界面,显然,肥皂膜等液膜有两个液面)有自动收缩的趋势,使液面的周界上受到一个拉力 F,此力垂直于周界,与该处液面相切,而指向表示液面收缩趋势的方向.这种拉力很容易从图 6.30 中 AB 边的移动和图 6.31 中细线的变形看出来.在图 6.32 中,与钢针所受重力 W 相平衡的,也正是在水面与钢针相接触的周界上液面作用于钢针上的这种拉力①.此力与周界(即图中分别通过 a、b 并垂直于纸面的直线)垂直,与周界处的液面(注意这里的液面是曲

① 严格地说,钢针能浮于液面,不仅仅是表面张力的作用,还有阿基米德力(即浮力)的作用.

面)相切,并指向表示液面收缩趋势的方向.



(a) 保持液膜面积不变需加外力　　(b) 液膜自动收缩使*AB*边移动　　(c) 图(a)中*AB*边受力情况的侧视图

图 6.30　液体表面的自动收缩

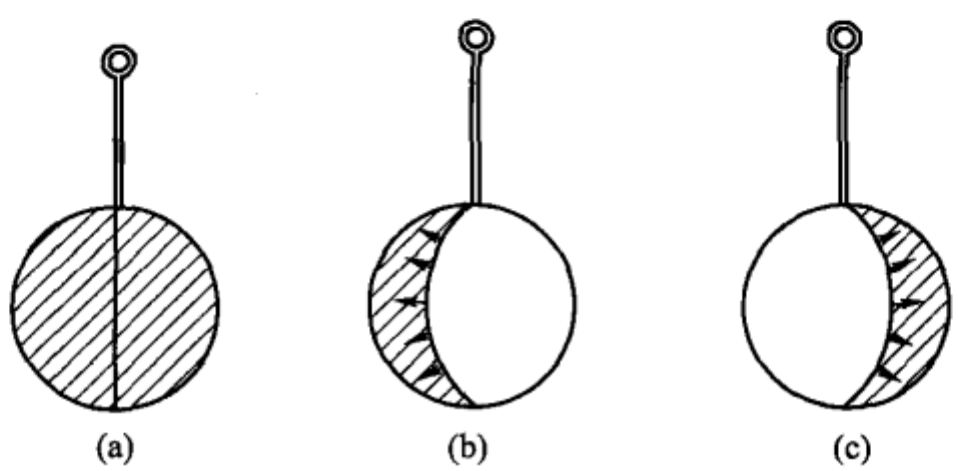


图 6.31　液膜收缩使细线弯曲

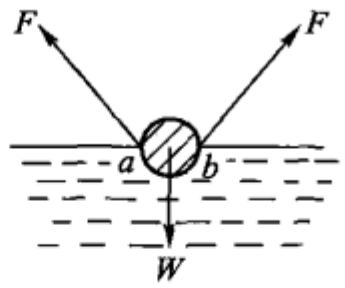


图 6.32　钢针漂浮在水面上

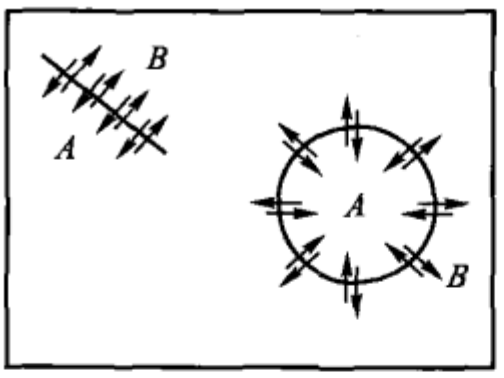


图 6.33　液体表面到处存在彼此对拉的表面张力

二、表面张力和表面张力系数

从以上实验所观察到的液体表面作用于固体周界上的拉力可以想象,在液体表面内任一截线两边,相邻两部分液面之间也存在相互作用的拉力,此力与截线垂直并与该处液面相切,这种力称为液体的**表面张力**. 图 6.33 表示在平面液面中,想象地任意取一截线(直线或曲线)将液面分为 A、B 两部时,A、B 间相互作用的表面张力. 表面张力是液体表面的内力,通常把液面与固体周界之间相互作用的拉力也叫表面张力. 因为这种力跟黏附在固体周界上的液体表面与相邻

液面之间的内力在数值上是相等的.

表面张力可以由实验测定. 例如在图 6.30 中,当 AB 边保持平衡时,可以通过测定外力的大小来测出表面张力. 实验事实表明,表面张力 F 的大小与液面的周界(或截线)长度 l 成正比,即

$$F = \sigma l \tag{6-22}$$

式中比例系数 σ 称为**表面张力系数**,其数值等于液面上作用在每单位长度截线(或周界)上的表面张力. 注意在图 6.30 的实验中,因液膜有两个表面,所以钢丝 A、B 受力情况从横断面看如图 6.30(c)所示,所以平衡时有

$$F_{外} = 2F = 2\sigma l = \sigma \cdot 2\overline{AB}$$

表面张力系数的大小主要由物质种类决定. 一般说来,易挥发的液体 σ 值小,σ 还跟与液体相邻的物质种类以及液体温度有关. 温度越高,σ 值越小. 表 6-7 列出了在室温下某些液体(与空气或水的交界面)的自由表面张力系数. 表 6-8 给出了水的自由表面张力系数与温度的关系.

表 6-7 一些液体的自由表面张力系数

液体种类	t/℃	$\sigma/(10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}})$
水(与空气)	18	73
水银(与空气)	18	490
水银(与水)	20	472
酒精(与空气)	18	23
乙醚(与空气)	20	16.5
肥皂水(与空气)	20	40

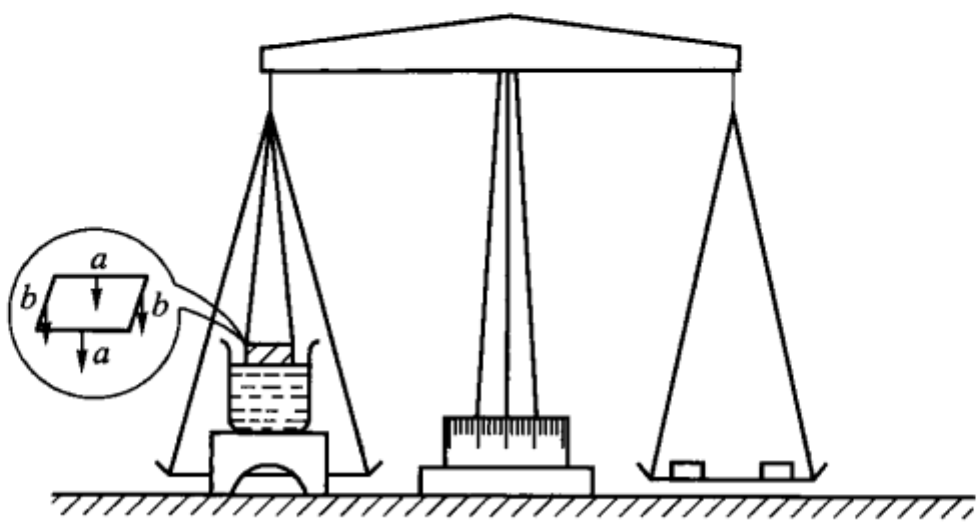
表 6-8 水的自由表面张力系数与温度的关系

t/℃	$\sigma/(10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}})$	t/℃	$\sigma/(10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}})$
0	75.6	50	67.9
20	72.5	100	58.8

此外,表面张力还与液体所含杂质有关,有的杂质能使液体表面张力系数减小. 如果在水面上撒一些滑石粉末,再用玻璃棒沾一点肥皂水滴到水面上,可看到粉末很快向四周移开. 这表明滴入肥皂水处的表面张力比纯水要小. 能使表面张力系数减小的物质称为**表面活性物质**,例如皂类、洗涤剂等就是表面活性物质. 在冶金工业上,为了促使液态金属结晶速度加快,常在其中加入少量的表面活性物质(如在钢水中加硼).

【例 6－5】 用本例图所示的方法可测水的表面张力系数，在天平左端悬挂一显微镜载物片，片长为 a，宽为 b. 再在天平右端加上砝码使其平衡. 然后使载物玻片下方水杯（另有支持物，与天平不接触）中的水面缓缓上升，使载物片刚刚与水面接触，这时由于水的表面张力作用使天平左端下沉. 现在，若在天平右端增加质量为 m 的适量砝码，则刚可使天平恢复平衡. 试由此求出水的表面张力系数. 设

$$m = 0.88 \times 10^{-3}\ \text{kg},\quad a = 3.2 \times 10^{-2}\ \text{m},\quad b = 3.0 \times 10^{-2}\ \text{m}$$



例 6－5 图

【解】 根据题意，此实验中液面的边界长为 $2a+2b$，因此表面张力为

$$f = \sigma l = \sigma(2a+2b)$$

当天平再次平衡时，应满足条件

$$\sigma(2a+2b) = mg$$

所以

$$\sigma = \frac{mg}{2(a+b)}$$

$$= \frac{0.88 \times 10^{-3}\ \text{kg} \times 9.8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-2}}{2 \times (3.2+3.0) \times 10^{-2}\ \text{m}} = 7.0 \times 10^{-2}\ \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$$

此即水的表面张力系数.

三、表面能

我们再从能量角度研究表面张力现象. 由于液面有自动收缩的趋势，所以增大液体表面需要克服表面张力做功. 由图 6.30(a)、(c)可以看出，设使 AB 边向右移动距离 Δx，则此过程中克服表面张力所做的功为

$$\Delta A = F_{外}\,\Delta x = 2F \cdot \Delta x = \sigma \cdot 2|AB| \cdot \Delta x$$

$$= \sigma \cdot \Delta S$$

式中 ΔS 表示 AB 边移动 Δx 时液膜的两个表面所增加的总面积. 在等温过程的

条件下,这个功转化为液体表面能的增量 ΔE,所以可以得出

$$\sigma = \frac{\Delta E}{\Delta S}$$

此式表示:表面张力系数 σ 在数值上等于在等温条件下液体表面增加单位面积时所增加的**表面能**.应该指出,表面能不同于表面内能,可以认为,它是表面内能的一部分,是在等温条件下能够转化为机械能的那一部分,在热力学中称为**表面自由能**(参见 §3-6).

理论和实验事实表明,在等温条件下,体积一定的液体的平衡态对应于表面自由能取极小值.而由 ΔS 和 ΔE 的正比关系可知,这也对应于表面面积取最小值,由此可以说明液体表面为何有收缩的趋势.此外,我们知道体积一定的物质取球形时表面积最小,由此可知为什么液滴的形状都接近球形.如果能够抵消重力的影响,应该可以看到液滴呈真正的球形.这一论断,可用下述实验加以验证.

如图 6.34(a)所示,在盛有水和酒精的混合液的玻璃杯中轻轻滴入几滴橄榄油(机油或其他植物油也可),然后根据情况加水或酒精以调配混合液的密度,直至与油的密度相等.这时油滴所受重力与浮力抵消,就在混合液中呈球形.还有许多事实说明液体表面积总是趋向于取最小值.例如图 6.34(b)中金属丝做成的立方体框架浸入肥皂液再取出后,框上的肥皂膜总是最后变成如图所示的几何形状(各液膜的交界部分如图中细线所示);从勺中流出的蜂蜜细流在断开时下部形成球形;将破碎玻璃锋利的边缘用火焰烧软再冷却后,边缘呈平滑状等,都是这一类实例.

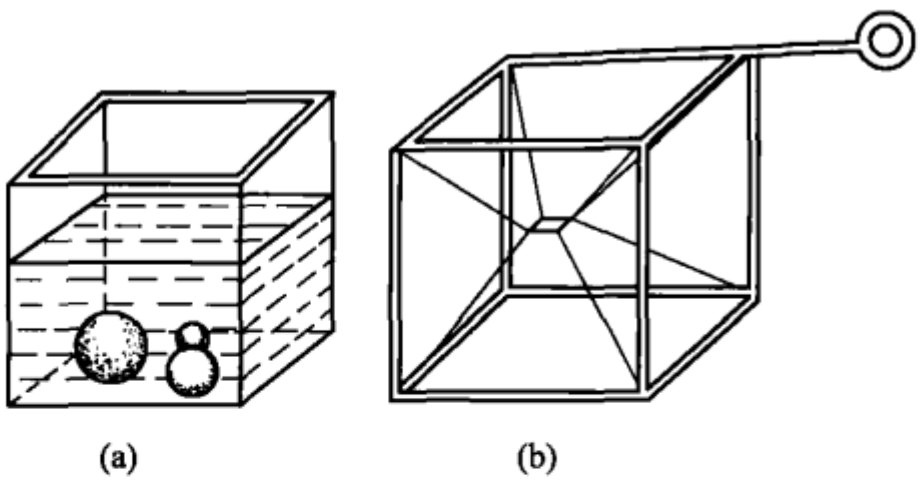


图 6.34　液体表面面积趋向于取最小值

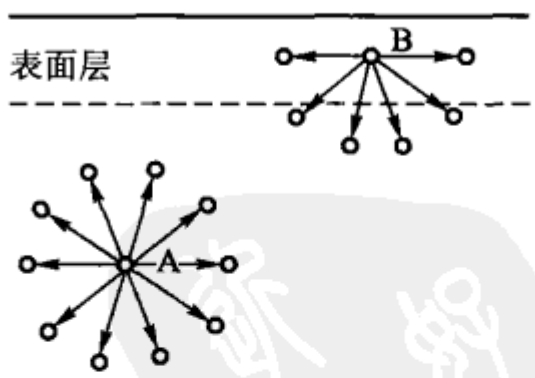


图 6.35　表面层内的分子与周围分子相互作用的情况与液体内部分子的情况不同

从微观角度看来,液体表面并不是一个真正的几何面,而是一个厚度为分子力有效作用距离(数量级为 10^{-9} m)的薄层,称为**表面层**.考虑表面层中任意一个分子 B.若以 B 为圆心,以分子力有效作用距离为半径作一分子力作用球,则此球有一部分落在液体之外(见图 6.35),因而表面层内的分子 B 与在液体内部

的分子 A 相比缺少了一些能吸引它的分子，使得引力所引起的势能的绝对值小一些. 但引力势能是负值，所以液体分子处于表面层中的势能比在液体内部的势能高. 表面积越大的液面，表面层中的分子数越多，表面总势能越高，但系统的能量总是越小越稳定，因此液体表面面积趋向缩小. 而液体又极不易压缩，体积是一定的，于是表面缩小的趋势使液面呈紧张状态而出现表面张力.

以上分析中没有提到分子间的斥力，这是因为斥力的有效作用距离比引力更短，只有在分子 B 周围紧邻的分子才对它有斥力作用，这就使表面层内分子受斥力的情况与液体内部情况基本相同.

§6－8　弯曲液面下的附加压强

一、附加压强的存在

实验事实表明，由于表面张力的作用，使弯曲液面内无限接近液面处液体的压强 p 与液面外的压强 p_0 之间存在着压强差，此压强差 $\Delta p = p - p_0$ 称为弯曲液面下的**附加压强**. 图 6.36 所示实验表明了这个附加压强的存在. 用橡皮管将一开口细玻璃管 B 和广口容器 A 相连，然后注入清水. 实验时先让 B 的顶端与 A 中水面在同一水平面上，这时 B 中的水面是平面. 然后慢慢降低 B 管，可使 B 中的水面低于 A 中水面而水并不流出，但这时 B 中水面变成凸面. 这一事实足以说明，在液面外同样都是大气压强 p_0 的情况下，B 管中凸液面下 b 点的压强大于 A 管中平液面下 a 点的压强（因 $p_b = p_c > p_a$）. 又因 $p_a = p_0$，所以 $p_b > p_0$，即凸液面内的压强大于液面外的压强. 如果继续降低 B 管而仍能使水保持静止，则见到 B 管水面曲率半径减小，这说明水面曲率半径越小，所产生的附加压强越大.

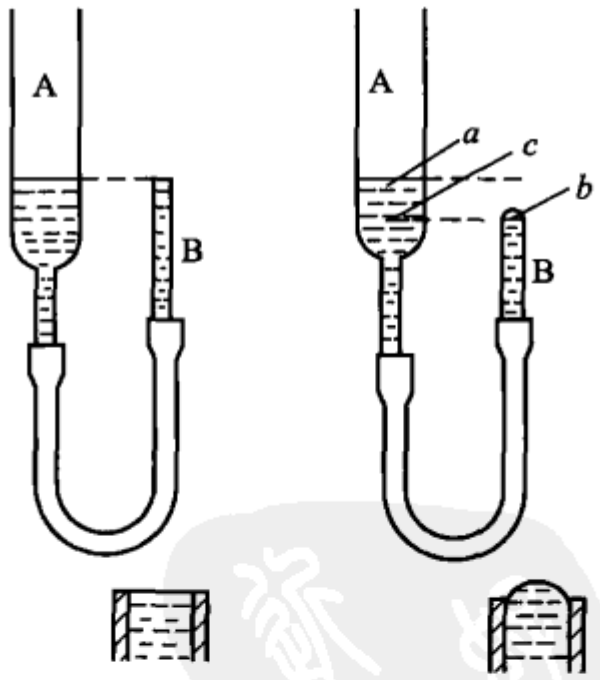


图 6.36　弯曲液面下存在附加压强

二、球形液面下附加压强的计算

现在，让我们通过计算图 6.37(a) 中球形液滴内部邻近液面处 A 点的压强来导出球形液面下附加压强的公式. 为此，想象地过 A 点割出一球冠形小液块如图 6.37(b) 所示，并研究此液块的平衡从而求 A 点的压强.

设球冠形小液块与空气的分界面面积为 S'，底面积为 S. 则此球冠状小液块

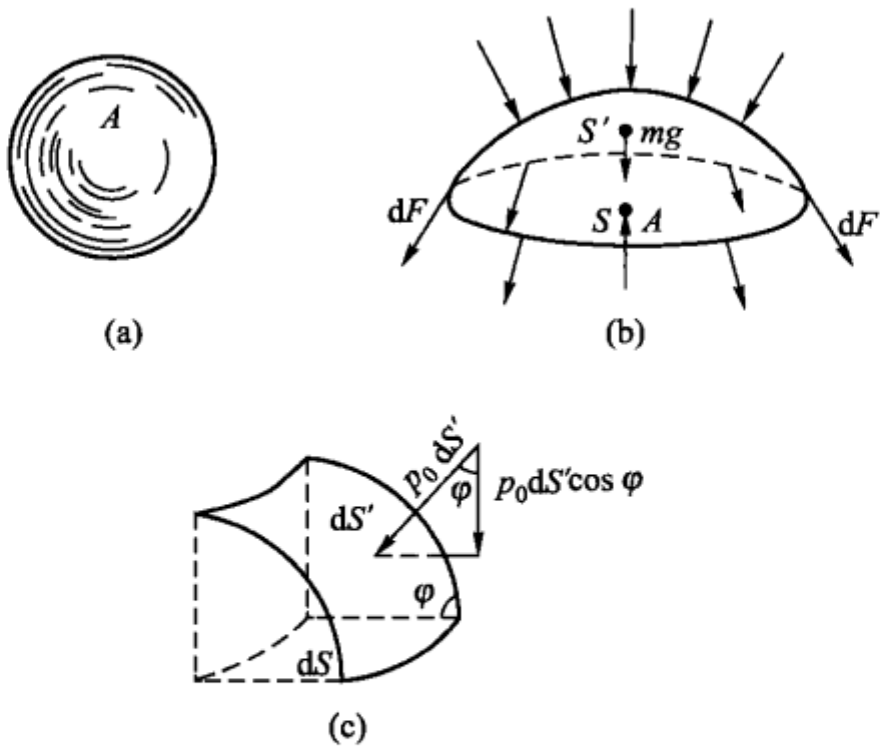


图 6.37　计算球形液面下附加压强的辅助图

的受力情况为：

（1）在 S' 面上受大气压力的作用，此力处处与球面垂直. 按球面坐标将球冠分成许多小面元，则任一小面元 dS' 上所受大气压力为 $p_0 dS'$，如图 6.37(c)所示. 由于液面的球对称性，球冠形小液块上各部分所受大气压力沿与底面 S 平行方向的分力互相抵消，故求大气压力的合力只需计算沿与底面垂直方向的分力之和. 由图 6.37(c)可知 dS' 上大气压力的垂直分力为

$$dF_{\perp} = p_0 dS' \cdot \cos\varphi = p_0 dS' \cos\varphi = p_0 dS$$

式中 dS 为球面元 dS' 在底面上的投影. 因此作用在球面 S' 上的大气压力的合力为

$$\iint_{S'} p_0 dS' \cdot \cos\varphi = \iint p_0 dS = p_0 S$$

（2）在球面 S' 周边上处处受表面张力的作用. 设想将圆周分成许多小段，每段长度为 dl，则在这一小段上的表面张力为

$$dF = \sigma dl$$

此力的方向如图 6.38 所示. 如将 dF 分解为平行和垂直于底面 S 的两个分量，则因底面周边的轴对称性，整个圆周上所受表面张力沿与底面 S 平行方向的分力互相抵消，所以球冠状小液块所受表面张力的合力即为圆周上所有表面张力的垂直分力之和. 由图很易求出 dl 上的垂直分力为

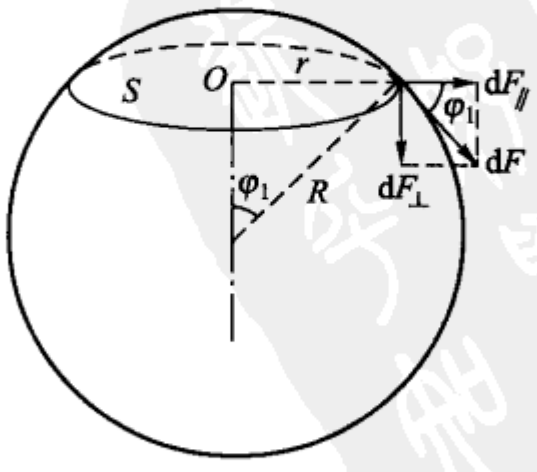


图 6.38　球冠状液块周边上表面张力的计算

$dF_{\perp} = dF\sin\varphi_1$，所以表面张力的合力为

$$\begin{aligned} F &= \int dF_{\perp} = \int \sigma dl \sin\varphi_1 \\ &= \sigma\sin\varphi_1 \int dl \\ &= \sigma\sin\varphi_1 \cdot 2\pi r \\ &= \sigma \frac{r}{R} \cdot 2\pi r \\ &= 2\pi r^2 \frac{\sigma}{R} \end{aligned}$$

（3）重力 mg

（4）在底面 S 上受到下面液体的压力为 pS. p 为 S 面上的液体压强，也就是弯曲液面下液体内部 A 点的压强.

根据小液块的力学平衡条件，可得

$$pS = p_0 S + mg + F$$

又因 A 点邻近液面，所截液块很小，mg 可忽略，所以 A 点压强为

$$p = p_0 + \frac{F}{S} = p_0 + F/\pi r^2 = p_0 + \frac{2\sigma}{R}$$

于是

$$p - p_0 = \frac{2\sigma}{R} \tag{6-23}$$

此即球形液面下的附加压强公式. 由式可见，球形液面附加压强的大小，取决于表面张力系数（与液体种类有关）和球半径 R 的数值.

应该指出，虽然此式是在凸液面的条件下导出的，但不难证明它在数量上对凹液面也成立. 不过这时应在 $2\sigma/R$ 之前冠以负号，因为这时作用在小液块（现在所取液块不再是类似于平凸透镜形而是类似于平凹透镜形）上的表面张力的合力与液面外压强产生的合力方向相反（见图 6.39），所以液面内的压强 p 小于外压强 p_0. 概括地说，从液体内部看来，如液面是凸面（如液滴表面、球形液膜的外表面），则 $p > p_0$，附加压强为正值；如液面是凹面（如液体中气泡的表面、球形液膜的内表面），则 $p < p_0$，附加压强是负值. 为了使两种情况都可用（6－23）式表示，我们可以把 R 看作代数值，在凸液面情况下，R 本身为正，所以附加压强为正值；在凹液面情况下，R 本身为负，附加压强为负值.

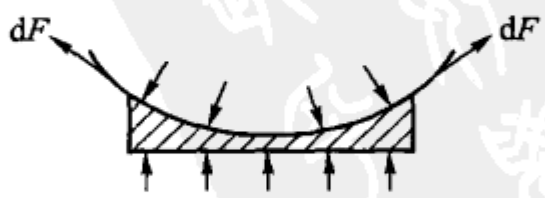


图 6.39　凹形液面下的附加压强为负值（$p < p_0$）

由此不难算出，半径为 R 的球形肥皂泡内外压强差为 $4\sigma/R$. 即肥皂泡越小，

附加压强越大. 如用连通器吹出大、小不同的两个肥皂泡然后使其连通,则见小泡变小,大泡变大,这就可以验证上述结论. 下面通过另一实验来说明附加压强与球形液面的球半径之间的这种关系. 图 6.40 所示是一个在液体内吹气泡的装置. 将玻璃管的细口 C 浅浅地没入液体中,轻轻地挤压橡皮球 A 使在液中产生气泡,泡内压强与大气压的差值(即计示压强)可由压强计 B 读出. 开始冒泡时,气泡的半径较大,压强计读数较小. 继续挤压球 A,见气泡的半径逐渐减小而压强计读数逐渐增大[图 6.40(b)、(c)和(d)]. 当管口气泡表面成为半球面以后,再挤压球 A,则见气泡逐渐变大,而相应的压强(由压强计读出)逐渐减小. 在吹制玻璃器件的工艺中,在管端形成半球面以前需要使劲地吹,以后只需稍加用劲,就是这个道理.

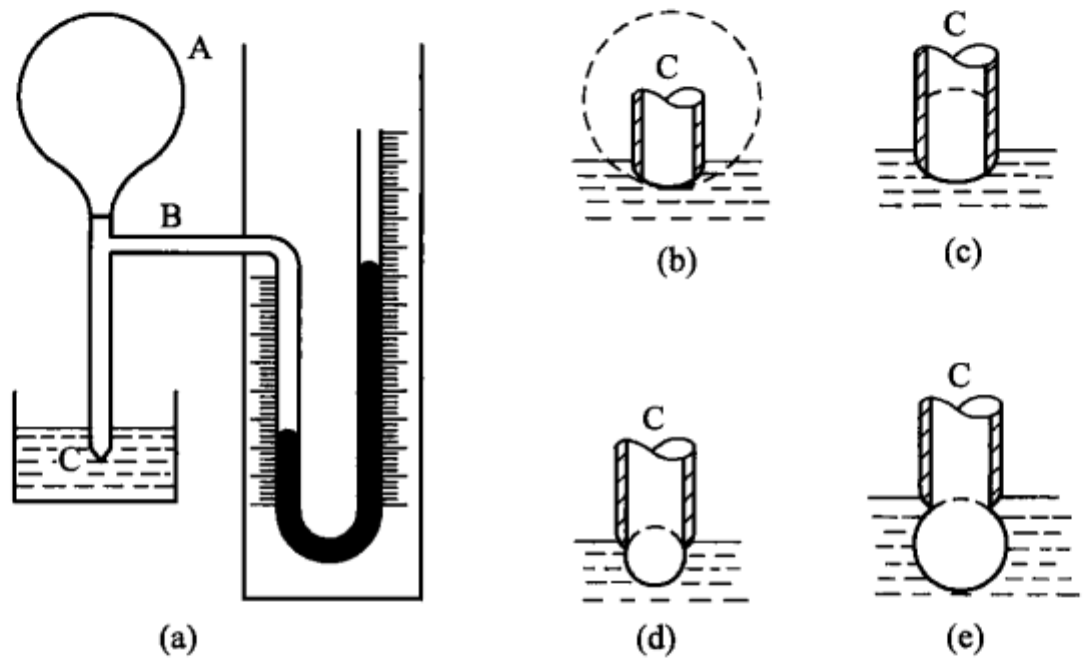


图 6.40 (a)在水中吹气泡并测定泡内附加压强的装置. (b)→(c)→(d)气泡半径依次变小. (d)→(e)气泡半径变大

三、拉普拉斯公式

如果液面不是球形的,而是任意形状的弯曲液面,则液面下的附加压强由拉普拉斯公式给出. 即

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{6-24}$$

式中的 R_1 和 R_2 是过液面上任意一点 O 互相垂直的正截口(包含法线 ON 的平面在曲面上截出的曲线)的曲率半径,如图 6.41 所示. 一般说来,过 O 点的各个不同的正截口,是不同的曲线,因而有不同的曲率半径,但在微分几何学中证明,任意一对互相垂直的正截口的曲率之和 $C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ 都是相同的.

很容易看出,(6－23)式是拉普拉斯公式的特例.也容易得出,半圆柱形凹液面下附加压强为 $\Delta p = -\dfrac{2\sigma}{d}$.因为由图 6.42 可看出,这里 $R_1 = -\dfrac{d}{2}$而 $R_2 = \infty$.

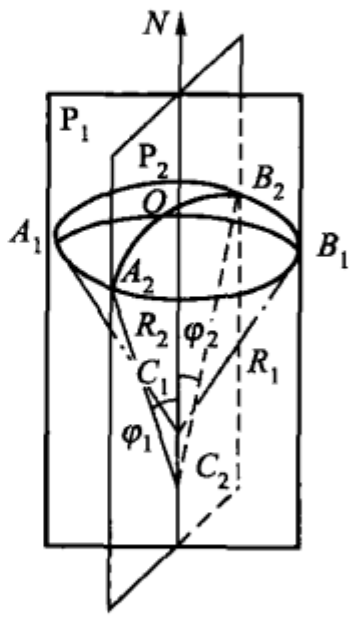


图 6.41　任意形状的弯曲液面

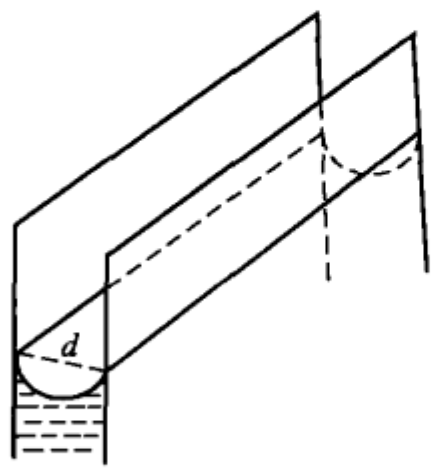
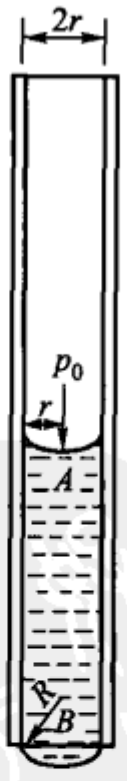


图 6.42　圆柱形凹液面

【例 6－6】　在半径 $r = 3.0 \times 10^{-4}$ m 的细玻璃管中注水.可见到管内的液面呈半径为 r 的半球面,管的下端形成水滴.设水滴形状可以看作是半径为 $R = 3.0 \times 10^{-3}$ m 的球体的一部分(不是半球),试求管中水柱的长度 h.



例 6－6 图

【解】　如图所示,在液体中取 A、B 两点,由(6－23)式可知

$$p_A - p_0 = -\frac{2\sigma}{r}$$

和

$$p_B - p_0 = \frac{2\sigma}{R}$$

这是 r、R 都为绝对值,第一式中取负号是因 A 处液面为凹液面.

根据流体静力学原理,当平衡时应有

$$p_B = p_A + \rho g h$$

即

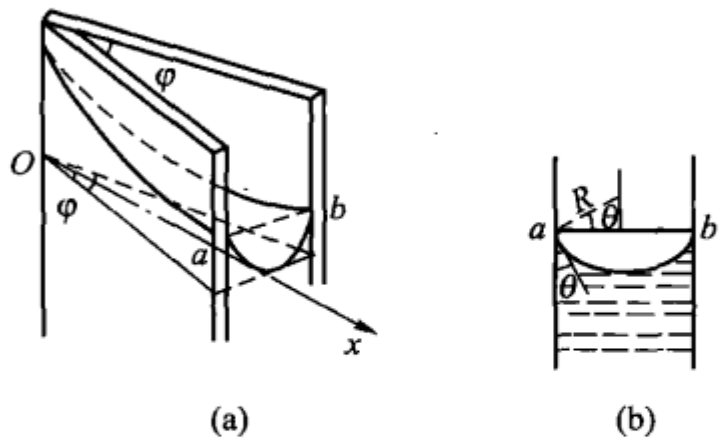
$$p_0 + \frac{2\sigma}{R} = p_0 - \frac{2\sigma}{r} + \rho g h$$

由此得出水柱长度

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g}\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right) = 5.5 \times 10^{-2}\ \text{m}$$

这一结果也可通过对表面张力的分析求出,此处不再详述.

【例 6-7】 将两块平板玻璃竖直地部分浸入液体中,使彼此成一很小的夹角 φ,这时形成液面如图所示. 设在水平方向上取 φ 角的平分线为 x 轴,角的顶点为坐标原点,试求液面下的附加压强 Δp 与坐标 x 的关系.



例 6-7 图

【解】 在液面上横坐标 x 处作两个互相垂直的正截口,其中一个截口垂直于 x 轴,其形状是一段圆弧,可以看出此圆弧的弦长 $|ab| = 2x\tan\varphi/2$,设图中 a(或 b)处液面与玻璃板面间的夹角为 θ,则此圆弧的半径 $R_1 = -\dfrac{x\tan\varphi/2}{\cos\theta}$(因是凹液面,$R_1$ 应取负值). 与其垂直的另一正截口的曲率半径 R_2 与 R_1 相比可以认为是无穷大,即 $R_2 = \infty$,因此,由拉普拉斯公式可得

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \frac{\sigma}{R_1} = -\frac{\sigma\cos\theta}{x\tan\varphi/2}$$

这个附加压强为负值,其大小随 x 增大而减小.

§6-9 毛细现象及毛细管公式

一、润湿和不润湿 接触角

一滴水落在干净的玻璃板上,会在板面上扩散开来,我们说水**润湿**玻璃;但若将水银滴在玻璃上,它总是近似呈球形,且极易在板面上滚动,我们说水银**不润湿**玻璃. 但如果将水银滴在干净的锌板或铜板上,则水银在板面上展开,所以水银润湿锌或铜. 同一种液体能润湿某些固体,但对另一些固体则不能润湿.

实验事实表明,不同液体对不同固体的润湿程度是不同的,为表明这种润湿的程度,引入接触角这个物理量. 在液体、固体壁和空气交界处作液体表面的切面,此面与固体壁在液体内部所夹的角度 θ 就称为这种液体对该固体的**接触角**. 图 6.43 表明,θ 角为锐角时,液体润湿固体;θ 角为钝角时,液体不润湿固体. 如果 $\theta = 0$,液体将延展在全部固体表面上,这时液体完全润湿固体;如果 $\theta = \pi$,则液体完全不润湿固体. 水润湿玻璃,故其接触角是锐角. 水与洁净的玻璃润湿程度最大,θ 为零. 水银不润湿玻璃,接触角为钝角,数值为

$\theta = 138°$.

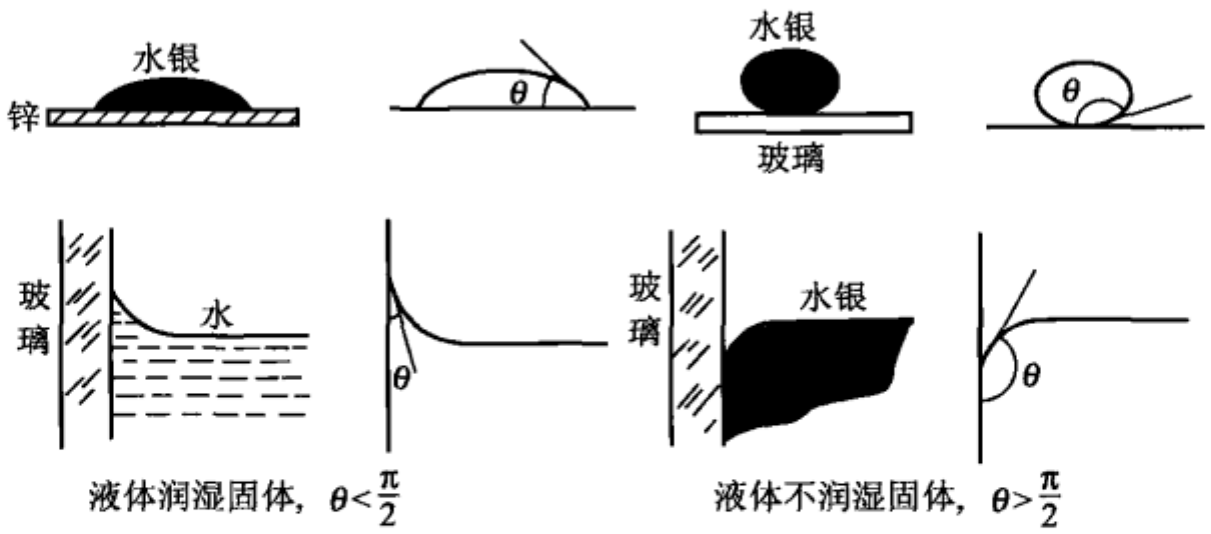


图 6.43　润湿与不润湿

润湿和不润湿现象的产生，主要是由于液体分子间的引力与固体分子与液体分子间的相互引力间的强弱对比不同所引起的. 下面仅从能量的角度简单解释这种现象的形成. 在液体与固体接触处，沿固体壁有一层液体称为**附着层**，其厚度等于液体分子间引力的有效作用距离或液体分子与固体分子之间引力的有效作用距离(以较大者为准).

在附着层中，液体分子受固体壁分子引力的合力称为**附着力**，受其余液体分子引力的合力称为**内聚力**. 当内聚力大于附着力时，附着层内较多的液体分子被吸引到液体内部，这与液体自由表面相类似，附着层有收缩倾向，呈现不润湿现象. 当附着力大于内聚力时，分子在附着层中的势能比在液体内部时要低，更多的分子进入附着层，使附着层有伸张倾向即液体沿固体面扩展，呈润湿现象.

冶金工业上提纯矿物的方法之一——浮选法，就是利用矿粒不润湿液体而黏附在气泡上浮向液面，从而将矿粒与润湿液体的无矿岩渣(沉于液槽底部)分离开来的.

二、毛细现象

由于液体对固体的润湿或不润湿，在液体表面与固体的接触处形成一定的接触角，所以盛在各种容器里的液体的表面都不是真正的平面. 在广阔容器中，绝大部分的液面是平面，仅仅在器壁附近不太大的范围内是弯曲的，因此对整个液面而言附加压强趋于零. 但在狭窄的容器如毛细管中，液体的表面成为一个弯月面，由表面张力造成的附加压强显著，使得管中的液面升高或降低，这种现象称为**毛细现象**. 如将内径很细的玻璃管插入水中，可以看到管内水面升高，而且管的内径越小，水面升得越高. 如果将这些玻璃管插入水银中，情形则刚好相反，管内水银面会降低. 管的内径越小，水银面降得越低.

下面我们研究液体在毛细管中上升(或降低)的高度 h 与哪些因素有关. 先考虑液体润湿管壁的情形. 当毛细管刚刚插入液体中时[图 6.44(a)],由于接触角为锐角,管内液面形成凹面,使液面下 B 点的压强 p_B 小于液面之上的大气压 p_0,而与 B 处于同一水平面但在管外的一点 C 的压强 p_C,仍与液面上方的大气压相等,因此 $p_C > p_B$.

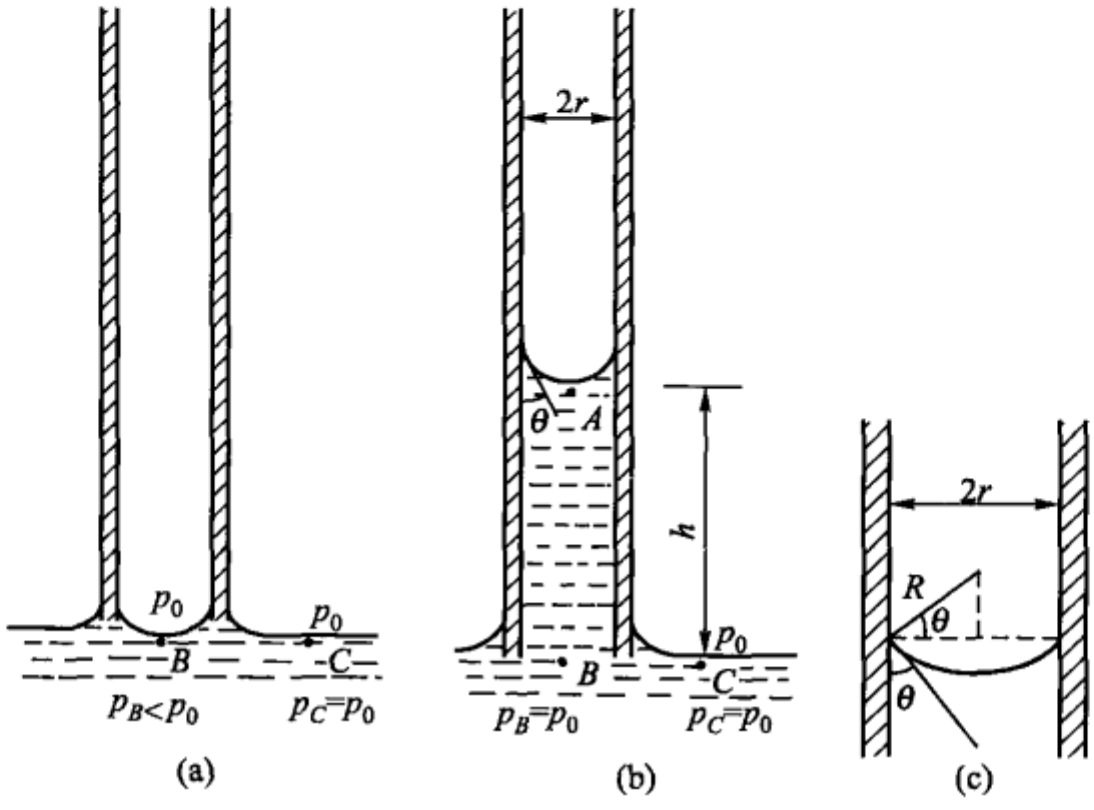


图 6.44 润湿情况下毛细管内液面上升

根据流体静力学原理,当流体静止时,相同高度两点的压强应相等,因此液体不能平衡而要在管内上升,一直到 B 点的压强与 C 点的压强相等为止[图 6.44(b)],这时管内液体已升高 h,设毛细管截面为圆形,半径为 r,则管内液面可以近似地看作是半径为 R 的球面的一部分[图 6.44(c)]. 因此弯曲液面下的附加压强,即液面下 A 点的压强与液面上大气压强之差为

$$p_A - p_0 = \frac{2\sigma}{R}, \quad \text{即 } p_A = p_0 + \frac{2\sigma}{R}$$

在凹液面的情况下,R 本身为负值.

根据流体静力学公式有

$$p_B = p_A + \rho g h = p_0 + \frac{2\sigma}{R} + \rho g h$$

和

$$p_B = p_C = p_0$$

即

$$p_0 + \frac{2\sigma}{R} + \rho g h = p_0$$

因而

$$\frac{2\sigma}{R} = -\rho g h \quad 即\ h = -\frac{2\sigma}{R\rho g}$$

由图 6.49(c)可以看出,液面球半径 R 与管半径 r 的关系为

$$R = -\frac{r}{\cos\theta}$$

(式中右端冠以负号是因为当 $\theta < \frac{\pi}{2}$,即 $\cos\theta$ 为正时,R 为负值,表示润湿情况下为凹液面;而 $\theta > \frac{\pi}{2}$,即 $\cos\theta$ 为负时,R 为正值表示不润湿情况下为凸液面.)所以

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\rho g r} \tag{6-25}$$

此式表明,毛细管中液面上升的高度与液体的种类(它决定液体的密度 ρ 和表面张力系数 σ)、组成毛细管的材料(接触角 θ 与它有关)及管径有关. 当液体种类及毛细管材料确定时,h 与 r 成反比,因而管子越细,液面上升的高度越高. 这个关系可以用来测定液体的表面张力系数.

若液体不润湿管壁,例如玻璃细管插入水银中的情况,这时管内水银下降. 在以上推导中,我们实际已经兼顾到不润湿即凸液面的情况,因此,(6-25)式对管内液面下降的情况也适用.

需要指出,公式(6-25)仅适用于圆形毛细管. 但毛细管的内截面形状可以是多种多样的. 一般来说,当我们讨论内截面不是圆形的毛细管内液面上升的高度时,须利用附加压强公式(或根据表面张力分析)针对具体情况进行计算. 例如 §6-8[例 6-7]所述由两块夹成一很小角度的平板玻璃所构成的特殊毛细管中,可以算出液面上升高度为 $h = 2\sigma\cos\theta/(\rho g x\tan\varphi)$,$h$ 与 x 的关系服从双曲线的规律.

在自然界和日常生活中所见的毛细管是多种多样的. 如纸张、棉布、灯芯、土壤以及植物的根、茎等等都是. 毛细现象的应用也几乎处处可见. 例如,对于刚种好的麦田总要将土壤压一压,以便在土壤中形成许多毛细管,使地下的水分沿毛细管上升来浸润麦种,促使麦种早发芽. 如果想要保墒,使地下水分不至上升到地面蒸发掉,就必须破坏土壤里的毛细管. 这就是松土的作用.

第六章思考题

6.1　怎样理解范德瓦耳斯方程中$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$和$(V_m - b)$的物理意义?其中 p 表示的是理想气体的压强还是范德瓦耳斯气体的压强?

6.2　我们常说:当气体越稀薄,或温度越高、压强越低时越符合理想气体物态方程,试用

范德瓦耳斯方程对此加以说明.

6.3 在由范德瓦耳斯方程计算实际气体内能时,为什么不算分子之间的斥力势能?

6.4 理想气体进行节流膨胀产生焦耳 - 汤姆孙零效应,某气体在节流膨胀中有时产生焦耳 - 汤姆孙零效应,能否说这种气体可看作理想气体?

6.5 雪花为什么是六角形?

6.6 试用微观观点解释固体发生切变时所出现的弹性恢复力.

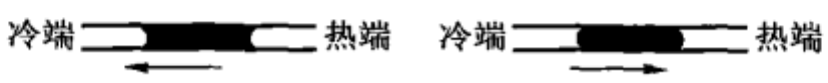
6.7 用一小管吹肥皂泡,当管的一端开口时(即不再吹气)肥皂泡将发生什么变化?为什么?

6.8 将两块玻璃板竖直插入水中,使两者距离很近,且部分露出水面,这时,两板将各受到一个使其互相靠近的力.试解释此现象.

6.9 为什么对于粗管不存在毛细现象?

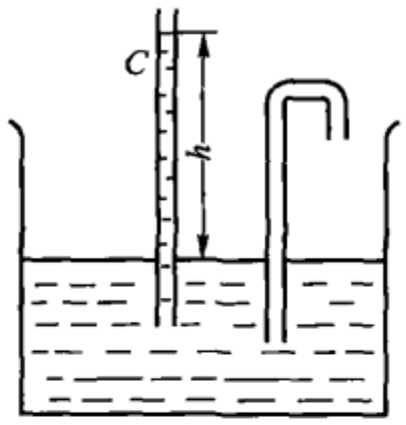
6.10 两块经水润湿的玻璃板叠放在一起,如果沿垂直于板面的方向将它们拉开很困难;如沿平行于板面的方向将它们拉开则很容易.试解释此现象.

6.11 在毛细管的中部含有少量液体.若液体润湿管壁,则液体将向冷端移动;若不润湿管壁,则向热端移动.试解释为什么.



第 6.11 思考题图

6.12 如图所示,设毛细管中的水柱可以升高 h.如果在管壁 C 处开一小口,问水是否会不断流出?如果将同样粗细的弯管插入水中,水是否会不断流出?



第 6.12 思考题图

第六章习题

6.1 试计算密度为 100 kg/m^3,压强为 1.01×10^7 Pa 的氧的温度,并与理想气体作比较.(氧的范德瓦耳斯改正量为 $a=1.38\times10^{-1}$ m$^6\cdot$Pa$\cdot$mol^{-2},$b=3.18\times10^{-5}$ m$^3\cdot$mol^{-1}.)

6.2 1 mol 氧气的压强为 1.01×10^8 Pa,体积为 5×10^{-5} m^3,其温度是多少?若在此温度下气体可看作理想气体,其体积应为多少?

6.3 一立方容器的容积为 V_0,其中贮有 1 mol 气体.设把分子看作直径为 d 的刚球,并设想分子是一个一个地放入容器的,问:

(1) 第一个分子放入容器后,其中心能够自由活动的空间体积是多大?

(2) 第二个分子放入容器后,其中心能够自由活动的空间体积是多大?

(3) 第 N 个分子放入容器后,其中心能够自由活动的空间体积是多大?

(4) 平均地讲,每个分子的中心能够自由活动的空间体积是多大?

由此证明,范德瓦耳斯方程中的改正量 b 约等于 1 mol 气体所有分子体积总和的四倍.

6.4　试由适用于 1 mol 气体的范德瓦耳斯方程导出适用于任意质量气体的范德瓦耳斯方程.

6.5　范德瓦耳斯气体进行绝热自由膨胀. 已知膨胀前后摩尔体积分别为 V_{m1} 与 V_{m2},摩尔定容热容为 $C_{V,m}$. 试求膨胀前后的温度变化.

6.6　1 mol 的氧在节流过程中膨胀,其体积由高压边的 $4.0\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$ 变成低压边的 $1.2\times10^{-2}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$. 假定氧气遵从范德瓦耳斯方程,试应用(6-8)式计算此过程中温度的变化. 已知 $a=0.137\ \mathrm{m^6\cdot Pa\cdot mol^{-2}}$;$b=3.2\times10^{-5}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$;$C_{V,m}=20.8\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$. (提示:$b$ 与 V_{m1},V_{m2} 相比可忽略.)

6.7　要使一个黄铜套筒在 20 ℃时紧箍在一根直径为 2.000 cm 的杆上,如果套筒在 400 ℃时恰好能套进此杆,问在 20 ℃套筒的内直径多大? (黄铜的线膨胀系数 $\alpha=19\times10^{-5}\ ℃^{-1}$.)

6.8　一座具有黄铜摆的钟在 0 ℃时走得很准(即摆动一次恰为 2 s). 问当温度升到 $t=20$ ℃时,它每天将快还是慢多少? 已知黄铜的线膨胀系数 $\alpha=1.9\times10^{-5}\ ℃^{-1}$. (提示:用微分)

6.9　把一液滴从液体中移出,且将其举到距液面高度为 h 处. 试求形成此液滴所需做的功 W 与举高这液滴所需做的功 W' 之比. 已知液体的表面张力系数为 σ,密度为 ρ,液滴半径为 r.

6.10　在内直径为 d_1 的玻璃管中,插入一外直径为 d_2 的玻璃棒,然后插入密度为 ρ_1、表面张力系数为 σ 的液体中(棒与管共轴). 试求液体在管中上升的高度. (设液体与玻璃的接触角为零.)

6.11　一毛细管插入水中,其下端在水面下 $h_1=10$ cm 处,管中液面比周围水面高 $h_2=4$ cm,若从上管口向下吹气,想在管下端吹出一个半球状的气泡,问管中压强应多大? 设水与此毛细管的接触角为零.

6.12　把内直径为 $d=0.5$ mm 的管子浅浅地插入酒精中,问流入管中的酒精的质量是多少? 已知酒精的表面张力系数 $\sigma=22.9\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,与管的接触角为零.

6.13　将少量水银放在两块水平的平玻璃板间. 问在上板加多大的负荷才能使两板间的水银厚度处处都等于 1.0×10^{-4} m,并且每板和水银的接触面积都为 $4.0\times10^{-3}\ \mathrm{m^2}$? 设水银的表面张力系数 $\sigma=0.45\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,水银与玻璃的接触角 $\theta=135°$.

6.14　两块平行且竖直放着的玻璃板,部分地浸入水中,使二板间保持距离 $d=0.1$ mm. 试求每块玻璃板内、外两侧所受压力的合力. 已知板宽 $l=15$ cm,水的表面张力系数 $\sigma=70\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$,接触角 $\theta=0°$.

6.15　如果水的表面张力系数 $\sigma=(70-0.15t)\times10^{-3}(\mathrm{N\cdot m^{-1}})$,此处 t 为摄氏温度,问温度由 20 ℃升高至 70 ℃时,直径 $d_1=0.1$ mm,$d_2=0.3$ mm 的两个连通毛细管中水平面高度差(h_1-h_2)变化多少?

6.16 水和油的表面张力系数 $\sigma = 18 \times 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，试求把 $m = 10^{-3}\ \mathrm{kg}$ 的油在水中分成直径 $d = 2 \times 10^{-6}\ \mathrm{m}$ 的小滴需要做多少功？（设油滴是在等温情形下分成的，油的密度 $\rho = 9 \times 10^{2}\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$，忽略油滴的原面积.）

6.17 两块水平放置的平行玻璃板间有一层水，试解释为什么在此情况下两板好像各受到一个使其互相靠近的作用力？设水的质量为 $m = 0.32\ \mathrm{g}$，水的表面张力系数 $\sigma = 70 \times 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$，接触角 $\theta = 0$，若要用力拉开两板使其距离为 $d = 0.1\ \mathrm{mm}$，试求拉力的大小.

第 6.17 题图

第七章　相　　变

在前几章中，我们分别研究了物质的气、固、液这三种不同的聚集态. 本章讨论这三种不同聚集态之间相互转变的条件、规律及其应用. 其中着重论述液气转变，并且通过液气转变的讨论，掌握物态变化的一般概念及规律，然后讨论固液转变和固气转变. 最后通过物质的 $p-V-T$ 曲面对物态平衡及转变条件作一个概括性的回顾.

§7-1　相和相变的一般概念

大量微观粒子在一定的温度和压强下聚集为一种相对稳定的结构状态，这叫做物质的一种**聚集态**，简称**物态**. 一般说来，任何一种物质在不同温度、压强和外场（如引力场、电场、磁场等）的影响下呈现不同的物态. 有时一种物质在某一温度、压强下有几种不同的物态同时存在，从而可以把系统分为几个物理性质完全均匀的部分，每个均匀部分称为一个**相**. 一个热力学系统，如果各处的性质均匀，叫做**单相系**；如果以界面分开为若干均匀部分，称为**复相系**. 例如水与酒精的混合物为单相系；密闭于容器中的水和水蒸气为**二相系**. 系统中每一种化学组分称为一个**组元**. 上述水和水蒸气组成的系统为**单元、二相系**；水与酒精的混合物为**二元单相系**.

日常生活中我们从物体的宏观特征来区别物态：具有一定体积，外形又不易改变的物态称为**固态**；具有一定体积但外形随容器形状而变，且易于流动的物态称为**液态**；体积和形状皆随容器而变，当容器敞开时物质粒子即可逃逸的物态称为**气态**.

应该指出，一种物质的同一物态可以包括不同的相. 例如金刚石、石墨、C_{60}[①]是固态碳的三个相. 铁有四种不同的相（α 铁、β 铁、γ 铁、δ 铁）. 液氦也有两种不同的相（氦 Ⅰ、氦 Ⅱ）.

若从物质的微观结构去区分物态，则物质的聚集态就更有多种. 如固体可分

---

① C_{60} 是 1985 年 9 月 Kroto 和 Smalley 等用激光照射石墨，通过质谱仪检测出的，这是继金刚石、石墨之后发现的碳的第三种稳定存在形态. C_{60} 分子是由 20 个正六边形和 12 个正五边形组成的球状 32 面体，碳原子分布在 60 个顶点上. 由于其形状像足球，故也称足球烯. 又由于 C_{60} 分子形状酷似建筑师布基明斯基·富勒设计的一种圆顶建筑的穹顶，又称布基球或富勒体. C_{60} 具有许多奇特的物理化学性质，特别是在 C_{60} 中掺入金属原子，发现具有超导现象，且超导临界温度高于 23 K. 因此，C_{60} 在有机超导、室温超导以及其他方面的应用，有着诱人的前景.

为结晶态、玻璃态. 又如液晶态、等离子态、超导态、超流态、超固态、中子态等都是物质不同的聚集态.

系统的各相之间的转变称为**相变**. 本章只研究单元系的相变,而且仅限于气、液、固三相相变,通常也叫物态变化.

单元系的固、液、气三相之间的转变过程具有两个共同特点:第一,物质发生相变时,体积要发生显著的变化. 例如在一个大气压下,1 kg 的水沸腾而变成水蒸气时,体积由 $1.043\times10^{-3}\ m^3$ 变为 $1.673\ m^3$. 对大多数物质来说由液相变为固相时,体积要减小,但也有少数物质(如水、锑、铋等)体积增大. 第二,相变时,要吸收或放出所谓的相变潜热. 例如在一个大气压下,100 ℃ 的水,变成同温度的水蒸气时,每千克物质需吸热 2 260 kJ. 具有这两个特点的相变称为**一级相变**. 另一类相变不具有这两个特点,只是相变时物质的定压热容、定压膨胀系数和等温压缩系数等发生突变,这类相变称为**二级相变**. 例如氦在极低温度下,由正常氦向超流氦的转变即为二级相变. 以下着重讨论单元系的一级相变.

所谓**相变潜热**,是指单位质量的物质从一个相转变为同温度的另一个相的过程中,所吸收或放出的热量. "潜"是潜在的意思,因所吸收的热量并不反映出物体温度的变化. 在不同的相变中,相变潜热有不同的名称,如汽化热、熔化热,升华热. 不同物质有不同的相变潜热,同一物质的相变潜热也随温度的不同有所变化,这些内容将在以后几节中陆续介绍.

物质的相变潜热,如单位取 $kJ\cdot kg^{-1}$ 时,称为**比潜热**,简称**潜热**;如取 $J\cdot mol^{-1}$ 时,称为摩尔潜热. 物质的相变潜热可由实验测定. 表 7-1 列出了一些物质在一个大气压下的熔化热和汽化热.

表 7-1 一些物质在一个大气压下的熔化热、熔点、汽化热和沸点

物质	熔化热/($kJ\cdot kg^{-1}$)	熔点/℃	汽化热/($kJ\cdot kg^{-1}$)	沸点/℃
水	333.7	0.00	2 256.7	99.975①
氮	25.67②	-210.00	199.4	-195.80
酒精	104.2	-114.4	854.0	78.3
水银	11.43	-38.86	295.6	356.58
铁	207	1 528		
铜	206.0	1 083.1	4 726	2 566
金	66.1	1 064.43	1 700.9	2 808

① 国际度量衡委员会公布,从 1990 年 1 月 1 日起,水在 1 大气压下的沸点定为 99.975 ℃.

② 此值为氮在 12 518.9 Pa 压强下的熔化热.

续表

物质	熔化热/($kJ \cdot kg^{-1}$)	熔点/℃	汽化热/($kJ \cdot kg^{-1}$)	沸点/℃
银	88.2	961.93	2 323	2 163
乙醚			352	34.6
硫	38.6		1 510	

在确定的温度和压强下系统发生相变时,如果以 u_1 和 u_2 分别表示 1 相和 2 相单位质量的内能,v_1 和 v_2 分别表示 1 相和 2 相的**比体积**(即单位质量的物质所占的体积),则由热力学第一定律得出,物质由 1 相变为 2 相时所吸收的相变潜热 l 为

$$l = (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1) \tag{7-1}$$

其中 $u_2 - u_1$ 是相变过程中由于分子间相互作用情况发生变化而引起的单位质量物质的内能增量,称为**内潜热**;$p(v_2 - v_1)$ 是它在相变过程中对外所做的功①,称为**外潜热**.

§7-2　蒸发与沸腾　饱和蒸气压

我们首先研究液气相变,物质由液相转变成气相的过程称为**汽化**.相反的过程称为**液化**或**凝结**.汽化有蒸发和沸腾两种形式.

一、蒸发　饱和蒸气压

盛在敞口容器中的水会逐渐减少以至最后消失;湿衣服可以晾干,这都是水不断汽化的结果.这种发生于液体表面的汽化过程称为**蒸发**.在非密闭的情况下,蒸发过程在任何温度下都可以进行.但不同条件下蒸发快慢不同,影响蒸发快慢的因素很多,但主要有:液体表面积的大小;温度的高低;液体表面通风情况等.

液气相变过程的相变潜热称为**汽化热**.在 0 ℃时水的汽化热为2 490 $kJ \cdot kg^{-1}$,酒精的汽化热为 920 $kJ \cdot kg^{-1}$,乙醚则为 987 $kJ \cdot kg^{-1}$.表7-1 第三行所列是几种物质在一个大气压下,在沸点时的汽化热.物质的汽化热随温度的增加而减小.这种减小的原因,是由于随着温度的增加,液相内部分子相互作用的情况与气相的差别越来越小,因而 l 值变小.

---

① 式中 p 在汽化和升华过程中即为饱和蒸汽压强.

从宏观上看来，蒸发是物质由液相变气相的过程（凝结过程与此相反），从微观上看来，这是分子运动进行的两种相反过程的总效果. 在液体分子中，一些动能较大的分子，能够克服表面层中周围液体分子的引力束缚跑出液面变成蒸气；另一方面蒸气分子由于无规则运动而靠近液面时，又可能被液体分子吸引而回到液体中来. 所以，实际蒸发量（或凝结量）是上述两种相反过程相互抵消后的剩余部分，即单位时间内液体分子跑出液面的数目与蒸气分子进入液面的数目之差. 当两者数目达到相等时，宏观上观察不到变化，这时液、气两相即达到动态平衡. 如以 n 表示单位时间内逸出液面的分子数的平均值（其大小主要决定于液体的温度）；以 n' 表示单位时间内返回液面的分子数的平均值（其大小主要决定于蒸气分子的数密度①），则这三种情况可表示为

$$\begin{array}{l} > \quad \text{蒸发} \\ n = n' \text{两相平衡} \\ < \quad \text{凝结} \end{array}$$

在液体置于敞口容器而蒸发的情况下（图 7.1），由于蒸气分子可以不断向远处扩散，靠近液体表面处的蒸气分子数密度始终不会很大，因而 n' 也不大，能够保持 $n' < n$，即在相同时间内，由液相进入气相的分子数多于由气相进入液相的分子数，因此液体分子可不断蒸发，直到液体全部变为蒸气时，蒸发过程才停止. 如果容器是密闭的，随着蒸发过程的进行，容器里蒸气分子数密度不断增大，因而 n' 也不断增大，直到 $n' = n$ 时. 从宏观上看，容器里的液面位置不再降低，这时密闭容器内的蒸气与液体达到了动态平衡. 液气两相达到平衡时的蒸气称为**饱和蒸气**，它的压强为**饱和蒸气压强**，简称饱和蒸气压.

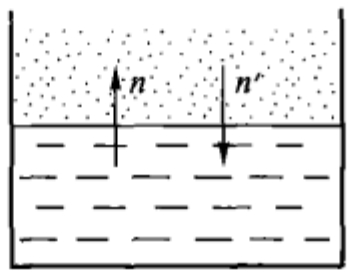


图 7.1　液体蒸发的微观解释

饱和蒸气压可用图 7.2 所示的实验来研究和测定. 在长约一米的玻璃管内灌满水银，然后倒立于水银槽中，这时管内水银面会下降至一定高度后停止，水银面上部为真空②，量得管内水银柱高为 H，此即在此实验条件下的大气压强. 再用弯嘴滴管吸入少量水，从管子下部挤入管中，于是水滴很快地上升到水银柱的上端表面，立即在真空中蒸发，这时水银面下降，说明水蒸气有压强. 但这时的水蒸气不是饱和蒸气，水蒸气的压强也不是饱和蒸气压强. 继续挤入水滴，水银面继续下降，直到水银上端刚刚出现液态水时为止. 这时水银柱上空的水蒸气已达饱和，量出这时水银柱的高度 h，水的饱和蒸气压即为 $\rho g(H-h)$. 现在如果使玻

① 实际上，n' 的大小也与系统的温度 T 有关，不过，与 n 比起来，它只是 T 的缓增函数，而 n 是 T 的陡增函数. 为使讨论简化，这里只考虑 T 对 n 的影响.

② 严格地讲，并非完全真空，而有水银蒸气存在. 但在室温附近，水银的饱和蒸气压大约只有 10^{-3} mmHg，可以忽略不计.

璃管位置不变，而将水银槽上移，使水的饱和蒸气体积减小，则见管中水银面上的水增多，但水银柱高度 h 不变，这说明**饱和蒸气压的大小与饱和蒸气的体积无关**. 这一事实可从微观角度解释如下：当水的饱和蒸气受到压缩时，蒸气中的分子数密度增大，使从气相进入液相的分子数大于由液相进入气相的分子数，直到蒸气的分子数密度减小到原来的值而恢复平衡为止. 也就是说，在一定的温度下，不论饱和蒸气体积如何，其密度是一定的，因此饱和蒸气压与饱和蒸气的体积无关.

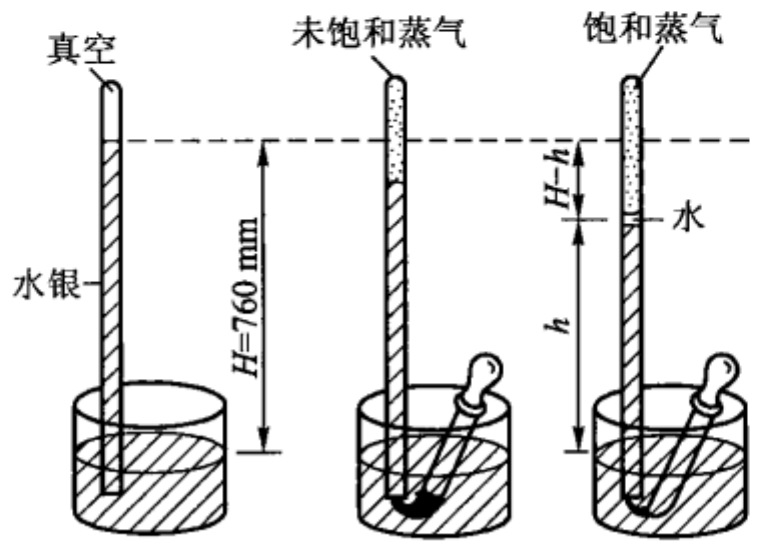


图 7.2　水的饱和蒸气压的测定

如果用热毛巾包住玻璃管，则见水银柱降低，可见**饱和蒸气压随温度的升高而增加**. 这一现象可作如下解释：当温度升高时，由液相进入气相的分子数增多，使其大于由气相进入液相的分子数，这时水蒸气分子的数密度增大，导致由气相进入液相的分子数也增多，直到与在新的温度下由液相进入气相的分子数相等，达到新的平衡为止. 这时由于气相的密度和两相平衡的温度都比变化前高，所以饱和蒸气压随温度的升高而增加.

要研究饱和蒸气压与物质种类的关系，可按测水的饱和蒸气压的相同方法在玻璃管中挤入不同物质的液体，由此可看出不同物质有不同的饱和蒸气压. 表 7－2 列出了几种物质在不同温度下的饱和蒸气压.

表 7－2　几种常见液体在不同温度下的饱和蒸气压(单位：Pa)

物质 / 温度/℃	乙醚	酒精	水	水银
－20	8.80×10^{3}	4.40×10^{2}	1.07×10^{2}	
0	2.47×10^{4}	1.60×10^{3}	6.13×10^{2}	5.33×10^{-2}
20	5.87×10^{4}	5.87×10^{3}	2.33×10^{3}	2.40×10^{-1}
40	1.23×10^{5}	1.79×10^{4}	7.33×10^{3}	1.07
60	2.31×10^{5}	4.67×10^{4}	1.99×10^{4}	3.33

续表

物质 / 温度/℃	乙醚	酒精	水	水银
80	3.96×10^{5}	1.08×10^{5}	4.73×10^{4}	1.20×10
100	6.47×10^{5}	2.26×10^{5}	1.01×10^{5}	3.73×10
120	1.00×10^{6}	4.31×10^{5}	1.98×10^{5}	1.01×10^{2}
140	1.47×10^{6}	7.55×10^{5}	3.61×10^{5}	2.52×10^{2}
160	2.10×10^{6}	1.25×10^{6}	6.18×10^{5}	5.73×10^{2}
180	2.90×10^{6}	1.97×10^{6}	1.00×10^{6}	1.19×10^{3}
200	—	2.95×10^{6}	1.55×10^{6}	2.40×10^{3}

由表可见，与乙醚、酒精和水相比，水银的饱和蒸气压很小，在常温下可以不计.

饱和蒸气压还与液面弯曲情况有关. 凸(凹)液面上方的饱和蒸气压大(小)于平液面上方的饱和蒸气压，且凸(凹)面曲率半径越小，饱和蒸气压越大(小). 这一现象也可以从微观角度得到解释. 如前所述，在液气相变过程中，当单位时间内由液相进入气相的分子数的平均值 n 等于由气相进入液相的分子数的平均值 n' 时即达到两相平衡，此时的蒸气压强即饱和蒸气压强. 在液面曲率半径足够小的条件下，可以认为 n' 除与蒸气密度有关外还与液面形状有关. 在凹液面情况下，分子由气相进入液相的概率比平液面情况的概率大(图 7.3 表明，在凹液面情况下，分子很容易进入液面，如实线路径所示；如果是平液面，则分子需继续无碰撞地走过一段路径才能到达液面. 但在此过程中，分子很可能受到其他分子的碰撞而远离液面而去，从而达不到液面)，因而只需比平液面情况下较小的蒸气密度即可有足够数目的分子由气相进入液相而达到 $n'=n$. 又因在温度一定的条件下，较小的蒸气密度对应着较小的蒸气压强，故凹液面上方的饱和蒸气压强小于平液面上方的饱和蒸气压强. 同法可以解释，为什么凸液面上方的饱和蒸气压强大于平液面上方的饱和蒸气压强.



图 7.3　在凹(凸)液面情况下，分子由气相进入液相的概率比平液面情况的概率大(小)

应该指出，在液气分界面的曲率半径不是太小的情况下，弯曲液面与平液面上方饱和蒸气之间的差别不大. 只有当气液分界面的曲率半径与分子线度相比

大得不太悬殊（比如 $r < 10^{-4}$ cm 的小液滴或小气泡）时，这种差别才会显示出来. 在蒸气凝结的最初阶段，形成的液滴很小，相应的饱和蒸气压很大. 有时蒸气压已超过平液面上饱和蒸气压几倍以上也没有液体出现，这种现象叫做**过饱和**，这种蒸气叫做**过饱和蒸气**. 但如果蒸气中存在尘埃和杂质等，当在这些微粒的表面上附上一层液体后，便形成曲率半径相当大的液滴，这时蒸气压只需超过饱和蒸气压 1%，液滴便可形成. 我们称这些尘埃和杂质为**凝结核**. 带电的粒子和离子都是很好的凝结核，因静电引力容易使蒸气分子聚集在它的周围而形成液滴. 原子核物理中所用的云室就是根据这种原理设计的. 图 7.4 为云室示意图. 封闭容器中盛有过饱和蒸气，高能带电微观粒子在其中运动，途中会形成许多离子. 这些离子成为凝结核，使云室中的过饱和蒸气凝结在它上面，形成雾状径迹. 让一束强光横向投射穿过云室，并将摄影机 D 安装在云室玻璃顶 B 的上面，这样就可摄取粒子的径迹.

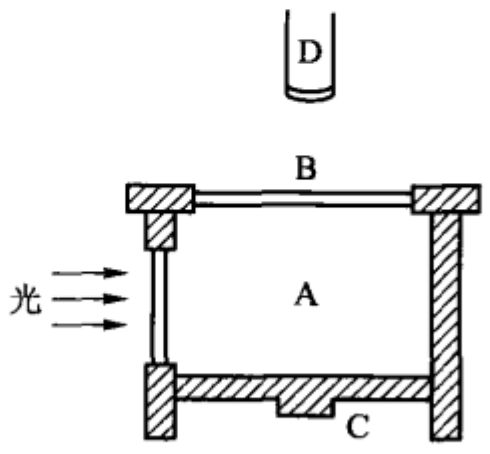


图 7.4　云室示意图

地球周围的大气层，厚度大约有 1 000 km，可分为对流层、同温层、电离层、逃逸层. 其中对流层厚度大约有 6 ~ 8 km，各种复杂的气象变化都发生在对流层内. 大气的温度随高度的升高而降低，大约每上升 100 m 降低 0.6 ℃. 所以在地面附近的未饱和蒸气，上升到高空就会达到饱和. 若大气中没有凝结核，水蒸气就不会凝结成云. 高空中的水蒸气往往处于过饱和状态. 当喷气式飞机掠过晴空时，喷出的气体以微粒作为凝结核形成长长的云带. 如果大气中有凝结核，则水蒸气凝成无数的细水滴形成云. 在高空，0 ℃以上由水滴形成的云为暖云. 云中水蒸气压强是一定的，当此水蒸气压强对大液滴已达饱和，而对小液滴离饱和还甚远时，小液滴就不断蒸发而变小；而大液滴不断凝结而增大，直到大液滴的半径大于 200 μm 时，才能降落下来形成雨. 温度低于 0 ℃时云中水滴形成冰晶，这种云称为冷云. 由冰晶和水滴组成的云称为混合云. 在冷云和混合云中，由于大小不同的冰晶和水滴的饱和蒸气压的不同，使有些冰晶不断长大，最后落到云外就成为雪和雨.

夏天里，有时天空黑云压顶但不下雨，对此可以根据具体情况采用不同方法进行人工降雨. 如果是冷云或混合云，可用人工方法在云内产生冰晶. 一种方法是投入冷冻剂（如干冰），使形成冷区，在此冷区内，水蒸气过饱和程度很大，水蒸气分子易于凝结，因此在干冰周围形成大量冰晶. 当冰晶长大到一定大小后就下落而成雨. 另一种方法是引入人工冰核如碘化银粉末等. 这样就可产生大量冰晶落下成雨. 如果是暖云，因暖云降水过程是大小水滴的兼并过程起决定作用，所以如果云中缺乏大水滴，可引入吸湿性核（如饱和食盐水）或水滴（直径约

50 ~ 100 μm)以促使降水的加速形成.

二、沸腾

液体汽化的另一种方式是沸腾.在一定的外界压强下,液体被加热达到一定的温度时,从液体内部和器壁上涌现出大量气泡,整个液体剧烈汽化,这种现象称作**沸腾**,相应的温度称为**沸点**.

沸腾是与液体内气泡的形成和迅速胀大分不开的.在一般情况下,液体内部和容器器壁含有很多小气泡,它们在沸腾中起着汽化核的作用.泡内含有空气和这种液体的饱和蒸气,泡内压强即为空气压强 p_a 和液体的饱和蒸气压强 p_s 之和.泡外是液体内部的静压强($p+\rho gh$).在一般情况下,ρgh 与液面上外界压强 p 相比可以忽略,故泡外压强可看作 p.当气泡不太小时,由液体表面张力所引起的附加压强与 p 相比可以忽略,泡内饱和蒸气压强 p_s 受液面弯曲的影响也可不计.这样,气泡内外压强的平衡只需考虑泡内总压强(p_s+p_a)与泡外压强 p 的平衡.

设在某一温度下,小气泡已达两相平衡且满足力学平衡条件:

$$p_s+p_a=p$$

当温度升高时,原来的两相平衡遭到破坏,气泡边界上液体继续蒸发,泡内蒸气压增大,直到泡内蒸气压增大到新的温度下的饱和蒸气压 p_s 为止.与此同时,由于温度的升高和液体的蒸发,使气泡体积增大.但是气泡体积的增大导致 p_a 的减小(注意 V 的增大并非单由 T 的升高所引起),这样,p_s 与 p_a 之和仍能在新的条件下维持与 p 平衡.因此在沸腾以前,虽也有气泡的出现、胀大和浮起,但过程的进行是缓慢的,而且气泡在上升过程中体积还会变小(因上层水温较低).随着温度的升高,气泡体积不断增大,当温度升到使饱和蒸气压 p_s 等于外界压强 p 时,泡内压强就大于外界压强(因 p_a 只能是正值).此时平衡彻底被破坏,大量气泡急剧膨胀,并在浮力作用下迅速上升,到液面时破裂,放出里面的饱和蒸气,这就是沸腾.

应该看到,在沸腾过程中汽化不仅在液面上发生,也在小气泡内部急剧进行.因此蒸发和沸腾虽然从现象上有很大差别,但都是在气液分界面处以蒸发的方式进行的,都是液态分子吸收潜热而转变成气态分子的过程.在相同温度下,这两种形式的液气相变都吸收(或放出)相同的蒸发潜热;都具有相同的饱和蒸气压.但它们是在不同的条件下发生的,当液面上方的外压强高于该温度下的饱和蒸汽压 p_s 时,汽化表现为蒸发,等于 p_s 时表现为沸腾.

在密闭容器中,因为液面上方除 p_s 外,一般还有其他气体的压强,故液面上方的总压强恒大于 p_s,因而密闭容器中的液体不能沸腾.如果想法降低液面上方气体的温度(例如在容器上方浇冷水)使液面上方的压强低于这时液体的饱和蒸气压,

则沸腾仍能发生.

由于沸点就是饱和蒸气压等于外界压强时的温度.当外界压强升高时,饱和蒸气压升高到相应的值才能沸腾,与此同时,温度也须相应升高.因此,外界压强增大时,沸点要相应升高;反之,沸点降低.例如高原地区气压低,水不到 100 ℃就开始沸腾,沸腾后温度不再升高,锅内达不到需要的温度,因而食物不易煮熟.如果用高压锅煮食物,可使锅内维持二点几个大气压,从而可将温度提高到 120 ℃左右.

大气压随高度而逐渐减小,因此通过测定沸点也可以测量高度,这就是沸点测高器的原理.实验测出,水的沸腾温度由 100 ℃降到 99 ℃,大约相应于压强降低 3.60×10^{3} Pa,或由海面竖直上升 297 m.

以上所述沸腾过程,是液体内和器壁有汽化核的情况.久经煮沸的液体,缺少汽化核,可以加热到正常情况的沸点以上还不沸腾,例如在一个大气压下,被煮沸过的水重新加热时温度可升高到 105 ~ 106 ℃.这种液体称为**过热液体**.过热液体中虽缺少汽化核,但由于分子无规则运动的涨落现象,有的地方分子动能很大,足以彼此推开而形成极小的气泡.但这种气泡曲率极大,泡内饱和蒸气压很低(与同温度下平液面上的 p_s 相比);同时,由于表面张力引起的附加压强又很大,因此这些气泡极易受泡外液体静压强和附加压强的压缩作用而很快消失.当温度升高到超过正常沸点好几摄氏度时,饱和蒸气压已增大到足以使气泡胀大,而且由于气泡胀大,表面张力引起的附加压强迅速减小,使泡内压强迅速大于泡外压强,因而气泡急剧胀大,发生类似爆炸的现象,称为**暴沸**.通常烧锅炉时,要在炉中加进一些溶有大量空气的“生水”,或放入一些无釉陶瓷块,就是为了避免暴沸现象发生.

带电粒子通过过热液体时,将沿行进路径产生离子而形成汽化核,从而在液体中产生气泡,显示出带电粒子的径迹.微观粒子研究中用到的气泡室,就是根据这个原理制成的.气泡室的结构与云室相似,只是在容器中所盛的是透明液体(常用液态氢).当使其压强突然降低时,液体处于过热状态,如有带电粒子通过,就会有气泡显示其径迹.

§7-3 二氧化碳实验等温线 液气二相图

上一节介绍了关于液气相变的一般概念和基本知识.现在通过对密闭容器中 CO_2 的等温压缩实验,研究等温条件下气、液两相的平衡共存和相互转化.并且通过在不同温度下所作等温压缩实验得到的等温线族,来研究单元系液气两相系统的平衡和相变的一般规律.

一、二氧化碳实验等温线

早在19世纪法拉第等人就对气体的液化进行过研究.他们成功地将气态氯和二氧化碳变成液体.1896年安德鲁斯系统地研究了二氧化碳的液化过程.

将一定量的 CO_2 充入汽缸,汽缸连有压强计以测量 CO_2 的压强.为使过程等温进行,可将汽缸置于恒温水槽中.缓慢移动活塞以压缩 CO_2 气体,记录过程中各个状态对应的体积和压强的数值,再根据实验数据在 $p-v$(v 表示比体积)图上绘出等温过程曲线.实验结果表明,当温度在31.1 ℃以下的某一温度下进行等温压缩时,可得出如图7.5所示的图线.曲线 $ABCD$ 中,AB 段表示气态 CO_2 被压缩的过程.在压缩过程中,压强随体积的减小而增大,直到 B 点所对应的状态以后,活塞继续左行,压强就不再增大,这时汽缸内开始出现液态 CO_2.活塞不断左行,CO_2 液态部分不断增加,气态部分不断减少,但过程中汽缸内的压强一直保持不变.至 C 点对应的状态,CO_2 全部液化.CD 段则表示液态 CO_2 的等温压缩过程.

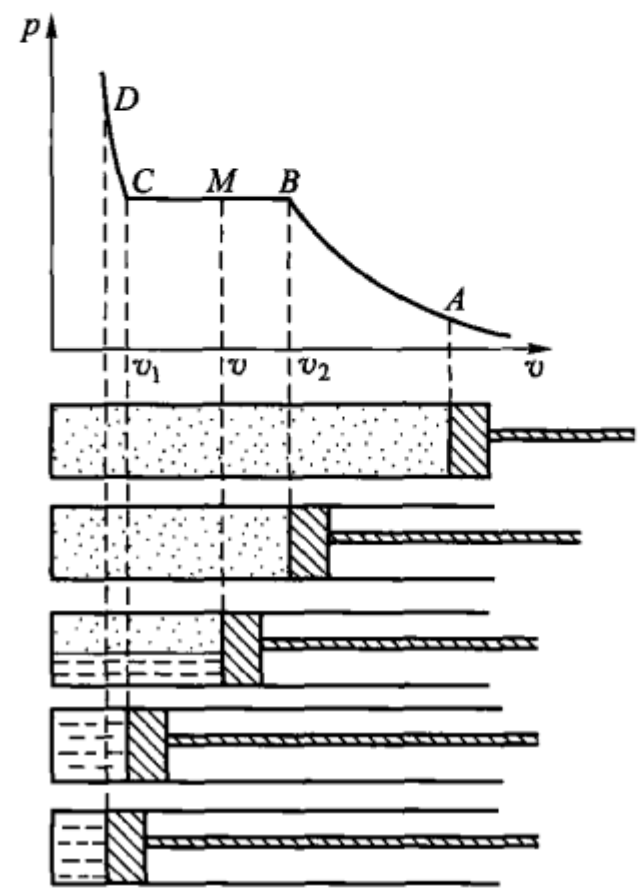


图7.5　CO_2 等温线

BC 段所对应的是液气两相等温转变的过程.此过程中的压强为饱和蒸气压强.B 点表示系统全部以饱和蒸气状态存在,其比体积为 v_2;C 点表示系统全部以处于该饱和蒸气压下的液态存在,其比体积为 v_1.BC 之间的任一点 M 则表示气液两相平衡共存状态.在相变过程中,系统的总比体积 v 不断变化,但两相的分比体积各自不变.总比体积的变化是由两相各自所占质量的比例的改变所造成的.若已知系统在某状态 M 时气相所占的质量比例为 x,则很容易求出这时的总比体积为

$$v=(1-x)v_1+xv_2 \tag{7-2}$$

CO_2 在31.1 ℃以下的任何温度下作等温压缩时,所得等温线形状都与图7.5相似,不同之处仅在于温度越高,BC 段位置越上移,长度越短(如图7.6所示).这一方面表明,温度越高饱和蒸气压越大;另一方面表明,温度越高,饱和蒸气的比体积 v_2 与该饱和蒸气压下液态的比体积 v_1 相差越小.

当温度达到31.1 ℃时,BC 两点重合于 c 点,这时,等温线成为一条具有拐点的曲线,31.1 ℃称为 CO_2 的**临界温度**,常以 T_c 表示.相应的等温线称为**临界**

等温线. 温度高于 31.1 ℃时，等温线上没有水平部分，即汽缸内的气体一直是以气态被压缩. 温度越高，实验曲线的形状越接近双曲线. 它反映理想气体的等温压缩过程. 由此可见，理想气体模型不可能描述相变.

在图 7.6 中，将一系列等温线中的水平线段的端点依次连接，可得一曲线，如图所示. 此曲线和临界等温线将 $p-v$ 图分成如图 7.7 所示的四个部分，每一个区域所代表的状态已在图中标出. 其中气态与汽态的差别仅在于，在临界温度 T_c 以上的称为**气**. 临界温度以下的气称为**汽**. 后者直接通过等温压缩的方法就可使其液化；前者无论加多大压强也不能使其液化，只有使其温度降到临界温度以下才能通过压缩的方法使其液化. 但作为物态来说，这二者并无本质的不同，所以也可以不加区分. 由上可知，如果气体的临界温度高于室温（如 CO_2 和 NH_3），则在室温下仅以等温压缩的方法就可使其液化；如果临界温度比室温低得多（如 O_2、N_2、H_2、He 等），则用这种方法不能使其液化. 正因为如此，在 19 世纪上半叶，人们曾错误地认为这些气体是所谓“永久气体”. 当人们认识到各种物质有不同的临界温度以后，采用其他办法使各种气体的温度降低到 T_c 以下，就可以使这些气体液化了. 到 19 世纪末 20 世纪初，对所有气体都找到了液化方法.

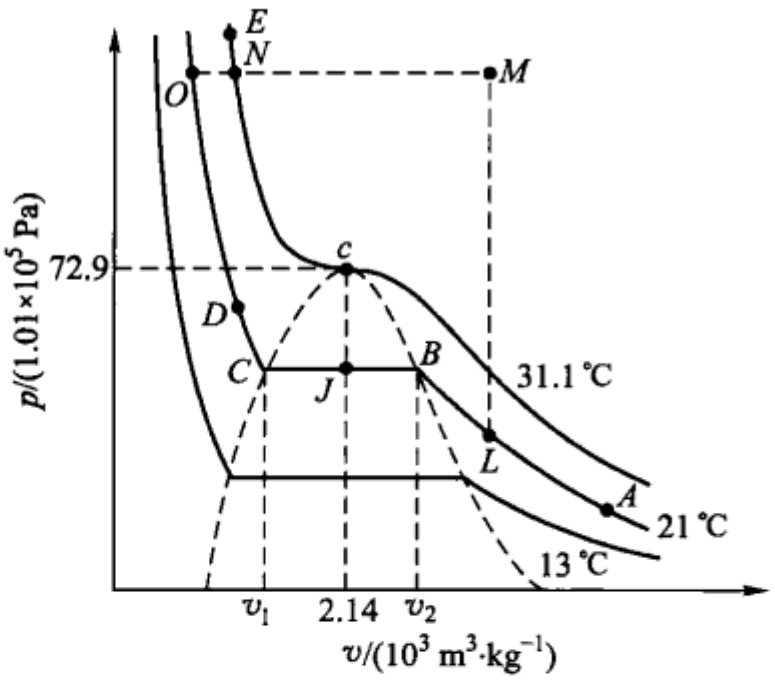


图 7.6　CO_2 实验等温线

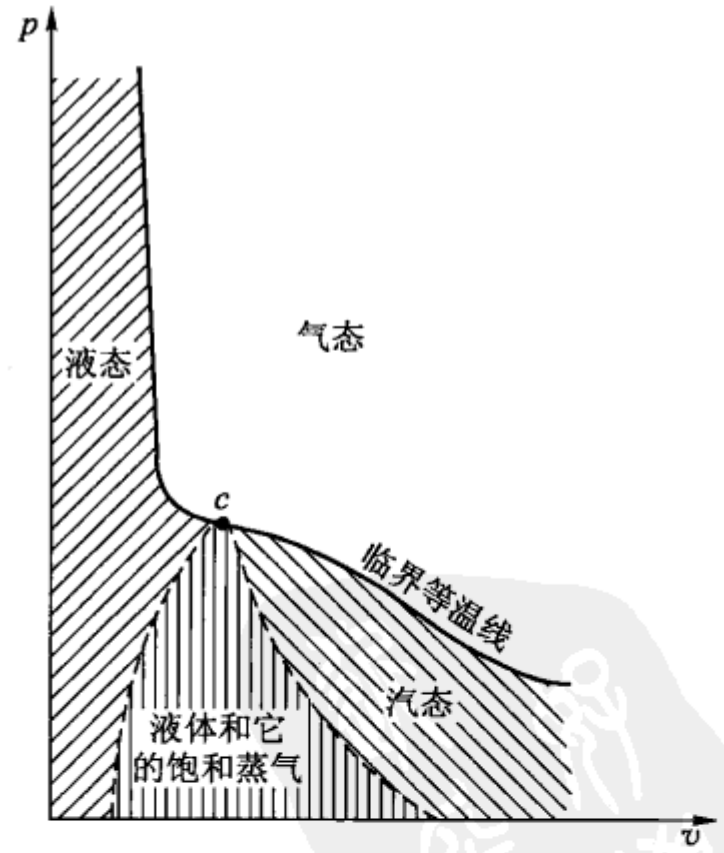


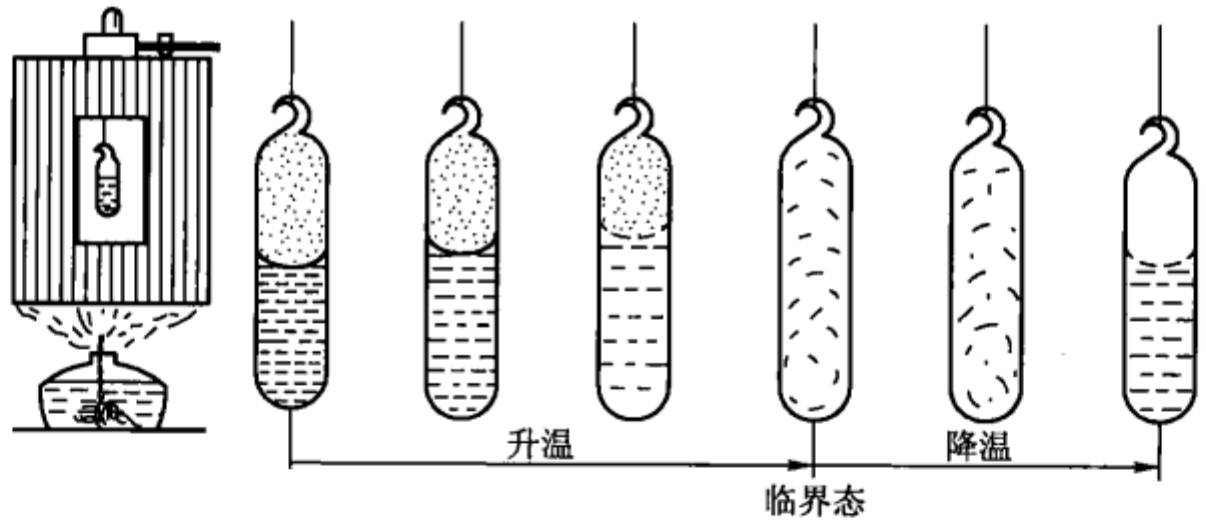
图 7.7　四个区域代表四种不同的状态

二、物质的临界态

在临界等温线上的拐点 c 叫做**临界点**. 此点所对应的状态称为物质的**临界态**，其压强和比体积分别称为**临界压强** p_c 和**临界比体积** v_c. 由图 7.7 可看出，物

质的临界比体积是其液态的最大比体积,因而一定质量液体的体积,最大不能超过临界体积;物质的临界压强是其饱和蒸气压的最高限度;而临界温度,则是物质可以直接通过加压的办法使其液化的最高温度.

当温度逐渐接近临界温度时,图 7.6 中等温线上 B、C 两态比体积的差别逐渐消失,从而两相之间的分界面也随之消失;表面张力现象也消失.物质的临界态可用临界态管通过实验观察到.如图 7.8 所示,在开有玻璃窗口的铁盒中挂着一个体积为 V 的坚固玻璃管,管中装入质量为 m 的乙醚,其数值必须适量,使 $\frac{V}{m}$ 的值恰等于乙醚的临界比体积 v_c.然后加热铁盒,使乙醚温度升高,则见管中液体的弯月面略有上升并变得较为平坦.随着温度的增加,管中液面逐渐变得模糊,当达 194 ℃(乙醚的临界温度)时,液气之间的界面完全消失,呈现液气不分的状态,此即乙醚的临界态.在图 7.6 中,这个加热过程相当于 Jc 竖直线上相继的各个状态.当使管子冷却时,管中物质变成不透明并呈乳白色,然后出现雾气,继而形成小液滴而汇成液体.如果管中乙醚装得过多或过少,则加热后乙醚将逐渐以液态或气态充满临界管,而观察不到两相交界面的消失,也就观察不到临界态.表 7-3 列出了几种物质的临界常量.



(a) 加热临界态管　　(b) 管中乙醚的状态随温度的变化

图 7.8 乙醚的临界态实验

表 7-3 几种物质的临界常量

物质	临界温度/K	临界压强/Pa	临界体积 /($m^3 \cdot mol^{-1}$)
氢	33.3	1.30×10^6	0.065
氮	126.2	3.39×10^6	0.090
氧	154.8	5.08×10^6	0.078
氨	405.5	1.13×10^7	0.073

续表

物质	临界温度/K	临界压强/Pa	临界体积 /($m^3 \cdot mol^{-1}$)
二氧化碳	304.2	7.39×10^6	0.094
水	647.4	2.21×10^7	0.056
二氯二氟甲烷（氟利昂 -12）	384.7	4.01×10^6	0.218
乙醚	467	3.55×10^6	
空气	132.55	3.77×10^6	0.093
氮	5.18	2.29×10^5	0.058

物质经过临界点发生的相变，不吸收或放出潜热，体积也不发生突变，但比热容及等温压缩系数等物理参量却发生了突变，所以是二级相变，也称为**连续相变**.

应该指出，图 7.6 所示的临界等温线其左半支 cE 上各点所对应的状态皆为气液不分的状态. 如果气体由图中 L 点所代表的汽态开始，先通过等体加热到达气态 M，再通过定压冷却经 N 态到达液态 O，也可使气体液化. 但在此过程中系统始终为单相，而不经过气液二相共存的阶段. 当系统从 M 点逐渐接近 N 但未达到 N 点时，尽管气体的比体积等物理性质已逐渐接近液体，但与液体仍有差异，系统保持单一气态. 当到达 N 点时，此时系统的温度为临界温度，系统处于气液不分的状态. 温度再降低，系统变为液态. 这种相变也属连续相变.

除了通过临界点发生的气液连续相变外，还有许多其他的连续相变. 如铁磁和反铁磁的相变、合金的有序与无序的相变、液氦 Ⅰ 与液氦 Ⅱ 之间的相变等. 这些相变之间虽然存在着许多差异，但研究发现它们的相似之处远远超过差异. 这一情况引起了科学家们的注意. 近年来对连续相变的研究进展迅速. 其研究工作的主要目标是透过各种连续相变的个性，找出共性，概括和说明各类相变中最普遍、最本质的东西.

三、液气二相平衡曲线　液气二相图

将坐标轴由 $p-v$ 换成 $p-T$ 时，如果 p 轴的单位取得相同，则可将 $p-v$ 图与 $p-T$ 图上的等温线作一对照. 在 $p-v$ 图上的一条等温线 $ABCD$，在 $p-T$ 图上则是一条垂直于 T 轴的直线，在 $p-v$ 图上表示液气二相平衡共存的 BC 线段，在 $p-T$ 图中则为一个点，这个点所对应的压强为饱和蒸气压. 在 $p-T$ 图

中标出不同温度下的等温线及相应的饱和蒸气压值，将各温度下饱和蒸气压的代表点连成曲线，则曲线上的每一点都代表液气两相平衡共存的状态，此线称为**液气二相平衡曲线**，也叫做**汽化曲线**（见图 7.9）. 汽化曲线给出了饱和蒸气压随温度变化的关系. 可以看出，饱和蒸气压不是随温度线性变化，而是比线性关系变得更快. 汽化曲线有两个端点 O 和 c. c 点即临界点. O 点称为三相点，其物理意义将在 §7-8 中论述.

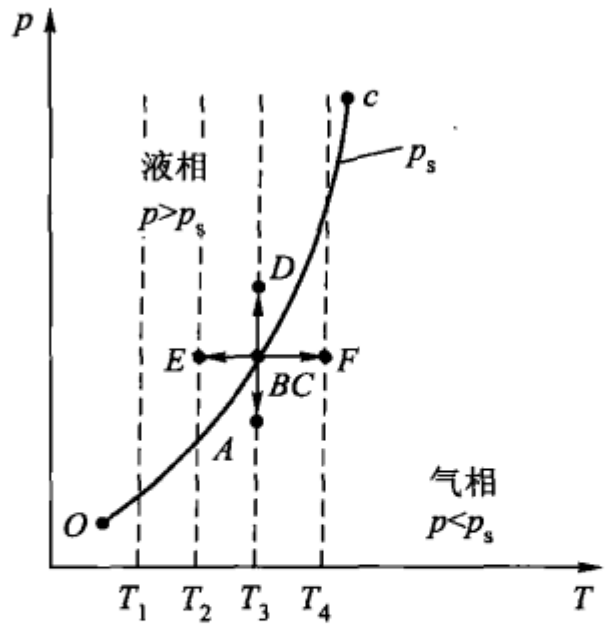


图 7.9　气液两相平衡曲线和气液二相图

如前所述，沸腾时饱和蒸气压强等于外界压强，与该饱和蒸气压强对应的温度就是沸点，所以汽化曲线也反映了沸点随外界压强变化的关系.

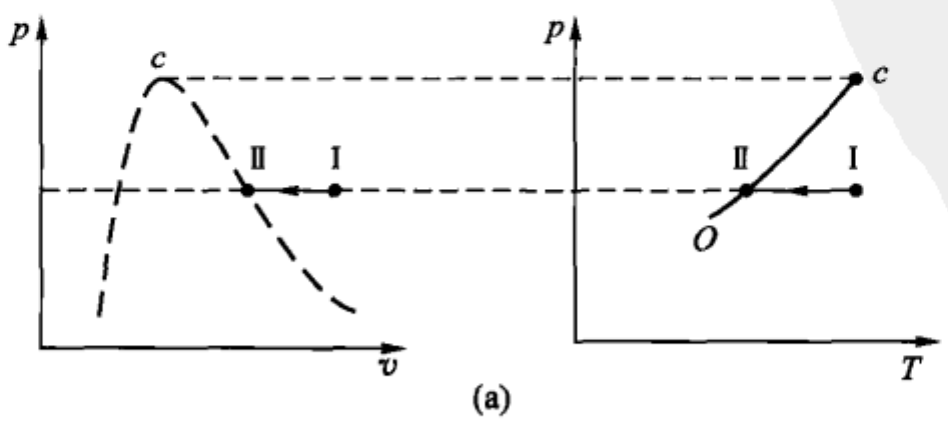
汽化曲线将三相点与临界点之间的 $p-T$ 平面分成两个区域. 对比 $p-v$ 图可以看出，如果系统原处于汽化曲线上 B、C 点所示的两相平衡状态，当保持温度不变而压强增加到大于此温度下的饱和蒸气压即 $p(T)>p_s(T)$ 时，系统就全部变成液态（如 D 点所示）；或者如果保持压强不变而降低温度，系统也完全变成液态（如 E 点所示）. 由上可知，汽化曲线的左上方表示液相稳定存在的区域；右下方表示气相稳定存在的区域. 因此，这个图又叫**液气二相图**；汽化曲线也是 $p-T$ 图上液、气两相的分界线.

【例 7-1】　根据图 7.7 所述，试在 $p-v$ 图和 $p-T$ 图上表示下列过程：

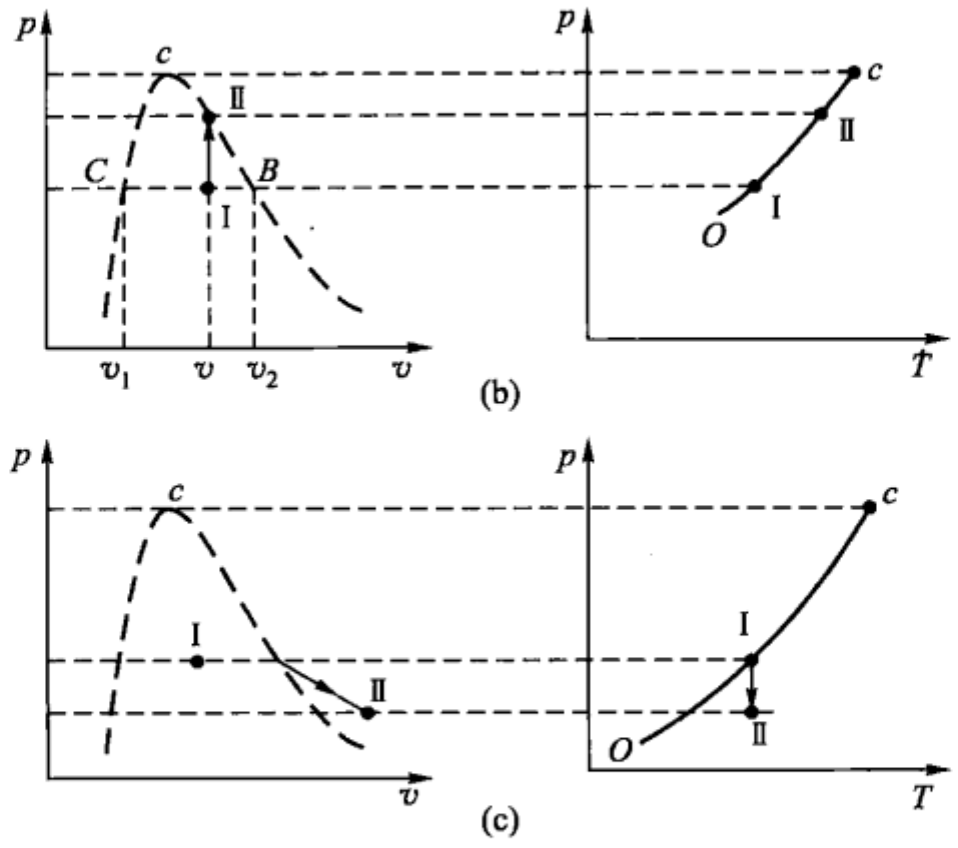
（1）将水蒸气等压地冷却直到开始出现液体.

（2）从饱和蒸气占总质量 60% 的状态开始等比体积地加热，直到气体积占总体积的 100%.

（3）从气、液各占总质量的 50% 的状态出发，保持温度不变地加热，直到系统的体积大于饱和蒸气的体积.



(a)



例 7－1 图

【解】 (1) 根据题意作本例图(a).

(2) 由(7－2)式可得出

$$v = v_1 + x(v_2 - v_1)$$

由此可知,此二相系统状态的代表点Ⅰ在本例图(b)CB 线段中的位置在 $0.6CB$ 处.过程图线Ⅰ→Ⅱ如图所示.

(3) 根据上述对(7－2)式的讨论,可作所述过程图线如本例图(c)所示.

【例 7－2】 在上题第(3)问中,设已知该温度下水的最大比体积为 $1.16\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$,饱和蒸气的比体积为 $127.4\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$,又知态Ⅱ的比体积为态Ⅰ的比体积的 4.67 倍,试求态Ⅱ的比体积.

【解】 根据题意由公式(7－2)可算出态Ⅰ的比体积为

$$\begin{aligned} v_{\mathrm{I}} &= v_1 + x(v_2 - v_1) \\ &= 1.16\times10^{-3} + 0.5\times(127.4 - 1.16)\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}} \\ &= 6.43\times10^{-2}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}} \end{aligned}$$

由此可知态Ⅱ的比体积为

$$v_{\mathrm{II}} = 4.67\times6.43\times10^{-2}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}} = 0.300\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$$

§7－4 范德瓦耳斯等温线

通过 CO_2 等温线的研究,我们认识了气体实验等温线的一般特点.现在讨论由范德瓦耳斯方程得出的理论等温线(即范德瓦耳斯等温线),并将它与实验等温

线相对照，以检验范德瓦耳斯等温线能在多大程度上正确地反映气液相变的规律.

一、范德瓦耳斯等温线

当温度 T 为常量时，范德瓦耳斯方程是摩尔体积 V_m 的三次方程①，即每一个 p 值可以有三个 V_m 值相对应，所以在 $p-V_m$ 图上的范德瓦耳斯等温线为图 7.10(a)所示的 *ABEGFCD* 曲线. 图 7.10(b)表示对应于不同温度的等温线族. 由图上可以看出，随着温度的升高，等温线形状逐渐变化，到某一温度 T_c 时等温线上的极大 E 与极小 F 合而为一，等温线上出现拐点 c；温度再升高，等温线上就没有呈 S 形的部分了，温度越高曲线形状越接近于双曲线.

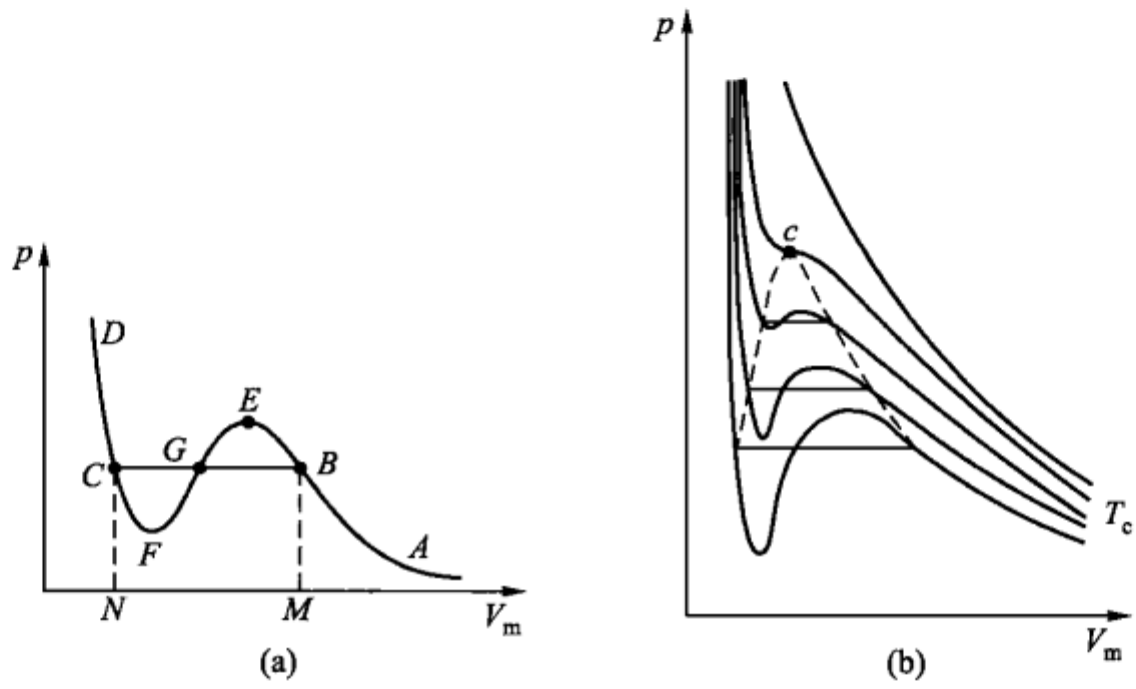


图 7.10　范德瓦耳斯等温线

二、范德瓦耳斯等温线与气体实验等温线的比较

1. 相同点

(1) 对于临界等温线及临界温度以上的等温线，二者比较一致.

(2) 临界温度以下的每条等温线的 *AB* 段相当于未饱和蒸气，*CD* 部分相当于液体，二者比较一致.

(3) 临界等温线与图 7.12(b)中的虚线将 $p-V_m$ 图分成四个区域，其中表气态、汽态和液态三个区域的代表点所代表的状态与实验结果一致.

2. 不同点

不同点仅表现于图 7.10(a)所示临界温度以下的等温线上的呈 S 形的 *BEGFC* 段. 其中 *EGF* 段中任一点的斜率皆为正值，表示系统受压体积变大. 自然

---

① 图 7.10 所绘的范德瓦耳斯等温线，其横轴为摩尔体积，它与比体积之间的关系为 $V_m = Mv$，将其代入范德瓦耳斯方程，仍为 v 的三次方程，因此范氏方程的 $p-v$ 图线仍为图 7－10 所示.

界的一个基本事实是物体只能越压越小. 所以 *EGF* 段是不符合实际的. 麦克斯韦指出, *BEGFC* 段应换成一条水平线. 它的两端分别对应液态和汽态(图 7.11). 此水平线对应的压强为该温度下的饱和蒸气压. 水平线的位置根据热力学第二定律应划得使面积 *GEBG* 等于面积 *CGFC*[①]. 这个法则称为**等面积法则**. 根据范氏方程和等面积法则即可相当好地描述气液相变. *BEGFC* 段中的 *BE* 段和 *CF* 段可以描述过饱和及过热现象. 如图 7.12 所示, 将气体于温度 T_2 下进行等温压缩时, 如缺少凝结核, 则并不出现液体, 气体成为温度为 T_2 的**过饱和气体**. 由于此时气体状态的代表点已经到达更高温度 T_3 等温线的位置, 而气体温度仍为 T_2, 所以也称为**过冷气体**. T_2 温度下的过冷状态只能维持到 *E* 点. 图 7.12 还表示出, 沿 T_2 等温线使液体减压, 它也可以越过共存边界点 *C*, 进入更低温度下的等温线区域而不汽化. 此时, 它本身仍保持相对说来较高的温度 T_2 而成为**过热液体**. 在 T_2 温度下的过热状态只能维持到 *F* 点. 过饱和蒸气和过热液体比液气二相平衡共存的双相态的稳定性差, 扰动稍大时, 单相状态就分别转变为双相态, 因而称为**亚稳态**. 因此, 范氏方程能够说明亚稳态的存在.

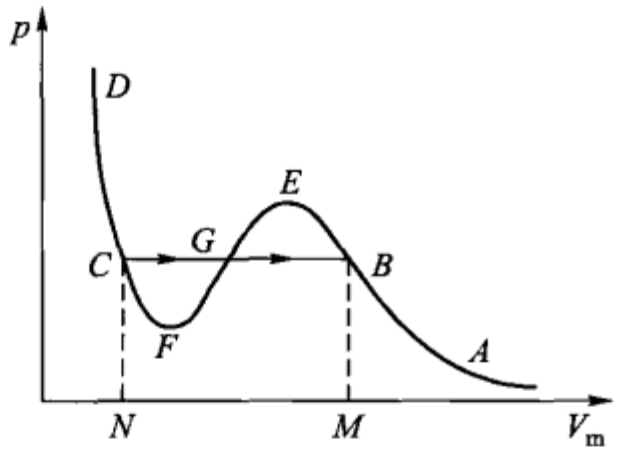


图 7.11 确定饱和蒸气压的等面积法则

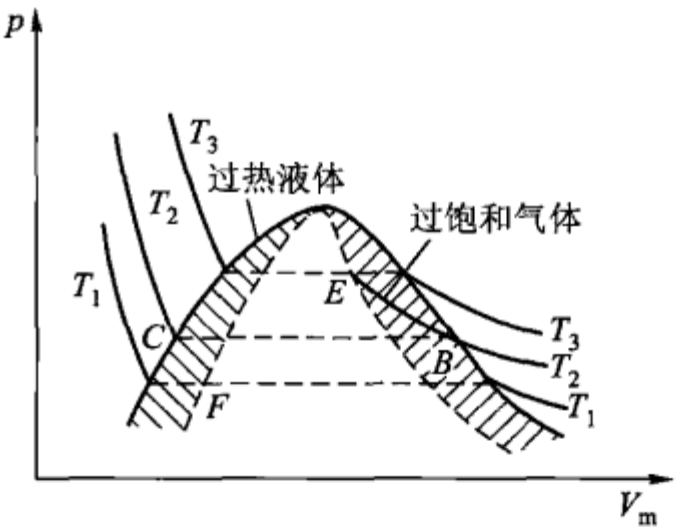


图 7.12 过冷与过热

综上所述, 实验上能够观察到的等温过程中的状态如图 7.13 所示. 它包括未饱和气(1), 饱和气(2), 过饱和气(3), 双相态(4), 压强超过饱和蒸气压的液体(5), 饱和蒸气压下的液体(6)和过热液体(7). 这些状态范德瓦耳斯方程都能定性地予以说明. (对于双相态, 还需再应用等面积法则.) 这再次说明范德瓦耳斯方程比理想气体物态方程有较广泛的适用性.

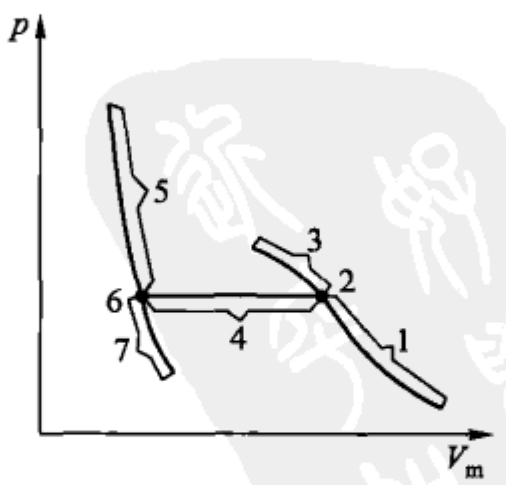


图 7.13 等温过程中能够观察到的各种状态

① 请读者自行证明.

三、临界量与范德瓦耳斯修正量 a、b 间的关系

根据临界态的特点，不难找出临界量 T_c、p_c、V_{mc}（在此表 1 mol 物质的临界体积）与范德瓦耳斯改正量 a、b 之间的关系. 在临界点以下，范德瓦耳斯方程有三个实根. 将范氏方程写作

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

的形式，根据三次方程根与系数的关系有

$$V_{m1} + V_{m2} + V_{m3} = \left(b + \frac{RT}{p}\right)$$

$$V_{m1}V_{m2} + V_{m2}V_{m3} + V_{m1}V_{m3} = \frac{a}{p}$$

$$V_{m1}V_{m2}V_{m3} = \frac{ab}{p}$$

又根据在临界点三个根合为一个，即当 $p = p_c$，$T = T_c$ 时，$V_{m1} = V_{m2} = V_{m3} = V_{mc}$. 将此条件代入以上三式，即可得

$$\left.\begin{aligned} T_c &= \frac{8a}{27Rb} \\ p_c &= \frac{a}{27b^2} \\ V_{mc} &= 3b \end{aligned}\right\} \tag{7-3}$$

利用(7-3)式可由范德瓦耳斯改正量 a、b 确定临界量 T_c、V_{mc}、p_c；或者由实验测得临界量 T_c、V_{mc}、p_c 后，由此求 a、b.

由(7-3)式可知，T_c、V_{mc}、p_c 之间有下列简单关系：

$$K_c = \frac{RT_c}{p_cV_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.667 \tag{7-4}$$

K_c 称为**临界系数**. 由范德瓦耳斯方程求得各种物质的临界系数皆为 $\frac{8}{3}$. 然而，由表 7-3 所列各临界量的数值算出的各种物质的临界系数是不相同的，且都比 $\frac{8}{3}$ 大，只有像氦和氢等最难液化的气体才比较接近此值. 这也再次说明，范德瓦耳斯方程虽能在比较广泛的范围内说明实验事实，但适用范围和精确程度仍然是受到限制的.

【例 7-3】 氧的临界温度为 154.8 K，临界压强为 5.06×10^6 Pa，试计算氧的范德瓦耳斯修正量 a 和 b.

【解】 由(7-3)式

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

所以

$$\frac{T_c}{p_c} = \frac{8b}{R}$$

故得

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = \frac{8.31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 154.8\ \mathrm{K}}{8 \times 5.06 \times 10^6\ \mathrm{Pa}} = 3.18 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} = \frac{27 \times 8.31^2 \times 154.8^2\ \mathrm{J^2 \cdot mol^{-2} \cdot K^{-2} \cdot K^2}}{64 \times 5.06 \times 10^6\ \mathrm{Pa}}$$

$$= 1.38 \times 10^{-1}\ \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$$

§7-5 克拉珀龙方程

现在讨论如何确定相平衡曲线的斜率. 为此,令单位质量的物质在恒定的高、低温热源(温度分别为 T 和 $T-\Delta T$)间作图 7.14 所示的可逆卡诺循环 $ABCD$. 图 7.15(a)表示系统处于图 7.14 中的状态 A,其温度为 T. 图 7.15(b)表示当它与一温度为 T 的高温热源接触作等温膨胀后变到状态 B,在此过程中液体汽化. 图 7.15(c)表示系统由状态 B 出发经一绝热膨胀过程变到温度为($T-\Delta T$)的状态 C,在此过程中由于温度降低,有少量气体液化. 图7.15(d)表示,系统由状态 C 出发,与一温度为($T-\Delta T$)的低温热源接触,经一等温压缩过程后变为状态 D,在此过程中大部分气体液化. 图 7.15(e)表示系统由状态 D 出发,经一绝热压缩过程又回到状态 A,这时气体全部液化.

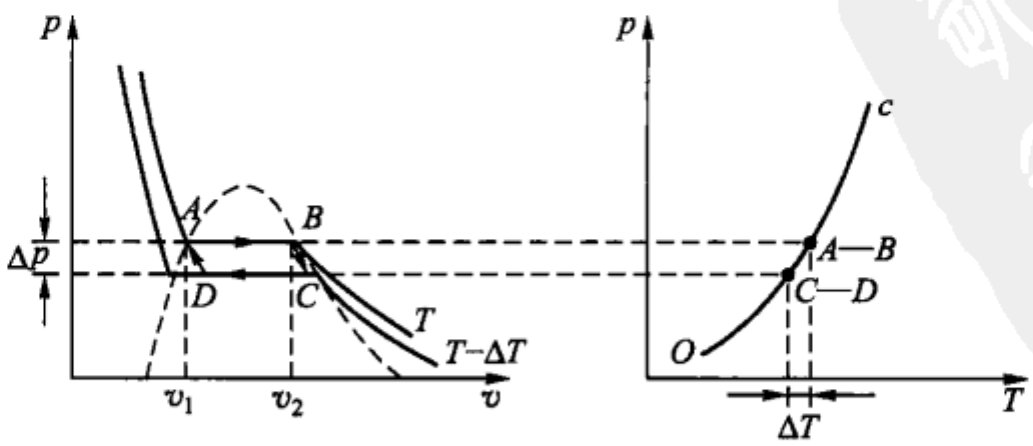


图 7.14 液气平衡的二相系统经历一卡诺循环 $ABCD$

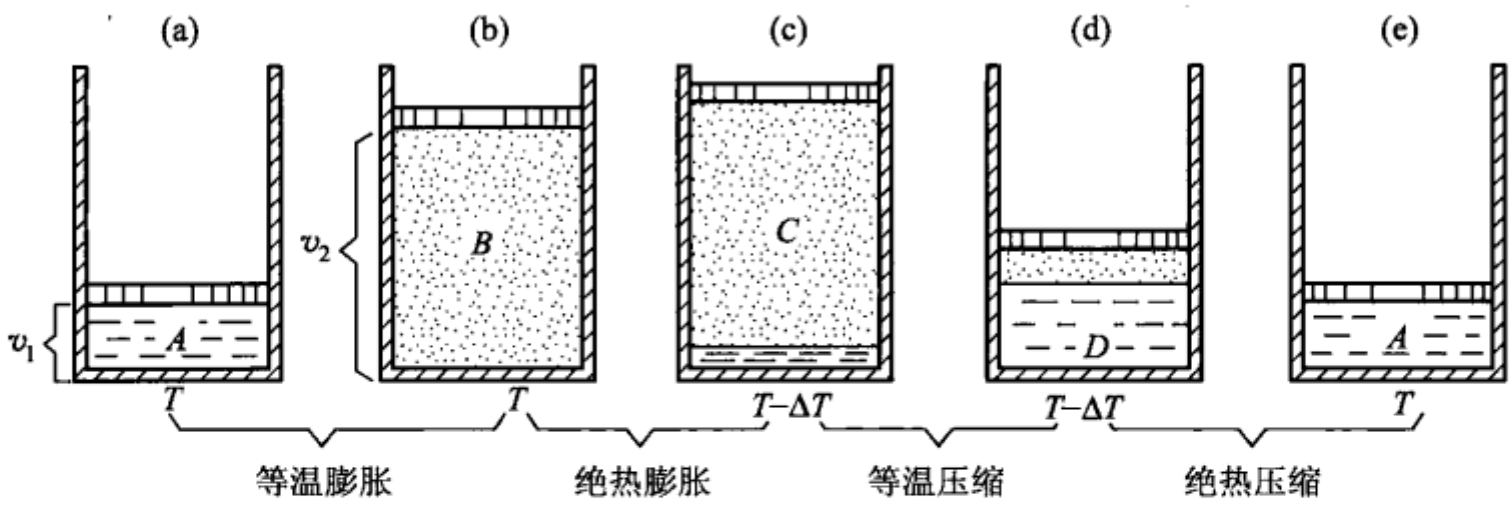


图 7.15　图 7.14 中卡诺循环的各个过程

下面通过这个循环过程效率的计算来推导相平衡曲线 Oc 的斜率. 根据卡诺循环的特点,在整个循环过程中只是 A—B 过程吸热,其数值 Q_1 显然等于此物质的汽化热 l. 此循环过程中系统所做的净功,数值上应等于在 $p-v$ 图上封闭曲线 $ABCD$ 所包围的面积. 由于 ΔT 极小,两条等温线靠得很近,两条绝热线可近似看作平行直线. 所以 $ABCD$ 可近似看作平行四边形,其面积为 $\Delta p(v_2-v_1)$,此即系统在此循环过程中所做的净功 A.

按循环过程效率的一般公式有

$$\eta=\frac{A}{Q_1}=\frac{\Delta p(v_2-v_1)}{l}$$

又因此循环是可逆卡诺循环,其效率应为

$$\eta=\frac{T_1-T_2}{T_1}=\frac{\Delta T}{T}$$

所以

$$\frac{\Delta T}{T}=\frac{\Delta p(v_2-v_1)}{l}$$

当 ΔT 取得无限小时,则有

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)} \tag{7-5}$$

此式称为**克拉珀龙方程**. 它确定了相平衡曲线的斜率 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ 与相变潜热 l、相变时的温度 T 以及相变时的物质比体积的变化 (v_2-v_1) 之间的关系. 例如液体汽化时吸热,l 为正,而由液相到气相的体积变化总是正值,所以汽化曲线的斜率恒大于零,这说明液体的饱和蒸气压总是随温度升高而增大,也说明液体的沸点总是随外界压强的增大而升高.

克拉珀龙方程是热力学第二定律的直接推论. 由于式中各量都可以直接测量,故可通过 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}T$ 的理论值[由测出的 l、T、(v_2-v_1) 按(7－5)式算出]与测量

值的比较来验证热力学第二定律的正确性,实际测量和计算表明,二者符合得很好.

顺便指出,虽然(7-5)式是就液气相变推出的,但它对固液相变、固气相变也都适用.不过用于不同的相变过程时,式中各量的含义也都相应地发生改变.

克拉珀龙方程有许多重要应用,除求沸点或熔点与压强的关系,求物质的相变潜热等外,还可由它导出热力工程上常用的蒸气压方程,即饱和蒸气压 p 与温度 T 的函数关系 $p=p(T)$,现推导如下.

在远低于临界温度的温度下,饱和蒸气密度很小,因而可看作理想气体,并满足物态方程

$$pMv_2 = RT$$

式中 v_2 为饱和蒸气的比体积,Mv_2 为它的摩尔体积.考虑到在远低于临界温度的温度下,液体比体积 v_1 比饱和蒸气的比体积 v_2 小得多,可以忽略,于是克拉珀龙方程为

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{l}{Tv_2}$$

将上述物态方程中的 v_2 代入上式,得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{pMl}{RT^2} = \frac{pl_{\mathrm{m}}}{RT^2}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{l_{\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T}{R\,T^2}$$

式中 l_{m} 为摩尔汽化热.

在温度变化不大的范围内,l_{m} 可看作常量,于是积分上式可得

$$\ln p = -\frac{l_{\mathrm{m}}}{RT} + C \tag{7-6}$$

此即**蒸气压方程**.此式也可改写为

$$p = Ce^{-\frac{l_{\mathrm{m}}}{RT}} \tag{7-7}$$

可以看出,饱和蒸气压按指数规律随温度的升高而增加.这一结果与由图 7.9 由实验得出的汽液两相平衡曲线所示饱和蒸气压随温度变化的关系相比不完全相符.理论对于实验结果的偏离是由于,把 l_{m} 看作常量和把饱和蒸气当成理想气体,这都是近似的.

【例 7-4】 若高压锅内的最高压强 $p=2.424\times10^5$ Pa,试估算锅内最高温度.已知在 $p_0=1.01\times10^5$ Pa 下,水的沸点 $T_0=373$ K.此时水和水蒸气的比体积分别是 $v_1=1.04\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$;$v_2=1.67\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$,水的汽化热 $l=2.256\times10^6\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$.

【解】　据题设情况，$v_1 \ll v_2$，又在温度变化不太大的条件下，水的汽化热可看作常量，故可应用蒸汽压方程(7－7)于始、末态得出

$$p_0 = Ce^{-\frac{l_m}{RT_0}} \quad 与 \quad p = Ce^{-\frac{l_m}{RT}}$$

于是有

$$\frac{p}{p_0} = e^{\frac{l_m}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)}$$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{l_m}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)$$

$$= \frac{lM}{R}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)$$

将各量代入相应的数值得

$$\ln 2.4 = \frac{2.26\times10^6\times18\times10^{-3}}{8.31}\left(\frac{1}{373}-\frac{1}{T}\right)$$

$$= 13.1\,\frac{T-373}{T}$$

由此解出

$$T = 400\ \mathrm{K} = 127\ ℃$$

这里指出，以上在计算中将汽化热当作常量. 实际上 l 随温度而变化，所以本题解出的高压锅最高温度是近似的.

§7－6　临界温度很低的气体的液化　低温

一、临界温度很低的气体的液化

由 §7－3 所述可知，只有当气体的温度低于临界温度时，才能够用等温压缩的办法使其液化. 一些气体如氨和二氧化碳的临界温度在室温以上，可以在室温下用等温压缩的方法得到液态氨和液态二氧化碳. 但对于临界温度远低于室温的气体如氧、氮、氢、氦等，则必须先用其他方法将其温度降低到它的临界温度以下才行.

在 §6－2 中介绍的焦耳－汤姆孙效应，是使液体降温的一种常用的方法. 我们由转换曲线知道，对应着每个压强值都有一个转换温度，只有气体在节流膨胀前温度低于转换温度，才能得到焦耳－汤姆孙正效应. 幸好大部分气体的上转换温度都在室温以上，如图 6－6 所示. 氮在 2.02×10^7 Pa 下，温度为室温时，其代表点在正效应区，所以可以将氮气在室温下压缩到 2.02×10^7 Pa，然后进行节流膨胀而降温，若使节流膨胀反复进行，就可将冷却效应积累起来最后得到液

氮. 图 7.16 是利用焦耳 - 汤姆孙效应使气体液化的一种机器(林德机)的示意图. 待液化的气体(已预先冷却到转换温度以下)经压缩机而升压,经过置于冷却器中的蛇形管而进入右部绝热室中的蛇形管(此管在另一蛇形套管的内部). 当气体到达底部时,经节流阀膨胀而降温. 这冷却后的气体再经外管上升,最后又被导入压缩机的汽缸内,再次被压缩和进行节流膨胀. 当膨胀而冷却了的气体上升时,它又与内管中下行的高压气体交换热量而使其得到预冷. 这样经过若干循环之后,气体温度已降到足够低,以致再经节流膨胀后终于有部分气体液化而流入收集器中,而未凝结的气体再沿外管上升并重复此过程. 当未凝结的气体再进入左端的蛇形管时,同时补充进新的气体,于是可以不断地得到液态气体.

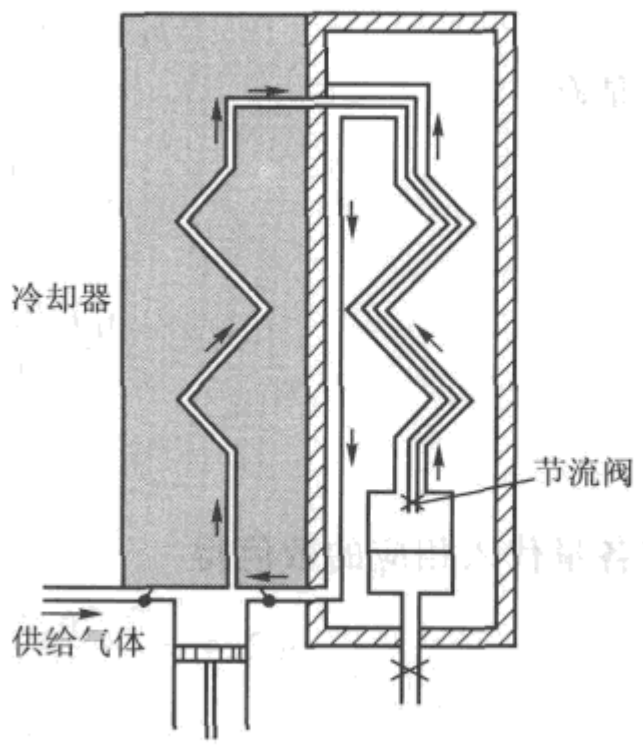


图 7.16　林德机示意图

有些气体如氢、氦在室温下产生焦耳 - 汤姆孙负效应,所以不能直接用林德机使其液化,为此需要先用其他方法将氢、氦预冷到它的转换温度以下(如在 1.52×10^{7} Pa 下,氢的转换温度为 -80 ℃;氦的转换温度为 -233 ℃). 其降温方法之一,是让氢气和氦气通过像氮、氧、空气这样一些可在室温下用林德机液化的液态气体. 表 7 - 4 列出一些液态气体在一个大气压下的沸点. 从表中可见,将液态空气置于大气压下,就可得到 -193 ℃ 的低温. 因此,欲使氢气液化,可先让氢气通过浸在液态空气内的盘管而预冷到转换温度以下,再经节流膨胀即可得到液态氢气. 欲使氦液化,则可用液态氢先使氦预冷到 -252.8 ℃,这一温度已经低于氦的转换温度,因而可经节流膨胀使氦液化. 1908 年,荷兰物理学家 K · 昂内斯第一次得到了液态氦. 在一个大气压下液氦的沸点是 4 K,因此氦被液化后便得到了 4 K 的低温.

表 7 - 4　几种气体在大气压下的沸点

液态气体	氮	氩	氨	氢	空气	氦	氧	氖	氯
一个大气压下的沸点/℃	-195	-185.8	-33.5	-252.8	-193	-268.8	-183	-245.9	-34.5

二、低温

所谓**低温**,一般指比液态空气在大气压下的沸点 80 K 更低的温度. 由于理

论上和实际上的需要,人们对低温领域的兴趣已经不再停留于各种气体的液化,而致力于向更低的温度进军.为获得 4 K 以下的温度,可以采用绝热汽化制冷的方法,如图 7.17 所示.由于汽化时物质需要吸收大量的汽化热,但现在这种汽化并不是由于外界供热而造成的,因此只能从液体中吸收热量,这样就导致了液体温度的降低.将液氦(1.01×10^5 Pa 气压下、温度为 4 K)装入杜瓦瓶中,用抽气机将氦的蒸气抽走,于是液氦在低压下汽化,温度可降低到 0.71 K.

1 K 以下的低温一般用绝热去磁的方法获得.图 7.18 表示用这种方法获得低温的装置.图中 1 表示悬挂在氦气 2 中的顺磁物质(如铬、钒、矾等),此物质已预先冷却到很低的温度.在加磁场时,顺磁物质释放磁化热并随即传给氦气.然后用抽气机将氦气抽走,从而使顺磁物质周围成为真空而满足绝热条件.最后除去磁场,则顺磁物质内于磁化时已规则取向的磁偶极子将恢复到无规则状态,这时所需的能量即取自顺磁物质的内能,从而使顺磁物质进一步冷却.用这种方法在 1933 年获得 0.25 K 的低温;1956 年利用铜原子核的绝热去磁方法获得 10^{-5} K;1960 年获得 10^{-6} K,1979 年获得了 10^{-8} K 的低温.1990 年获得了 2×10^{-9} K 的低温.

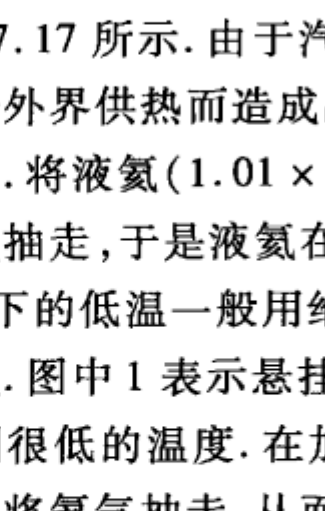


图 7.17 利用绝热汽化法获得 4 K 以下的低温

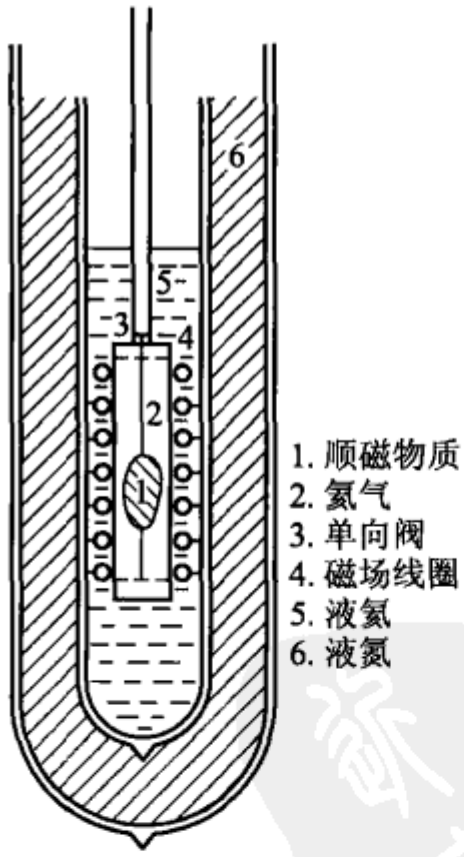


图 7.18 绝热去磁装置

在低温研究过程中发现,物质的很多性质在低温情况下会发生很奇特的变化,因而引起了人们的极大兴趣.例如,1911 年发现液氦的温度降到 2.2 K 时,它不仅不再收缩,反而膨胀.人们称2.2 K 以上的氦为氦 Ⅰ,2.2 K 以下的氦为氦 Ⅱ.还发现水银在4.2 K 的低温以下,电阻突然消失,这种性质称为**超导性**.后来

发现还有很多金属、合金和一些化合物，在一定的低温下也出现超导性. 物质出现超导性时的温度称为**跃变点**(或临界温度). 1930 年发现在 2.2 K 以下，氦 Ⅱ 可以通过内径极细(10^{-4} cm)以致气体也通不过的毛细管. 在 1938 年测量液氦黏性系数的实验中发现，在 2.2 K 以下液氦的黏性系数很快变成零. 当将空杯的杯底与液氦 Ⅱ 相接触时，发现氦 Ⅱ 可自动沿杯壁向上爬而形成爬行膜. 从而使杯中充满氦 Ⅱ. 这种性质称为**超流性**.

超导体除了电阻为零外，还具有完全抗磁性(即在磁场中的超导体，具有把磁场线全部排出体外的性质). 科学家们意识到，超导体的这些独特性质，一旦应用于技术领域将具有深远意义. 然而在 1986 年以前，所有已发现的超导体临界温度都很低(一般在液氦区)，最高超导临界温度的材料——铌锗合金的超导临界温度为 23 K. 地球上氦气资源稀少，制备液氦的技术也较为复杂，因而获得超导的成本很高. 为此，探索具有更高转变温度的超导体就成了科学家们多年来追求的目标. 1987 年中国、美国、日本的科学工作者相继研制成功在廉价的液氮[①](78 K)中工作的超导材料. 中国的科学工作者率先公布这种超导材料的成分是钇钡铜氧. 接着在 1988 年又获得了工作温度为 114 K 的超导材料. 高温超导材料的发现及应用具有重要的意义和广泛前景. 例如用超导材料制成导线可以大大地节约电能. 超导电子元件可以极大地提高反应速度和灵敏度. 此外，超导技术在磁流体发电；超导磁悬浮列车；受控热核反应等领域都将具有重要地位.

低温技术在其他方面也有广泛应用. 例如工业上用液态空气分馏而得到纯氮气和纯氧气；用液态空气冷却金属以提高其硬度；在医学上，现在也开始利用低温进行某些手术等.

§7-7 固液相变 固气相变 三相点

一、固液相变

物质在一定的条件下，可以由固相转变为液相(例如冰化成水)；也可以由液相转变成固相(例如水结成冰). 前一过程称为**熔化**，后一过程称为**结晶**或**凝固**.

在一定的压强下，晶体要升高到一定温度才熔化，这个温度称为物质在该压强下的**熔点**(也是液相转变成固相的**凝固点**). 在熔化过程中，系统的温度保持不变，但需要吸收热量(同样在结晶过程中，温度不变，但要放出热量). 此即固

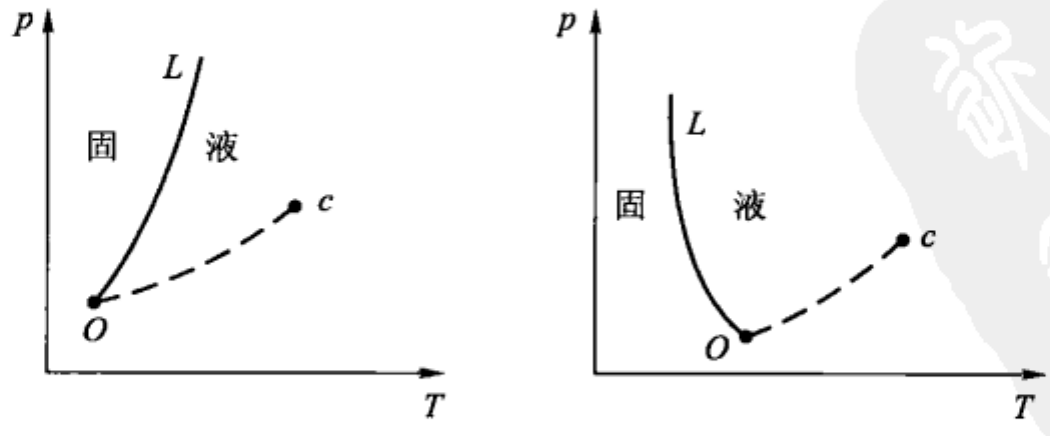
① 以液氮代替液氦，制冷费用只为原来的 1/18，在我国则只为原来的约 1/100.

液相变过程中的相变潜热——**熔化热**(或**结晶热**).表 7-5 列举了几种金属的熔点与熔化热.固液相变过程中吸热、放热的特性,已被用来解决太阳能热贮存问题.例如,在采暖太阳房中,利用某些熔点较低的含结晶水的无机盐类(简称水合盐类,如十水硫酸钠、五水硫代硫酸钠、六水氯化钙等),在白天阳光充足时吸收热量而熔化,在夜间或阴雨天时重行结晶而放出热量,可使室内温度保持在比较适宜的范围以内(16 ~ 25 ℃).从微观观点看来,晶体的熔化是点阵结构被破坏的过程.在加热过程中,晶体粒子的振动越来越剧烈,到一定温度时,大量粒子具有足够的能量,就能摆脱粒子间相互作用力的束缚,使点阵结构解体而变成液体.由于晶体中粒子的有序排列是与最小势能相对应的,由固相到液相的转变,联系着物质内部粒子间相互作用势能的增长,因此相变过程中需要吸收熔化热(固液相变中体积变化很小,反抗外压强做功所需的热量小,相变潜热主要是使系统内能发生改变所需要的热量).又因在此过程中,外界供给的热量全部用于改变系统内部粒子间相互作用的势能,所以熔化过程中温度保持不变.

表 7-5　几种金属的熔化热和在 1 个大气压下的熔点

物质	铝	钨	铁	钢	铜	镍	锡	铅
熔点/℃	659	3 357	1 528	1 300 ~ 1 400	1 083	1 452	232	328
熔化热/(10^3 J · kg^{-1})	387	—	207	—	174	285	61.1	26.4

实验事实表明,物质的熔点随外界压强的变化而变化.表示熔点与压强关系的曲线称为**熔化曲线**.线上每一点代表液固两相平衡共存的状态,故此线又称为**固液二相平衡曲线**(图 7.19).这条曲线把一部分 $p-T$ 平面分成两部分,曲线的左方表示固相稳定存在的区域;右方表示液相稳定存在的区域.这里指出,熔化曲线只有一个端点,另一个端点(临界点)不存在.如果熔化曲线也存在着临界点,就意味着固态可以连续地变为液态,即系统内各点可以同时具有流动性.为



(a) 对应熔化时体积增大的物质　　(b) 对应熔化时体积减小的物质(如水)

图 7.19　熔化曲线(OL)

了找到这一点,实验研究达到了很大的压强范围和温度范围,有人在实验中将压强加到十万个大气压也没有找到液 - 固转变的临界点. 理论研究的结果指出,液 - 固转变的临界点原则上是不存在的. 因为固体具有对称的晶体结构,而液态则没有这种对称性. 对称性只能或有或无,不能兼而有之. 所以不能出现固液不分的临界态. 因为固体(晶体)与液体的重要差别之一,是它的各向异性,所以由固态转变为液态的过程中,总可以根据是否各向异性而分清它是固态还是液态. 因而这一相变过程不可能发生连续性变化,不存在临界态.

熔化曲线的斜率也决定于克拉珀龙方程:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)}$$

这时 l 表示熔化热,T 表示熔点,v_2 表示液体的比体积,v_1 表示固体的比体积. 实验结果表明,熔化曲线 OL 的斜率比汽化曲线 Oc 的斜率大,两条曲线相交于 O 点,此点所代表的状态具有特殊的性质,将于下节进行介绍. 熔化曲线的斜率很大表明,熔点随压强的变化很小,本节例题中将具体计算这个数值.

对大多数物质来说,熔化时体积膨胀,因而 v_2 大于 v_1,因此熔化曲线的斜率是正的,如图 7 - 19(a)所示;但有少数物质,如水和铋等熔化时体积收缩,v_2 小于 v_1,因此熔化曲线斜率是负的,如图 7.19(b)所示.

【例 7 -5】 已知冰在一个大气压下熔点为 0 ℃,此时冰的比体积为 $v_1=1.090\,8\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$,水的比体积为 $v_2=1.000\,2\times10^{-3}\ \mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$,熔化热 $l=3.33\times10^5\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$. 求在 1.01×10^5 Pa 下,0 ℃时冰的熔化曲线的斜率.

【解】 由克拉珀龙方程

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)}\approx-\frac{3.33\times10^5}{273\times0.090\,6\times10^{-3}}\ \frac{\mathrm{J\cdot kg^{-1}}}{\mathrm{K\cdot m^3\cdot kg^{-1}}}$$

$$=-1.35\times10^7\ \mathrm{Pa\cdot K^{-1}}$$

可见欲使冰的熔点降低 1 K 需增加压强 1.35×10^7 Pa.

冰的熔点随压强的增大而降低的现象,可用悬挂重物的细钢丝使冰块熔断的实验(见图 7.20)演示出来. 冰受钢丝压力时熔点降低,于是熔化而使钢丝下陷,钢丝通过后压力解除熔点回升,于是水又结冰而使两段冰块连接起来.

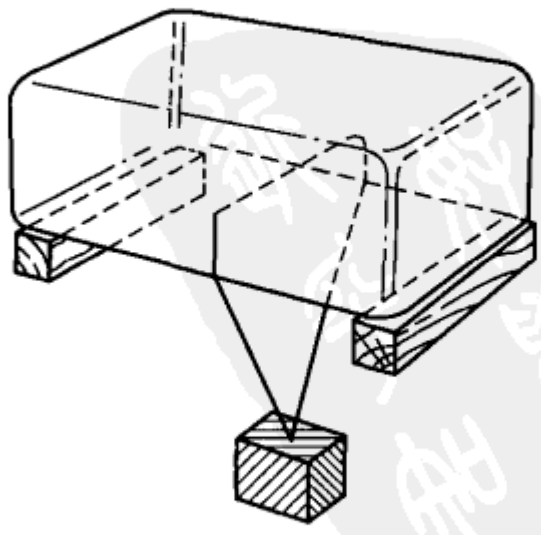
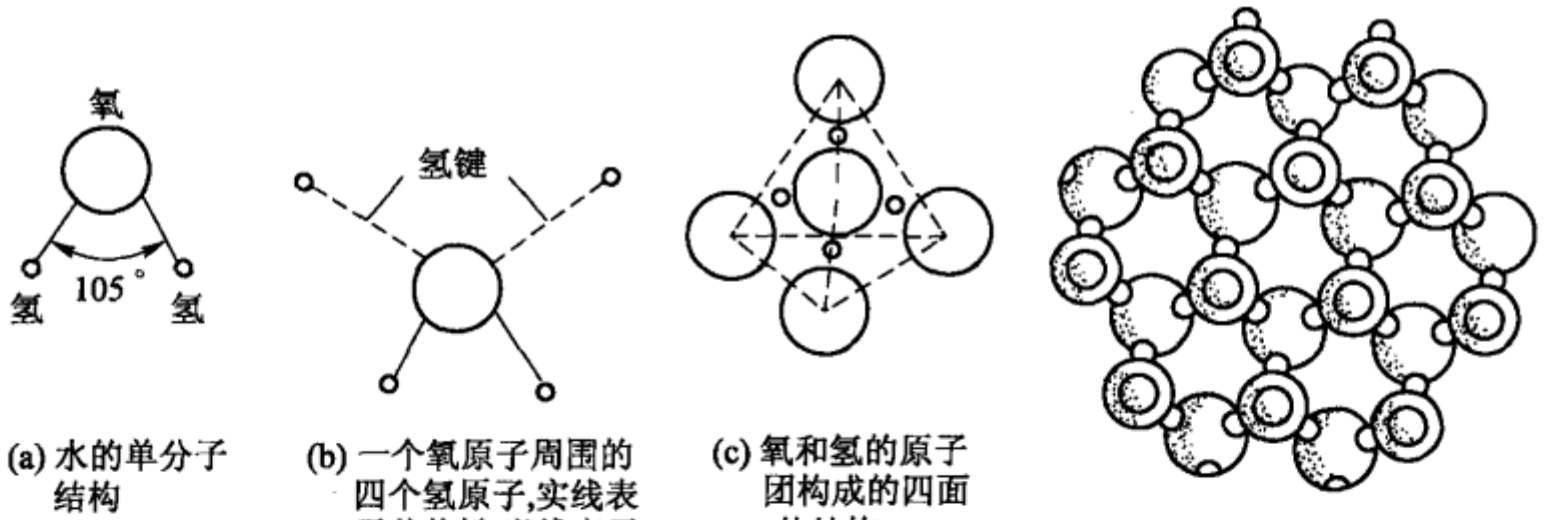


图 7.20　载重的钢丝能够穿出冰块而后冰块复原

冰的熔点随压强的增大而降低的原因,在于冰熔化时体积缩小的特性. 因为增加压强的作用是促进其体积的减小,所以温度不必升到

很高就可使其熔化.

水结冰时体积膨胀的现象可由冰的晶体结构得到解释. 如§6-4所述,水分子的正、负电荷中心在其共价键角的分角线上[键角如图7.21(a)所示,此角为105°]. 负电荷中心靠近氧核,正、负电荷中心并不重合. 因此,水分子是极性分子. 极性分子之间的作用力是范德瓦耳斯键. 此外,水分子间还同时存在氢键,如§6-4所述. 图7.21(b)表示一个水分子和借以与邻近分子相互吸引的氢键. 这两个氢键是由于两个相邻水分子上的氢伸出来的. 图中这个水分子上两个氢原子也各伸出一个氢键与另外两个相邻水分子相吸引(图中未画出). 即每个氢原子同时与两个氧原子连在一起,一个靠共价键,相距较近;一个靠氢键,相距较远. 氢键具有方向性,使各分子按一定的方向组合成集团. 图7.21(c)表示氧和氢的原子团. 这是一个四面体结构,氧原子排列在四面体的中心及顶角上,氢原子排列在两个氧原子之间,每个氧原子都被四个氢原子所包围. 这种四面体结构远程有序地规则排列的结果,便形成冰的点阵结构[图7.21(d)]. 这种结构使冰的晶体点阵中每个水分子周围只能有4个水分子,这就使冰的结构中出现许多大到几乎可容纳一个水分子的"空穴",而不像一般晶体那样紧密堆积,因而水变为冰时体积增大.



(a) 水的单分子结构　(b) 一个氧原子周围的四个氢原子,实线表示共价键,虚线表示氢键　(c) 氧和氢的原子团构成的四面体结构　(d) 冰的点阵结构

图7.21　氢键和冰的空间点阵

由于水分子间存在氢键,液体分子间靠氢键能够缔合成分子集团——双分子集团、三分子集团. 所以,水中同时存在单分子、双分子集团和三分子集团. 在不同的温度下,这几种成分所占比例不同. 温度越高单分子所占比例越大,接近沸点的水主要以单分子存在. 温度逐渐降低,分子无规则运动减慢,分子间的距离减小,与此同时双分子集团增多(双分子集团中,两个水分子正负极反向紧密结合,体积很小). 这两个因素使水的密度增大,至4 ℃密度最大. 当温度继续降低时,则出现较多的三分子集团(三分子集团中,三个水分子首尾相接构成三角形,所占空间较大) 以及具有类似冰结构的更大的分子集团. 因此4 ℃以下水的

密度反而降低.这就是在 0 ~ 4 ℃之间水呈现**反常膨胀**的原因.

图 7.22 表示 -10 ℃的冰变成 +10 ℃的水时,其比体积随温度变化的情况.由于水的反常膨胀的这一特点,使结冰池塘中的水温成为图 7.23 的分布.

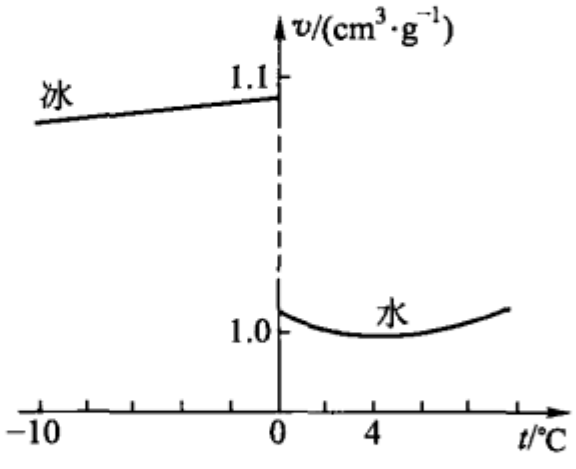


图 7.22　冰和水的比体积随温度的变化

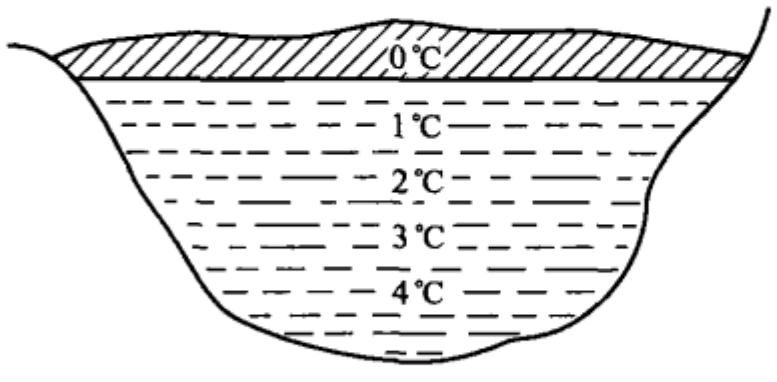


图 7.23　结冰的池塘中的温度

物质的熔点(或凝固点)的高低还与是否含有其他物质有关,溶液比作为溶剂的纯液体的凝固点低.例如饱和的食盐水溶液约在 -22 ℃才冻结,这表示冰的食盐的水溶液只有在 -22 ℃时才能处于稳定平衡状态.因此食盐和冰的混合物可作为一种简单的冷冻剂.如果在较高的温度(例如 0 ℃)将冰和盐混合,冰就立即开始熔化,熔化时要吸收熔化热,于是温度降低.直至 -22 ℃为止.

二、固气相变

衣箱中樟脑丸放久了会变小直至消失,而未见弄湿衣物的迹象,这说明物质可以由固相直接变为气相.这种过程称为**升华**.相反过程称为**凝华**.寒冷季节地面上的霜就是夜间由水蒸气凝华而成的冰晶.

凝华与升华虽是固 - 气相变的两个相反过程,但升华可以在任何温度下发生,而凝华需要在一定的温度和饱和气压下才能发生.

升华过程所吸收的相变潜热称为**升华热**,它是单位质量的物质由固相转变为气相所吸收的热量.物质的升华热很大,故可利用升华现象制冷.工业上用干冰(固态 CO_2)作制冷剂,就是利用 CO_2 的升华现象.现代高速飞机克服“热障”(飞机高速飞行与空气摩擦生热造成的危害)的措施之一,也是利用石墨(涂于飞机表层)的升华来降温的.

晶体的升华热和液体的汽化热一样,也是随温度的升高而减小的.在熔化温度下,晶体的升华热比液体的汽化热要大,二者之差等于熔化热.例如在一个大气压下,冰的熔化温度是 0 ℃,这时冰的熔化热约为 $3.34 \times 10^5\ J \cdot kg^{-1}$,水的汽化热约为 $2.47 \times 10^6\ J \cdot kg^{-1}$,而冰的升华热约为 $2.80 \times 10^6\ J \cdot kg^{-1}$.

在升华的情况下,与固相处于平衡的蒸气的压强称为固体上方的**饱和蒸气压**.表示饱和蒸气压与温度关系的曲线称为**升华曲线**(见图 7.24 中 OS 段).曲线上各点表示固气两相平衡共存的状态,曲线的左、右两方分别表示固相和气相稳定存在的区域.升华曲线的斜率同样由克拉珀龙方程决定.一般固体如金属在常温下的饱和蒸气压很低(例如铝在熔点 962 ℃ 的饱和蒸气压也不过 2.67×10^{-1} Pa),所以实际上是不蒸发的.有的固态物质的饱和蒸气压很高,如干冰在 −78.5 ℃时的 p_s 值就有 $1.013\,25\times10^5$ Pa,碘在 114 ℃时 p_s 为 1.20×10^4 Pa,所以很容易见到这些物质的升华现象.与金属比起来,冰的饱和蒸气压也比较高,0 ℃时为 6.13×10^2 Pa, −1 ℃时为 5.63×10^2 Pa,在 −10 ℃时也有 2.60×10^2 Pa,所以冬天晾在室外结了冰的衣服,可因冰的升华而变干.

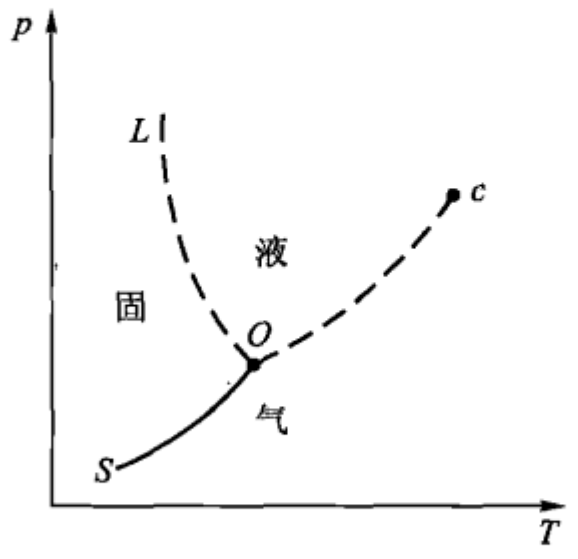


图 7.24　升华曲线 OS

三、三相点

在相图中,表示物质三相平衡共存状态的点称为**三相点**.如图 7.24 中汽化曲线 Oc,熔化曲线 OL 和升华曲线 OS 三者的交点 O 即为三相点,它表示物质的固、液、气三相平衡共存的状态.对于一种物质,三相点对应着唯一的压强和温度.例如水的三相点温度为 0.01 ℃(即 273.16 K),压强为 6.11×10^2 Pa.只有在这个温度和压强下冰、水、汽三者才能平衡共存.如果温度和压强发生变化,则至少有一个相消失.例如若温度、压强沿 OL 线变化,则气相消失而出现固、液两相平衡;若保持压强不变而温度变化,则物质只能以气相或固相单相存在.正因为水的三相点温度是唯一的,不像沸点或冰点那样随压强不同而有不同值,所以被选定为国际温标的固定点.

其他物质也有各自的三相点,表 7-6 列出几种物质的三相点.

表 7-6　几种物质的三相点

物质	三相点		
	温度		压强/Pa
	/℃	/K	
氦	−272.2	0.9	2.63×10^6
氢	−259.14	13.9	7.20×10^3
氮	−209.86	63.1	1.28×10^4
氧	−218.7	54.4	1.52×10^2

四、三相图

在 $p-T$ 坐标上，由三条两相（液气、固气、固液）平衡曲线和三相点所构成的相图称为**三相图**.

相变研究的一个基本任务是测定物质的相图，即找到在给定温度、压强和体积下系统处于什么相，确定不同相之间的“边界”.

图 7.25（a）、（b）分别表示 CO_2 和水的三相图. 由物质的三相图可以了解，在已知压强和温度下物质将以哪一相的稳定状态存在，或以哪两相（或三相）平衡共存的稳定状态存在. 也可利用三相图来了解物质在等压加热过程中的状态变化. 例如将 0 ℃以下的冰放在有活塞的玻璃圆筒里，活塞上加以重物使冰保持一定的压强，然后缓慢加热，使冰进行等压加热过程. 实验结果表明，如果压强大于水的三相点压强 6.00×10^2 Pa，则加热过程中物质最初由冰化成水，继而由水变成水汽，即物质逐次经过固、液、气三相. 此过程可由图 7.25（b）中直线 AB 表示. 如果降低冰上的压强使其低于三相点压强，则由图线 CD 可知，冰将直接变成水汽，而不经过液相. 很多物质（如固态二氧化碳、碘等）在普通大气压下不熔化而升华（此即通常称固态 CO_2 为干冰的由来），就是因为它们的三相点压强比大气压高. 只有把压强增加到比它们的三相点压强更高的值，这些物质才会熔化.

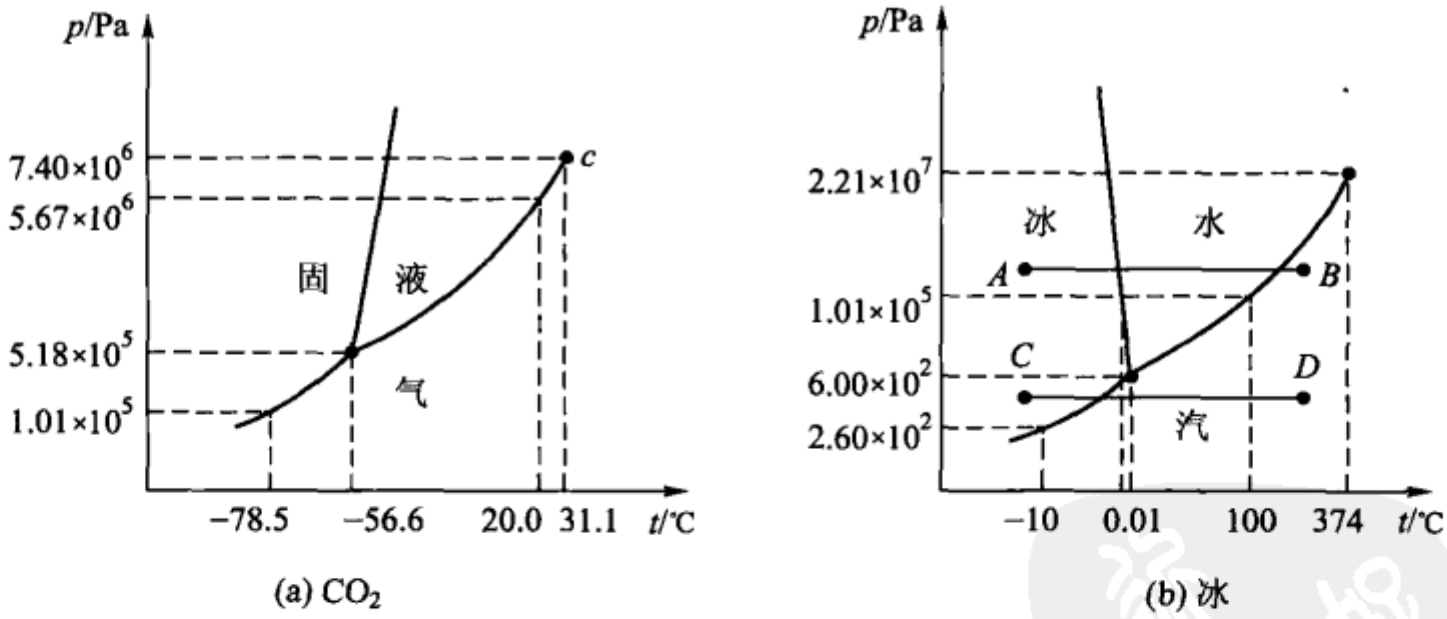


图 7.25　两类物质的三相图

图 7.25（a）还表明，在 1.01×10^5 Pa，即在大气压下，CO_2 固气两相的平衡温度为 −78.5 ℃，故利用装在杜瓦瓶中的固态 CO_2 可保持 −78.5 ℃的较低温度.

§7-8　实际物质的 $p-V-T$ 曲面

我们知道，一切真实物质在压强足够低、温度足够高时接近于理想气体，在

增大压强或降低温度时，其性质会越来越对理想气体发生偏离，随着压强的进一步增加或温度的进一步降低，物质就从气相转变到液相和固相. 我们又知道，对于一个热力学系统，可以用压强、体积、温度这样一些量去描述其状态. 压强、体积、温度之间的函数关系即为系统的物态方程. 因为物质在不同的温度、压强范围内性质不同，所以物态方程也不同. 物质性质接近理想气体时，物态方程最简单，系统越复杂，其物态方程的形式也逐渐越来越复杂. 若要用一个解析的数学表达式来概括一种物质在各种温度压强范围内的规律，即建立一个普遍的物态方程是非常困难的. 但此任务却可以用图示法来完成. 在此之前我们已分别在 $p-V$ 图和 $p-T$ 图中对物质的汽化、熔化、升华进行了研究，下面我们再在三维坐标 $p-V-T$ 图上进行研究，在 $p-V-T$ 图上由一曲面反映出物质 p、V、T 三者的函数关系. 图 7.26 是对熔化时体积膨胀的物质画出的 $p-V-T$ 曲面示意图（图中的标度是不均匀的）.

现在从图 7.26 中 a 点所代表的一定量物质的固相开始进行一个等压加热过程. 过程的最初阶段，随着温度的不断升高，系统的体积也略有增加，到达 b 点所示状态时，虽然继续加热，但温度不再升高，这时开始有部分物质变成液相，体积增加. 到达 c 点所代表的状态时，物质全部变为液相. 继续加热，温度又开始增加，体积也增大. 到达 d 点所代表的状态时，虽然继续加热，但温度不再升高，而开始出现气相，同时体积增加. 到达 e 点所代表的状态时，物质全部变为气相，再继续加热，温度又升高，体积显著增加.

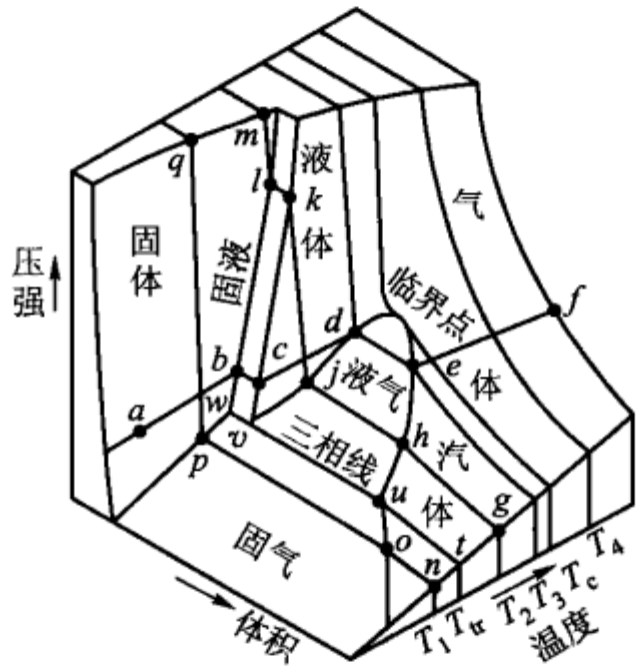


图 7.26 一般物质的 $p-V-T$ 曲面

如果使物质与一温度恒定的热源相接触，可使其经历一等温压缩过程. 由图中 *ghjklm* 曲线可以看出此过程中物质的状态变化.

如果系统所处的初始状态温度为三相点温度 T_{tr}，当使其进行一等温压缩过程时，物质的状态变化由图中 *tuvw* 曲线示出. 注意 *uv* 线段上各点都是三相平衡共存状态，此线称为**三相线**.

图 7.27 表示，$p-V-T$ 曲面投影到 $p-V$ 面上可得图 7.6 所示的等温线族；投影到 $p-T$ 面上可得图 7.25(a) 所示的三相图.

图 7.28 是对个别熔化时体积缩小的物质画出的 $p-V-T$ 曲面图. 可以看出，它与图 7.26 是不同的. 例如在等压加热过程中，对于由态 b 到态 c 的熔化过程，在图 7.26 中是体积增大；而在图 7.28 中则体积减小. 又如在温度高于三相点

温度的等温压缩过程中,在图 7.26 里物质是由气相经液气二相平衡态变为液相,再经液固二相平衡态变为固相,如曲线 *ghjklm* 所示;而在图 7.28 中,则物质变为液相后,便无相变发生(除非该物质可以有一个以上的固相).如果等温过程的温度低于三相点温度,在图7.26 中当物质由气相变为固相后,不再发生相变;而在图 7.28 中则物质由气相变为固相后,再由固相变为液相,如曲线 *nopqrs* 所示.

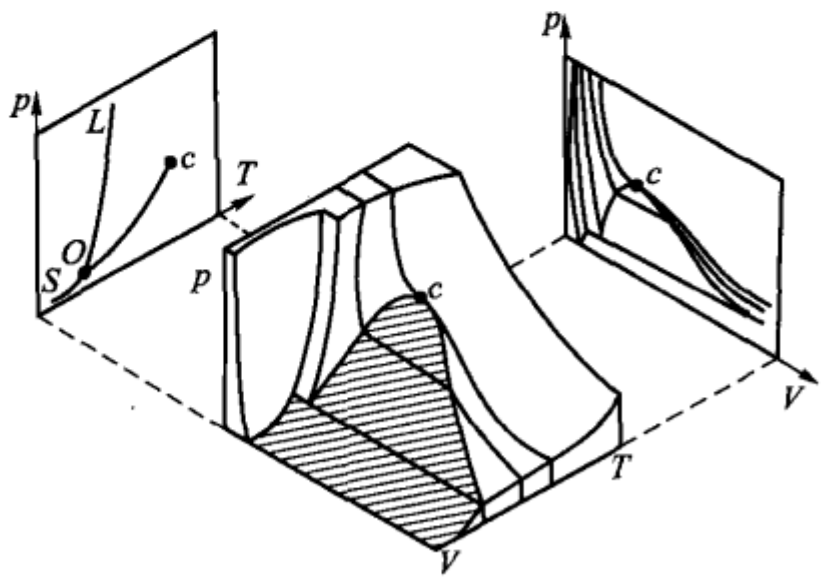


图 7.27　一般物质的 $p-V-T$ 图及其在 $p-V$、$p-T$ 平面上的投影

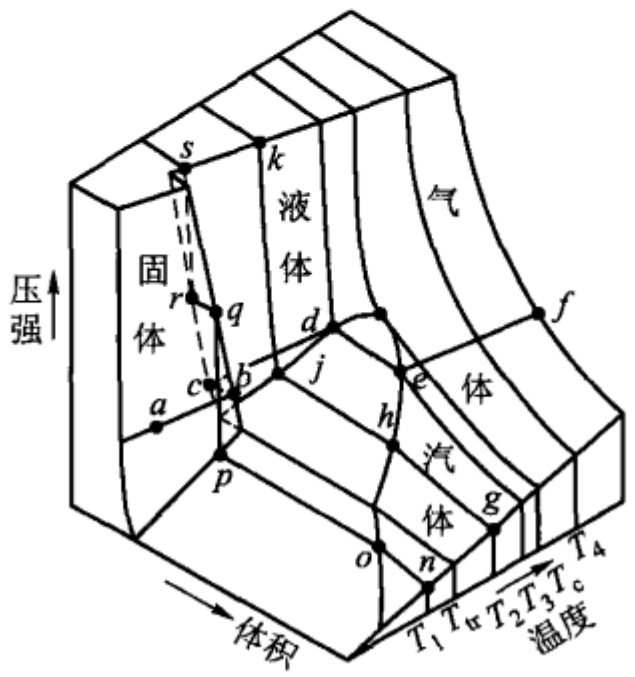


图 7.28　熔化时体积减小的物质的 $p-V-T$ 曲面

第七章思考题

7.1　怎样理解热学中相的概念?物相与物态的含义有何不同?设容器中有冰、食盐晶体、盐水及水蒸气与空气的混合物,问容器中有几个相?

7.2　影响蒸发速度的因素有哪些?怎样从微观观点加以解释?

7.3　为什么当温度一定时,容器内未饱和蒸气的压强与体积有关而饱和蒸气的压强与体积无关?

7.4　在一间不通风的房间里不慎撒掉了少量水银,这对人的危害性是否比撒掉大量水银时小?为什么?

7.5　皮肤遇到 100 ℃的水和 100 ℃的水蒸气,哪种情况下烫伤更严重?为什么?

7.6　要用等温压缩的方法使气体液化,需要满足什么条件?

7.7　当水处于三相点时,在下列情况下物态将如何变化?(1) 增大压强;(2) 减小压强;(3) 升高温度;(4) 降低温度.如果不是水而是 CO_2,则结果又如何呢?

7.8　在冬天里,尽管室内很温暖,但窗户玻璃的内面却常结霜,这是为什么?

7.9　物质的三相点与临界点有何不同?试加以比较.

7.10　试由热力学第二定律证明等面积法则.

7.11　1 mol 的物质被封闭在体积一定的容器内,该物质部分处于液态,部分处于气态,试问在加热时,液、气边界面是向上移动还是向下移动?设(a) 容器体积小于这个物质的临界比

体积的数值;(b) 大于临界比体积的数值.

7.12 怎样论证汽化曲线的斜率 dp/dT 恒大于零?

7.13 怎样论证物质在三相点时升华曲线的斜率大于汽化曲线的斜率?

7.14 为什么冬天晾在室外的衣服结了冰还能变干?

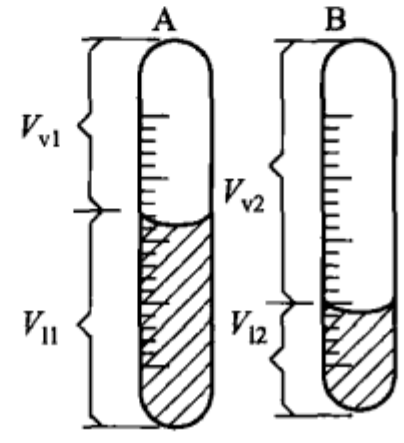
7.15 试从 CO_2 的三相图说明由液态 CO_2 制造干冰的原理.

第七章习题

7.1 试估算 100 ℃时饱和水蒸气的比体积(提示:当压强不大时,饱和蒸气可看作理想气体).

7.2 容积为 0.2 m^3 的容器中,盛有温度为 200 ℃、质量为 2 kg 的水(液气两相).设已知该温度下饱和水蒸气的比体积 v_2 为 $127.4\times10^{-3}\ m^3\cdot kg^{-1}$,液态水的比体积 v_1 为 $1.16\times10^{-3}\ m^3\cdot kg^{-1}$.试求容器中水汽的质量和所占有的体积.

7.3 本题图所示是测液态空气密度的一种方法.在刻有体积标度的两个玻璃管 A、B 中分别装有质量为 m_1、m_2 的液态空气.将两管放入同一个恒温水槽中,记下 A、B 管中液体部分的体积 V_{l1}、V_{l2} 和饱和蒸气的体积 V_{v1}、V_{v2}.试由此计算在该温度下液态空气的密度 ρ_l 及其饱和蒸气的密度 ρ_v.



第 7.3 题图

7.4 在 1.01×10^5 Pa 下将温度为 20 ℃的 50 g 水加热成 100 ℃的水蒸气.试求水的内能的改变量.已知在 100 ℃时饱和水蒸气的比体积是 $1.67\ m^3\cdot kg^{-1}$.

7.5 一端封闭的均匀细管内盛有空气和小液滴,另一端被 10 cm 长的水银柱所封闭.当管子水平放置时,这气柱长为 17.3 cm;竖直倒置时,气柱长为 20 cm,如果大气压强为 1.01×10^5 Pa.求管内液体的饱和蒸气压.

7.6 在接近 100 ℃时,水的沸点每当压强增大 4.0×10^2 Pa 时升高 0.11 ℃,求水的汽化热.

7.7 欲使一定体积中的液体能够达到临界态,应取完全定量的液体.今在容积 $V=15\ cm^3$ 的容器中装入温度 $t_1=18$ ℃的水,要使加热至临界温度时的饱和蒸气在该容器(预先抽空并封闭)内恰好达到临界压强,问应倒入多大体积的水于容器中?已知水的临界温度 $t_c=374$ ℃,临界压强 $p_c=2.08\times10^7$ Pa,摩尔质量 $M=18\times10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1}$,18 ℃时水的密度 $\rho=10^3\ kg\cdot m^{-3}$,水的临界系数为 4.46.

7.8 质量 $m=0.027$ kg 的气体体积为 $1.0\times10^{-2}\ m^3$、温度为 300 K,已知在此温度下液体的密度 $\rho_l=1.8\times10^3\ kg\cdot m^{-3}$,饱和蒸气的密度 $\rho_2=4\ kg\cdot m^{-3}$.设用等温压缩的方法可将此气体全部压缩成液体,问:

(1) 在什么体积时开始液化?

(2) 在什么体积时液化终了?

(3) 当体积为 $1.0\times10^{-3}\ m^3$ 时,液气各占多大体积?

习题答案

第一章　温度和理想气体物态方程

1.1　291.1 K,不严格一致,但相差很小.

1.2　(1) −40, (2) 575, (3) 不可能.

1.3　373.15 K.

1.4　(1)三者都不相同,(2) 只有当取 $p_{tr}\to 0$ 时温度的极限值时,三者的读数才相同.

1.5　(1)略,(2) $a=6.67\ ℃\cdot mV^{-1}$, $b=0$,
(3) −167,133,0, −167.
(4) t 随 $\mathscr{E}$ 作非线性变化,t^* 随 $\mathscr{E}$ 作线性变化,只有在沸点和冰点二者才具有相同值.

1.6　9.99×10^4 Pa.

1.7　(1) 3.55 cm,
(2) $p_0\leqslant 6.65\times10^4$ Pa.

1.8　(1) 不会,(2) 活塞位置应在氢与氧的体积之比为 16∶1 处.

1.9　0.225×10^5 Pa, 0.639×10^5 Pa

1.10　0.974 m^3.

1.11　3.15×10^{-2} kg.

1.12　8.99 $m\cdot s^{-1}$.

1.13　2.98×10^4 Pa.

1.14　(略)

1.15　0.089 $kg\cdot m^{-3}$.

1.16　637 次.

1.17　0.67 分.

1.18　710 K.

1.19　(略)

第二章　热力学第一定律

2.1
2.2
2.3　(略)
2.4
2.5

2.6　(1) $V_2>V$,(2) $p_2<p_1$.

2.7　2.53×10^5 $J\cdot m^{-3}$

2.8　(1) 16.6 kJ,　(2) 11.8 kJ,
(3) 4.8 kJ.

2.9　(1) 505 J, (2) −177 J.

2.10　(1) 938 J, (2) 1 435 J.

2.11　125 J, −84 J, −84 $J\cdot K^{-1}$

2.12　(1) 0, −786 J, 786 J;
(2) 906 J, 0, 906 J;
(3) -1.42×10^3 J, -1.99×10^3 J, 567 J.

2.13　(1) 1.5×10^{-2} m^3,(2) 1.13 Pa,
(3) 238 J.

2.14　(1) 193 J, (2) 195 J,(3) 273 J.

2.15　(略)

2.16　$T\propto V^2$, $C_m=\frac{1}{2}(C_{p,m}+C_{V,m})$.

2.17　2.37 J.

2.18　(1) $\Delta T_A=\Delta T_B=6.67$ K, $Q_A=139$ J, $Q_B=195$ J.
(2) $\Delta T_A=11.4$ K, $\Delta T_B=0$, $Q_A=334$ J, $Q_B=0$,

2.19　(1) p_0V_0, (2) $\frac{3}{2}T_0$,(3) $\frac{21}{4}T_0$,

(4) $\frac{19}{2}\nu RT_0$.

2.20 (1) $A_a = 208$, $A_b = 80$;

(2) $T_a = \frac{1}{24R}(124p - p^2)$, $T_b = \frac{10\sqrt{p}}{R}$;

(3) $Q_a = A_a - A_b\frac{C_{r,m}}{R}$,

$Q_b = -A_b\left(\frac{C_{V,m}}{R} - 1\right)$;

(4) $C_a = C_{V,m} + \frac{124 - 24V}{124 - 48V}R$, $C_b = C_{V,m} - R$.

2.21 (1) 250 J, (2) 放, 292 J,
(3) 209 J, 41 J.

2.22 (1) 690 J, (2) 7 940 J, (3) 8.7%.

2.23 47%.

2.24 (1) (略)

(2) $1 - \frac{1}{\gamma - 1}\frac{1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma - 1}}{\ln V_2/V_1}$

2.25 (1) 314 J, (2) 1 157 J, 不是.

2.26 0.065 s.

第三章 热力学第二定律

3.1 (略)

3.2 320 K.

3.3 (1) 5.05×10^5 Pa.
1.45×10^5 Pa.
2.89×10^5 Pa.
4.88×10^{-2} m^3,
2.44×10^{-2} m^3,
(2) 2 100 J,
(3) 7 022 J,
(4) 30%.

3.4 (1) 398 K,
(2) 31%.

3.5 1.47 kJ.

3.6 12.5 kJ.

3.7 (1) $\frac{1}{15}$ kJ, (2) $\frac{2}{3}$ kJ.

3.8 6.23×10^7 J.

3.9 22.9 kg.

3.10 11.5 J · K^{-1}.

*3.11 41 J · K^{-1}.

3.12 1.08×10^5 J · K^{-1} · h^{-1}.

3.13 (略)

3.14 (1) 184 J · K^{-1}, (2) 96 J · K^{-1}.

3.15 5.76 J · mol^{-1} · K^{-1}.

3.16 (1) 5.26 kJ, (2) 25%,
(3) 0, (4) 27%

3.17 (略)

第四章 气体动理论

4.1 (1) 9.9×10^{-8} Pa,
(2) 4.95×10^{-8} Pa,
(3) 3.56×10^{-6} Pa

4.2 5.42×10^{-21} J.

4.3 3 J.

4.4 5×10^3 Pa.

4.5 78%.

4.6 (1) 1.7%, (2) 1.9%.

4.7 4.8 K, 226 m · s^{-1}, 246 m · s^{-1}.

4.8 (略)

4.9 (略)

4.10 $\sqrt{\frac{1}{2}(v_1^2 + v_2^2)}$.

4.11 4%.

4.12 $4/\pi\bar{v}$.

4.13 (1) (略), (2) $C = 1/v_0$, (3) $v_0/2$.

4.14 1.06×10^{-1} m^3.

4.15 1.95 km.

4.16 $\frac{1}{V_1 + V_2}\left(V_2 p + \frac{m_{Ar}RT}{M_{Ar}} + N_{N_2}kT\right)$.

4.17 (1) v^2, (2) $0.6\,v^2$, 二者不同. 因为两种情况下系统内能增量相同, 但若为双原子分子, 每自由度分配的能量少, 使分子平均平动动能增加得少, 故速率平方的平均值的增量较小.

4.18 $\dfrac{1}{1.1\times10^{5}}$.

第五章 气体内的输运过程

5.1 $3.21\times10^{17}\ \mathrm{cm^3}$, 7.82 m.

5.2 5.21×10^{4} Pa, 3.8×10^{6} 次.

5.3 (1) $\bar{\lambda}\propto\dfrac{1}{P}$, $\bar{Z}\propto p$,

(2) $\bar{\lambda}\propto T$, $\bar{Z}\propto 1/\sqrt{T}$,

(3) $\bar{\lambda}$ 不变, $\bar{Z}\propto\sqrt{T}$.

5.4 1.66×10^{-7} m, 3.04×10^{-10} m.

5.5 $2, \sqrt{2}, \sqrt{2}, 2\sqrt{2}$.

5.6 $3.5\times10^{34}\ \mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}}$.

5.7 $2.12\times10^{-2}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}$.

5.8 (1) 2.83, (2) 0.112,
(3) 0.112.

5.9 2.4 Pa

5.10 $2.4\times10^{-2}\ \mathrm{J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$

5.11 $\dfrac{\pi\eta\,\omega}{2d}a^4$.

5.12 $2.79\times10^{-2}\ \mathrm{J\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}}$.

第六章 实际气体 固体 液体

6.1 396 K, 389 K.

6.2 341 K, $2.8\times10^{-5}\ \mathrm{m^3}$.

6.3 (1) V_0, (2) $V_0-\dfrac{4}{3}\pi d^3$,

(3) $V_0-(N_A-1)\dfrac{4}{3}\pi d^3$,

(4) $V_0-4N_A\cdot\dfrac{4}{3}\pi\left(\dfrac{d}{2}\right)^3$.

6.4 (略)

6.5 $\dfrac{a}{C_{V,m}}\left(\dfrac{1}{V_{m2}}-\dfrac{1}{V_{m1}}\right)$.

6.6 −1.6 K

6.7 1.986 cm.

6.8 16 s.

6.9 $\dfrac{3\sigma}{r\rho gh}$.

6.10 $\dfrac{4\sigma}{\rho g(d_1-d_2)}$.

6.11 $1.027\times10^{5}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}$.

6.12 3.67×10^{-6} kg.

6.13 25.5 N.

6.14 15 N.

6.15 20.4×10^{-3} m.

6.16 6×10^{-2} J.

6.17 4.48 N.

第七章 相 变

7.1 $1.7\times10^{3}\ \mathrm{L\cdot kg^{-1}}$.

7.2 1.56 kg, 0.198 $\mathrm{m^3}$.

7.3 $\dfrac{m_1V_{v2}-m_2V_{v1}}{V_{v2}V_{l1}-V_{v1}V_{l1}}$, $\dfrac{m_2V_{l1}-m_1V_{l2}}{V_{v2}V_{l1}-V_{v1}V_{l2}}$.

7.4 121 kJ.

7.5 2.57×10^{2} Pa.

7.6 $2.26\times10^{6}\ \mathrm{J\cdot kg^{-1}}$.

7.7 4.66 $\mathrm{cm^3}$.

7.8 (1) $6.75\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}$,
(2) $1.5\times10^{-5}\ \mathrm{m^3}$,
(3) $1.3\times10^{-5}\ \mathrm{m^3}$,
$9.87\times10^{-4}\ \mathrm{m^3}$.

附　录

Ⅰ. 本书主要物理量的国际单位制名称及符号

物理量	单位名称	国际符号	用 SI 基本单位表示的关系式
长度(L,l)	米	m	
质量(m)	千克	kg	
时间(t)	秒	s	
电流(I)	安培	A	
热力学温度(T)	开尔文	K	
物质的量(ν)	摩尔	mol	
发光强度(I)	坎德拉	cd	
体积(V)	立方米	m^3	
摩尔体积(V_m)	立方米每摩尔	$m^3 \cdot mol^{-1}$	
密度(ρ)	千克每立方米	$kg \cdot m^{-3}$	
比体积(v)	立方米每千克	$m^3 \cdot kg^{-1}$	
摩尔质量(M)	千克每摩尔	$kg \cdot mol^{-1}$	
速度(v)	米每秒	$m \cdot s^{-1}$	
力(F)	牛顿	N	$kg \cdot m \cdot s^{-2}$
压强(p)	帕斯卡	Pa($=N \cdot m^{-2}$)	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
表面张力系数(σ)	牛顿每米	$N \cdot m^{-1}$	$kg \cdot s^{-2}$
冲量(I)、动量(p)	牛顿秒	$N \cdot s$	$kg \cdot m \cdot s^{-1}$
功(A)、能量(E) 内能(U)、热量(Q) 焓(H)	焦耳	J($=N \cdot m$)	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
摩尔内能(U_m)	焦耳每摩尔	$J \cdot mol^{-1}$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
比热容(c)	焦耳每千克开尔文	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
热容量(C)、熵(S)	焦耳每开尔文	$J \cdot K$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
摩尔热容量(C_m)	焦耳每摩尔开尔文	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
黏性系数(η)	牛顿秒每二次方米	$N \cdot s \cdot m^{-2}$	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$
导热系数(κ)	瓦特每米开尔文	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	$kg \cdot m \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
扩散系数(D)	二次方米每秒	$m^2 \cdot s^{-1}$	

Ⅱ. 热学常用单位换算

长度

$1\ \mathrm{m} = 10^2\ \mathrm{cm} = 10^3\ \mathrm{mm} = 16^6\ \mu\mathrm{m} = 10^{10}\ \text{Å}$

面积

$1\ \mathrm{m}^2 = 10^4\ \mathrm{cm}^2$

体积

$1\ \mathrm{m}^3 = 10^6\ \mathrm{cm}^3$

压强

$1\ \mathrm{Pa} = 1\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}$

附:热学中旧制单位与国际单位制单位的换算

体积

$1\ \mathrm{L} = 10^{-3}\ \mathrm{m}^3 = 10^3\ \mathrm{cm}^3$

力

1kgf(千克力) = 9.806 65 N

压强

$1\ \mathrm{Pa} = 10\ \mathrm{dyn \cdot cm^{-2}} = 9.869\ 23 \times 10^{-6}$ atm(标准大气压)

$1\ \mathrm{atm} = 76$ cmHg(厘米汞柱高) $= 1.013\ 25 \times 10^5$ Pa

1 bar(巴) $= 10^5$ Pa

1 Torr = 1 mmHg $= 1.333\ 22 \times 10^2$ Pa

1 at(工程大气压) = 1 kgf · $\mathrm{cm^{-2}} = 98\ 066.5$ Pa

[以上换算取 $g = 980.665\ \mathrm{cm \cdot s^{-2}}$, $\rho_{水银} = 13.595\ 1\ \mathrm{g \cdot cm^{-3}}$]

热量

1 cal(卡) = 4.18 J

普适气体常量

$$R = \frac{p_0 V_{m0}}{T_0} = \frac{1\ \mathrm{atm} \times 22.4\ \mathrm{L \cdot mol^{-1}}}{273.15\ \mathrm{K}}$$

$$= 8.205\ 7 \times 10^{-2}\ \mathrm{atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$= 1.987\ 2\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$= 8.314\ 9\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

参 考 书 目

[1] 李椿,章立源,钱尚武. 热学. 北京:人民教育出版社,1979.

[2] 瑞斯尼克 R,哈立德 D. 物理学　第一卷　第一册. 郑永令,等译. 北京:科学出版社,1980.

[3] 史特劳夫 E A. 分子物理学. 戈革,等译. 北京:高等教育出版社,1959.

[4] Zemansky M W. Heat and Thermodynamics,1968.

[5] 王竹溪. 热力学简程. 北京:人民教育出版社,1979.

[6] Wark K. Thermodynamics,1977.

[7] Sears F W,Salinger G L. Thermodynamics,Kinetic Theory,and Statistical Thermodynamics. 3rd ed. Addison – Wesley,1975.

[General Information]
书名=热学教程
作者=
页数=
出版社=
出版日期=
SS号=12984639
DX号=000008145057
url=http://www.yishuleia.cn/DrsPath.do?kid=66676E6D696B686E333939323339373535&username=hzsfxy&spagenum=1&pages=50&fid=14311467&a=617734 6c7d7d3e0a6350474 38b227e88&btime=2013-03-02&etime=2013-03-22&template=bookdsr1&firstdrs=http%3A%2F%2Fbook.duxiu.com%2FbookDetail.jsp%3FdxNumber%3D000008145057%26d%3D2D9A99E31B7FFD852C9ABBF62A5C1BFB