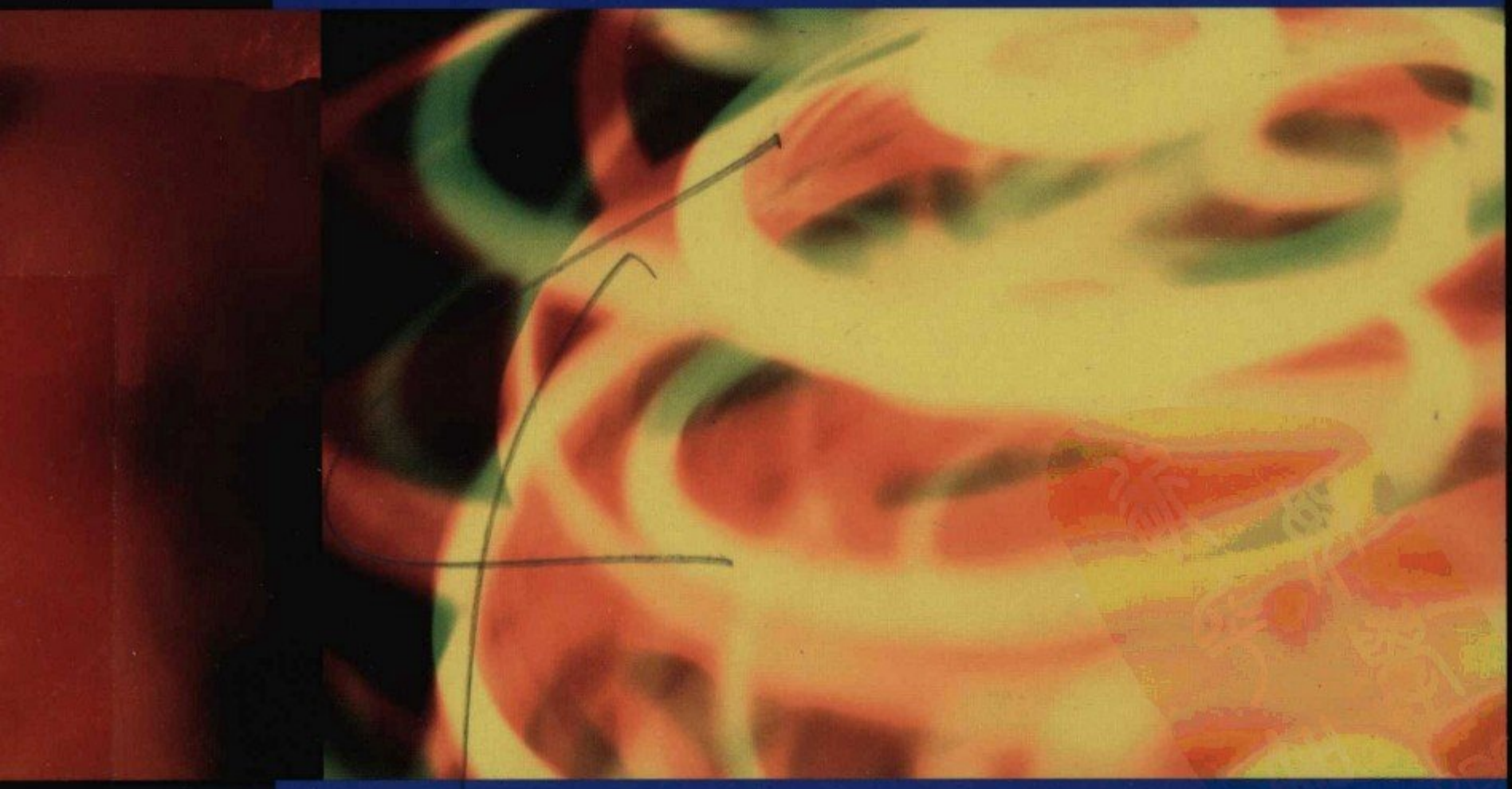
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 热学

第二版

李　椿　章立源　钱尚武　著
钱尚武　章立源　李　椿　修订



高等教育出版社

- 以本书第一版为主讲教材的“热学”课程评为2006年国家精品课程



ISBN 978-7-04-023914-0
9 787040 239140 >
定价 22.60元

0551/12=2

2008

普通高等教育 十一五 国家级规划教材

# 热学

第二版

李 椿 章立源 钱尚武 著

钱尚武 章立源 李 椿 修订

高等教育出版社

## 内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材，是在李椿等编写的《热学》基础上，为了适应当前的教学需要，适当反映热学的一些新进展，在保持原书的主要特点和基本框架下，本着少而精的原则修订而成的，主要包括气体分子动理论、热力学和物性学这三部分内容。书中扼要叙述了热学中最基本的事实、概念、规律和重要应用，从现象和实验事实出发，由表及里形成物理图像，突出物理本质，确立物理规律。根据少而精和可接受性原则，使学生切实掌握基本内容并初步领会物理学的研究方法。

本书可作为高等学校物理类专业的教材，其他相关专业视需要也可选为热学方面的教材或参考书。

**图书在版编目(CIP)数据**

热学/李椿，章立源，钱尚武著. —2 版. —北京：高等教育出版社，2008.6

ISBN 978-7-04-023914-0

Ⅰ.热… Ⅱ.①李…②章…③钱… Ⅲ.热学-高等学校-教材 Ⅳ.O551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 056765 号

**策划编辑** 刘 伟 **责任编辑** 张海雁 **封面设计** 张志奇 **责任绘图** 尹文军
**版式设计** 余 杨 **责任校对** 朱惠芳 **责任印制** 毛斯璐

| | | | |
|---|---|---|---|
| 出版发行 | 高等教育出版社 | 购书热线 | 010-58581118 |
| 社 址 | 北京市西城区德外大街 4 号 | 免费咨询 | 800-810-0598 |
| 邮政编码 | 100120 | 网 址 | http://www.hep.edu.cn |
| 总 机 | 010-58581000 | | http://www.hep.com.cn |
| | | 网上订购 | http://www.landraco.com |
| 经 销 | 蓝色畅想图书发行有限公司 | | http://www.landraco.com.cn |
| 印 刷 | 北京嘉实印刷有限公司 | 畅想教育 | http://www.widedu.com |
| | | 版 次 | 1979 年 2 月第 1 版 |
| 开 本 | 787×960 1/16 | | 2008 年 6 月第 2 版 |
| 印 张 | 19.5 | 印 次 | 2008 年 6 月第 1 次印刷 |
| 字 数 | 360 000 | 定 价 | 22.60 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 23914-00**

# 第二版前言

本书第一版出版至今已历经三十春秋，这期间热学有一些新的进展，有必要在书中适当反映。恰逢本书的修订被列入了普通高等教育“十一五”国家级规划，我们本着少而精的原则，维持原书的基本框架和基本内容不变，对全书作了一些必要的修订和增删。对于在修订过程中提过宝贵意见的北京大学潘永祥研究员、兰州大学汪志诚教授和河南大学尹国盛教授，在此表示由衷的感谢。

编　　者

2008 年 1 月

# 第一版前言

本书是根据1977年高等学校理科物理教材会议草拟的《分子物理学和热力学》教材编写大纲编写的，在1978年经教材审稿会议定名为《热学》。编写时，考虑到各院校对这门课程的教学要求不尽相同，所以除编写大纲中规定的基本内容外，还适当地增加了部分参考材料，提供一些略为丰富和深入的知识。这些材料用小字排印、用星号(*)标明或写在附录中，供教学选用或参考。

本书绪论和第七至九章由钱尚武同志执笔；第五、六章由章立源同志执笔；第一至四章由李椿同志执笔，其中第四章§4由郭元恒同志执笔。在编写过程中，这三部分分别经甘子钊、黄韵和包科达同志审阅。本书部分思考题和习题由龚镇雄、陈仲生和李淑娴等同志提供。

本书由北京师范大学物理系主审，参加审稿会的还有武汉大学、云南大学、南开大学、山东大学、山西大学、吉林大学、新疆大学、中国科技大学、湘潭大学和西南师范学院物理系的同志。这些同志认真、细致地审阅了初稿，提出了许多宝贵的意见，编者对此表示感谢。

编　　者

1978年9月

# 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给予严厉打击。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)58581897/58581896/58581879

**反盗版举报传真**：(010)82086060

**E - mail**：dd@ hep. com. cn

**通信地址**：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

**邮　　编**：100120

**购书请拨打电话**：(010)58581118

# 目　　录


**绪论** …… 1

§1. 热学研究的对象和方法 …… 1

* §2. 热学发展简述 …… 2

**第一章　温度** …… 6

§1. 平衡态　状态参量 …… 6

§2. 温度 …… 8

§3. 气体的物态方程 …… 16

附录 1－1　热力学第零定律与温度 …… 26

附录 1－2　水的三相点管 …… 28

第一章思考题 …… 28

第一章习题 …… 31

**第二章　气体分子动理论的基本概念** …… 37

§1. 物质的微观模型 …… 37

§2. 理想气体的压强 …… 40

§3. 温度的微观解释 …… 44

§4. 分子力 …… 47

§5. 范德瓦耳斯气体的压强 …… 50

第二章思考题 …… 53

第二章习题 …… 54

**第三章　气体分子热运动速率和能量的统计分布律** …… 57

§1. 气体分子的速率分布律 …… 57

§2. 用分子射线实验验证麦克斯韦速度分布律 …… 67

§3. 玻耳兹曼分布律　重力场中微粒按高度的分布 …… 71

§4. 能量按自由度均分定理 …… 73

附录 3－1　积分表 …… 81

附录 3－2　误差函数简表 …… 81

第三章思考题 …… 82

第三章习题 …… 83

**第四章　气体内的输运过程** …… 87

§1. 气体分子的平均自由程 …… 87

§2. 输运过程的宏观规律 …… 91
§3. 输运过程的微观解释 …… 94
附录4－1　分子通过 d$S$ 面前最后一次受碰处与 d$S$ 间的平均距离 …… 102
第四章思考题 …… 102
第四章习题 …… 104
**第五章　热力学第一定律** …… 107
§1. 热力学过程 …… 107
§2. 功 …… 108
§3. 热量 …… 112
§4. 热力学第一定律 …… 114
§5. 热容　焓 …… 118
§6. 气体的内能　焦耳－汤姆孙实验 …… 120
§7. 热力学第一定律对理想气体的应用 …… 126
§8. 循环过程和卡诺循环 …… 134
第五章思考题 …… 141
第五章习题 …… 143
**第六章　热力学第二定律** …… 151
§1. 热力学第二定律 …… 151
§2. 热现象过程的不可逆性 …… 154
§3. 热力学第二定律的统计意义 …… 158
§4. 卡诺定理 …… 161
§5. 热力学温标 …… 163
§6. 应用卡诺定理的例子 …… 165
* §7. 熵 …… 168
* §8. 熵增加原理 …… 176
* §9. 熵与热力学概率 …… 179
* §10. 熵流与熵产生概念 …… 183
附录6－1　卡诺用热质说对卡诺定理的证明 …… 185
附录6－2　熵增加原理的证明 …… 186
* 附录6－3　绝对零度不能达到原理——热力学第三定律 …… 188
* 附录6－4　负热力学温度 …… 190
第六章思考题 …… 193
第六章习题 …… 195
**第七章　固体** …… 201
§1. 晶体 …… 201

§2. 晶体中粒子的结合力和结合能 …… 209
§3. 晶体中粒子的热运动 …… 219
* §4. 晶体的范性形变和位错 …… 229
第七章思考题 …… 234
第七章习题 …… 235
**第八章　液体** …… 237
§1. 液体的微观结构　液晶 …… 237
§2. 液体的彻体性质 …… 240
§3. 液体的表面性质 …… 244
第八章思考题 …… 260
第八章习题 …… 261
**第九章　相变** …… 263
§1. 单元系一级相变的普遍特征 …… 263
§2. 气液相变 …… 266
§3. 克拉珀龙方程 …… 274
* §4. 临界温度很低的气体的液化　低温的获得 …… 278
§5. 范德瓦耳斯等温线　对比物态方程 …… 281
§6. 固液相变 …… 285
§7. 固气相变　三相图 …… 288
* §8. 同素异晶转变 …… 291
第九章思考题 …… 292
第九章习题 …… 293
**常用物理学常量表** …… 296
**物理量的单位** …… 297
**参考书目** …… 299

# 绪　论

## §1. 热学研究的对象和方法

热学是物理学的一个重要部分，是研究热现象的理论.

通常用温度来表示物体的冷热程度. 当物体的温度发生变化时，物体的许多性质也将发生变化. 例如，物体受热以后，温度升高，体积膨胀；水被加热到100℃，再继续加热，就变成水蒸气；软的钢件经过淬火（烧热后放入水中或油中迅速冷却），可提高硬度；硬的钢件经过退火（烧热后缓慢降温冷却），可以变软；……这些与温度有关的物理性质的变化，统称为热现象. 由观察和实验总结出来的热现象规律，构成热现象的宏观理论，叫做热力学. 微观理论则是从物质的微观结构出发，即从分子、原子的运动及它们之间的相互作用出发，去研究热现象的规律. 热现象的微观理论叫做统计物理学.

从微观上看，热现象是组成物体的粒子（分子、原子）热运动的结果. 热运动是宏观物体内部诸微观粒子一种永不停息的无规则运动，它是由大量的微观粒子（分子、原子、电子等）所构成的宏观物体的基本运动形式. 就单个粒子来看，由于它受到其他粒子的复杂作用，其具体运动过程变化万端，具有很大的偶然性，但在总体上，运动却遵循确定的规律. 以气体为例，就单个分子来看，由于它极频繁地与其他分子碰撞（例如，在0 ℃和一大气压下每秒约碰撞几十亿次），速度时大时小，其轨迹是一条无规则的复杂折线. 但是，就总体来看，气体的温度越高，分子运动就越剧烈，平均平动动能就越大. 而且，在一定的温度下，分子速度虽然有大有小，但在某一速度区间内分子数目占总数的百分比，却是确定的，并且由温度所决定. 因此，虽然每一微观粒子的运动具有极大的偶然性，但在总体上却存在确定的规律性. 正是这种特点，使热运动成为区别于其他运动形式的一种基本运动形式.

在各种实际变化过程中，热运动与机械的、电磁的等其他基本运动形式之间存在着极为广泛和深刻的内在联系. 尤为重要的是，在实际过程中经常发生着各种运动形式之间的转化. 如蒸汽机中，用加热的方法产生蒸汽，靠蒸汽膨胀对外做功而发生机械运动，从而实现了由热运动向机械运动的转化. 又如在电灯中，电流通过灯丝使灯丝加热到炽热状态而发光，从而实现了由电磁运动向热运动，并进一步由热运动向光转化的双重转化过程. 热运动和其他运动形式之间的相

互转化具有十分重大的理论和实际意义,是热学所研究的一部分基本内容.

虽然热力学和统计物理学的研究对象是一致的,都是热现象,也就是说,都是物体内部热运动的规律性以及热运动对物体性质的影响,但是研究方法却截然不同.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热力学定律,用严密的逻辑推理方法,研究宏观物体的热的性质.统计物理学则是从物质的微观结构出发,依据每个粒子所遵循的力学规律,用统计的方法研究宏观物体的热的性质.热力学和统计物理学,在对热现象的研究上,起到了相辅相成的作用.热力学对热现象给出普遍而可靠的结果,可以用来验证微观理论的正确性;统计物理学则可深入热现象的本质,使热力学的理论获得更深刻的意义,并可求出宏观观测量的微观决定因素,从而为控制材料性质在理论上起指导作用.

气体分子动理论是统计物理学的一个方面,它从气体微观结构的一些简化模型出发,不仅可以研究气体的平衡态,而且可以研究气体中由不平衡态向平衡态的转变过程.本课程不全面讨论统计物理学,只限于讨论其中的分子动理论部分.

热力学与统计物理学的理论,曾有力地推动过产业革命,并在实践中获得广泛的应用.热机、制冷机的发展,化学、化工、冶金工业、气象学的研究,以及原子核反应堆的设计等,都与这些理论有极其密切的关系.

## * §2. 热学发展简述

虽然人们在远古时代就用火,在古代还用火制造出陶器、铜器和铁器,在生产和生活上接触到许多热现象,但是,由于古代和中世纪的生产发展比较缓慢,积累的知识还不够丰富,因而,从远古到18世纪初这个时期,热学还不能作为一门系统的科学建立起来,人们对于热的本质只有一些不成熟的想法.在古希腊,对于热的本质曾产生过两种不同的看法.一种看法是毕达哥拉斯(Pythagoras,公元前584?—前497?)在大约公元前500年提出的四元素(土、水、火、气)学说,他把火当作自然界的一个独立的基本要素.这种学说与我国古代的五行学说很相似,五行学说认为万事万物的根本是五样东西,即水、火、木、金、土,称为五行.另一种看法认为火是一种运动的表现形式,这是根据摩擦生热的现象由古希腊的柏拉图(Plato,公元前427—前347)提出来的.

16—17世纪以后,欧洲的航海和对外贸易发展迅速,手工工场逐渐转化为机器工业,蒸汽机成了工业生产的主要动力。从此,热现象的探讨就不仅是哲理上的思考,更成为社会实践的需要。18世纪初,产生了计温学和量热学,为热现象的研究开拓了实验科学的途程。但是,热究竟是什么这个问题依然困扰着

人们。

持原子论观点的法国学者伽桑迪(P. Gassendi,1592—1655)认为,冷热现象是“热原子”和“冷原子”这两种非常细小的、能够渗透到一切物体中的原子所造成的,从此开了“热质说”的思路。其后荷兰学者波尔哈夫(H. Boerhaave,1668—1738)在实验中得出冷热不同的物体混合时热既不会增加也不会减少的结论,使他深信热质说的正确,他说的热质是一种非常细小的、没有质量的、可以穿越任何物体的、相互排斥的微粒。法国科学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier,1743—1794)在研究燃烧现象时,虽然认识到火是物质氧化的一种表现,但他还是把热看作是自然界中的一种元素。热质说能够解释当时所知的大部分热现象,如:物体的温度变化是吸收或释出热质所引起的;热传导是热质在物体间的流动;热辐射是热质的向外散播;物体受热膨胀是热质相互排斥所致;摩擦或碰撞生热是潜藏的热质被挤压出来的缘故等等,因而令许多学者深信不疑。

正当热质说形成以至盛行之时,一些学者也有另外的想法。法国学者笛卡儿(R. Descartes,1596—1650)从他的自然哲学出发猜想热是物质粒子的一种机械运动的表现。英国科学家玻意耳(R. Boyle,1627—1691)看到铁钉被敲打时产生热,认为应当是敲打使铁钉内部物质激烈运动所致。英国物理学家胡克(R. Hooke,1635—1703)提出热是物体内部物质的激烈运动的看法。俄国科学家罗蒙诺索夫(M. В. Ломоносов,1711—1765)明确地提出了热是分子运动的表现的想法。不过这些都只属猜测,还不可能动摇热质说的根基,而后来的一些实验研究则令热质说难以自圆其说了。美国物理学家伦福德(C. Rumford,原名 B. Thompson,1753—1814)于 1789 年在英国皇家学会宣读了他的论文,他说他在兵工厂督导钻制大炮炮筒工作的时候,发现铜炮筒在钻了很短的时间后就会产生大量热,钻削下来的铜屑温度更高。依照热质说的观点,物体中的热质不会自行增加,而钻削所产生的热似乎是无穷无尽的。由此他断定这些热是由钻头与炮筒的激烈摩擦产生的。其后,1799 年英国科学家戴维(H. Davy,1778—1829)的实验更具说服力。他把两小块冰置于真空的玻璃容器内,利用钟表机械使它们相互摩擦,冰块很快就熔化成水。真空容器已经阻隔了外界热质的传导,使冰块熔化的热源自机械运动。虽然伦福德和戴维的工作为许多学者所关注和认同,但热质说并没有就此终结。

19 世纪以后,英国学者焦耳(J. P. Joule,1818—1889)从 1843 年到 1878 年间做过 400 多次实验,用不同的方法测定了热功当量。他的工作得到学术界的承认走过了艰难的历程。1843 年他首次发表实验结果时就遭到许多学者的怀疑,次年他在英国皇家学会上宣读论文的要求被拒绝,1847 年他在英国科学促进协会宣读论文的要求再次被拒绝。1850 年焦耳终于被吸收为英国皇家学会会员,表明他的成就直到此时才为较多的英国科学家接受。他的实验技术与测

量结果的可靠性在他持续不断的工作中使众多科学家信服。他的实验涉及电能、机械能和热能的转化,这就使能量守恒与转化定律即热力学第一定律建立在牢固的实验基础之上,机械能转化为热能有了定量的结果,成为定论。与焦耳不懈努力的同时,德国学者迈耶(J. R. Mayer,1814—1878)和亥姆霍兹(H. von Helmholtz,1821—1904)也为能量守恒与转化定律的建立做出了贡献。迈尔还是最早提出这个定律的学者,不过他们两人主要依靠的是推理,远不及焦耳的实验工作那样具有无可辩驳的说服力。

在焦耳奋力研究热功当量之前,着意研究热机效率的法国学者卡诺(S. Carnot,1796—1832)在 1824 年发表的论文中从热质说的观点出发提出了卡诺定理,这是热力学第二定律的先导。值得一说的是,我们从 1878 年才发表的他的遗稿里知道,他生前也得出了机械能与热能转化的数值关系,不过此时热力学第一定律早已确立了。热力学第二定律的建立除了卡诺的贡献之外,更应归功于德国物理学家克劳修斯(R. Clausius,1822—1888)和英国物理学家开尔文(Kelvin,原名 W. Thomson,1824—1907)的努力,1850—1851 年间他们略有先后分别完成了这项工作。热力学第二定律所说明的是热过程的不可逆性,它在实用上的重要意义在于寻求可能获得的热机效率的最大值。

热力学两个基本定律建立之后,热力学的进一步发展主要在于把它们应用到各种具体问题中去,在应用中找到反映物质各种性质的热力学函数,其中直接反映热力学第二定律的是熵,这是克劳修斯提出来的,它所表征的事实是,一个绝热过程总是朝着熵增加的方向进行的。

虽然热力学定律的发现表明人们已经找到了热现象的一般规律,但关于热的本质还是没有公认的答案。后来,分子动理论有了飞速的进展,许多学者都为此做出贡献,其中最重要的是克劳修斯、英国物理学家麦克斯韦(J. C. Maxwell,1831—1879)和奥地利物理学家玻耳兹曼(L. Boltzmann,1844—1906),他们是分子动理论的主要奠基者。克劳修斯第一次清楚地说明统计的概念,以分子动理论的观点正确地导出了玻意耳定律,并首先引进分子运动自由程的概念。麦克斯韦是第一位认识到分子的速度不相同而得到速度分布律的学者。玻耳兹曼则最初在速度分布律中引进重力场,又给予熵以统计意义。这样,气体分子动理论就从一些定性的论据发展成定量的理论。在 1870 年以后的几年里,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,为统计力学奠定了基础。19 世纪末到 20 世纪初,美国物理学家吉布斯(J. W. Gibbs,1839—1903)发表了一系列论文和著作,把玻耳兹曼和麦克斯韦所创立的统计方法加以推广,发展成为系统的理论即统计力学(也叫做统计物理学).统计力学的理论是很普遍的,它适用于任何微观粒子的体系,对于固体、液体和气体都同样适用,从而普遍地解决了热学上很多与平衡态相关的问题。至此,人们知道热现象不过是分子运

动的宏观表现，热质说完全退出了历史舞台。

后来，人们将统计力学的理论应用到热辐射现象的研究，发现了微观领域的前所未知的规律性，即量子性。1900 年德国物理学家普朗克（M. Planck，1858—1947）从热辐射的规律中发现，振动的能量不能连续变化，它只能是一个最小单位的整数倍。能量的量子化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。随后的一系列研究证明，量子性是微观世界的普遍规律，终于在 1926 年发展成为量子力学。与此相应，统计物理学就由经典统计物理学发展成为量子统计物理学。量子统计物理学对固体、液体（统称为凝聚态）和等离子体中各种物理现象的研究起到了主导作用，像航空和航天技术所需要的高强度金属材料，原子能技术所需要的特殊材料等等，都逐渐由过去的盲目摸索状态走向在理论指导下有计划地研制的阶段了。

# 第一章　温　　度

## §1. 平衡态　状态参量

### 一、平衡态

前面说过，热力学和气体动理论研究的是由大量分子、原子组成的物体或物体系（在热力学中称为热力学系统）的热运动形式. 具体地讲，一般归结为研究热力学系统的宏观状态及其变化规律. 我们首先研究宏观状态的一种较重要的特殊情形——平衡态.

设有一封闭容器，用隔板分成 A 和 B 两部分，A 部贮有气体，B 部为真空（图 1－1）. 当把隔板抽去后，A 部的气体就会向 B 部运动. 在这个过程中，气体内各处的状况是不均匀的，而且随时间改变，一直到最后达到各处均匀一致的状态为止. 在这以后，如果没有外界影响，则容器中的气体将始终保持这一状态，不再发生宏观变化.

又如，当两个冷热程度不同的物体互相接触时，热的物体变冷，冷的物体变热，直到最后两物体达到各处冷热程度均匀一致的状态为止. 这时，如果没有外界影响，则两物体将始终保持这一状态，不再发生宏观变化.

再如，将水装在开口的容器中，则水将不断蒸发. 但如果把容器封闭（图 1－2），则经过一段时间，蒸发现象将停止，即水和蒸汽达到饱和状态. 这时，如果没有外界影响，也不再发生宏观变化.

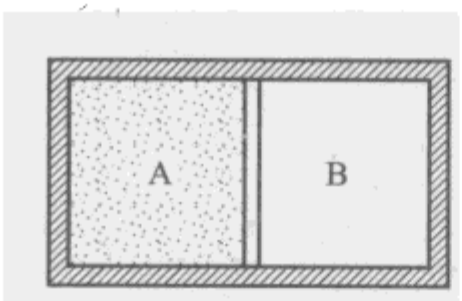



图 1－1

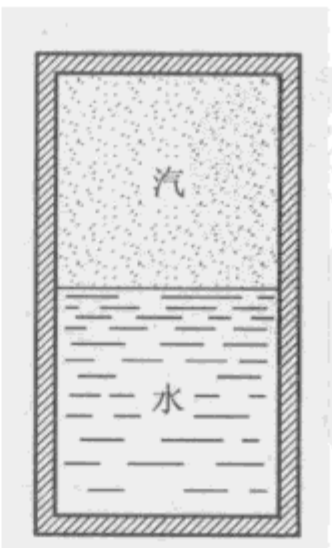



图 1－2

类似的现象还可举出许多. 从这类现象中可以总结出一条结论,即处在没有外界影响条件下的热力学系统,经过一定时间后,将达到一个确定的状态,而不再有任何宏观变化. 这种在不受外界影响的条件下,宏观性质不随时间变化的状态叫做平衡态. 这里所说的没有外界影响,是指外界对系统既不做功又不传热. 如果系统通过做功或传热的方式与外界交换能量,则它就不可能达到并保持在平衡态.

当然,在实际中并不存在完全不受外界影响,而且宏观性质绝对保持不变的系统,所以平衡态只是一个理想的概念,它是在一定条件下对实际情况的概括和抽象. 以后将看到,在许多实际问题中,可以把实际状态近似地当作平衡态来处理.

应当指出,平衡态是指系统的宏观性质不随时间变化. 从微观角度看,在平衡态下,组成系统的分子仍在不停地运动着,只不过分子运动的平均效果不随时间改变,而这种平均效果的不变在宏观上就表现为系统达到了平衡态. 因此,热力学中的平衡是动态平衡,通常特别把这种平衡叫做热动平衡.

## 二、 状态参量

经验告诉我们,系统处在平衡态时具有一些可以用确定的物理量来表征的属性. 这样,我们就可以选择其中几个量作为描述系统状态的变量,称之为状态参量. 下面举几个例子来说明怎样用状态参量描述系统的平衡态.

假设我们所研究的系统是贮在汽缸中的一定质量的化学纯的气体. 如果使气体的压强保持恒定,并对气体加热,则可发现气体的体积将膨胀. 反之,若加热时使气体的体积保持不变,则气体的压强就会增大. 由此可见,气体的体积和压强是可以独立改变的,所以需要用这两个参量才能完全描述系统的状态. 这两个参量属于两种不同的类型,体积是几何参量,压强是力学参量. 同样,对于液体和各向同性固体,也可以用体积和压强来描述它们的状态.

假设我们所研究的是混合气体(例如氧和氮的混合物),则要对系统的状态作完全的描述,除了上述的体积和压强外,还需要用到反映系统化学成分的参量. 这是因为在一定的体积和压强下,各种化学组分的含量不同,系统仍处在不同的状态. 每种组分的含量可用它的质量或物质的量①来表示. 这些量表征系统的化学成分,是化学参量.

---

① 物质的量的单位叫摩尔(mol). 一物系中所包含的结构粒子数,例如分子、原子、离子、电子或其他粒子与 $12\times10^{-3}$ kg 碳 $-12$($^{12}C$)的原子数相同,则称该物质的量为1 mol. 例如,已知氢的相对分子质量为2.02,即 $2.02\times10^{-3}$ kg 氢所含的分子数与 $12\times10^{-3}$ kg $^{12}C$ 的原子数相同,所以 $2.02\times10^{-3}$ kg 氢为1 mol;$4.04\times10^{-3}$ kg 氢为2 mol. 而 $2.02\times10^{-3}$ kg/mol 则称为氢的摩尔质量.

当有电磁现象出现时，除了上述三类参量外，还必须加上一些电磁参量，才能对系统的状态描述完全. 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来描述它的电状态；对于磁场中的磁介质，可用磁感应强度和磁化强度来描述它的磁状态.

总起来说，在一般情况下，我们需用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类参量来描述热力学系统的平衡态. 究竟用哪几个参量才能对系统的状态描述完全，是由系统本身的性质决定的. 以后我们将结合实例具体说明.

## §2. 温　　度

上节中提到的四类参量都不是热学所特有的，它们都不能直接表征系统的冷热程度. 因此，在热学中还必须引进一个新的物理量来担当这个任务，这个物理量就是温度.

在生活中，通常用温度来表示物体的冷热程度；热的物体温度高，冷的物体温度低. 这对我们每个人都是很清楚的. 但是要分析和解决实际中提出的各种热学问题，对温度的概念只有这种建立在主观感觉基础上的、定性的了解是不够的，还必须进一步为它建立起严格的、科学的定义.

### 一、 热力学第零定律

假设有两个热力学系统，原来各处在一定的平衡态，现使这两个系统互相接触，使它们之间能发生传热（这种接触叫做热接触）. 实验证明，一般说来，热接触后两个系统的状态都将发生变化，但经过一段时间后，两个系统的状态便不再变化，这反映出两个系统最后达到一个共同的平衡态. 由于这种平衡态是两个系统在发生传热的条件下达到的，所以叫做热平衡.

一种特殊的情形是热接触后两个系统的状态都不发生变化，这说明两个系统在刚接触时就已达到了热平衡. 根据这个事实，还可把热平衡的概念用于两个相互间不发生热接触的系统. 这时是指，如果使这两个系统热接触，则它们在原来状态都不发生变化的情况下就可达到热平衡.

现在进一步取三个热力学系统 A、B、C 做实验. 将 B 和 C 互相隔绝开，但使它们同时与 A 热接触，经过一段时间后，A 和 B 以及 A 和 C 都将达到热平衡. 这时，如果再使 B 和 C 热接触，则可发现 B 和 C 的状态都不发生变化. 这说明，B 和 C 也是处于热平衡的. 由此可以得到结论：如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡，则它们彼此也必定处于热平衡. 这个结论通常叫做热平衡定律.

热平衡定律为建立温度概念提供了实验基础. 这个定律反映出，处在同一热

平衡状态的所有的热力学系统都具有共同的宏观性质①. 我们定义这个决定系统热平衡的宏观性质为温度,也就是说,温度是决定一系统是否与其他系统处于热平衡的宏观性质,它的特征就在于一切互为热平衡的系统都具有相同的温度.

实验证明,当几个系统作为一个整体已达到热平衡后,如果再把它们分开,并不会改变每个系统本身的热平衡状态. 这说明,热接触只是为热平衡的建立创造了条件,每个系统在热平衡时的温度仅仅决定于系统内部热运动状态. 换句话说,温度反映了系统本身内部热运动状态的特征. 以后我们会看到,温度反映了组成系统的大量分子的无规则运动的剧烈程度.

应当指出,以上关于温度的定义与我们日常对温度的理解(温度表示物体的冷热程度)是一致的. §1 中曾提到,根据日常经验,当两个冷热程度不同的物体相接触时,热的变冷,冷的变热,我们凭直觉认为最后两物体的冷热程度相同.

一切互为热平衡的物体都具有相同的温度,这是用温度计测量温度的依据. 我们可以选择适当的系统为标准,用它作温度计. 测量时使温度计与待测系统接触,只要经过一段时间等它们达到热平衡后,温度计的温度就等于待测系统的温度. 而温度计的温度则可通过它的某一个状态参量标志出来. 例如,用液体(水银或酒精)温度计测量室温时,温度计指示的是它与室内空气热平衡时自身的温度,而这个温度则由液体的体积来标志,并通过液面的位置显示出来.

热平衡定律是热力学中的一条基本实验定律,其重要意义在于它是科学定义温度概念的基础,是用温度计测量温度的依据. 后面我们将见到,在热力学中,温度、内能和熵是三个基本的状态函数,内能是由热力学第一定律确定的;熵是由热力学第二定律确定的;而温度则是由热平衡定律确定的. 因此,热平衡定律像第一、第二定律一样也是热力学的基本实验定律,其重要性并不亚于热力学第一、第二定律. 由于人们是在充分认识到热力学第一、第二定律之后才看出这条定律的重要性,所以英国著名物理学家否勒(R. H. Fowler, 1889—1944)称之为热力学第零定律.

## 二、 温标

以上关于温度的定义是定性的,不完全的. 完全的定义还应包括温度的数值表示法,温度的数值表示法叫做温标.

**1. 经验温标** 我们先结合常用的液体温度计来说明如何建立温标. 液体温度计是利用液体的体积随温度改变的性质制成的,即用液体的体积来标志温度. 这种温度计一般采用摄氏(Celsius)温标,历史上的摄氏温标规定冰点(指纯冰和纯水在一个标准大气压下达到平衡时的温度,而纯水中有空气溶解在内并达

① 关于这个问题的严格论述见附录 1 – 1.

到饱和)为0℃,汽点(指纯水和水蒸气在蒸气压为一个标准大气压下达到平衡时的温度)为100℃,并认定液体体积随温度作线性变化,0℃和100℃之间的温度按线性关系将温度计刻度.从这种摄氏液体温度计的例子可看出,建立一种温标需要包含:选择某种物质(叫做测温物质)的某一随温度变化属性(叫做测温属性)来标志温度;选定固定点;对测温属性随温度的变化关系作出规定.

当温度改变时,不仅液体的体积会随着变化,物质的许多其他物理属性,如一定容积气体的压强、一定压强气体的体积、金属导体的电阻、两种金属导体组成的热电偶的电动势……都会发生变化.一般说来,任一物质的任一物理属性,只要它随温度的改变而发生单调的、显著的变化,都可选用来标志温度,即制作温度计.表1-1中列出了几种常用的温度计及其选用的测温属性.

**表1-1 几种常用的温度计**

| 温 度 计 | 测 温 属 性 |
|---|---|
| 定容气体温度计 | 压强 |
| 定压气体温度计 | 体积 |
| 铂电阻温度计 | 电阻 |
| 铂-铂铑热电偶温度计 | 热电动势 |
| 液体温度计 | 液柱长度 |

温标的选择有相当的随意性,如历史上除摄氏温标外,还出现过华氏温标、兰氏温标等.这些温标的建立都是在经验上以某一物质属性随温度的变化为依据并用经验公式进行分度的,所以统称为经验温标.

显然,采用不同的经验温标将得到温度的不同表示.而且即使采用同一种温标,选取不同的测温物质(或同一种物质的不同测温属性)用来测量同一对象的温度时,所得的结果也并不严格一致.图1-3给出了几种摄氏温度计在0℃和100℃之间做实验所得的结果.图中横坐标 $t$ 表示氢定容温度计的读数,纵坐标 $\Delta t$ 表示其他温度计读数低于横坐标的值.由图中可看出,用不同的测温物质(或同一种物质的不同测温属性)所建立的摄氏温标,除冰点和汽点按规定相同外,其他温度并不严格一致.所以会发生这种现象,是因为不同物质或同一物质的不同属性随温度的变化关系不同.如果规定了某一物质的某种属性随温度作线性变化,从而建立了温标,则其他测温属性一般就不再与温度成严格的线性关系.

**2. 理想气体温标** 为了使温度的测量统一,显然需要建立统一的温标,以它为标准来校正其他各种温标.在温度的计量工作中实际采用理想气体温标为标准温标.这种温标是用气体温度计实现的.

气体温度计有两种,一是定容气体温度计(气体的体积保持不变,压强随温度改变),一是定压气体温度计(气体的压强保持不变,体积随温度改变).图1-4是定容气体温度计的示意图,测温泡B(材料由待测温度范围和所用气体决

定)内贮有一定质量的气体,经毛细管与水银压强计的左臂 M 相连. 测量时,使测温泡与待测系统相接触,上下移动压强计的右臂 M′,使左臂中的水银面在不同的温度下始终固定在同一位置 $O$ 处,以保持气体的体积不变. 当待测温度不同时,气体的压强不同,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,就可由压强随温度的改变来确定温度. 实际测量时,还必须考虑到各种误差来源(如测温泡和毛细管的体积会随温度改变,毛细管中那部分气体的温度与待测温度不一致,等等)对测量结果进行修正.

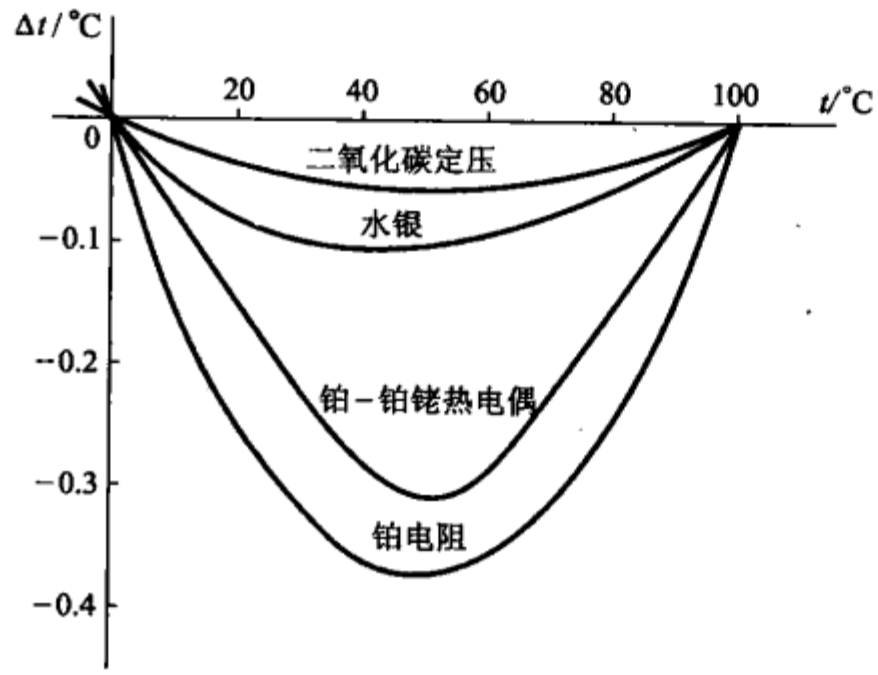



图 1-3

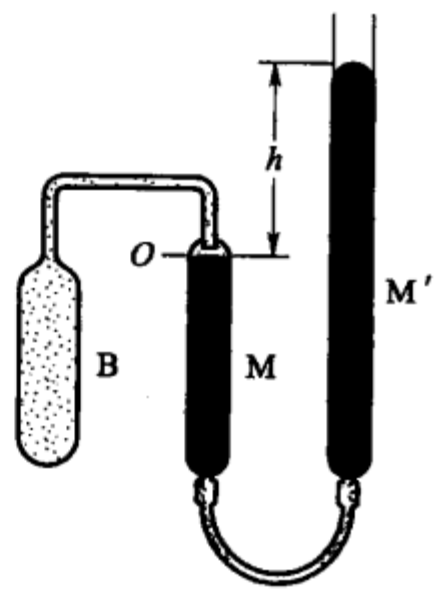



图 1-4

定压气体温度计的结构比上述定容气体温度计复杂,操作和修正工作也麻烦得多. 除在高温范围外,实际工作中一般都使用定容气体温度计. 因此,对这种温度计不在这里具体介绍.

定容气体温度计和定压气体温度计分别用气体的压强(体积保持不变)和体积(压强保持不变)作为温度的标志. 现在讨论如何用这两种测温属性建立另一种温标——理想气体温标.

设用 $T(p)$ 表示定容气体温度计与待测系统达到热平衡时的温度值,用 $p$ 表示这时用温度计测得并经修正的气体压强值. 规定 $T(p)$ 与 $p$ 成正比,即令

$$T(p) = ap, \tag{1.1}$$

式中的 $a$ 是比例系数,它需要根据选定的固定点来确定.

1954 年以后,国际上规定只用一个固定点建立标准温标. 这个固定点选的是水的三相点(指纯冰、纯水和水蒸气平衡共存的状态,详见第九章 §3)①,并严

① 附录 1-2 中介绍了实现水的三相点的实验装置.

格规定它的温度为 273.16 度. 需要指出的是,这里所说的"度"不是指前面提到的摄氏温标单位——摄氏度,而叫做开,用 K 表示(这样叫的理由将在下面说明).

设用 $p_{tr}$ 表示气体在三相点时的压强,则代入(1.1)式可得

$$273.16\ \mathrm{K} = ap_{tr},$$

即

$$a = \frac{273.16\ \mathrm{K}}{p_{tr}}.$$

因此,(1.1)式可写作

$$T(p) = 273.16\ \mathrm{K}\frac{p}{p_{tr}}. \tag{1.2}$$

利用上式就可由测得的气体压强值 $p$ 来确定待测温度 $T(p)$.

定容气体温度计常用的气体有氢($H_2$)、氦(He)、氮($N_2$)、氧($O_2$)和空气等. 实验表明,用不同的气体所确定的定容温标,除根据规定对水的三相点的读数相同外,对其他温度的读数也相差很少,而且这些微小的差别在温度计所用的气体极稀薄时逐渐消失. 下面用实验结果来具体说明这一点.

设想用一定容气体温度计测量汽点的温度. 假设最初温度计的测温泡内贮有较多的气体,它在水的三相点时的压强 $p_{tr}$ 为1 000 mmHg(毫米汞柱). 设用 $p_{s1\,000}$ 表示这时测得的气体在汽点时的压强值,则根据(1.2)式可确定汽点的温度为

$$T(p_s) = 273.16\ \mathrm{K}\frac{p_{s1\,000}}{1\,000\ \mathrm{mmHg}}.$$

现在设想从测温泡内抽出一些气体,使 $p_{tr}$ 减为 800 mmHg,这时重新测得汽点的温度为 $T(p_s) = 273.16\ \mathrm{K}\dfrac{p_{s800}}{800\ \mathrm{mmHg}}$. 不断地从测温泡内抽出气体,使 $p_{tr}$ 逐渐减小为 600 mmHg,400 mmHg,…,依次重复测量汽点的温度,就可得到一组对应的温度值 $T(p_s)$. 最后取 $T(p_s)$ 为纵坐标、$p_{tr}$ 为横坐标作图,就可得到一条直线. 把这条直线外推到 $p_{tr}=0$,还可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 $\lim\limits_{p_{tr}\to 0}T(p_s)$. 图 1-5 中给出了用四种不同气体做上述实验所得的结果. 从图中可看出,气体的压强 $p_{tr}$ 越低,即测温泡内的气体越稀薄,不同气体定容温标的差别越小;当压强 $p_{tr}$ 趋于零时,各种气体定容温标的差别完全消失,给出相同的温度值 $\lim\limits_{p_{tr}\to 0}T(p_s) = 373.15\ \mathrm{K}$.

定压气体温度计是在保持压强不变的条件下,用气体的体积来标志温度的. 与上面定义定容气体温标相似,可定义定压气体温标为

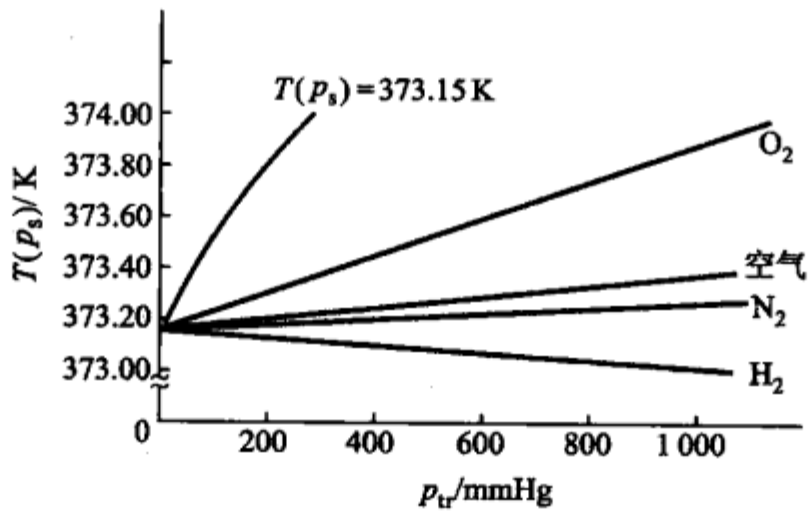



图 1 - 5

$$T(V) = 273.16\ \mathrm{K}\,\frac{V}{V_{tr}}. \tag{1.3}$$

式中 $V_{tr}$为气体在水的三相点时的体积，$V$ 为气体在任一待测温度 $T(V)$时的体积. 实验表明，定压气体温标具有定容气体温标相同的特点，即用不同气体建立的温标只有微小的差别，随着气体压强的降低这种差别逐渐消失，而且在压强趋于零时不同的温标趋于一个共同的极限值$\lim_{p\to 0}T(V)$（见图 1 - 6）.

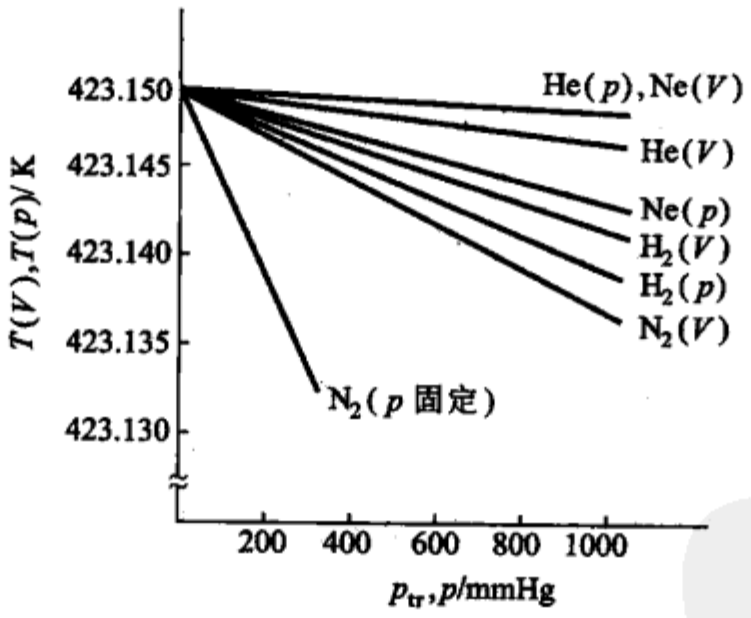



图 1 - 6

图 1 - 6 所示是用氢（$H_2$）、氦（He）、氖（Ne）、氮（$N_2$）等四种气体制成的八个定压和定容温度计测量同一对象所得到的图线. 实验结果表明，无论用什么气体，无论是定容还是定压，所建立的温标在气体压强趋于零时都趋于一共同的极限值. 这个极限温标叫做理想气体温标（简称气体温标），它的定义式为

$$T = \lim_{p_{tr}\to 0}T(p) = 273.16\ \mathrm{K}\lim_{p_{tr}\to 0}\frac{p}{p_{tr}}\text{（体积 } V \text{ 不变）}, \tag{1.4}$$

或

$$T = \lim_{p\to 0} T(V) = 273.16\ \mathrm{K} \lim_{p\to 0} \frac{V}{V_{tr}}(\text{压强 } p \text{ 不变}). \tag{1.5}$$

理想气体温标不依赖于任何一种气体的个性,用不同气体时所指示的温度几乎完全一样(因为都要外推至压强为零),但它毕竟有赖于气体的共性.对极低的温度(气体的液化点以下)和高温(1 000 ℃是上限)就不适用.用这种温标所能测量的最低温度为 1 K,这时只能用氦作测温物质,因为它的液化点最低.更低的温度氦也变成了液体,就不再能用理想气体温标确定.这就是说,在理想气体的温标中,低于 1 K 的温度是没有物理意义的.

**3. 热力学温标** 是否可能建立一种温标,它完全不依赖于任何测温物质及其物理属性呢?在第六章中,我们将在热力学第二定律的基础上引入一种这样的温标.这种温标叫做热力学温标.它在历史上最先是由开尔文(Kelvin)引入的.用这种温标所确定的温度叫热力学温度,用 $T$ 表示,它的单位因此也不叫"度",而叫开尔文,简称开,用 K(Kelvin 的第一个字母)表示.根据定义,1 开等于水的三相点的热力学温度的 1/273.16.

在第六章中,我们还将证明,在理想气体温标所能确定的温度范围内,理想气体温标和热力学温标是完全一致的.正是由于这个缘故,我们也可以用 $T$ 表示理想气体温度,并用"开"作它的单位.实际上,我们在上面已经这样做了.

按照国际规定,热力学温标是最基本的温标.但是,理想气体温标仍有重要意义.热力学温标只是一种理想温标,理想气体温标由于在它所能确定的温度范围内等于热力学温标,所以它使热力学温标取得了现实意义.在温度计量工作中,在很大的温度范围内,都是用理想气体温度计来测量物体的热力学温度的.

摄氏温度是广泛使用的一种温度,在历史上它是由摄氏温标所定义的.1954 年第 10 届国际计量大会决定采用水的三相点一个固定点来定义温度的单位,冰点已不再是温标的定义固定点了.因此,"摄氏温标"这一术语也就不再继续使用.考虑到人们长期的使用习惯,仍然保留摄氏温度这一名词,但规定它是由热力学温度导出的,若以 $T$ 表示某一热状态的热力学温度,则该状态的摄氏温度 $t$ 的定义为

$$t/℃ = T/\mathrm{K} - 273.15. \tag{1.6}$$

这就是说,规定热力学温度 273.15 K 为零摄氏度($t = 0$).摄氏温度的单位仍叫摄氏度,写成 0 ℃,用摄氏度表示的温度差也可以用开表示,值得注意的是,在新的定义下,零摄氏度与冰点并不严格相等,但根据目前的实验结果两者在万分之一度内是一致的.汽点也不严格地等于 100 ℃,但差别不超过百分之一度.

某些说英语的国家,在商业和日常生活中,除摄氏温度外还沿用另一种温度——华氏(Fahrenheit)温度.华氏温度的单位叫做华氏度,写作 ℉.华氏温度 $t_F$

与摄氏温度 $t$ 的换算关系为

$$t_F/℉ = 32 + \frac{9}{5}t/℃.$$

根据这个关系可以确定冰点(0.0 ℃)为 32.0 ℉,汽点(100.0 ℃)为 212.0 ℉,而 1 华氏度为 1 摄氏度的$\frac{5}{9}$.

图 1-7 所示是热力学温度、摄氏温度和华氏温度的对应关系.

**4. 国际实用温标 ITS-90** 在理想气体温标所能确定的温度范围内,虽然可以用精密的气体温度计作为热力学温标的标准温度计,但气体温度计结构复杂、操作要求高,而且还需作许多复杂的修正,所以并不便于实际应用. 为了克服这些困难,并且统一各国自行采用的国家级测温标准,经国际协商,1929 年国际计量大会通过了第一个国际实用温标(简称国际温标). 以后为了使之完善,国际计量大会又在 1948、1960、1968 及 1976 年作了多次修订. 目前采用的是 1989 年修订的 1990 年国际温标(简称 ITS-90).

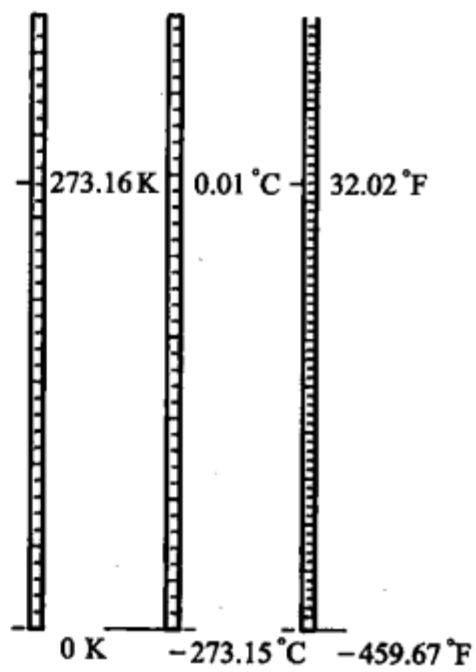


图 1-7

历届国际计量大会所确定的国际温标都包含三项基本内容,又称为国际温标三要素,它们是:①定义固定点,即选择一些纯物质的三相点,凝固点和沸点作为固定点,并且给出它们的确定值. 这些纯物质的相平衡温度都具有很好的重复性,它们的温度值可由各国的温度计量单位用理想气体温标尽可能准确地测定. ②规定在不同的待测温度区内使用的标准测温仪器(如热电阻温度计、辐射高温计等). ③给定在不同的固定点之间标准测温仪器读数与国际温标值之间关系的内插求值公式. 同时,国际温标必须做到尽可能与作为基本温标的热力学温标一致,还要使各国都能以很高的准确度复现出同样的温标,而且所规定的测温仪器应尽可能使用起来方便.

与修订前的国际温度相比,ITS-90 有以下优点:①它更接近于热力学温度. ②将最低温度扩展到了 0.65 K. ③在整个温度范围内,改进了连续性、精度和再现性. ④在某些温度范围内,对分区重复定义的处理方便了使用. ⑤消除了大多数以沸点定义的固定点. 因为沸点与压强有关,而压强的精确测量又较复杂,所以采用一些三相点或凝固点取代沸点可避免测量中的困难.

我国已从 1991 年 7 月 1 日起采用 ITS-90.

## §3. 气体的物态方程

在§1中曾经讲过,热力学系统的平衡态可以用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量来描述,在一定的平衡态,这四类参量都具有一定的数值.在上一节中我们又看到,在一定的平衡态,热力学系统具有确定的温度.由此可知,温度与上述四类参量之间必然存在着一定的联系,或者说,温度一定是其他状态参量的函数.对于一定质量的气体,可以用压强 $p$ 和体积 $V$ 来描述它的平衡态,所以温度 $T$ 就是 $p$ 和 $V$ 的函数,这个函数关系可写作

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

或

$$F(T,p,V) = 0.$$

这个关系叫做气体的物态方程.它的具体形式需要由实验确定.

### 一、 理想气体的物态方程

现在讨论如何根据实验结果来确定气体的物态方程.

**1. 玻意耳定律** 实验证明,当一定质量气体的温度保持不变时,它的压强和体积的乘积是一个常量:

$$pV = C, \tag{1.7}$$

常量 $C$ 在不同的温度时有不同的数值.这个关系叫做玻意耳定律,有时也叫玻意耳-马略特定律,因为玻意耳(R. Boyle,1627—1691)和法国物理学家马略特(E. Mariotte,1620—1684)曾经独立地发现了这个定律.

大量的实验结果表明,不论何种气体,只要它的压强不太高、温度不太低,都近似地遵从玻意耳定律;气体的压强越低,它遵从玻意耳定律的准确程度越高.

**2. 理想气体物态方程** 现在根据玻意耳定律和理想气体温标的定义来确定(1.7)式中的常数 $C$ 与温度 $T$ 的关系.设常数 $C$ 在水的三相点时的数值为 $C_{tr}$.假定用定压气体温度计测温,温度计中气体在水的三相点时的压强和体积分别为 $p_{tr}$ 和 $V_{tr}$,在任一温度时体积为 $V$,则根据(1.7)式有

$$p_{tr}V_{tr} = C_{tr},$$

$$p_{tr}V = C.$$

代入定压气体温标的定义式(1.3),可得

$$T(V) = 273.16\ \mathrm{K}\,\frac{V}{V_{tr}}$$

$$= 273.16\ \mathrm{K}\,\frac{p_{tr}V}{p_{tr}V_{tr}}$$

$$= 273.16\ \mathrm{K}\,\frac{C}{C_{\mathrm{tr}}}.$$

所以，

$$C = \frac{C_{\mathrm{tr}}}{273.16\ \mathrm{K}}T(V).$$

再代入(1.7)式，即得

$$pV = \frac{C_{\mathrm{tr}}}{273.16\ \mathrm{K}}T(V). \tag{1.8}$$

(1.8)式是气体的物态方程，其中的温度 $T(V)$ 是用这种气体的定压温度计测定的. 前面曾提到，实验证明，不论用什么气体，不论是定压还是定容，所建立的温标在气体压强趋于零时都趋于一个共同的极限值——理想气体温标 $T$. 因此，在气体压强趋于零的极限情形下，我们可用 $T$ 代替上面的 $T(V)$，并把(1.8)式改写为

$$pV = \frac{C_{\mathrm{tr}}}{273.16\ \mathrm{K}}T. \tag{1.9}$$

在一定的温度和压强下，气体的体积与其质量 $m$ 或物质的量 $\nu\left(\nu = \frac{m}{M}, M\right.$ 为气体的摩尔质量$\left.\right)$成正比. 如果用 $V_{\mathrm{m}}$ 表示 1mol 气体的体积，则 $V = \nu V_{\mathrm{m}}$，而

$$C_{\mathrm{tr}} = p_{\mathrm{tr}}V_{\mathrm{tr}} = \nu p_{\mathrm{tr}}V_{\mathrm{m,tr}}.$$

这样，(1.9)式就可以进一步写作

$$pV = \nu\frac{p_{\mathrm{tr}}V_{\mathrm{m,tr}}}{273.16\ \mathrm{K}}T. \tag{1.10}$$

根据阿伏伽德罗(Avogadro)定律，在气体压强趋于零的极限情形下，在相同的温度和压强下，1 摩尔的任何气体所占的体积都相同. 因此，在气体压强趋于零的极限情形下，(1.10)式中的$\frac{p_{\mathrm{tr}}V_{\mathrm{m,tr}}}{273.16\ \mathrm{K}}$的数值对各种气体都是一样的，所以称为普适气体常量，并用 $R$ 表示，即令

$$R = \frac{p_{\mathrm{tr}}V_{\mathrm{m,tr}}}{273.16\ \mathrm{K}}. \tag{1.11}$$

代入(1.10)式，即得

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT. \tag{1.12}$$

物态方程(1.12)式是根据玻意耳定律、理想气体温标的定义和阿伏伽德罗定律求得的，而这三者所反映的都是气体在压强趋于零时的极限性质. 因此，在通常的压强(几个大气压)下，各种气体都只近似地遵从(1.12)式，压强越低，近

似程度越高;在压强趋于零的极限情形下,一切气体都严格地遵从它.

总结以上讨论可见,一切气体在压强、体积和温度的变化关系上都具有共性,这表现在它们都近似地遵从方程(1.12)(当然,不同的气体还有不同的个性,这表现在它们遵从这个方程的准确程度不同).不同气体表现出共同的性质并不是偶然的,而是反映了气体的一定的内在规律性(见第二章 §2).为了概括并研究气体的这一共同规律,我们引入理想气体的概念.我们称严格遵从方程(1.12)的气体为理想气体,称方程(1.12)为理想气体物态方程.理想气体是一个理想模型,在通常的压强下,可以近似地用这个模型来概括实际气体,压强越低,这种概括的精确度就越高.

**3. 普适气体常量 $R$** 按照(1.11)式,普适气体常量为

$$R = \frac{p_{tr}V_{m,tr}}{273.16\ \mathrm{K}},$$

它的数值可以由 1 mol 理想气体在水的三相点($T_{tr}=273.16$ K)及一个大气压(令上式中的 $p_{tr}=1$ atm①)下的体积 $V_{m,tr}$ 推算出来.根据物态方程(1.12),若设 1mol 理想气体在冰点($T_0=273.15$ K)时的压强和体积分别为 $p_0$ 和 $V_{m,0}$,则有

$$\frac{p_0V_{m,0}}{273.15\ \mathrm{K}} = \frac{p_{tr}V_{m,tr}}{273.16\ \mathrm{K}} = R.$$

因此,$R$ 的数值也可以由 1mol 理想气体在冰点及一个大气压(令 $p_0=1$ atm)下的体积 $V_{m,0}$ 来推算.实际上,目前一般是用 $V_{m,0}$ 来推算 $R$ 的,因为 $V_{m,0}$ 的值已根据实验结果求得比较准确.1 mol 理想气体在 273.15 K 及 1 个大气压下的体积为

$$V_{m,0} = 22.413\ 996 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}},$$

由此可算出

$$R = 8.314\ 472\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}②.$$

如果 $p_0$ 的单位用大气压(atm),$V_{m,0}$ 的单位用升每摩尔($\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$),则得

$$R = 8.205\ 74 \times 10^{-2}\ \mathrm{atm \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}.$$

用热化学卡为单位时,因 1 cal(卡)=4.184 J(焦耳)(见第五章 §4),所以 $R$ 的数值为

$$R = 1.987\ 2\ \mathrm{cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}.$$

---

① $1\mathrm{atm} = 101\ 325\ \mathrm{Pa} \approx 10^5\mathrm{Pa}$.

② 在国际单位制中,压强 $p_0$ 的单位是 $\mathrm{N \cdot m^{-2}}$,摩尔体积的单位是 $\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$,所以乘积 $p_0V_{m,0}$ 的单位是 $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$.

[例题 1] 图 1－8 所示是化学中测定易挥发液态物质(如四氯化碳)相对分子质量的一种常用装置. 将盛有适量四氯化碳的开口细颈玻璃容器放在热水中加热. 四氯化碳急剧挥发把容器内的空气赶出. 当四氯化碳刚刚全部汽化时,立即将细颈封死. 这时容器内只有压强等于大气压的四氯化碳蒸气. 如果称得封在容器内的蒸气的质量为 $1.60\times10^{-3}$ kg,已知容器的容积为 $301\times10^{-3}$ L,热水的温度为80 ℃,求四氯化碳的相对分子质量.

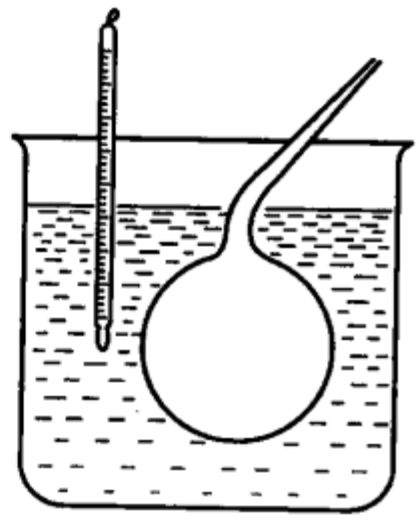


图 1－8

[解] 根据理想气体物态方程(1.12)式,四氯化碳的摩尔质量为

$$M=\frac{mRT}{pV}$$

$$=\frac{1.60\times10^{-3}\ \text{kg}\times8.2\times10^{-2}\ \text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(273+80)\ \text{K}}{1\ \text{atm}\times301\times10^{-3}\text{L}}$$

$$=154\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

因此,四氯化碳的相对分子质量为 154.

[例题 2] 一容器内贮有氧气 0.100 kg,压强为 10 atm,温度为 47 ℃. 因容器漏气,过一段时间后,压强减到原来的 5/8,温度降到 27 ℃. 若把氧气近似看作理想气体,问:(1)容器的容积为多大;(2)漏了多少氧气. 已知氧气的相对分子质量为 32.0.

[解] (1) 根据理想气体物态方程(1.12)式,可求得容器的容积为

$$V=\frac{mRT}{Mp}$$

$$=\frac{0.100\ \text{kg}\times8.2\times10^{-2}\ \text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(273+47)\ \text{K}}{32.0\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times10\ \text{atm}}$$

$$=8.2\ \text{L}.$$

(2) 容气漏气后,压强减为 $p'$,温度降为 $T'$. 如果用 $m'$表示容器中剩下的氧气的质量,则 $m'$可用物态方程求出:

$$m'=\frac{Mp'V}{RT'}$$

$$=\frac{32.0\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\times5/8\times10\ \text{atm}\times8.2\ \text{L}}{8.2\times10^{-2}\ \text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times(273+27)\ \text{K}}$$

$$=6.7\times10^{-2}\ \text{kg}$$

因此,漏掉的氧气的质量为

$$m - m' = 0.100\ \text{kg} - 0.067\ \text{kg} = 0.033\ \text{kg}.$$

[例题 3] 图 1-9 所示是低温测量中常用的一种气体温度计. 下端 A 是测温泡,上端 B 是压强计,两者通过导热性能差的德银(German silver)毛细管 C 相连. 毛细管很细,其容积比起 A 的容积 $V_A$ 和 B 的容积 $V_B$ 来可以忽略.

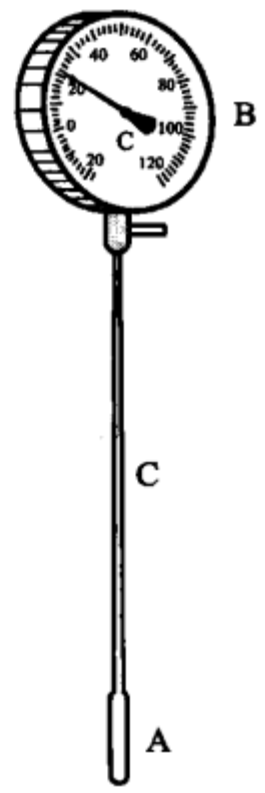


图 1-9

测量时,先把温度计在室温 $T_0$ 下充气到压强 $p_0$,加以密封,然后将 A 浸入待测物质(通常是液化了的气体). 设 A 内气体与待测物质达到热平衡后,B 的读数为 $p$,试求待测温度. $V_A$,$V_B$,$p_0$,$T_0$ 是已知的.

[解] 设待测温度为 $T$. 由于毛细管 C 很长,德银材料的导热性能又很差,所以 A 中气体与待测物质达到热平衡,即温度降为 $T$ 时,B 中气体的温度仍保持为室温 $T_0$. 但这时 $B$ 中气体和 A 中气体的压强却是相等的. 设 A 中原有气体的质量为 $m_A$,B 中原有气体的质量为 $m_B$,当 A 浸入待测物质,压强降低时,将有一部分气体由 B 经毛细管 C 进入 A. 压强达到平衡后,A 中气体的质量将为 $m_A + \Delta m$,而 B 中气体的质量将为 $m_B - \Delta m$. 根据理想气体物态方程,可以列出以下各式:

| | 测 温 泡 | 压 强 计 |
|---|---|---|
| 测 温 前 | $\dfrac{p_0 V_A}{T_0} = \dfrac{m_A}{M}R$ | $\dfrac{p_0 V_B}{T_0} = \dfrac{m_B}{M}R$ |
| 测 温 后 | $\dfrac{pV_A}{T} = \dfrac{m_A + \Delta m}{M}R$ | $\dfrac{pV_B}{T_0} = \dfrac{m_B - \Delta m}{M}R$ |

将上行两式相加得

$$\frac{p_0(V_A + V_B)}{T_0} = \frac{m_A + m_B}{M}R.$$

将下行两式相加得

$$p\left(\frac{V_A}{T} + \frac{V_B}{T_0}\right) = \frac{m_A + m_B}{M}R.$$

所以

$$\frac{p_0(V_A + V_B)}{T_0} = p\left(\frac{V_A}{T} + \frac{V_B}{T_0}\right).$$

由此解出

$$T = \frac{pV_A}{\frac{p_0}{T_0}(V_A + V_B) - \frac{pV_B}{T_0}} = \frac{T_0 pV_A}{p_0\left(V_A + V_B - \frac{p}{p_0}V_B\right)}$$

$$= \frac{p}{p_0}\frac{1}{1 + \frac{V_B}{V_A}\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)}T_0.$$

**4. 混合理想气体的物态方程** 上面的讨论只限于化学成分单纯的气体,但在许多实际问题中,往往遇到包含几种不同化学组分的混合的气体.

在处理混合气体问题时,需要用到一条实验定律——道尔顿(Dalton)分压定律. 根据这个定律,混合气体的压强等于各组分的分压强之和. 所谓某组分的分压强,是指这个组分单独存在时(即在与混合气体的温度和体积相同,并且与混合气体中所包含的这个组分的物质的量相等的条件下,以化学纯的状态存在时)的压强. 道尔顿分压定律也只在混合气体的压强较低时才准确地成立,即它也只适用于理想气体.

如果用 $p$ 表示混合气体的压强,用 $p_1, p_2, \cdots, p_n$ 分别表示各组分的分压强,则道尔顿分压定律可用下式表示:

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_n. \tag{1.13}$$

根据理想气体物态方程(1.12)式和道尔顿分压定律,可以导出适用于混合理想气体的物态方程. 把(1.12)式分别用于各组分,列出各组分的物态方程,并将所有的方程相加,则得

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

根据(1.13)式,等式左端的括号为混合理想气体的压强 $p$;右端的括号为混合气体的物质的量,如用 $\nu$ 表示,即令

$$\nu = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \cdots + \frac{m_n}{M_n},$$

则上式可写作

$$pV = \nu RT.$$

这就是适用于混合理想气体的物态方程.

由上式看来,混合理想气体的物态方程完全类似于化学成分单纯的理想气体的物态方程,物质的量即等于各组分的物质的量之和. 混合气体好像也具有一定的摩尔质量 $M$,通常称为平均摩尔质量,它由下式确定:

$$M = \frac{m}{\nu},$$

式中 $m$ 是各组分的质量之和. 作为上式的应用,可以计算空气的平均摩尔质量.

按质量百分比来说,空气中含有:氮气 76.9%、氧气 23.1%. 由于 $M_{N_2}=28.0\times10^{-3}$ kg/mol, $M_{O_2}=32.0\times10^{-3}$ kg/mol,所以可求出空气的平均摩尔质量为 $M=28.9\times10^{-3}$ kg/mol,也可认为空气的平均相对分子质量为 28.9.

引入平均摩尔质量后,混合理想气体的物态方程可以写作:

$$pV=\frac{m}{M}RT.$$

**[例题 4]** 通常说混合气体中各组分的体积百分比,是指每种组分单独处在和混合气体相同的压强及温度的状态下其体积占混合气体体积 $V$ 的百分比. 已知空气中几种主要组分的体积百分比是:氮($N_2$)78%、氧($O_2$)21%、氩(Ar)1%,求在标准状态(1 atm,0 ℃)下空气中各组分的分压强和密度以及空气的密度. 已知氮的相对分子质量是 28.0,氧的是 32.0,氩的是 39.9.

**[解]** 用下标 1,2,3 分别表示氮、氧、氩. 在标准状态下,它们的体积分别为

$$V_1=0.78V;\ V_2=0.21V;\ V_3=0.01V.$$

将三种气体混合成标准状态的空气后,它们的状态变化如下:

$$\text{氮}:p、V_1、T\longrightarrow p_1、V、T;$$

$$\text{氧}:p、V_2、T\longrightarrow p_2、V、T;$$

$$\text{氩}:p、V_3、T\longrightarrow p_3、V、T,$$

式中 $p=1.0$ atm,为混合气体在标准状态下的压强,$p_1$,$p_2$,$p_3$ 分别为三种组分的分压强. 由于温度不变,所以根据玻意耳 - 马略特定律有,$pV_1=p_1V$; $pV_2=p_2V$; $pV_3=p_3V$,因此,

$$p_1=\frac{V_1}{V}p=0.78p=0.78\ \text{atm};$$

$$p_2=\frac{V_2}{V}p=0.21p=0.21\ \text{atm};$$

$$p_3=\frac{V_3}{V}p=0.01p=0.01\ \text{atm}.$$

由物态方程(1.12)式,可以导出理想气体的密度为

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{pM}{RT}.$$

因此,在标准状态下空气中各组分的密度分别为

$$\rho_1=\frac{p_1M_1}{RT}=\frac{0.78\ \text{atm}\times28.0\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.2\times10^{-2}\ \text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times273\ \text{K}}$$

$$=0.98\times10^{-3}\ \text{kg}\cdot\text{L}^{-1};$$

$$\rho_2 = \frac{p_2 M_2}{RT} = \frac{0.21\ \text{atm} \times 32.0 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.2 \times 10^{-2}\ \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}$$
$$= 0.30 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{L}^{-1};$$
$$\rho_3 = \frac{p_2 M_2}{RT} = \frac{0.01\ \text{atm} \times 39.9 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.2 \times 10^{-2}\ \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273\ \text{K}}$$
$$= 0.02 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

所以,空气在标准状态下的密度为

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 1.30 \times 10^{-3}\ \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

## 二、 非理想气体的物态方程

在通常的压强和温度下,可以近似地用理想气体物态方程来处理实际问题.但是,在近代科研和工程技术中,经常需要处理高压或低温条件下的气体问题,例如:气体凝结为液体或固体的过程一般需在低温或高压下进行;现代化大型蒸汽涡轮机中,都采用高温、高压蒸汽作为工作物质;等等.在这些情形下,理想气体物态方程就不适用了.

为了建立非理想气体的物态方程,人们进行了许多理论和实验的研究工作.目前已积累起非常多的资料,导出了大量的物态方程,所有的物态方程可分为两类,一类是对气体的结构作一些简化假设后推导出来的.虽然这类方程中的一些参数仍需由实验来确定,因而多少带有一些半经验的性质,但其基本出发点仍是物质结构的微观理论.这类方程的特点是形式简单,物理意义清楚,具有一定的普遍性和概括性,但在实际应用时,所得的结果常常不够精确.另一类是为数极多的经验的和半经验的物态方程.它们在形式上照例是复杂的,而且每个方程只在某一特定的较狭小的压强和温度范围内适用于某种特定的气体或蒸气.也正因为如此,它们才具有较高的准确性,在实际工作中主要靠这类方程来计算.下面对这两类方程各举一例略加介绍.

**1. 范德瓦耳斯方程** 第一类方程中最简单、最有代表性的是范德瓦耳斯方程.它是荷兰物理学家范德瓦耳斯(van der Waals,1837—1923)和克劳修斯(Clausius)考虑到气体分子间吸力和斥力的作用,把理想气体物态方程加以修正而得到的(见第二章 §5).对于 1 mol 理想气体,范德瓦耳斯方程为

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \tag{1.14}$$

式中的 $a$ 和 $b$ 对于一定的气体来说都是常量,可由实验测定.测定 $a$ 和 $b$ 的方法很多,最简单的方法是,在一定的温度下,测定与两个已知压强对应的 $V_m$ 值,代入(1.14)式,就可求出 $a$ 和 $b$.表 1-2 中列出了一些气体的 $a$ 和 $b$ 的实验值.

表 1-2 范德瓦耳斯常量 $a$ 和 $b$ 的实验值

| 气 体 | $a/(\text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2})$ | $b/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$ | 气 体 | $a/(\text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2})$ | $b/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 氩 | 1.345 | 0.032 19 | 汞蒸气 | 8.093 | 0.016 96 |
| 二氧化碳 | 3.592 | 0.042 67 | 氖 | 0.210 7 | 0.017 09 |
| 氯 | 6.493 | 0.056 22 | 氮 | 1.390 | 0.039 13 |
| 氦 | 0.034 12 | 0.023 70 | 氧 | 1.360 | 0.031 83 |
| 氢 | 0.191 | 0.021 8 | 水蒸气 | 5.464 | 0.030 49 |

为了说明范德瓦耳斯方程的准确程度,我们在表 1-3 中列出了一摩尔氢气在 0 ℃时的实验数据. 在表的第一、第二栏中分别给出氢气的压强 $p$ 和相应的摩尔体积 $V_m$ 的实验值;在第三、第四栏中分别给出 $pV_m$ 和 $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)$ 的值. 在温度恒定的条件下,理想气体的 $pV_m$ 应为常量,第三栏中 $pV_m$ 偏离这个常量越多,则说明氢气的性质较理想气体模型相差越远. 同样,在温度恒定的条件下,如果氢气准确地遵从范德瓦耳斯方程,则 $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)$ 应是常量. 因此,第四栏内的数值偏离这个常量越多,则说明范德瓦耳斯方程距真实情况越远.

表 1-3 在 0 ℃时,1 mol 氢气在不同压强下的 $V_m$,$pV_m$ 和 $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)$ 的值

| $p/\text{atm}$ | $V_m/\text{L}$ | $pV_m/(\text{atm}\cdot\text{L})$ | $\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)/(\text{atm}\cdot\text{L})$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 22.41 | 22.41 | 22.41 |
| 100 | 0.240 0 | 24.00 | 22.6 |
| 500 | 0.061 70 | 30.85 | 22.0 |
| 1 000 | 0.038 55 | 38.55 | 18.9 |

由上表可以看出,0 ℃时,在 100 atm 以下,理想气体物态方程和范德瓦耳斯方程都能较好地反映氢气的性质,超过 100 atm 理想气体物态方程就偏离实际情况较远,而直到 1 000 atm 范德瓦耳斯方程所引起的误差还不过大. 实验表明,对于二氧化碳,在几十个 atm 时理想气体物态方程就已不能适用,超过 100 atm 范德瓦耳斯方程也不能很好地反映实际情况. 在实际应用中,如果需要较高的精确度,即使在较低的压强下范德瓦耳斯方程也不适用.

以上只讨论了 1 mol 气体,如果气体的质量为 $m$,摩尔质量为 $M$,则它的体积为 $V=\frac{m}{M}V_m$,即 $V_m=\frac{M}{m}V$. 把这个关系代入(1.14)式,就得到适用于任意质量气体的范德瓦耳斯方程:

$$\left(p+\frac{m^2a}{M^2V^2}\right)\left(V-\frac{m}{M}b\right)=\frac{m}{M}RT. \tag{1.15}$$

[例题 5] 试用范德瓦耳斯方程计算,温度为 0 ℃,摩尔体积为 0.55 L·mol$^{-1}$的二氧化碳的压强,并将结果与用理想气体物态方程计算的结果相比较.

[解] 范德瓦耳斯方程(1.14)式可写作

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}.$$

已知 $T=273$ K, $V_m=0.55$ L·mol$^{-1}$,由表 1-2 查出对于二氧化碳,$a=3.592$ atm·L$^2$·mol$^{-2}$, $b=0.042\ 67$ L·mol$^{-1}$. 将这些数据代入上式,即得

$$p=\frac{8.21\times10^{-2}\times273}{0.55-0.042\ 67}\ \text{atm}-\frac{3.592}{(0.55)^2}\ \text{atm}$$

$$=44\ \text{atm}-12\ \text{atm}=32\ \text{atm}.$$

如把二氧化碳看作理想气体,则

$$p=\frac{RT}{V_m}=\frac{8.21\times10^{-2}\times273}{0.55}\ \text{atm}=41\ \text{atm}.$$

**2. 昂内斯方程** 第二类方程中最有代表性的是昂内斯(Onnes)提出的用级数表示的气体物态方程. 这种方程常用的形式是

$$pV_m=A+Bp+Cp^2+Dp^3+\cdots, \tag{1.16}$$

或

$$pV_m=A(1+B'p+C'p^2+D'p^3+\cdots). \tag{1.17}$$

上列两式中的 $A,B,C,D,\cdots$或 $A',B',C',D',\cdots$都是温度的函数,并与气体的性质有关,分别叫做第一、第二、第三、第四、……位力系数. 当压强趋近于零时,(1.16)和(1.17)两式应变为理想气体物态方程 $pV_m=RT$,所以第一位力系数 $A=RT$. 其他的位力系数则需在不同的温度下用气体做压缩实验来确定. 表 1-4 中列出了在几个不同温度下氮气的位力系数的实验值. 由表中可以看出,$B'$,$C'$,$D'$的数量级减小得很快. 这说明方程中的前几项较为重要,所以在实际应用上往往只取前二项或前三项就够了.

**表 1-4 氮气的位力系数的实验值**

| 温度 $T$/K | $B'/(10^{-3}\ \text{atm}^{-1})$ | $C'/(10^{-6}\ \text{atm}^{-2})$ | $D'/(10^{-9}\ \text{atm}^{-3})$ |
|---|---|---|---|
| 100 | −17.951 | −348.7 | −216.630 |
| 200 | −2.125 | −0.080 1 | +57.27 |
| 300 | −0.183 | +2.08 | +2.98 |
| 400 | +0.279 | +1.14 | −0.97 |
| 500 | +0.408 | +0.623 | −0.89 |

昂内斯方程还常用下列形式来表示:

$$pV_m = A + \frac{B''}{V_m} + \frac{C''}{V_m^2} + \frac{D''}{V_m^3} + \cdots, \tag{1.18}$$

式中 $A, B'', C'', D'', \cdots$ 也都是温度的函数，并与气体的性质有关. 它们和 $A, B, C, D, \cdots$ 一样，也叫做位力系数. 这两组位力系数的关系是

$$B'' = AB, C'' = A^2C + AB^2, D'' = A^3D + 3A^2BC + AB^3.$$

这些关系留给读者自己证明.

昂内斯方程不仅适应性强，在实际计算中广泛使用，而且有重要的理论意义. 从物质结构的微观理论导出的物态方程通常也可用上列的级数形式来表示. 例如，范德瓦耳斯方程可写作

$$pV_m = RT\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^{-1} - \frac{a}{V_m}.$$

根据二项式定理，

$$\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \cdots,$$

代入上式即得

$$pV_m = RT + \frac{(RTb - a)}{V_m} + \frac{RTb^2}{V_m^2} + \cdots.$$

可见，对于范德瓦耳斯气体

$$A = RT, B'' = RTb - a, C'' = RTb^2, \cdots.$$

## 附录 1-1 热力学第零定律与温度

热力学第零定律指出，如果两个热力学系统（例如 B 和 C）中的每一个都与第三个热力学系统（例如 A）处于热平衡，则它们（B 和 C）彼此也处于热平衡. 从这个定律可以推证，互为热平衡的热力学系统具有一个数值相等的状态函数（即平衡态状态参量的函数）. 这个状态函数可定义为温度.

为了使讨论简单，假设三个系统都是质量一定而且化学成分单一的气体. 这种系统的平衡态可以用两个独立的状态参量——压强 $p$ 和体积 $V$ 完全确定. 既然系统 A 和系统 B 处于热平衡，则描述它们的状态参量就不完全是独立的，而要被一定的函数关系所制约，就是说，热平衡条件为

$$F_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0, \tag{1.19}$$

式中 $p$ 和 $V$ 下面的脚注表示参量所属的系统. 系统 A 和系统 C 也处于热平衡，同样有

$$F_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0. \tag{1.20}$$

根据热力学第零定律，系统 B 和系统 C 也必定处于热平衡，因而有

$$F_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0. \tag{1.21}$$

(1.19)和(1.20)两式中都含有 $p_A$，如果把它抽出来移到等式另一边，则两式可写作

$$p_A = \phi_{AB}(p_B, V_A, V_B); \tag{1.22}$$

$$p_A = \phi_{AC}(p_C, V_A, V_C). \tag{1.23}$$

由(1.22)和(1.23)式得到的

$$\phi_{AB}(p_B, V_A, V_B) = \phi_{AC}(p_C, V_A, V_C) \tag{1.24}$$

必然与(1.21)式是等当的. 既然(1.24)式和(1.21)式等当，而(1.21)式中不包含 $V_A$，(1.24)式等号两边都包含 $V_A$，则要求函数 $\phi_{AB}$ 和 $\phi_{AC}$ 具有这样的形式：

$$\phi_{AB} = \psi(V_A)[g(V_A) + f_B(p_B, V_B)]; \tag{1.25}$$

$$\phi_{AC} = \psi(V_A)[g(V_A) + f_C(p_C, V_C)]. \tag{1.26}$$

这样，从(1.25)和(1.26)式就可得到(1.21)式的形式. 在(1.25)式中引入的 $f_B$ 由 $p_B$ 和 $V_B$ 完全决定，是系统 B 的状态函数. (1.26)式中的 $f_C$ 和下面将引入的 $f_A$ 有同样的意义.

将(1.25)和(1.26)式代入(1.24)式，可得

$$f_B(p_B, V_B) = f_C(p_C, V_C). \tag{1.27}$$

将(1.26)式代入(1.23)式有

$$p_A = \phi_{AC} = \psi(V_A)[g(V_A) + f_C(p_C, V_C)],$$

或

$$f_C(p_C, V_C) = \frac{p_A}{\psi(V_A)} - g(V_A).$$

上式右端只包含 $p_A$、$V_A$，所以可用 $f_A(p_A, V_A)$ 去代替它，即

$$f_C(p_C, V_C) = f_A(p_A, V_A). \tag{1.28}$$

联合(1.27)式和(1.28)式，就得到

$$f_A(p_A, V_A) = f_B(p_B, V_B) = f_C(p_C, V_C). \tag{1.29}$$

这是由热力学第零定律得到的结果. 它说明，互为热平衡的系统具有一个数值相等的状态函数. 这个决定系统热平衡的状态函数，我们定义为温度. 如果用 $T$ 表示温度，则上面所考虑的系统 A、B、C 的温度分别为

$$T_A = f_A(p_A, V_A);$$

$$T_B = f_B(p_B, V_B);$$

$$T_C = f_C(p_C, V_C).$$

因此，热力学第零定律是引入温度概念的实验基础.

## 附录 1-2 水的三相点管

为了对水的三相点能有较具体的了解，这里简单介绍一下实现水的三相点的实验装置. 图 1-10 是一种常用的装置. 三相点管(B、D)内贮有纯冰、纯水(F)和水蒸气(A)，三者平衡共存. 三相点管的中央是温度计槽(C)，待校正的温度计插在其中. 实验时，三相点管浸在由贮有冰、水混合物的杜瓦瓶(H)构成的冰浴槽(G)内.

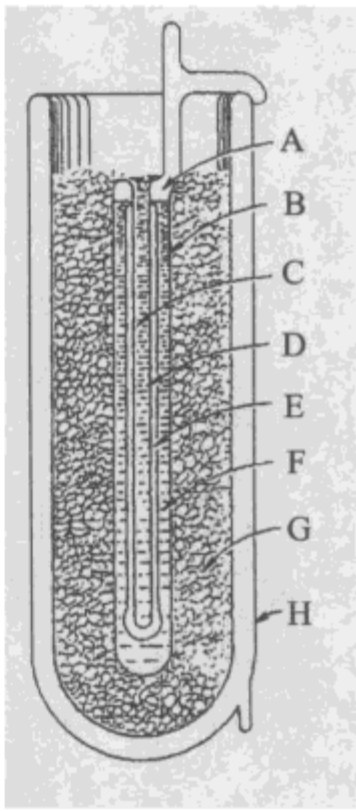



图 1-10

三相点是指纯冰、纯水和水蒸气平衡共存的温度. 三相点管内封入的水很难保证不含杂质，特别是经过较长时间后，玻璃的溶解已不可忽略. 因此，如何获得纯冰、纯水和水蒸气的平衡共存，便成为实现三相点的一个关键问题. 这个问题，根据溶液结冰时先结出的为纯溶剂的原理，被巧妙地解决了. 下述操作过程，就是这个原理的运用.

实验时，先将三相点管浸入冰浴槽内半小时，使其温度降到 0 ℃上下，然后将压碎的干冰装入温度计槽，使三相点管内的水围绕温度计槽的外壁形成一层冰衣 E. 当冰衣厚度达到 5 ~ 10 mm 时，将温度计槽内的干冰取出，注入温水，使冰衣沿温度计外壁薄薄地融化一层. 因杂质都留在冰衣外面的水内，所以在温度计槽外壁周围就实现了纯冰、纯水和水蒸气平衡共存的状态. 此时，将注入的温水吸出，倒入预先冷却到 0 ℃的冷水，插入温度计. 将三相点管浸入冰浴槽内，半小时后即可测量.

## 第一章思考题

1. 取一金属杆，使其一端与沸水接触，另一端与冰接触，当沸水和冰的温度维持不变时，杆的各部分虽然温度不同，但将不随时间改变，这时金属杆是否处于平衡态？为什么？

2. 系统 A 和 B 原来各自处在平衡态，现使它们互相接触. 试问在下列几种情况下，两系统相接触部分是绝热的还是透热的，或两者都可能：

(1) 当 $V_A$ 保持不变，$p_A$ 增大时，$V_B$ 和 $p_B$ 都不发生变化；

(2) 当 $V_A$ 保持不变，$p_A$ 增大时，$p_B$ 不变而 $V_B$ 增大；

(3) 当 $V_A$ 减小，同时 $p_A$ 增大时，$V_B$ 和 $p_B$ 都不发生变化.

3. 当热力学系统处于非平衡态时，温度的概念是否适用？

4. 在液体温度计中，用水银作测温物质比用水作测温物质有哪些优点？

5. 在建立温标时，是否必须规定：热的物体具有较高的温度；冷的物体具有较低的温度？是否可作相反的规定？

6. 在建立温标时，是否必须规定用来标志温度的物理量随温度作线性变化？

7. 理想气体温标是否依赖于气体的性质？在实现理想气体温标时，是否有一种气体比其他气体更优越？

8. 用 $p_{tr}$ 表示定容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：第一个用氧作测温物质，$p_{tr}=20\ \text{cmHg}$；第二个也用氧，但 $p_{tr}=40\ \text{cmHg}$；第三个用氢，$p_{tr}=30\ \text{cmHg}$.

(1) 设用这三个温度计测量同一对象时其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

$$T_1=273.16\ \text{K}\frac{p_1}{20\ \text{cmHg}};T_2=273.16\ \text{K}\frac{p_2}{40\ \text{cmHg}};T_3=273.16\ \text{K}\frac{p_3}{30\ \text{cmHg}}.$$

试判断下列几种说法是否正确：

(a) 按上述方法，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能使之相同.

9. 理想气体的状态方程 $pV=\nu RT$ 是根据哪些实验定律导出的？这些定律的成立各有什么条件？

10. 在一个封闭容器中装有某种理想气体.

(1) 使气体的温度升高同时体积减小，是否可能？

(2) 使气体的温度升高同时压强增大，是否可能？

(3) 使气体的温度保持不变，但压强和体积同时增大，是否可能？

11. 若使下列参量增大一倍，而其他参量保持不变，则理想气体的压强将如何变化？

(1) 温度 $T$；

(2) 体积 $V$；

(3) 物质的量 $\nu=\frac{m}{M}$.

12. 当一定质量理想气体的压强 $p$ 保持不变时，它的体积 $V$ 如何随温度 $T$ 变化？当一定质量理想气体的体积 $V$ 保持不变时，它的压强 $p$ 如何随温度 $T$ 变化？

13. 盖吕萨克(Gay－Lussac)定律：当一定质量的气体的压强保持不变时，

其体积随温度作线性变化：

$$V = V_0(1 + \alpha_V t),$$

式中 $V$ 和 $V_0$ 分别表示温度为 $t$ ℃和 0 ℃时气体的体积，$\alpha_V$ 叫做气体的体膨胀系数.

查理(Charles)定律：当一定质量气体的体积保持不变时，其压强随温度作线性变化：

$$p = p_0(1 + \alpha_p t),$$

式中 $p$ 和 $p_0$ 分别表示温度为 $t$ ℃和 0 ℃时气体的压强，$\alpha_p$ 叫做气体的压强系数.

试由理想气体的物态方程推证以上二定律，并求出 $\alpha_V$ 和 $\alpha_p$ 的值.

14. 试由玻意耳定律、盖吕萨克定律(或查理定律)和阿伏伽德罗定律导出理想气体物态方程.

15. 试解释下列现象：

(1) 自行车的内胎会晒爆；

(2) 热水瓶的塞子有时会自动跳出来；

(3) 乒乓球挤瘪后，放在热水里泡一会儿会重新鼓起来.

16. 两筒温度相同的压缩氧气，从压强计指示出的压强不相同，问如何判断哪一筒氧气的密度大.

17. 人坐在橡皮艇里，艇浸入水中一定的深度，到夜晚温度降低了，但大气压强不变，问艇浸入水中的深度将怎样变化.

18. 把汽车胎打气，使其达到所需要的压强，问在夏天和冬天，打入胎内的空气的质量是否相同.

19. 一个氢气球可以自由膨胀(即球内外压强保持相等)，随着气球的不断升高，大气压强不断减小，氢气就不断膨胀. 如果忽略掉大气温度和相对分子质量随高度的变化，试问气球在上升过程中所受的浮力是否变化. 说明理由.

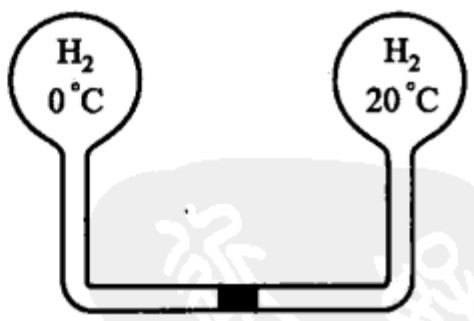


图 1－11

20. 两个相同的容器都装有氢气，以一玻璃管相通，管中用一水银滴作活塞. 当左边容器的温度为 0 ℃而右边为 20 ℃时，水银滴刚好在玻璃管的中央而维持平衡(见图 1－11).

(1) 若左边容器的温度由 0 ℃升到 10 ℃时，水银滴是否会移动？怎样移动？

(2) 如果左边升到 10 ℃，而右边升到30 ℃，水银滴是否会移动？

21. 试证明：当气体的摩尔体积增大时，范德瓦耳斯方程将趋近于理想气

体物态方程.

## 第一章习题

1. 定容气体温度计的测温泡浸在水的三相点管内时,其中气体的压强为50 mmHg.

(1) 用温度计测量300 K的温度时,气体的压强是多少?

(2) 当气体的压强为68 mmHg时,待测温度是多少?

2. 用定容气体温度计测得冰点的理想气体温度为273.15 K,试求温度计内的气体在冰点时的压强与水在三相点时压强之比的极限值.

3. 用定容气体温度计测量某种物质的沸点.原来测温泡在水的三相点时,其中气体的压强 $p_{tr}=500$ mmHg;当测温泡浸入待测物质中时,测得的压强值为 $p=734$ mmHg.当从测温泡中抽出一些气体,使 $p_{tr}$ 减为200 mmHg时,重新测得 $p=293.4$ mmHg,当再抽出一些气体使 $p_{tr}$ 减为100 mmHg时,测得 $p=146.68$ mmHg,试确定待测沸点的理想气体温度.

4. 铂电阻温度计的测温泡浸在水的三相点管内时,铂电阻的阻值为90.35 Ω.当温度计的测温泡与待测物体接触时,铂电阻的阻值为90.28 Ω,试求待测物体的温度.假设温度与铂电阻的阻值成正比,并规定水的三相点为273.16 K.

5. 在历史上,对摄氏温标是这样规定的:假设测温属性 $X$ 随温度 $t$ 作线性变化,即

$$t = aX + b,$$

并规定冰点为 $t=0$ ℃,汽点为 $t=100$ ℃.

设 $X_i$ 和 $X_s$ 分别表示在冰点和汽点时 $X$ 的值,试求上式中的常数 $a$ 和 $b$.

6. 水银温度计浸在冰水中时,水银柱的长度为4.0 cm;温度计浸在沸水中时,水银柱的长度为24.0 cm.

(1) 在室温22.0 ℃时,水银柱的长度为多少?

(2) 温度计浸在某种沸腾的化学溶液中时,水银柱的长度为25.4 cm,试求溶液的温度.

7. 设一定容气体温度计是按摄氏温标刻度的,它在冰点和汽点时,其中气体的压强分别为0.400 atm和0.546 atm.

(1) 当气体的压强为0.100 atm时,待测温度是多少?

(2) 当温度计在沸腾的硫中时(硫的沸点为444.60 ℃),气体的压强是多少?

8. 当热电偶的一个触点保持在冰点,另一个触点保持任一摄氏温度 $t$ 时,其

热电动势由下式确定：

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

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

(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 $t^* = 0°$，汽点为 $t^* = 100°$，试求出 $a$ 和 $b$ 的值，并画$\mathscr{E} - t^*$ 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 $t$ 和温标 $t^*$.

9. 用 $L$ 表示液体温度计中液柱的长度. 定义温标 $t^*$ 与 $L$ 之间的关系为

$$t^* = a\ln L + b,$$

式中 $a$、$b$ 为常数，规定冰点为 $t_i^* = 0°$，汽点为 $t_s^* = 100°$. 设在冰点时液柱的长度为 $L_i = 5.0$ cm，在汽点时液柱的长度 $L_s = 25.0$ cm. 试求 $t^* = 0°$到 $t^* = 10°$之间液柱的长度差以及 $t^* = 90°$到 $t^* = 100°$之间液柱的长度差.

10. 定义温标 $t^*$ 与测温属性 $X$ 之间的关系为

$$t^* = \ln(kX),$$

式中 $k$ 为常数.

(1) 设 $X$ 为定容稀薄气体的压强，并假定在水的三相点为 $t^* = 273.16°$，试确定温标 $t^*$ 与热力学温标之间的关系.

(2) 在温标 $t^*$ 中，冰点和汽点各为多少度？

(3) 在温标 $t^*$ 中，是否存在 0 度？

11. 一立方容器，每边长 20 cm，其中贮有 1.0 atm，300 K 的气体. 当把气体加热到 400 K 时，容器每个壁所受的压力为多大？

12. 一定质量的气体在压强保持不变的情况下，温度由 50 ℃升到 100 ℃时，其体积将改变百分之几？

13. 一氧气瓶的容积是 32 L，其中氧气的压强是 130 atm. 规定瓶内氧气压强降到 10 atm 时就得充气，以免混入其他气体而需洗瓶. 今有一玻璃室，每天需用 1.0 atm 氧气 400 L，问一瓶氧气能用几天.

14. 水银压强计中混进了一个空气泡，因此它的读数比实际的气压小. 当精确的压强计的读数为 768 mmHg 时，它的读数只有 748 mmHg，此时管内水银面到管顶的距离为 80 mm. 问当此压强计的读数为 734 mmHg 时，实际气压应是多少. 设空气的温度保持不变.

15. 截面积为 1.0 $\text{cm}^2$ 的粗细均匀的 U 形管，其中贮有水银，高度如图 1 -

12 所示.今将左侧的上端封闭,将其右侧与真空泵相接,问左侧的水银将下降多少?设空气的温度保持不变,压强 75 cmHg.

16. 图 1－13 所示为一粗细均匀的 J 形管,其左端是封闭的,右侧和大气相通.已知大气压强为 75 cmHg,$h_1 = 80$ cm,$h_2 = 200$ cm,今从 J 形管右侧灌入水银,问当右侧灌满水银时,左侧的水银柱有多高.设温度保持不变,空气可看作理想气体.设图中 J 形管水平部分的容积可以忽略.

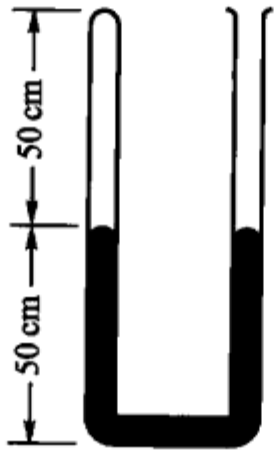



图 1－12

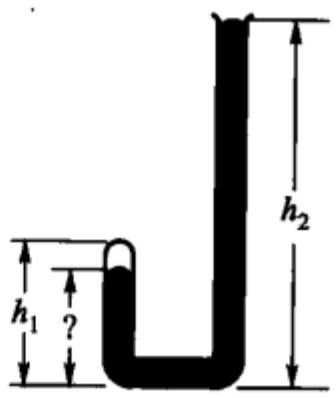



图 1－13

17. 如图 1－14 所示,两个截面积相同的连通管,一为开管,一为闭管,原来两管内的水银面等高.今打开活塞使水银漏掉一些,因此开管内水银下降了 $h$,问闭管内水银面下降了多少?设原来闭管内水银面上空气柱的高度 $k$ 和大气压强为 $p_0$,是已知的.




图 1－14



图 1－15

18. 一端封闭的玻璃管长 $l = 70.0$ cm,贮有空气,气柱上面有一段长为 $h = 20.0$ cm 的水银柱,将气柱封住,水银面与管口对齐.今将玻璃管的开口端用玻

璃片盖住,轻轻倒转后再除去玻璃片,因而使一部分水银漏出. 当大气压为 75.0 cmHg 时,留在管内的水银柱有多长?

19. 求氧气在压强为 10.0 atm、温度为 27 ℃时的密度.

20. 容积为 10 L 的瓶内贮有氢气,因开关损坏而漏气,在温度为 7.0 ℃时,压强计的读数为 50 atm. 过了些时候,温度上升为 17.0 ℃,压强计的读数未变,问漏去了多少质量的氢.

21. 一打气筒,每打一次气可将原来压强为 $p_0 = 1.0$ atm,温度为 $t_0 = -3.0$ ℃,体积 $V_0 = 4.0$ L 的空气压缩到容器内. 设容器的容积为 $V = 1.5 \times 10^3$ L,问需要打几次气,才能使容器内的空气温度为 $t = 45$ ℃,压强为 $p_0 = 2.0$ atm.

22. 一汽缸内贮有理想气体. 气体的压强、摩尔体积和温度分别为 $p_1$,$V_m$ 和 $T_1$. 现将汽缸加热,使气体的压强和体积同时增大. 设在这过程中,气体的压强 $p$ 和摩尔体积 $V_m$ 满足下列关系式:

$$p = kV_m,$$

其中 $k$ 为常量.

(1) 求常量 $k$,将结果用 $p_1$、$T_1$ 和普适气体常量 $R$ 表示.

(2) 设 $T_1 = 200$ K,当摩尔体积增大到 $2V_{m1}$ 时,气体的温度是多高?

23. 图 1-16 为测量低气压的麦克劳压强计的示意图. 使压强计与待测容器相连,把贮有水银的瓶 R 缓缓上提,水银进入容器 B,将 B 中的气体与待测容器中的气体隔开. 继续上提瓶 R,水银就进入两根相同的毛细管 $k_1$ 和 $k_2$ 内. 当 $k_2$ 中水银面与 $k_1$ 的顶端对齐时,停止上提瓶 R,这时测得两根毛细管内水银面的高度差 $h = 23$ mm. 设容器 B 的容积为 $V_B = 130$ cm$^3$,毛细管的直径 $d = 1.1$ mm,求待测容器中的气压.

24. 用图 1-17 所示的容积计测量某种轻矿物的密度,操作步骤和实验数据如下:

(1) 打开活栓 K,使管 AB 及罩 C 与大气相通,上下移动 D,使水银面在 n 处.

(2) 关闭 K,往上举 D,使水银面达到 m 处. 这时测得 B、D 两管内水银面的高度差 $h_1 = 12.5$ cm.

(3) 打开 K,把 400 g 的矿物投入 C 中使水银面重新与 n 对齐,关闭 K.

(4) 往上举 D,使水银面重新到达 m 处,这时测得 B、D 两管内水银面的高度差 $h_2 = 23.7$ cm.

已知罩 C 和 Am 管的容积共为 1 000 cm$^3$,求矿物的密度.

25. 一抽气机转速 $\omega = 400$ r/min,抽气机每分钟能够抽出气体 20 L,设容器的容积 $V = 2.0$ L,问经过多少时间后才能使容器的压强由

$$p_0 = 760 \text{ mmHg}$$

降到 $p_t = 1.0$ mmHg.

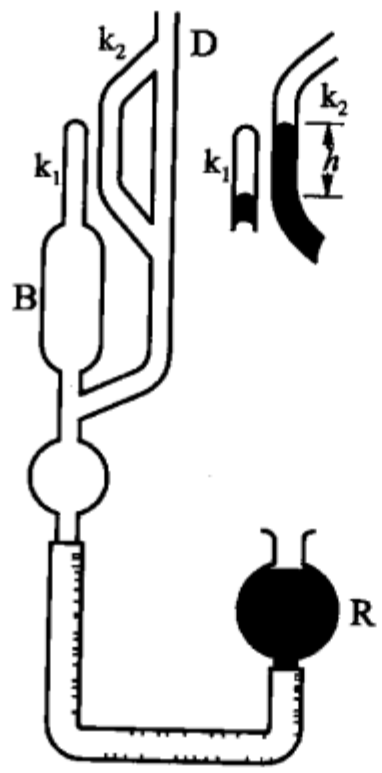



图 1－16

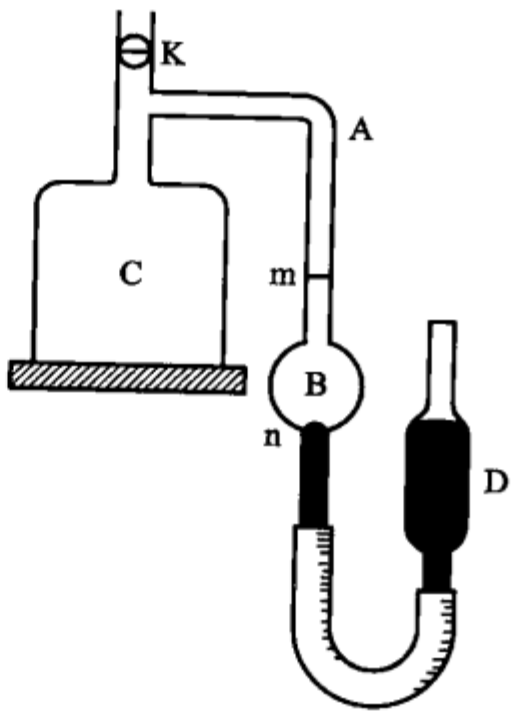



图 1－17

26. 按重量计，空气是由76%的氮、23%的氧、约1%的氩组成的(其余组分很少，可以忽略)，试计算空气的平均相对分子质量及在标准状态下的密度.

27. 把 20 ℃，1.0 atm，500 $cm^3$ 的氮气压入一容积为 200 $cm^3$ 的容器，容器中原来已充满同温同压的氧气. 试求混合气体的压强和各种气体的分压强，假定容器中气体的温度保持不变.

28. 用排水取气法收集某种气体(见图 1－18). 气体在温度为 20 ℃，压强为 767.5 mmHg 时的体积为 150 $cm^3$，已知水在 20 ℃ 时的饱和蒸气压为 17.5 mmHg，试求此气体在 20 ℃ 干燥时的体积.

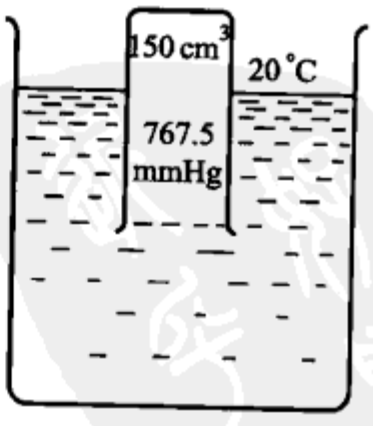



图 1－18

29. 通常称范德瓦耳斯方程中 $\frac{a}{V_m^2}$ 一项为内压强. 已知范德瓦耳斯方程中的常量 $a$，对二氧化碳和氢分别为 3.592 atm · $L^2$ · $mol^{-2}$ 和 0.244 4 atm · $L^2$ · $mol^{-2}$，试计算这两种气体在 $\frac{V_m}{V_{m0}} = 1, 0.01$ 和 0.001 时的内压强，$V_{m,0} = 22.4 L \cdot mol^{-1}$.

30. 一摩尔氧气，压强为 1 000 atm，体积为 0.050 L，其温度是多少？

31. 试计算压强为 100 atm、密度为 100 g/L 的氧气的温度，已知氧气的范德

瓦耳斯常量为 $a=1.360\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$，$b=0.031\ 83\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

32. 用范德瓦耳斯方程计算密闭于容器内质量 $m=1.1\ \text{kg}$ 的二氧化碳的压强. 已知容器的容积 $V=20\ \text{L}$，气体的温度 $t=13\ ℃$. 试将计算结果与用理想气体物态方程计算的结果相比较. 已知二氧化碳的范德瓦耳斯常量为 $a=3.592\ \text{atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$，$b=0.042\ 67\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

# 第二章　气体分子动理论的基本概念

在本章和后面两章中，我们将从分子动理论的观点阐明气体的一些宏观性质和规律. 在本章中，我们先建立理想气体的微观模型，阐明气体的压强和温度的实质，并推证一些基本的气体定律.

## §1. 物质的微观模型

分子动理论是从物质的微观结构出发来阐明热现象的规律的. 具体地讲，分子动理论以下述一些概念为基本出发点，这些概念都是在一定的实验基础上总结出来的.

### 一、 宏观物体是由大量微粒——分子（或原子）组成的

在绪论中已简单地叙述了这一概念的形成过程. 许多常见的现象都能很好地说明宏观物体由分子组成的不连续性，在分子之间存在着一定的空隙. 例如气体很容易被压缩，又如水和酒精混合后的体积小于两者原有体积之和，这都说明分子间有空隙. 有人曾用20 000 atm的压强压缩钢筒中的油，结果发现油可以透过筒壁渗出，这说明钢的分子间也有空隙.

目前用高分辨率的电子显微镜已能观察到某些晶体横截面内原子结构的图像，这使宏观物体由分子、原子组成的概念得到最有力的证明. 图 2 – 1 是通过扫

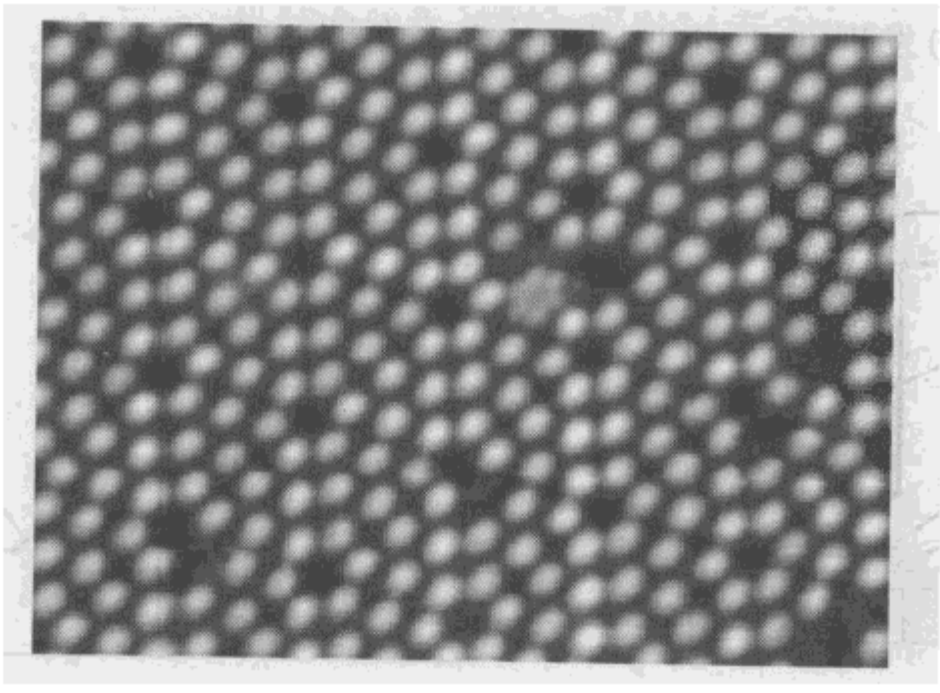


图 2 – 1

描隧穿电子显微镜拍摄的金属铂(Pt)表面原子结构的图像.

## 二、物体内的分子在不停地运动着，这种运动是无规则的，其剧烈程度与物体的温度有关

在图 2－2 所示的容器 A 和 B 中贮有两种不同的气体,例如 A 中贮有空气,B 中贮有褐色的溴蒸气.把活塞 C 打开后,可以看到褐色的溴蒸气将逐渐渗入容器 A,与空气混合.经过一段时间,两种气体就在连通容器 A、B 中混合均匀.这种现象叫做扩散.溴蒸气的比重比空气的大得多,在重力作用下溴蒸气不可能往上流,所以这说明扩散是气体的内在运动,即分子运动的结果.

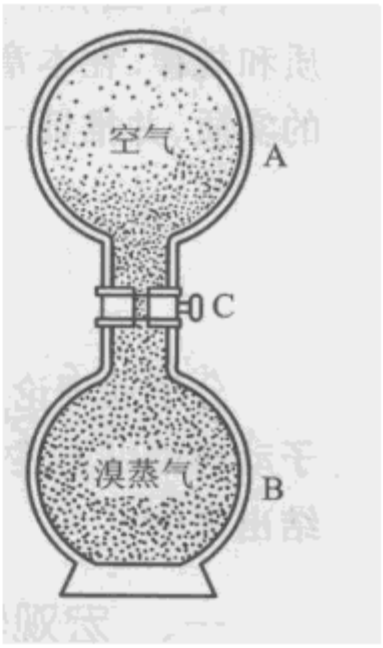


图 2－2

在液体和固体中同样会发生扩散现象.例如在清水中滴入几滴红墨水,经过一段时间后,全部清水都会染上红色.又如把两块不同的金属紧压在一起,经过较长的时间后,在每块金属的接触面内部都可发现另一种金属成分.

总之,扩散现象说明:一切物体(气体、液体、固体)的分子都在不停地运动着.

分子太小,很难直接看到它们的运动情况,但却可从一些间接的实验观察中了解到它们的运动特点.在显微镜下观察悬浮在液体中的小颗粒(如悬浮在水中的藤黄粉或花粉的颗粒)时(见图 2－3,图中 1 为显微镜物镜,2 为盖玻片,3 为悬浮液,4 为载物玻璃),可以看到这些颗粒都在不停地做无规则运动.如果把视线集中在任意一个颗粒上,就可以发现它好像不停地在做短促地跳跃,方向不断改变,毫无规则.图 2－4 中画出了五个颗粒每隔 20 秒钟的位置变化的情景,从这里可以看出它们的运动的无规则性.这种悬浮颗粒的运动,最早是由英国人布朗(R. Brown)发现的,所以现在就称之为布朗运动.

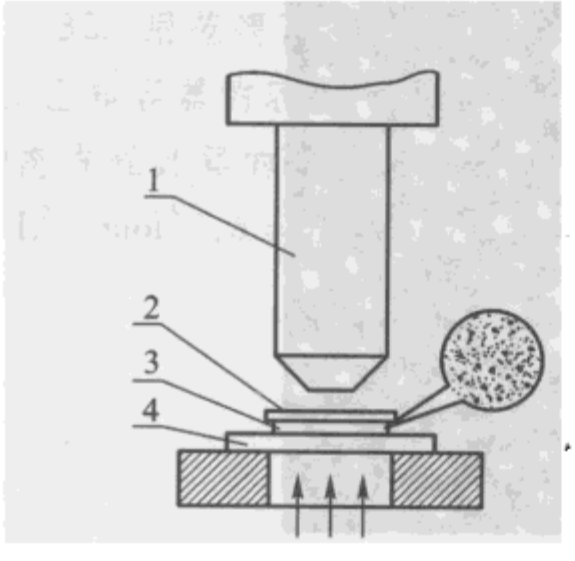
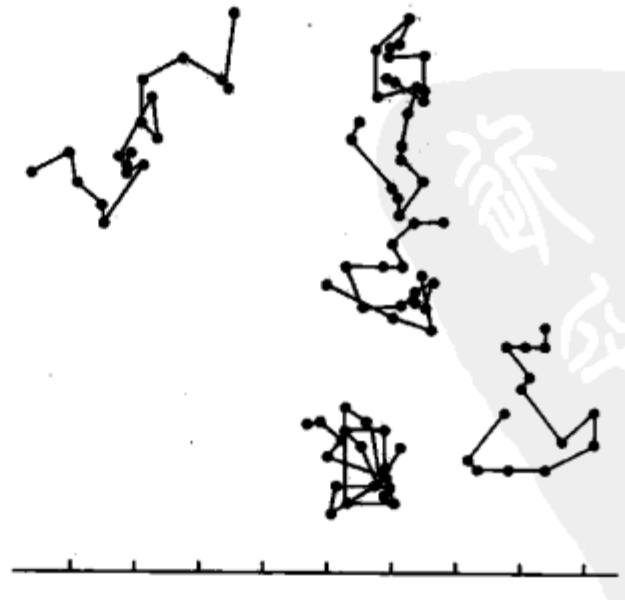


图 2－3


图 2－4

布朗运动起初被认为是由于外界影响(如震动、液体的对流等)引起的,但是后来精确的实验指出,在尽量排除外界干扰的情况下,布朗运动仍然存在,并且只要悬浮颗粒足够小,在任何液体和气体中都会发生这种运动.此外,各个颗粒的运动情况互不相同,也说明布朗运动不可能是外界影响引起的.

悬浮颗粒为什么会做不规则运动呢?为了说明这个问题,可以假设液体分子的运动是无规则的.所谓"无规则"指的是:由于分子之间的相互碰撞,每个分子的运动方向和速率都在不断地改变;任何时刻,在液体或气体内部,沿各个方向运动的分子都有,而且分子运动的速率有大有小.

根据分子无规则运动的假设,不难对布朗运动作出解释.液体内无规则运动的分子不断地从四面八方冲击悬浮颗粒,当颗粒足够小时,在任一瞬间,分子从各个方向对颗粒的冲击作用是互不平衡的,这时颗粒就朝着冲击作用较弱的那个方向运动.在下一瞬间,分子从各个方向对颗粒的冲击作用在另一个方向较弱,于是颗粒的运动方向也就改变了.因此,在显微镜下看到的布朗运动的无规则性,实际上反映了液体内部分子运动的无规则性.

实验指出,扩散的快慢和布朗运动的剧烈程度都与温度的高低有显著的关系.随着温度的升高,扩散过程加快,悬浮颗粒的运动加剧.这实际上反映出分子无规则运动的剧烈程度与温度有关,温度越高,分子的无规则运动就越剧烈.这就是分子无规则运动的一种规律性.正是因为分子的无规则运动与物体的温度有关,所以通常就把这种运动叫做分子的热运动.

## 三、 分子之间有相互作用力

既然物体的分子在不停地做无规则热运动,那么,为什么固体和液体的分子不会散开而能保持一定的体积,并且固体还能保持一定的形状呢?很显然,这是因为固体和液体的分子之间有相互吸引力的缘故.分子之间有相互吸引力的现象可以用一个简单的演示实验来说明.取一根直径为 2 cm 左右的铅柱,用刀把它切成两段,然后把两个断面对上,在两头加不大的压力就能使两段铅柱重新接合起来.这时,如图 2-5 所示,即使在一头吊上几千克的重物,也不会把合上的两段铅柱拉开.

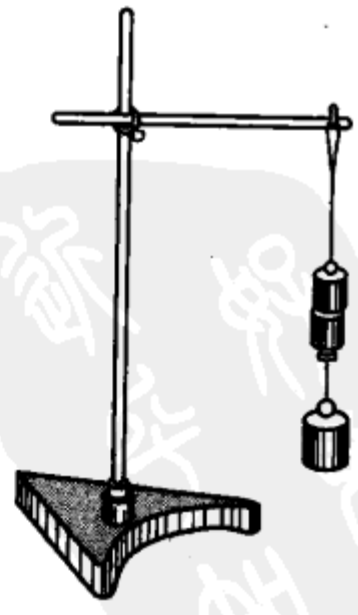


图 2-5

既然加不大的压力就能使两段铅柱接合起来,那么,为什么加很大的压力却不能使两片碎玻璃拼成一片呢?这是因为只有当分子比较接近时,它们之间才有相互吸引力作用.铅比较软,所以加不大的压力就能使两个断面密合得很好,使两边的分子接近到吸引力发生作用的距离.相反,玻璃较硬,即使加

很大的压力也不可能使接触面两侧的分子接近到吸引力发生作用的距离.但是,如果把玻璃加热,使它变软,那么就可以使变软部分的分子接近到吸引力发生作用的距离,这样就能使两块玻璃连接起来了.

固体和液体是很难被压缩的,这说明分子之间除了吸引力,还有排斥力.只有当物体被压缩到使分子非常接近时,它们之间才有相互排斥力,所以排斥力发生作用的距离比吸引力发生作用的距离还要小.

总结上述,一切宏观物体都是由大量分子(或原子)组成的;所有的分子都处在不停的、无规则热运动中;分子之间有相互作用力.分子力的作用将使分子聚集在一起,在空间形成某种规则的分布(通常叫做有序排列),而分子的无规则运动将破坏这种有序排列,使分子分散开来.事实上,物质分子在不同的温度下所以会表现为三种不同的聚集态,正是由这两种相互对立的作用所决定的.在较低的温度下,分子的无规则运动不够剧烈,分子在相互作用力的影响下被束缚在各自的平衡位置附近做微小的振动,这时便表现为固体状态.当温度升高,无规则运动剧烈到某一限度时,分子力的作用已不能把分子束缚在固定的平衡位置附近做微小的振动,但还不能使分子分散远离,这样便表现为液体状态.当温度再升高,无规则运动进一步剧烈到一定的限度时,不但分子的平衡位置没有了,而且分子之间也不再能维持一定的距离.这时,分子互相分散远离,分子的运动近似为自由运动,这样便表现为气体状态.

## §2. 理想气体的压强

本节先从分子动理论的观点阐明理想气体及其压强的实质.

### 一、 理想气体的微观模型

从分子动理论的观点看来,理想气体与物质分子结构的一定的微观模型相对应.气体很容易被压缩,气体凝结成液体时,体积将缩小上千倍,而液体中分子几乎是紧密排列的,由此可知气体分子的平均间距,就数量级来讲,大约是分子本身线度的10($\sqrt[3]{1\,000}$)倍.所以,可以把气体看作平均间距很大的分子的集合.如第一章§3中指出,气体越稀薄就越接近于理想气体.因此,理想气体的微观模型应具有下列特点:

(1) 分子本身的线度比起分子之间的平均距离来可以忽略不计.

(2) §1中曾说过,两个分子在比较接近时才有相互作用,所以,理想气体分子在其运动过程中的绝大部分时间内是不受其他分子作用的.可以认为除碰撞的一瞬间外,分子之间以及分子与容器器壁之间都无相互作用.

当气体被贮在容器中时,其分子在运动过程中高度的变化并不很大.在这种

情况下,分子的动能,平均讲来,比它们的重力势能的改变要大得多,所以分子所受的重力也可以忽略.

在平衡态下,气体的温度和压强等都不随时间改变.在后面我们将具体看到理想气体的温度是由分子的平均热运动动能所决定的.因而这就要求分子的平均热运动动能不随时间改变.这样,还可以提出一个简化假设.

(3) 分子之间以及分子与容器器壁之间的碰撞是完全弹性的,即气体分子的动能不因碰撞而损失.

## 二、 压强公式

现在我们从上述模型出发来阐明理想气体的压强的实质,并推导理想气体的压强公式.

容器中气体在宏观上施于器壁的压强,是大量气体分子对器壁不断碰撞的结果.无规则运动的气体分子不断地与器壁相碰,就某一个分子来说,它对器壁的碰撞是断续的,而且它每次给器壁多大的冲量,碰在什么地方都是偶然的.但是对大量分子整体来说,每一时刻都有许多分子与器壁相碰,所以在宏观上就表现出一个恒定的、持续的压力.这和雨点打在雨伞上的情形很相似.一个个雨点打在雨伞上是继续的,大量密集的雨点打在伞上就使人们感受到一个持续向下的压力.

设在任意形状的容器中贮有一定量的理想气体,体积为 $V$,共含有 $N$ 个分子,单位体积内的分子数为 $n = N/V$,每个分子的质量为 $m$.分子具有各种可能的速度,为了讨论的方便,可以把分子分成若干组,认为每组内的分子具有大小相等、方向一致的速度,并假设在单位体积内各组的分子数分别为 $n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots$,则 $n = \sum_i n_i$.

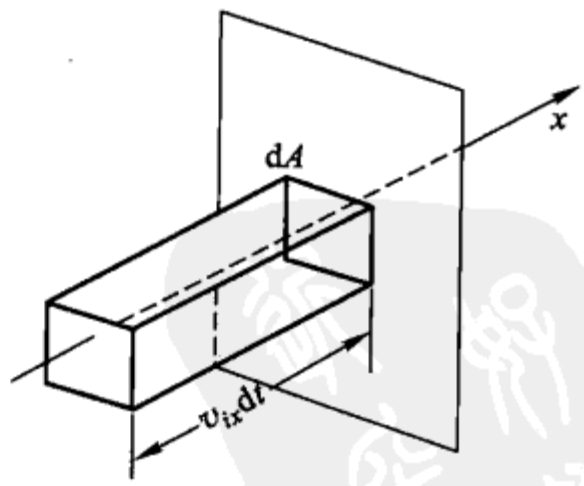


图 2-6

在平衡态下,器壁上各处的压强相等,所以我们可取直角坐标系 $xyz$,在垂直于 $x$ 轴的器壁上任意取一小块面积 $dA$(图 2-6),来计算它所受的压强.

首先考虑单个分子在一次碰撞中对 $dA$ 的作用.设某一分子与 $dA$ 相碰,其速度为 $\boldsymbol{v}_i$,速度三个分量为 $v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}$.由于碰撞是完全弹性的,所以碰撞前后分子在 $y$、$z$ 两方向上的速度分量不变,在 $x$ 方向上的速度分量由 $v_{ix}$ 变为 $-v_{ix}$,即大小不变,方向反向.这样,分子在碰撞过程中的动量改变为 $-mv_{ix} - (mv_{ix}) = -2mv_{ix}$.按动量定理,这就等于 $dA$ 施于分子的冲量,而根据牛顿第三定

律,分子施于 $dA$ 的冲量则为 $2mv_{ix}$.

其次,来确定在一段时间 $dt$ 内所有分子施于 $dA$ 的总冲量. 在全部速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的分子中,在时间 $dt$ 内能与 $dA$ 相碰的只是位于以 $dA$ 为底、$v_{ix}dt$ 为高,以 $\boldsymbol{v}_i$ 为轴线的斜形柱体内的那部分. 按上面所设,单位体积内速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的分子数为 $n_i$,所以在时间 $dt$ 内能与 $dA$ 相碰的分子数为 $n_i v_{ix}dtdA$. 因此,速度为 $\boldsymbol{v}_i$ 的一组分子在时间 $dt$ 内施于 $dA$ 的总冲量为

$$2n_i m v_{ix}^2 dAdt.$$

将这个结果对所有可能的速度求和,就得到所有分子施于 $dA$ 的总冲量 $dI$. 在求和时必须限制在 $v_{ix}>0$ 的范围内,因为 $v_{ix}<0$ 的分子是不会与 $dA$ 相碰的. 因此,

$$dI = \sum_{i(v_{ix}>0)} 2n_i m v_{ix}^2 dAdt.$$

容器中的气体作为整体来说并无运动,所以平均地讲,$v_{ix}>0$ 的分子数占总分子数的一半,而 $v_{ix}<0$ 的分子也占总数的一半. 如果求和时不受 $v_{ix}>0$ 这一条件的限制,则应在上式中除以 2,于是得到

$$dI = \sum_i n_i m v_{ix}^2 dAdt.$$

这个冲量体现出气体分子在时间 $dt$ 内对 $dA$ 的持续作用,$dI$ 和 $dt$ 之比即为气体施于器壁的宏观压力. 因此,如果以 $p$ 表示压强,则有

$$p = \frac{dI}{dtdA} = \sum_i n_i m v_{ix}^2 = m\sum_i n_i v_{ix}^2. \tag{2.1}$$

如果以 $\overline{v_x^2}$ 表示 $v_x^2$ 对所有分子的平均值,即令

$$\overline{v_x^2} = \frac{n_1 v_{1x}^2 + n_2 v_{2x}^2 + \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i}$$

$$= \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n},$$

则(2.1)式可写作

$$p = nm\overline{v_x^2}. \tag{2.2}$$

在平衡态下,气体的性质与方向无关,分子向各个方向运动的概率均等,所以对大量分子来说,三个速度分量平方的平均值必然相等,即

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

又因

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2,$$

或

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2},$$

所以有

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}. \tag{2.3}$$

把这个结果代入(2.2)式,即得

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}, \tag{2.4}$$

或

$$p = \frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}, \tag{2.5}$$

式中 $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$ 表示气体分子平动能的平均值. 因此,上式说明,理想气体的压强 $p$ 决定于单位体积内的分子数 $n$ 和分子的平均平动能 $\bar{\varepsilon}$. $n$ 和 $\bar{\varepsilon}$ 越大,$p$ 就越大.

(2.5)式把宏观量 $p$ 与微观量 $\frac{1}{2}mv^2$ 的平均值 $\bar{\varepsilon}$ 联系了起来. $p$ 可以由实验测定,而 $\bar{\varepsilon}$ 不能直接测定,所以(2.5)式无法直接用实验验证. 但是下面将见到,从这个公式出发能够满意地解释或推证许多实验定律.

在导出(2.5)式的过程中,我们已在(2.2)式和(2.3)式中引入了统计的概念和统计的方法,所以(2.5)式的得来,绝不只是用了力学原理,而且还必须用到统计的概念和统计的方法(平均的概念和求平均的方法). 同时,由上面的讨论可见,压强表示单位时间内单位面积器壁所获得的平均冲量. 由于分子对器壁的碰撞是断续的,分子施于器壁的冲量的大小涨落不定,所以压强 $p$ 是一个统计平均量. 在气体中,单位体积内的分子数也是涨落不定的,所以 $n$ 也是一个统计平均量. 因此,(2.5)式是表征三个统计平均量 $p$、$n$ 和 $\bar{\varepsilon}$ 之间相互联系的一个统计规律,而不是一个力学规律.

在上面的讨论中,我们没有考虑分子在向器壁运动的过程中可能因与其他分子碰撞而被折回的情形. 实际上,这种情形的存在并不影响讨论的结果. 在下一章中我们将见到,就大量分子的统计效果来讲,当速度为 $v_i$ 的分子因碰撞而速度发生改变时,必然有其他的分子因碰撞而具有 $v_i$ 的速度. 同时,根据假设 1,分子本身的大小可以忽略,所以其他被碰的分子到器壁的距离也与速度为 $v_i$ 的分子在不发生碰撞的情形下到器壁的距离完全一样.

在下一章中我们还将见到,分子速度的分布实际上是连续的,我们只能说速度分布在某一区间的平均分子数为多少,而不能说速度严格等于某一特定值的分子数为多少. 因此,本节各式中的求和号 $\sum_i$ 应理解为对所有可能速度的连续积分 $\iiint_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z$ 上面只是为了叙述的简便,才引用了求和号,但在实际求平均值时,仍需用积分的方法来处理问题.

## §3. 温度的微观解释

### 一、 温度的微观解释

根据理想气体的压强公式和物态方程,可以导出气体的温度与分子的平均平动能之间的关系,从而阐明温度这一概念的微观实质. 由(2.5)式

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$$

和理想气体物态方程

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

两式中消去压强 $p$,可得

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}\frac{1}{n}\frac{m}{M}\frac{RT}{V}.$$

因为 $n = \frac{N}{V}$,而 $N = \frac{m}{M}N_A$,$N_A = 6.022\,045 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$,表示一摩尔气体所含的分子数,称为阿伏伽德罗常量,所以

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T.$$

$R$ 和 $N_A$ 都是常量,它们的比值可用另一个常量 $k$ 来表示. $k$ 叫做玻耳兹曼常量,其值为

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314\,472\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}}{6.022\,142 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}}$$
$$= 1.380\,650 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}.$$

这样,上式就可写作

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT. \tag{2.6}$$

这说明,气体分子的平均平动动能只与温度有关,并与热力学温度成正比.

(2.6)式是使分子动理论适合于理想气体物态方程所必须满足的关系,也可以认为它是从分子动理论的角度对温度的定义. 总之,它从微观的角度阐明了温度的实质. 温度标志着物体内部分子无规则运动的剧烈程度,温度越高就表示平均说来物体内部分子热运动越剧烈.

(2.6)式揭示了宏观量 $T$ 和微观量的平均值 $\bar{\varepsilon}$ 之间的联系. 由于温度是与大量分子的平均平动能相联系的,所以温度是大量分子热运动的集体表现,也是含有统计意义的. 对于单个的分子,说它有温度是没有意义的.

[例题 1] 试求 $t_1 = 1\,000$ ℃和 $t_2 = 0$ ℃时,气体分子的平均平动能.

[解] 当 $t_1 = 1\,000$ ℃,即 $T_1 = 1\,273$ K 时,根据(2.6)式可得

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT_1 = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1\,273 \text{ J}$$

$$= 2.64 \times 10^{-20} \text{ J}.$$

同样可求得,当 $t_2 = 0$ ℃时,$\bar{\varepsilon} = 5.65 \times 10^{-21}$ J.

[例题 2] 在多高的温度下,气体分子的平均平动能等于一个电子伏特?

[解] 电子伏特是近代物理中常用的一种能量单位,用 eV 表示. 它指的是,一个电子在电场中通过电势差为 1 V(伏特)的区间时,由于电场力做功所获得的能量. 电子电荷量

$$e = 1.602\,176\,487 \times 10^{-19} \text{ C(库仑)},$$

所以电子通过电势差为 1 V 的区间时,电场力对它所做的功,即它所获得的能量为

$$A = 1.602\,176\,487 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1 \text{ V} = 1.602\,176\,487 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

这就是说,

$$1\text{eV} = 1.602\,176\,487 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

设气体的温度为 $T$ 时,其分子的平均平动能等于1 eV,则根据(2.6)式有

$$\frac{3}{2}kT = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

所以,

$$T = \frac{2}{3} \frac{1.60 \times 10^{-19} \text{ J}}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 7.73 \times 10^{3} \text{ K}.$$

即约为一万开.

在(2.6)式中,如果把 $\bar{\varepsilon}$ 写作 $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$,则可得到

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{\overline{3kT}}{m}} = \sqrt{\frac{\overline{3RT}}{M}}. \tag{2.7}$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ 为大量气体分子速率平方的平均值的平方根,叫做气体分子的方均根速率. 因为(2.7)式是一个统计的关系式,所以知道了宏观量 $T$ 和 $M$ 只能求出微观量 $v$ 的一种统计平均值 $\sqrt{\overline{v^2}}$,而不能算出每个分子的速率 $v$ 来. 虽然每个分子的速率不能算出来,但算出了统计平均值 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 后,就能使我们对气体分子的运动情况得到一些统计的了解,例如算出的 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 越大,我们就可推知气体中速率大的分子越多.

[例题 3] 试计算 0 ℃时氢分子的方均根速率. 已知氢气的摩尔质量为 $M$

$=2.02\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$.

[解] 已知 $T=273\ \mathrm{K}$, $M=2.02\times10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, 代入(2.7)式即可求得

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{M}}=\sqrt{\frac{3\times8.31\times273}{2.02\times10^{-3}}}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}=1\ 838\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}.$$

表 2-1 0 ℃时,几种气体分子的方均根速率

| 气 体 | 摩尔质量 $M/(10^{-3}\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}})$ | 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}/(\mathrm{m\cdot s^{-1}})$ |
|---|---|---|
| 氢 | 2.02 | 1 838 |
| 氮 | 4.0 | 1 311 |
| 水蒸气 | 18 | 615 |
| 氖 | 20.1 | 584 |
| 氮 | 28 | 493 |
| 一氧化碳 | 28 | 493 |
| 空 气 | 28.8 | 485 |
| 氧 | 32 | 461 |
| 二氧化碳 | 44 | 393 |

用同样的方法可计算出 0 ℃时其他气体分子的方均根速率. 表 2-1 中列出了计算结果.

## 二、 对理想气体定律的推证

上面是由理想气体的压强公式和实验规律——理想气体物态方程导出(2.6)式的. 在下一章我们将看到,(2.6)式是分子动理论的一个基本规律(能均分定理). 从这个关系式和理想气体的压强公式出发可以满意地解释或推证理想气体的一些实验定律. 也就是说,我们可以从分子动理论的一般规律出发,直接确定理想气体的宏观规律. 现在作为例子,我们来推证阿伏伽德罗定律和道尔顿定律.

**1. 阿伏伽德罗定律** 将(2.6)式代入(2.5)式可得

$$p=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}=\frac{2}{3}n\left(\frac{3}{2}kT\right)=nkT. \tag{2.8}$$

由此可见,在相同的温度和压强下,各种气体在相同的体积内所含的分子数相等. 这就是阿伏伽德罗定律.

在标准状态下,即

$$p=1\ \mathrm{atm}=1.013\ 250\times10^{5}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}},\ T=273.15\ \mathrm{K}$$

时,任何气体在 $1\ \mathrm{m^3}$ 中含有的分子数都等于

$$n=\frac{p}{kT}=\frac{1.013\ 250\times10^{5}}{1.380\ 650\times10^{-23}\times273.15}\ \mathrm{m^{-3}}$$

$$= 2.686\ 8 \times 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3},$$

这个数目叫做洛施密特(Loschmidt)常量.

**2. 道尔顿分压定律** 设有几种不同的气体,混合地贮在同一容器中,它们的温度相同. 根据(2.6)式,温度相同就反映各种气体分子的平均平动能相等,即

$$\bar{\varepsilon}_1 = \bar{\varepsilon}_2 = \cdots = \bar{\varepsilon}.$$

设单位体积内所含各种气体的分子数分别为 $n_1, n_2 \cdots$,则单位体积内混合气体的总分子数为

$$n = n_1 + n_2 + \cdots.$$

将这些关系代入(2.5)式,就得到混合气体的压强为

$$\begin{aligned} p &= \frac{2}{3}(n_1 + n_2 + \cdots)\bar{\varepsilon} \\ &= \frac{2}{3}n_1\bar{\varepsilon}_1 + \frac{2}{3}n_2\bar{\varepsilon}_2 + \cdots \\ &= p_1 + p_2 + \cdots, \end{aligned} \tag{2.9}$$

式中 $p_1 = \frac{2}{3}n_1\bar{\varepsilon}$, $p_2 = \frac{2}{3}n_2\bar{\varepsilon}$,……分别表示各种气体的分压强. 因此上式说明,混合气体的压强等于组成混合气体的各成分的分压强之和. 这就是道尔顿分压定律.

[**例题 4**] 一容器中贮有理想气体,压强为 1.0 bar(巴),温度为27 ℃,问每立方米内有多少个分子.

[**解**] 已知 $p = 1.0\ \mathrm{bar} = 1.0 \times 10^5\ \mathrm{N \cdot m^{-2}}$, $T = 300\ \mathrm{K}$, $k = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$,代入(2.8)式即得

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.0 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\ \mathrm{m^{-3}} = 2.4 \times 10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}.$$

## §4. 分 子 力

从分子动理论的观点看来,分子热运动和分子间的相互作用是决定物质各种热学性质的基本因素. 在气体中,虽然分子热运动占支配地位,但分子力也并非完全不起作用. 例如,在计算理想气体压强时提到的分子间的碰撞,实质上就是对分子间相互作用过程的一种简化处理,而要计算实际气体的压强,则必须较详尽地考虑分子间的相互作用. 在本节中,我们对分子间相互作用力的性质和规律作一些简单的介绍.

如前面指出,从许多简单的事实中,我们可以获得关于分子力的定性的概念. 当两个分子比较接近时,它们之间存在着引力;当分子彼此非常接近时,分子

力变为斥力.

根据现代分子结构的知识可知,分子由原子组成,而原子又由带正电的原子核和带负电的电子组成.带负电的电子绕原子核运动,形成电子云.分子力一部分是由于这些带电微粒之间的静电力,另外还决定于电子在运动过程中某些特定的相互联系(如运动情况完全相似的电子具有互相回避的倾向).

分子间互相作用的规律较复杂,很难用简单的数学公式来表示.在分子动理论中,一般是在实验的基础上采用一些简化模型来处理问题.一种常用的模型是假设分子间的相互作用力具有球对称性,并近似地用下列半经验公式来表示它:

$$F = \frac{\alpha}{r^s} - \frac{\beta}{r^t}, (s > t) \tag{2.10}$$

式中 $r$ 为两个分子中心间的距离,$\alpha$,$\beta$、$s$、$t$ 都是正数,需根据实验数据确定.(2.10)式中第一项是正的,代表斥力;第二项是负的,代表引力.由于 $s$ 和 $t$ 都比较大,所以分子力随分子间距离 $r$ 的增大而急剧地减小.这种力可以认为具有一定的有效作用距离,超出有效作用距离,作用力实际上可以完全忽略.由于 $s>t$,所以斥力的有效作用距离比引力的小.

图 2-7(a)中的两条虚线分别表示斥力和引力随距离变化的情况.由图可见,在一定距离 $r = r_0 = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\frac{1}{t-s}}$ 处,斥力和引力互相抵消,合力为零.这个位置叫做平衡位置.在平衡位置以内,即 $r < r_0$ 处,是强大的斥力作用范围.在平衡位置以外,即 $r > r_0$ 处,是引力的作用范围.

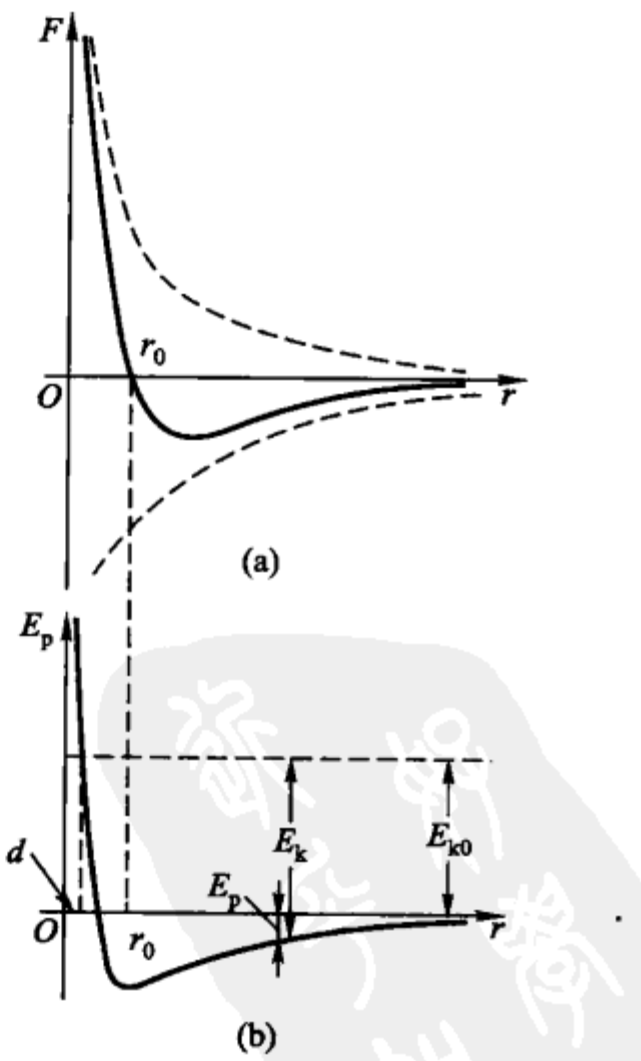



图 2-7

通常,更多的是用分子间的势能曲线来描述分子之间的相互作用.由于分子力是保守力,当两个分子间的距离改变 d$r$ 时,分子间势能的增量就等于分子力 $F$ 在距离 d$r$ 内所做的功的负值,即

$$\mathrm{d}E_\mathrm{p} = -F\mathrm{d}r.$$

如果选取两个分子相距极远($r = \infty$)时的势能为零,则距离为 $r$ 时的势能就是

$$E_\mathrm{p} = -\int_\infty^r F\mathrm{d}r = \frac{\alpha'}{r^{s-1}} - \frac{\beta'}{r^{t-1}}, \tag{2.11}$$

式中 $\alpha' = \frac{\alpha}{s-1}, \beta' = \frac{\beta}{t-1}$.

图 2-7(b)中的实线是分子势能曲线.在平衡

位置 $r=r_0$ 处，分子力 $F=0$，而 $F=-\dfrac{\mathrm{d}E_\mathrm{p}}{\mathrm{d}r}$，所以在这里势能有极小值. 当 $r<r_0$ 时，势能曲线有很陡的负斜率，这相当于很强的斥力；当 $r>r_0$ 时，势能曲线的斜率是正的，这相当于引力.

下面，我们根据势能曲线来说明两个分子的相互“碰撞”过程. 设一个分子静止不动，其中心固定在图 2-7(b)中坐标原点 $O$ 处. 另一个分子从极远处以动能 $E_{k0}$（这时势能为零，所以 $E_{k0}$ 也就是总能量 $E$）趋近. 当距离 $r>r_0$ 时，分子力是引力，所以势能 $E_\mathrm{p}$ 不断减小，而动能 $E_\mathrm{k}$ 不断增大；当 $r=r_0$ 时，势能最小，而动能最大. 当 $r<r_0$ 时，斥力随距离的减小很快地增加，这时势能急剧增大而动能减少. 当 $r=d$ 时，势能与分子原来在极远处的动能 $E_{k0}$ 相等，即动能全部转化为势能，分子的速度成为零，分子不能再趋近. 这时，分子在强大的斥力作用下被排斥开来. 这便是通常被形象地看作分子间的“弹性碰撞”过程. 从上面的分析可以看出，由于斥力的存在，两个分子在相隔一定距离 $r=d$ 处便互相排开. 因此，如果把分子看作直径为 $d$ 的弹性球，则分子的大小显然与原来的动能 $E_{k0}$ 有关. 但由于分子的势能曲线在斥力作用的一段非常陡，所以与不同的 $E_{k0}$ 相对应的 $d$ 值实际相差很小. 我们可以取 $d$ 的平均值为分子的有效直径. 实验表明，分子有效直径的数量级为 $10^{-10}$ m.

如果在温度比较低的情况下，分子平衡位置 $r=r_0$ 附近处的动能小于势能的绝对值，也就是说，分子所构成的系统的总能量小于零，则分子将在平衡位置附近做微小振动. 这便是物质处在凝聚态（液态或固态）时分子运动的图像.

在分子动理论中，除了上述模型外还常用到一些更加简化的模型，例如：

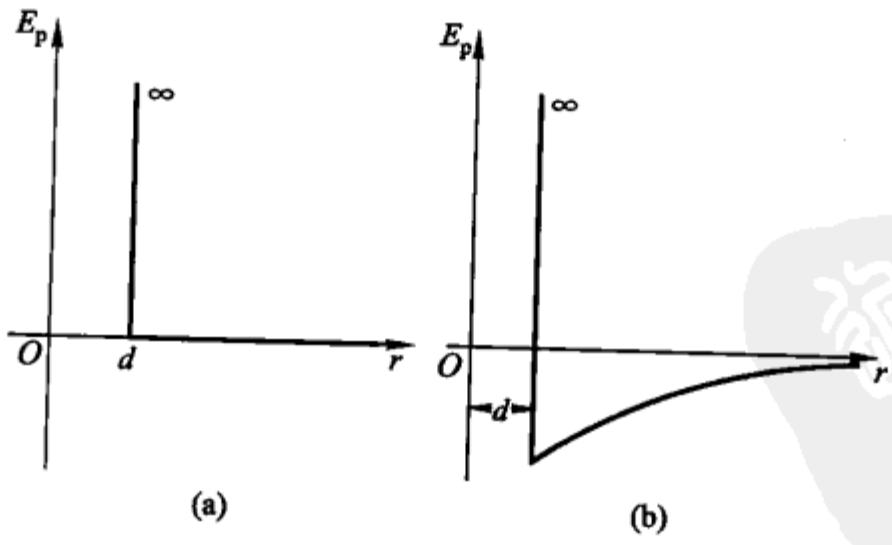



图 2-8

（1）刚球模型　假设

$$E_\mathrm{p}=\infty, \qquad \text{当 } r<d;$$

$$E_\mathrm{p}=0, \qquad \text{当 } r>d.$$

势能曲线如图 2 -8(a)所示.

(2) 苏则朗(Sutherland)模型 假设

$$E_p = \infty, \quad \text{当 } r < d;$$

$$E_p = -\frac{\beta'}{r^{t-1}}, \quad \text{当 } r > d.$$

即把分子看作相互间有吸引力的刚球,其势能曲线如图 2 -8(b)所示.

## §5. 范德瓦耳斯气体的压强

如 §2 中指出,理想气体是一个近似的模型,它忽略了分子的体积(更确切地讲,也就是分子间的斥力)和分子间的引力. 克劳修斯和荷兰物理学家范德瓦耳斯(van der Waals,1837—1923)把气体分子看作有相互吸引作用的刚球,将理想气体的压强加以修正,从而导出了范德瓦耳斯方程.

### 一、 分子体积所引起的修正

根据物态方程,1 mol 理想气体的压强为

$$p = \frac{RT}{V_m}.$$

由于在理想气体模型中把分子看成是没有体积的质点,所以 $V_m$ 也就是每个分子可以自由活动的空间的体积. 如果把分子看作有一定体积的刚球,则每个分子能自由活动的空间不再等于容器的容积 $V_m$,而应从 $V_m$ 中减去一个反映气体分子所占有体积的改正量 $b$. 这样,就应把理想气体的压强修正为

$$p = \frac{RT}{V_m - b},$$

式中的改正量 $b$ 可用实验方法测定. 从理论上可以证明 $b$ 的数值约等于 1 mol 气体内所有分子体积总和的四倍. 由于分子有效直径的数量级为 $10^{-10}$ m,所以可估计出 $b$ 的大小:

$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 \approx 10^{-5}\ \mathrm{m^3/mol},$$

式中 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 为阿伏伽德罗常量. 在标准状态下,1 mol 气体的体积为 $22.4 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}$,$b$ 仅为 $V_m$ 的万分之四,所以是可以忽略的. 但是,如果压强增大,例如增大到1 000 atm时,设想玻意耳定律仍能应用,则气体的体积将缩小到 $22.4 \times 10^{-3}/1\ 000\ \mathrm{m^3} = 22.4 \times 10^{-6}\ \mathrm{m^3}$. 显然,这时改正量 $b$ 就十分必要了.

为了确定 $b$,我们设想在气体内除某一分子,如分子 α 外,其他分子都"冻结"在一定的位置上,分子 α 在运动过程中不断与它们相碰. 如果用 $d$ 表示分子的有效直径,则如图 2 -9(a)

所示，当分子 α 与任一分子 β 相碰时，它们中心间的距离就是 $d$. 现在设想如图 2－9(b)所示，分子 α 收缩成一个几何点，而其他分子的直径都扩展为 $2d$，则碰撞时 α 与 β 中心间的距离仍保持为 $d$. 这就是说，当分子 α 趋近任一其他分子时，α 的中心将被排除于直径为 $2d$ 的球形区域外，实际上，确切地讲，只有这些球形区域面对着分子 α 的一半是 α 的中心不可能进入的. 这样，就可确定改正量 $b$ 为

$$b = (N_A - 1) \times \frac{1}{2} \times \frac{4}{3}\pi d^3 \approx N_A \times \frac{16}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3.$$

每个分子的体积为$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$，所以 $b$ 约等于 1 mol 气体内所有分子体积的总和的四倍.

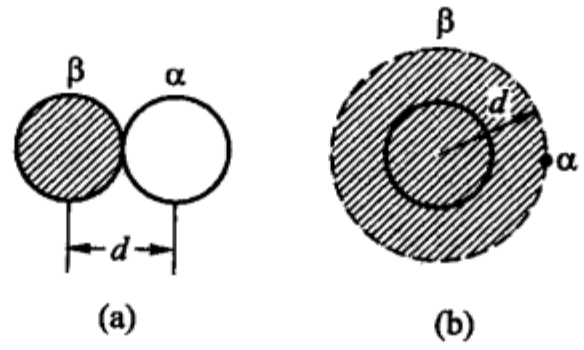



图 2－9

## 二、 分子间引力所引起的修正

如上节指出，引力随分子间距离的增大而急剧减小；引力有一定的有效作用距离 $s$，超出此距离，引力实际上可以忽略. 因此，对于气体分子内部任一分子 α(图 2－10)，只有处在以它为中心、以引力有效作用距离 $s$ 为半径的球形作用圈内的分子才对它有吸引作用. 由于这些分子相对于 α 作对称分布，所以它们对 α 的引力互相抵消. 靠近器壁的分子 β，处境与 α 不同. 因为以 β 为中心的引力作用圈一部分在气体里面，一部分在气体外面，也就是说，一边有气体分子吸引 β，一边没有. 显然，总的效果是使 β 受到一个垂直于器壁指向气体内部的拉力. 因此，如果在靠近器壁处取一厚度为 $s$ 的区域 $ABB'A'$(图 2－11)，则分子在进入这个区域之前的运动情况与没有引力作用一样. 设想分子在 $A'B'$ 处就与器壁相碰，则所产生的压强就应等于$\frac{RT}{V_m - b}$(考虑了分子的体积). 但实际上分子必须通过这个区域才能与器壁相碰，而分子在这个区域中受到的向内的拉力 $f$ 将使它在垂直于器壁方向上的动量减小，因而在碰壁对它施于器壁的冲量也减小，这样器壁实际受到的压强要比上面的值小一些. 这就是说，考虑到分子间的引力，气体施于器壁的压强实际为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \Delta p. \tag{2.12}$$

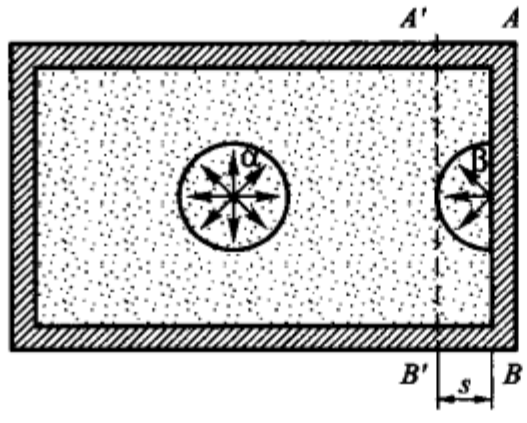



图 2－10

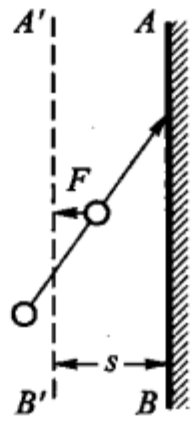



图 2－11

通常称 $\Delta p$ 为气体的内压强.

根据 §2 中的讨论可知,从分子动理论的观点看来,压强等于气体分子在单位时间内施于单位面积器壁的冲量的统计平均值. 因此,如以 $\Delta k$ 表示因内向拉力 $F$ 作用使分子在垂直于器壁方向上动量减少的数值,则

$\Delta p$ =(单位时间内与单位面积器壁相碰的分子数)$\times 2\Delta k$. 显然,$\Delta k$ 与向内的拉力成正比,而这个拉力又与单位体积内的分子数 $n$ 成正比,所以

$$\Delta k \propto n.$$

但同时,单位时间内与单位面积相碰的分子数也与 $n$ 成正比,所以

$$\Delta p \propto n^2 \propto \frac{1}{V_m^2}.$$

写作等式有

$$\Delta p = \frac{a}{V_m^2},$$

比例系数 $a$ 由气体的性质决定. 它表示 1 mol 气体在占有单位体积时,由于分子间相互吸引作用而引起的压强减小量.

把这个结果代入(2.12)式,就得到 1 mol 范德瓦耳斯气体的压强为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}. \tag{2.13}$$

由此可导出适用于 1 mol 气体的范德瓦耳斯方程:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT.$$

在上面的讨论中,我们没有考虑气体分子与器壁分子之间的相互作用. 分子在接近器壁时,不但受到其他气体分子向内(即指向气体内部)的拉力,还必然要受到器壁分子向外(即指向器壁)的吸力. 而且由于器壁内分子的数密度比气体内大很多倍,所以这一向外的吸力就应比向内的拉力大很多倍. 既然向内的拉力会减小分子碰壁的冲量,因而使压强减小. 那么器壁分子向外的吸力就将增大分子碰壁的冲量,而且似乎应当产生一个相反的、使压强增大

的效果. 但是实际情况并不如此,器壁分子向外的吸力对压强并无影响.

理解这个问题的关键就在于必须注意到,在器壁吸引气体分子的同时,气体分子也在吸引器壁. 这就是说,在这种情况下来计算器壁所受的压强时,除了应考虑气体分子在碰壁的一瞬间施于器壁的冲量外,还需考虑气体分子在靠近器壁时对器壁的向内的吸引力的冲量.

假设气体分子在进入靠近器壁的、厚度为 $s'$ 的区域内时就受到器壁的吸力 $F'$. 如果向器壁运动的分子通过这个区域所需的时间为 $\delta t$,则由于器壁的吸力,气体分子在垂直于器壁方向上的动量增加量就是 $\delta k = \overline{F'}\delta t$(因 $F'$ 是变力,所以需引入平均力 $\overline{F'}$). 显然,根据牛顿第三定律,在这接近器壁的过程中,气体分子也施于器壁一个同样大小的、向内的冲量 $\overline{F'}\delta t$. 由于动量的增大,气体分子在碰壁时施于器壁的冲量相应地增加了 $2\delta k = 2\,\overline{F'}\delta t$. 然后,气体分子在离开器壁通过厚度为 $s'$ 的区域时,又与接近器壁时一样,受到器壁向外的吸力,同时气体分子又施于器壁一向内的冲量 $\overline{F'}\delta t$. 总起来讲,由于气体分子与器壁的相互吸引作用,每个分子在碰壁时施于器壁的向外的冲量确实增大了 $2\,\overline{F'}\delta t$,但是这个分子在接近与离开器壁的两段过程中,每次都因它对器壁有吸引作用而施于器壁一向内的冲量 $\overline{F'}\delta t$,合起来正好抵消掉碰壁时向外的冲量的增加. 因此,器壁与气体分子间的相互吸引作用虽然确实改变了气体分子在靠近器壁时的运动情况,但并不改变气体分子施于器壁的总冲量,因而就不影响压强.

## 第二章思考题

1. 何谓理想气体? 这个概念是怎样在实验的基础上抽象出来的? 从微观结构来看,它与实际气体有何区别?

2. 在推导理想气体压强公式的过程中,什么地方用到了理想气体的假设? 什么地方用到了平衡态的条件? 什么地方用到了统计平均的概念?

3. 设气体的温度为 273 K,压强为 1.0 atm. 设想每个分子都处在相同的一个小立方体的中心,试用阿伏伽德罗常量求这些小立方体的边长. 取分子的直径为 $3.0\times10^{-10}$ m,试将小立方体的边长与分子的直径相比较.

1 mol 水的体积为 $1.8\times10^{-5}$ m$^3$,重复上述计算,求出每个水分子所占的小立方体的边长,再将这个边长与分子的直径($3.0\times10^{-10}$ m)相比较.

4. 温度为 273 K 的氧气贮在边长为 0.30 m 的立方容器里,当一个分子下降的高度等于容器的边长时,其重力势能改变多少? 试将重力势能的改变与其平均平动能相比较.

5. 气体处于平衡态时,其分子的平均速度为多大? 平均动量为多大?

6. 气体处于平衡态时,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?

7. 在推导理想气体的压强公式时,为什么可以不考虑分子间的相互碰撞?

8. 在推导理想气体的压强公式时,曾假设分子与器壁间的碰撞是完全弹性的.实际上,器壁可以是非弹性的,只要器壁和气体的温度相同,弹性和非弹性的效果并没有什么不同.试解释之.

9. 设想在理想气体内部取一小截面 $dA$,则两边气体将通过 $dA$ 互施压力.试从分子动理论的观点阐明这个压力是怎样产生的,并证明压强同样为 $p=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$.

10. 保持气体的压强恒定,使其温度升高一倍,则每秒与器壁碰撞的气体分子数以及每个分子在碰撞时施于器壁的冲量将如何变化?

11. 温度的实质是什么?对于单个分子能说它的温度有多高吗?为什么?

12. 从分子动理论的观点说明大气中氢含量极少的原因.

13. 一瓶氧气,在高速运输的过程中突然被迫停止下来,瓶内氧气的压强和温度会有什么变化?

14. 一定质量的气体,当温度保持恒定时,其压强随体积的减小而增大;当体积保持恒定时,其压强随温度的升高而增大.从微观的角度看来,这两种使压强增大的过程有何区别?

15. 从分子动理论的观点说明:当气体的温度升高时,只要适当地增大容器的容积,就可使气体的压强保持不变.

16. 两瓶不同种类的气体,它们的温度和压强相同,但体积不同,问:

(1) 单位体积内的分子数是否相同?

(2) 单位体积内的气体质量是否相同?

(3) 单位体积内气体分子的总平动能是否相同?

17. 范德瓦耳斯方程中$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)$和$(V_m-b)$两项各有什么物理意义?其中 $p$ 表示的是理想气体的压强还是范氏气体的压强?

18. 在一定的温度和体积下,由理想气体物态方程和范德瓦耳斯方程算出的压强哪个大?为什么?

19. 范德瓦耳斯气体和理想气体内部压强产生的原因是否相同?

## 第二章习题

1. 目前可获得的极限真空度为 $10^{-13}$ mmHg 的数量级,问在此真空度下每立方厘米内有多少个空气分子.设空气的温度为 27 ℃.

2. 钠黄光的波长为 5 893 Å，即 $5.893\times10^{-7}$ m. 设想一立方体每边长 $5.893\times10^{-7}$ m，试问在标准状态下，其中有多少个空气分子.

3. 一容积为 11.2 L 的真空系统已被抽到 $1.0\times10^{-5}$ mmHg 的真空. 为了提高其真空度，将它放在 300 ℃ 的烘箱内烘烤，使器壁释放出所吸附的气体. 若烘烤后压强增为 $1.0\times10^{-2}$ mmHg，问器壁原来吸附了多少个气体分子.

4. 容积为 2 500 $cm^3$ 的烧瓶内有 $1.0\times10^{15}$ 个氧分子，有 $4.0\times10^{15}$ 个氮分子和 $3.3\times10^{-7}$ g 的氩气. 设混合气体的温度为 150 ℃，求混合气体的压强.

5. 一容器内贮有氧气，其压强为 $p=1.0$ atm，温度为 $t=27$ ℃，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) 分子的平均平动能.

6. 在常温下(例如 27 ℃)，气体分子的平均平动能等于多少 eV？在多高的温度下，气体分子的平均平动能等于1 000 eV？

7. 1 mol 氦气，其分子热运动动能的总和为 $3.75\times10^3$ J，求氦气的温度.

8. 质量为 10 g 的氮气，当压强为 1.0 atm，体积为 7 700 $cm^3$ 时，其分子的平均平动能是多少？

9. 质量为 50.0 g、温度为 18.0 ℃ 的氦气装在容积为 10.0 L 的封闭容器内，容器以 $v=200$ m/s 的速率做匀速直线运动. 若容器突然停止，定向运动的动能全部转化为分子热运动的动能，则平衡后氦气的温度和压强将各增大多少？

10. 有六个微粒，试就下列几种情形计算它们的方均根速率：

(1) 六个的速率均为 10 m/s；

(2) 三个的速率为 5 m/s，另三个的为 10 m/s；

(3) 三个静止，另三个的速率为 10 m/s.

11. 试计算氢气、氧气和汞蒸气分子的方均根速率，设气体的温度为300 K. 已知氢气、氧气和汞蒸气的相对分子质量分别为 2.02、32.0 和 201.

12. 气体的温度为 $T=273$ K，压强为 $p=1.00\times10^{-2}$ atm，密度为

$$\rho = 1.29\times10^{-5}\ \mathrm{g/cm^3}.$$

(1) 求气体分子的方均根速率.

(2) 求气体的相对分子质量，并确定它是什么气体.

13. 若使氢分子和氧分子的方均根速率等于它们在地球表面上的逃逸速率，各需多高的温度？

若使氢分子和氧分子的方均根速率等于它们在月球表面上的逃逸速率，各需多高的温度？

14. 一立方容器,每边长 1.0 m,其中贮有标准状态下的氧气,试计算容器一壁每秒受到的氧分子碰撞的次数.设分子的平均速率和方均根速率的差别可以忽略.

15. 估算空气分子每秒与 1.0 $cm^2$ 墙壁相碰的次数,已知空气的温度为 300 K、压强为 1.0 atm,平均相对分子质量为 29.设分子的平均速率和方均根速率的差别可以忽略.

16. 一密闭容器中贮有水及其饱和蒸汽,水汽的温度为 100 ℃,压强为 1.0 atm.已知在这种状态下每克水汽所占的体积为 1 670 $cm^3$,水的汽化热为 2 250 J/g.

(1) 每立方厘米水汽中含有多少个分子?

(2) 每秒有多少个水汽分子碰到水面上(单位面积)?

(3) 设所有碰到水面上的水汽分子都凝聚为水,则每秒有多少分子从单位面积水面逸出?

(4) 试将水汽分子的平均平动能与每个水分子逸出所需的能量相比较.

17. 当液体与其饱和蒸气共存时,汽化率与凝结率相等.设所有碰到液面上的蒸气分子都能凝聚为液体,并假定当把液面上的蒸气迅速抽去时液体的汽化率与存在饱和蒸气时的汽化率相同.已知水银在 0 ℃时的饱和蒸气压为 $185 \times 10^{-6}$ mmHg,汽化热为 80.5 cal/g,问每秒通过每平方厘米液面有多少克水银向真空中汽化.

18. 已知对于氧气,范德瓦耳斯方程中的常量 $b = 0.031\ 83\ L \cdot mol^{-1}$,设 $b$ 等于 1 mol 氧气分子体积总和的四倍,试计算氧分子的直径.

19. 把标准状态下 22.4 L 的氮气不断压缩,它的体积将趋近多少升?设此时氮分子是一个挨着一个紧密排列的,试计算氮分子的直径.此时由分子间引力所产生的内压强约为多大?已知对于氮气,范德瓦耳斯方程中的常量 $a = 1.390\ atm \cdot L^2 \cdot mol^{-2}$,$b = 0.039\ 13\ L \cdot mol^{-1}$.

20. 一立方容器的容积为 $V$,其中贮有 1 mol 气体.设把分子看作直径为 $d$ 的刚体,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 $N_A$ 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.

# 第三章　气体分子热运动速率和能量的统计分布律

## §1. 气体分子的速率分布律

气体分子以各种大小的速度沿各个方向运动着，而且由于相互碰撞，每个分子的速度都在不断地改变. 因此，若在某一特定的时刻去考察某一特定的分子，则它的速度具有怎样的数值和方向，完全是偶然的. 然而，就大量分子整体看来，在一定的条件下，它们的速度分布却遵从着一定的统计规律. 在本节中，我们研究平衡态下气体分子速率的统计分布规律，并结合这个具体问题来阐明统计规律的一些性质和特点..

### 一、 速率分布函数

为了描述气体分子按速率的分布情况，研究它的定量规律，首先需要引入速率分布函数的概念. 令 $N$ 表示一定量气体的总分子数，$\mathrm{d}N$ 表示速率分布在某一区间 $v \sim v+\mathrm{d}v$（如 500 ~ 510 m/s 或 600 ~ 610 m/s）内的分子数，则 $\frac{\mathrm{d}N}{N}$ 就表示分布在这一区间内的分子数占总分子数的比率. 显然，在不同的速率 $v$（如500 m/s和600 m/s）附近取相等的间隔（如取 $\mathrm{d}v = 10$ m/s），比率 $\frac{\mathrm{d}N}{N}$ 的数值一般是不同的. 也就是说，比率 $\frac{\mathrm{d}N}{N}$ 与速率 $v$ 有关，它与 $v$ 的一定函数成正比. 另一方面，在给定的速率 $v$ 附近，如果所取的间隔 $\mathrm{d}v$ 越大，则分布在这个区间内的分子数就越多，比率 $\frac{\mathrm{d}N}{N}$ 也就越大，当 $\mathrm{d}v$ 足够小时，总可以认为 $\frac{\mathrm{d}N}{N}$ 与 $\mathrm{d}v$ 成正比. 总起来说，我们有

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = f(v)\,\mathrm{d}v, \tag{3.1}$$

上式中的 $f(v) = \frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}$，表示分布在速率 $v$ 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率. 对于处在一定温度下的气体，它只是速率 $v$ 的函数，叫做气体分子的速率分布函数.

如果确定了速率分布函数 $f(v)$，就可以用积分的方法求出分布在任一有限

速率范围 $v_1 \sim v_2$(如 500 ~ 600 m/s)内的分子数占总分子数的比率:

$$\frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)\,\mathrm{d}v. \tag{3.2}$$

由于全部分子百分之百地分布在由 0 到 ∞ 整个速率范围内,所以如果在上式中取 $v_1 = 0, v_2 = \infty$,则结果显然为 1,即

$$\int_0^{\infty} f(v)\,\mathrm{d}v = 1. \tag{3.3}$$

这个关系式是由速率分布函数 $f(v)$ 本身的物理意义所决定的,它是速率分布函数 $f(v)$ 所必须满足的条件,叫做速率分布函数的归一化条件.

## 二、 麦克斯韦速率分布律

在近代测定气体分子速率的实验获得成功之前,麦克斯韦(Maxwell)、玻耳兹曼(Boltzmann)等人已从理论(概率论、统计力学等)上确定了气体分子按速率分布的统计规律. 结果指出,在平衡状态下,分布在任一速率区间 $v \sim v + \mathrm{d}v$ 内的分子的比率为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-mv^2/2kT} v^2\,\mathrm{d}v,$$

即速率分布函数为

$$f(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-mv^2/2kT} v^2, \tag{3.4}$$

式中 $T$ 是气体的热力学温度,$m$ 是每个分子的质量,$k$ 是玻耳兹曼常量. 以上结论叫做麦克斯韦速率分布律.

图 3 - 1 中的曲线是根据(3.4)式画出的,表示 $f(v)$ 与 $v$ 之间的函数关系,叫做速率分布曲线. 它形象地描绘出气体分子按速率分布的情况. 图中任一区间 $v \sim v + \mathrm{d}v$ 内曲线下的窄条面积表示速率分布在这区间内分子的比率 $\frac{\mathrm{d}N}{N}$,而任一

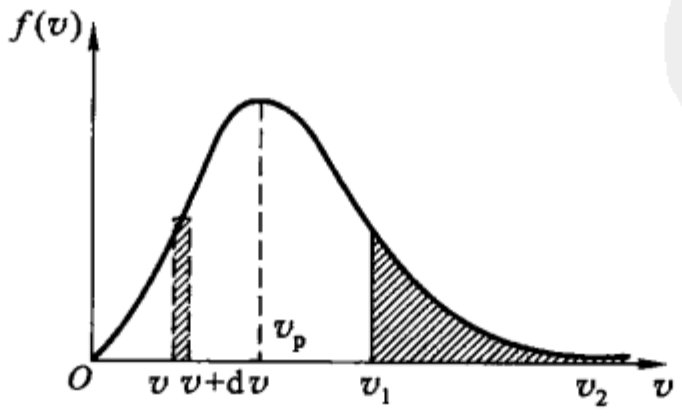



图 3 - 1

有限范围 $v_1 \sim v_2$ 内曲线下的面积则表示分布在这范围内分子的比率$\frac{\Delta N}{N}$. 由图可见,速率分布曲线从坐标原点出发,经过一极大值后,随速率的增大而渐近于横坐标轴. 这说明,气体分子的速率可以取由 0 到 ∞ 之间的一切数值,速率很大和很小的分子所占的比率实际都很小,而具有中等速率的分子所占的比率却很大. 与 $f(v)$ 极大值对应的速率叫做最概然速率,通常用 $v_p$ 表示. 它的物理意义是,如果把整个速率范围分成许多相等的小区间,则分布在 $v_p$ 所在的区间内的分子比率最大. 要确定 $v_p$,可以取速率分布函数 $f(v)$ 对速率 $v$ 的一级微商,并令它等于零,即令

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}f(v) = 0.$$

将(3.4)式代入上式,即可解出

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}. \tag{3.5}$$

即温度越高,$v_p$ 越大;分子的质量越大,$v_p$ 越小.

(3.5)式表明,对于给定的气体(即 $m$ 一定),分布曲线的形状随温度而变;在同一温度下,分布曲线的形状因气体的不同(即 $m$ 不同)而异. 图 3-2 中画出了两个不同温度下的分布曲线,其中虚线与较高的温度对应. 温度的高低反映气体分子无规则运动的剧烈程度. 当温度升高时,气体中速率较小的分子减少而速率较大的分子加多,最概然速率变大,所以曲线的高峰移向速率大的一方. 但由于曲线下的总面积应恒等于 1,所以温度升高时曲线变得较为平坦.

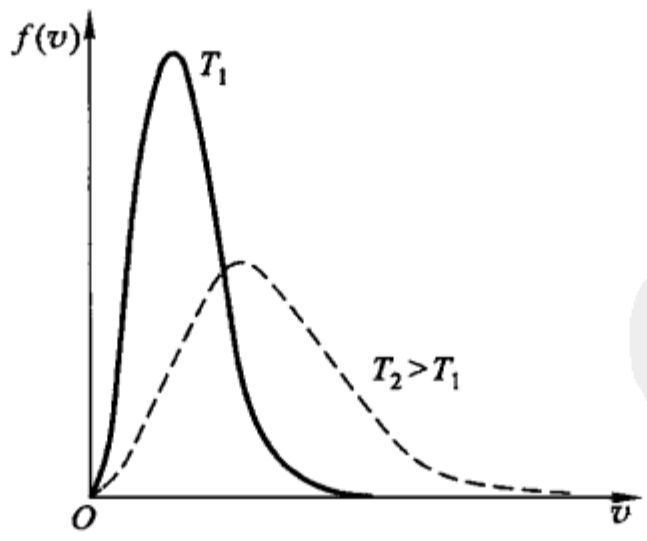



图 3-2

图 3-2 中的曲线,也可理解为在同一温度下不同气体的分布曲线. 根据(3.5)式,最概然速率 $v_p$ 与分子质量的平方根$\sqrt{m}$成反比,所以可断定图中实线对应于分子质量(或相对分子质量)较大的气体,而虚线对应于分子质量(或相

对分子质量)较小的气体.

需要指出的是,(3.1)和(3.2)式中的 $dN$ 和 $\Delta N$ 都指的分子数的统计平均值. 在任一瞬时实际分布在某一速率区间内的分子数;一般说来是与统计平均值有偏差的. 偏差有时大,有时小;有时正,有时负. 这种对于统计规律的偏离现象叫做涨落现象. 概率论指出,如果按速率分布律推算出分布在某一速率区间内的分子数的统计平均值为 $\Delta n$,则实际分子数对于这一统计平均值的偏离范围,即涨落幅度基本上是 $\pm\sqrt{\Delta n}$,而涨落的百分数就是 $\frac{\sqrt{\Delta n}}{\Delta n}=\frac{1}{\sqrt{\Delta n}}$. 举例来说,如果 $\Delta n=10^6$,则涨落幅度为 1 000,即实际分子数介于 99.9 万和 100.1 万之间,偏差不过是分子数的千分之一. 但如果 $\Delta n=1$,则 $\pm\sqrt{\Delta n}=\pm 1$,偏差就变得与分子数可比拟了. 由此可知,分子数 $\Delta n$ 越大,涨落的百分数就越小,即相对地说涨落现象越不显著;反之,涨落的百分数就越大,统计规律的结论就失去了意义. 因此,麦克斯韦速率分布律只对大量分子组成的体系才成立. 由此可看出,如果说具有某一确定速率的分子有多少,是根本没有意义的.

麦克斯韦速率分布律只适用于气体的平衡态. 例如,设想把一容器用绝热隔板分成两部分,两边的气体开始时保持不同的温度,则两部分气体分子各自有一定的速率分布. 如果把隔板抽开,则抽开后的一瞬间,气体处在非平衡态,分子的速率不遵从麦克斯韦分布. 经过一段时间,气体分子通过碰撞互相交换动量和能量,最后达到新的平衡态,气体分子又处于新的温度下的麦克斯韦分布. 这就是说,气体由非平衡态达到平衡态的过程是通过分子间的碰撞来实现的,因此分子间的碰撞是使分子达到并保持确定分布的决定因素.

## 三、 用麦克斯韦速率分布函数求平均值

分子速率的统计分布律对于研究许多与分子无规则运动有关的现象具有重要意义. 应用麦克斯韦速率分布函数可以求出一些与分子无规则运动有关的物理量的统计平均值. 作为例子,下面来确定气体分子的平均速率和方均根速率.

大量分子的速率的算术平均值叫做分子的平均速率,通常用 $\bar{v}$ 表示. 根据(3.1)式,分布在任一速率区间内的分子数为

$$dN = Nf(v)\,dv.$$

由于 $dv$ 很小,所以可近似地认为这 $dN$ 个分子的速率是相同的,都等于 $v$. 这样,这 $dN$ 个分子的速率的总和就是 $vNf(v)\,dv$. 把这个结果对所有可能的速率间隔求和就得到全部分子的速率的总和,再除以总分子数 $N$,即求出分子的平均速率 $\bar{v}$. 考虑到分子的速率是连续分布的,应该用积分代替求和,所以有

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty vNf(v)\,\mathrm{d}v}{N} = \int_0^\infty vf(v)\,\mathrm{d}v.$$

将(3.4)式代入上式积分①,就得到

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_0^\infty vf(v)\,\mathrm{d}v \\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-mv^2/2kT}v^3\,\mathrm{d}v \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.59\sqrt{\frac{RT}{M}}.\end{aligned} \tag{3.6}$$

按相同的道理,可求得分子速率平方的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \frac{\int_0^\infty v^2Nf(v)\,\mathrm{d}v}{N} \\ &= \int_0^\infty v^2f(v)\,\mathrm{d}v \\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-mv^2/2kT}v^4\,\mathrm{d}v \\ &= \frac{3kT}{m}.\end{aligned}$$

由此可得到分子的方均根速率为

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73\sqrt{\frac{RT}{M}}. \tag{3.7}$$

这与第二章§2中导出的结果完全一致.

由上面的结果可见,气体分子的三种速率 $v_p$、$\bar{v}$ 和 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 都与 $\sqrt{T}$ 成正比,与 $\sqrt{m}$ 或 $\sqrt{M}$ 成反比. 在这三种速率中,方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 最大,平均速率 $\bar{v}$ 次之,最概然速率 $v_p$ 最小. 在室温下,它们的数量级一般为几百米每秒. 这三种速率就不同的问题有各自的应用. 举例来说,在讨论速率分布时,要用到最概然速率;在计算分子运动的平均距离时,要用到平均速率;在计算分子的平均平动能时,则要用到方均根速率.

---

① 令 $\lambda = \frac{m}{2kT}$,由附录3-1中的积分表可查到

$$\int_0^\infty v^3\mathrm{e}^{-\lambda v^2}\,\mathrm{d}v = \frac{1}{2\lambda^2};$$

$$\int_0^\infty v^4\mathrm{e}^{-\lambda v^2}\,\mathrm{d}v = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}.$$

## 四、 麦克斯韦速度分布律

以上讨论的只是气体分子按速率分布的规律，对分子的速度的方向未作任何确定. 下面进一步介绍气体分子按速度分布的规律.

用$\boldsymbol{v}$表示气体分子的速度矢量，用$v_x$、$v_y$和$v_z$分别表示$\boldsymbol{v}$沿直角坐标轴$x$、$y$和$z$的分量. 从理论上可以导出：在平衡状态下，速度分量$v_x$在区间$v_x \sim v_x + \mathrm{d}v_x$内，$v_y$在区间$v_y \sim v_y + \mathrm{d}v_y$内，$v_z$在区间$v_z \sim v_z + \mathrm{d}v_z$内的分子的比率为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} \mathrm{d}v_x\, \mathrm{d}v_y\, \mathrm{d}v_z. \tag{3.8}$$

这个结论叫做麦克斯韦速度分布律.

引用速度空间的概念，可以对这个定律得到更直观的理解. 以$v_x$、$v_y$、$v_z$为轴的直角坐标系（或以$v$、$\theta$、$\varphi$为坐标的球坐标系）所确定的空间叫做速度空间. 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箭头表示. 因此，速度分量限制在$v_x \sim v_x + \mathrm{d}v_x$、$v_y \sim v_y + \mathrm{d}v_y$、$v_z \sim v_z + \mathrm{d}v_z$内这一条件，表示所指的是这样一些分子，它们的速度矢量的端点都在一定的体积元$\mathrm{d}\omega = \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y\, \mathrm{d}v_z$内[见图 3 -3(a)].

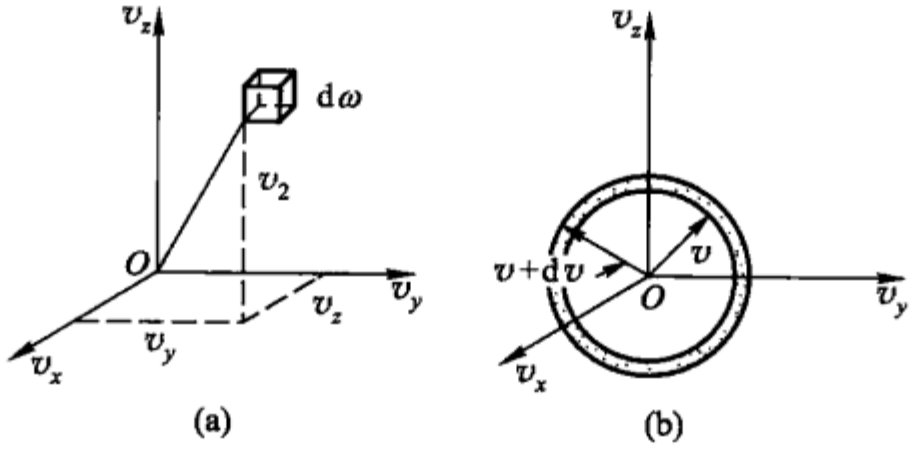



图 3 -3

显然，前述的速率分布律是这个较普遍的规律的特殊情形，前者实际上是由后者导出的. 在讨论速率分布时，速度矢量的大小被限制在一定的区间$v \sim v + \mathrm{d}v$内，而速度矢量的方向则可任意. 由图 3 -3(b)可见，满足这个条件的速度矢量，其端点都落在半径为$v$，厚度为$\mathrm{d}v$的球壳层内. 这个球壳层的体积等于其内壁的面积$4\pi v^2$乘以厚度$\mathrm{d}v$，即

$$\mathrm{d}\omega = 4\pi v^2 \mathrm{d}v.$$

以$\mathrm{d}\omega$代替(3.8)式中的$\mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y\, \mathrm{d}v_z$，并且考虑到$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$，就可由(3.8)式导出速率分布公式：

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-mv^2/2kT} v^2 \mathrm{d}v.$$

由(3.8)式还可推出速度的三个分量的分布函数. 例如,取 $-\infty$ 和 $+\infty$ 为积分的下限和上限,将(3.8)式先后对 $v_y$ 和 $v_z$ 积分,即可求出速度分量 $v_x$ 在区间 $v_x \sim v_x + \mathrm{d}v_x$ 内($v_y$ 和 $v_z$ 不受限制,可取一切可能的值)的分子数 $\mathrm{d}N_{v_x}$ 占总分子数 $N$ 的比率:

$$\frac{\mathrm{d}N_{v_x}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{d}v_x \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-mv_y^2/2kT}\mathrm{d}v_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-mv_z^2/2kT}\mathrm{d}v_z.$$

查附录 3 -1 中的积分表,可求出

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-mv_y^2/2kT}\mathrm{d}v_y = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-mv_z^2/2kT}\mathrm{d}v_z = \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}.$$

代入前式即得

$$\frac{\mathrm{d}N_{v_x}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{d}v_x.$$

因此,速度分量 $v_x$ 的分布函数为

$$f(v_x) = \frac{\mathrm{d}N_{v_x}}{N\mathrm{d}v_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}. \tag{3.9}$$

同样可求得速度分量 $v_y$ 和 $v_z$ 的分布函数分别为

$$f(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-mv_y^2/2kT};$$

$$f(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-mv_z^2/2kT}.$$

[**例题**] 用麦克斯韦速度分布律求每秒碰到单位面积器壁上的气体分子数.

[**解**] 取直角坐标系 $xyz$,在垂直于 $x$ 轴的器壁上取一小块面积 $\mathrm{d}A$. 设单位体积内的气体分子数为 $n$,则单位体积内速度分量 $v_x$ 在 $v_x \sim v_x + \mathrm{d}v_x$ 之间的分子数为 $nf(v_x)\mathrm{d}v_x$. 在所有 $v_x$ 介于 $v_x \sim v_x + \mathrm{d}v_x$ 之间的分子中,在一段时间 $\mathrm{d}t$ 内能够与 $\mathrm{d}A$ 相碰的分子只是位于以 $\mathrm{d}A$ 为底、以 $v_x\,\mathrm{d}t$ 为高的柱体内的那一部分,其数目为 $nf(v_x)\mathrm{d}v_x \cdot v_x\,\mathrm{d}t\mathrm{d}A = nv_x f(v_x)\mathrm{d}v_x \cdot \mathrm{d}t\mathrm{d}A$. 因此,每秒碰到单位面积器壁上速度分量 $v_x$ 在 $v_x \sim v_x + \mathrm{d}v_x$ 之间的分子数即为

$$nv_x f(v_x)\mathrm{d}v_x = nv_x\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{d}v_x.$$

$v_x < 0$ 的分子显然不会与 $\mathrm{d}A$ 相碰,所以将上式从 0 到 $\infty$ 对 $v_x$ 积分,即求得每秒碰到单位面积上的分子总数为

$$\int_0^\infty nv_x f(v_x)\,\mathrm{d}v_x = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}v_x\,\mathrm{d}v_x.$$

查附录 3－1 中的积分表可求出

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}v_x\,\mathrm{d}v_x = \frac{kT}{m}.$$

代入前式即得

$$\int_0^\infty nv_x f(v_x)\,\mathrm{d}v_x = n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2}.$$

由于分子的平均速率为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2},$$

所以上面的结果可写作

$$\int_0^\infty nv_x f(v_x)\,\mathrm{d}v_x = \frac{1}{4}n\bar{v}.$$

这就是用麦克斯韦速度分布律求得的结果①.

## 五、 误差函数

在实际问题中有时需要计算速度分量(或速率)小于(或大于)某一给定值,或介于某一给定范围内的分子数. 下面简单介绍用麦克斯韦分布律处理这类问题的方法. 作为例子,我们讨论如何计算速度的 $x$ 分量介于 0 到某一给定值 $v_x$ 范围内的分子数. 其他问题,留作习题给读者自己考虑.

根据(3.9)式,速度的 $x$ 分量在区间 $v_x \sim v_x + \mathrm{d}v_x$ 内的分子数为

$$\mathrm{d}N_{v_x} = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{d}v_x.$$

因此,速度的 $x$ 分量在 $0 \sim v_x$ 这一范围内的分子数为

$$\Delta N_{0\sim v_x} = \int_0^{v_x}\mathrm{d}N_{v_x}$$

$$= N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{v_x}\mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT}\mathrm{d}v_x. \tag{3.10}$$

需要指出,上式中的定积分,当以 0 和∞(或 $-\infty$ 和 $+\infty$)为积分限时,可化为附录 3－1 中积分表中所列的简单形式;但如以有限值为积分限,则较难计算. 为了求出结果,需将上式化为适当的形式.

令

$$x = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}v_x = \beta v_x,$$

则

① 这个结果是精确的. 读者可利用这个结果重新计算第二章习题 14—17.

$$dx = \beta dv_x,$$

其中 $\beta = \left(\frac{m}{2kT}\right)^{1/2}$，$\frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = v_p$，即分子的最概然速率. 这样，(3.10)式就可写作

$$\Delta N_{0\sim v_x} = \int_0^{v_x} dN_{v_x} = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx. \tag{3.11}$$

将被积函数 $e^{-x^2}$ 在积分区间 $0 \sim x$ 上展成幂级数，逐项积分，即可求出这个定积分的近似值. 在概率论和数理统计中称 $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$ 为误差函数，用 $\mathrm{erf}(x)$ 表示它，即令

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx. \tag{3.12}$$

从一般积分表所附的误差函数表中，可直接查出与不同 $x$ 值对应的 $\mathrm{erf}(x)$ 的近似值①.

用误差函数来表示，(3.11)式可写作

$$\Delta N_{0\sim v_x} = \int_0^{v_x} dN_{v_x} = \frac{N}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \mathrm{erf}(x) \tag{3.13}$$

$$= \frac{N}{2} \mathrm{erf}(x).$$

例如，要计算速度的 $x$ 分量在 0 到 $v_p$ 这一范围内的分子数，则令

$$x = \beta v_x = \frac{v_x}{v_p} = 1.$$

即得

$$\Delta N_{0\sim v_p} = \int_0^{v_p} dN_{v_x} = \frac{N}{2} \mathrm{erf}(1).$$

由附录 3 -2 中的误差函数简表中可查到，$\mathrm{erf}(1) = 0.842\,7$，因此，

$$\Delta N_{0\sim v_p} = \int_0^{v_p} dN_{v_x} = \frac{N}{2} \times 0.843 = 0.422N.$$

## 六、 统计规律性和涨落现象

如上面指出，麦克斯韦分布律是一种统计规律. 统计规律不仅对研究热现象有重要意义，而且在其他自然现象中也是普遍存在的. 下面对统计规律的性质和特点作一些说明.

先分析一个说明统计规律的演示实验. 在一块竖直木板的上部规则地钉上许多铁钉，木板的下部用竖直的隔板隔成许多等宽的狭槽. 从板顶漏斗形的入口处可以投入小球. 板前覆盖玻璃，以使小球留在狭槽内. 这种装置通常叫做伽耳顿板(见图 3 -4).

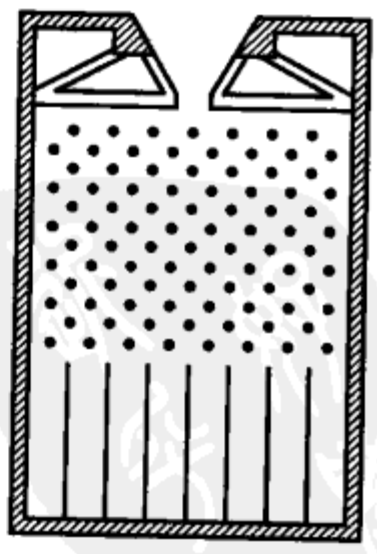


图 3 -4

① 附录 3 -2 中给出了误差函数简表.

如果从入口处投入一个小球,则小球在下落过程中先后与许多铁钉发生碰撞,最后落入某一狭槽. 重复几次实验,可以发现小球每次落入哪个狭槽是不完全相同的. 这表明,在一次实验中小球落入哪个狭槽是偶然的.

如果同时投入大量的小球,则可看到最后落入各狭槽的小球的数目是不相等的. 在中央的槽内小球分布得最多,在离中央越远的槽内小球越少. 我们可以把小球按狭槽的分布情况用笔在玻璃板上画一条连续曲线来表示. 若重复实验,则可发现:在小球数目较少的情况下,每次所得的分布曲线彼此有显著的差别,但当小球的数目较多时,每次所得到的分布曲线彼此近似地重合.

总之,实验结果表明,尽管单个小球落入哪个狭槽是偶然的,少量小球按狭槽的分布情况也带有明显的偶然性,但大量小球按狭槽的分布情况则是确定的. 这就是说,大量小球整体按狭槽的分布遵从一定的统计规律.

统计规律是对大量偶然事件整体起作用的规律,它表现了这些事物整体的本质和必然的联系,在这里个别事物的特征和偶然联系退居次要地位. 值得指出的是,这里所说的个别事物的偶然性是相对于大量事物整体的统计规律而言的,这并不意味着偶然性是无原因的. 一切偶然性都有自己的原因. 例如,气体中的每个分子或伽耳顿板实验中的每个小球,它们朝哪个方向运动,速率多大,何时发生碰撞,这一切都是由动力学规律所决定的. 事实上,统计规律正是以动力学规律为基础的,统计规律不可能脱离由动力学规律所决定的个别事件而存在. 在气体中,没有个别分子的运动和分子间的碰撞,根本谈不到它们速率的分布. 在伽耳顿板实验中,小球按狭槽的分布也正是通过碰撞(小球与铁钉)的大量偶然事件才体现出来的. 正如恩格斯所说:“被断定为必然的东西,是由纯粹的偶然性构成的,而所谓偶然的东西,是一种有必然性隐藏在里面的形式”①.

另一方面,还应该看到,每一个别粒子的运动固然是由动力学规律所制约的,但当体系中所包含的粒子数目极多时,就导致在质上全新的运动形式的出现,在这里运动形式发生了从量到质的飞跃. 在“大数量”现象中出现的这种新现象,其最重要的特点就是在一定宏观条件下的稳定性,这是由统计规律所制约的. 以上面讨论的气体分子速率的统计分布为例,只要气体中分子的数目足够多,在保持温度恒定这一宏观条件下,不管个别的分子怎样运动,大量分子整体的速率总是遵从麦克斯韦分布的. 在伽耳顿板实验中,只要小球的数量足够多,在保持铁钉排列情况不变的条件下,不管开始时小球如何积累在一起,但在每次实验最后小球按狭槽的分布情况总是大致相同的. 这便是“大数量”现象的稳定性. 包含着大数量粒子的体系,作为整体看来,是与个别粒子本质上不同的体系. 对于这样的体系,统计规律所制约的稳定的联系是现象的本质的和必然的联系.

① 恩格斯. 路德维希·费尔巴哈和德国古典哲学的终结. 北京:人民出版社,1972:35.

统计规律的另一个特点是永远伴随着涨落现象. 上面谈到,气体分子的速率分布是有涨落的. 实际上,从分子动理论的观点看来,一切与热运动有关的宏观量(如压强、温度等)的数值都是统计平均值,也就是说,在任一给定的瞬间或在宏观系统中任一给定的局部范围内,所观测到的宏观量的实际数值,一般说来都是与统计平均值有偏差的. 如前面所说,这叫做涨落现象. 统计规律与涨落现象是不可分割的,这正反映了必然性与偶然性之间相互依存的辩证关系.

有关涨落现象的例子很多. 前面分析的布朗运动就是典型的例子. 布朗运动是分子动理论的重要实验基础,布朗运动的研究对涨落理论的建立起了重要作用. 除布朗运动外,液体中的临界乳光现象和光在空气中的散射现象,都是由于介质密度的涨落引起的. 在各种电路中也可以观察到由于带电粒子的热运动而引起的电流涨落现象. 由于近代电学仪器已达到很高的精度,所以这种涨落现象往往会严重地影响仪器的工作. 例如,当用电流计测量微弱的电流时,如果待测的电流小于涨落电流,或待测电流引起的电流计线圈的偏转小于线圈本身的布朗运动,则这种测量将无法进行. 在电子管、晶体管和光电管中电流涨落所引起的"噪声"是限制无线电电子学接受仪器、电视和自动控制等方面仪器灵敏度的基本原因之一. 因此,研究涨落现象具有重要的实际意义. 电子学仪器中的涨落问题,目前已引起广泛的注意,并且找到了许多降低因涨落而引起干扰的有效办法. 各种接收仪器中的涨落问题,已成为近代尖端学科——控制论的研究对象之一.

## §2. 用分子射线实验验证麦克斯韦速度分布律

由于技术条件(如高真空技术、测量技术等)的限制,测定气体分子速率分布的实验,直到 20 世纪 20 年代才实现. 实验技术的不断改善和提高,特别是分子射线实验技术的迅速发展,使麦克斯韦速度分布律得到许多直接的实验证明.

### 一、 分子射线

图 3 – 5 是产生分子射线实验装置的示意图. 容器 O 中贮有处于平衡态的气体. 在器壁上开一狭缝 S(或小孔),使气体分子能从容器中逸出. 当缝充分窄时,少量分子的逸出将不会破坏容器中气体的平衡态. 容器外抽成高真空,使逸出的分子不致因受到其他残余气体分子的碰撞而偏离直线运动. 如果在分子前进的方向上平行于 S,再放置一些狭缝 $S_1$、$S_2$ 等,则可获得一窄束分子射线.

这样获得的分子射线,是容器中平衡态下气体分子的取样,因而测定射线中分子的速率分布就可以验证麦克斯韦分布律. 另外,利用分子射线还可以直接研究分子、原子及原子核的一些基本性质,近些年来通过这方面的工作取得了许多

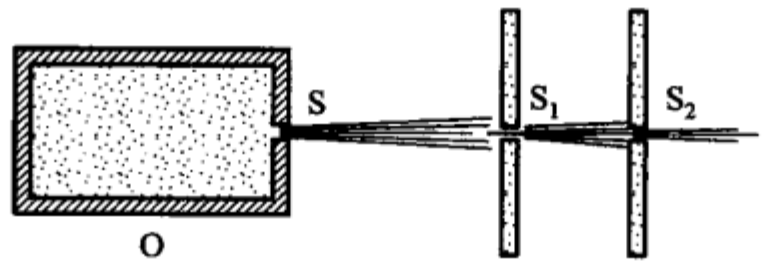



图 3 - 5

重要的成果.

在用分子射线验证麦克斯韦分布律的实验中,气体一般用金属(如银、铍、钍等)蒸气.实验时,把少量的固体金属放置在容器 O(实际是电热烘箱)中,均匀地加热器壁就可使金属蒸发.蒸气压由金属材料的性质和加热温度决定.

## 二、 葛正权实验

我国物理学家葛正权曾在 1934 年测定铋(Bi)蒸气分子的速率分布,其实验装置的主要部分如原理图 3 - 6 所示. O 是蒸气源,其中铋蒸气的温度约为 900 ℃(各次实验的温度不同,如827 ℃,857 ℃,875 ℃,899 ℃,922 ℃,947 ℃等),蒸气压为 0.2 ~ 0.9 mmHg. $S_1$(宽 0.05 mm,长 10 mm)、$S_2$ 和 $S_3$(各宽 0.60 mm,长 10 mm)都是狭缝. R 是一个可以绕中心轴(垂直于图平面)转动的空心圆筒,其半径为 9.4 cm,转速为 30 000 r/min,全部装置放在真空容器中(真空度约为 $10^{-5}$ mmHg).

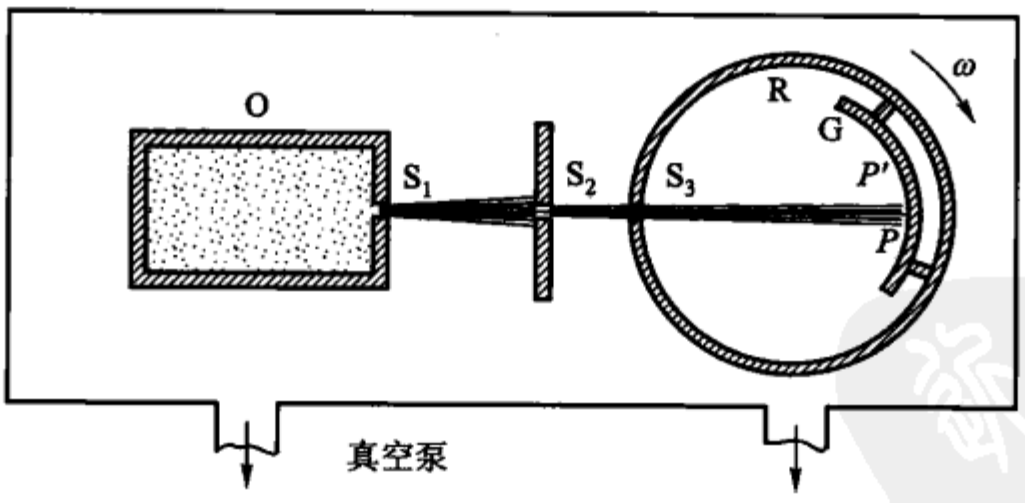



图 3 - 6

实验时,如果圆筒 R 不转动,则铋分子通过狭缝 $S_3$ 进入 R 后,将沿直线射向装在 R 内壁上的弯曲玻璃板 G,结果沉积在板上正对着 $S_3$ 的 $P$ 处,使那里镀上一窄条铋.当 R 以一定的角速度转动时,由于铋分子由 $S_3$ 到达 G 需用一段时间,而在这段时间内 R 已转过一角度,因而铋分子不再沉积在板上 $P$ 处.显然,

不同速率的分子将沉积在不同的地方. 速率大的分子由 $S_3$ 到 G 所需的时间短，沉积在距 $P$ 较近的地方，而速率小的分子则沉积在距 $P$ 较远的地方. 设速率为 $v$ 的分子沉积在 $P'$处，以 $s$ 表示弧$\overset{\frown}{PP'}$的长度，$\omega$ 表示 R 的角速度，$D$ 表示 R 的直径，则铋分子由 $S_3$ 到达 $P'$处所需的时间为

$$t = \frac{D}{v}.$$

在这段时间内，R 所转过的角度为 $\theta = \omega t$，而弧$\overset{\frown}{PP'}$的长度为

$$s = \frac{D}{2} \cdot \theta = \frac{1}{2} D\omega t.$$

由以上两式中消去 $t$，即得

$$v = \frac{D^2\omega}{2s}.$$

$\omega$ 和 $D$ 是已知的，所以一定的 $s$ 值与一定的速率 $v$ 对应.

实验时，令 R 以恒定的角速度转动较长的时间（实际用一二十小时）. 然后取下玻璃板 G，用测微光度计测定板上各处沉积的铋层的厚度，找出铋层厚度随 $s$ 变化的关系，就确定了铋分子按速率分布的规律.

用这个实验验证麦克斯韦分布律时遇到的主要困难是：铋蒸气中同时含有单原子分子 Bi、双原子分子 $Bi_2$ 和少量三原子分子 $Bi_3$，而这三种组分的含量却是未知的. 葛正权经过多次实验发现，若假定这三种组分的含量（指每种组分的物质的量与总物质的量的百分比）分别为 44%、54% 和 2%，则实验结果与麦克斯韦速率分布律很好地符合.

## 三、 密勒和库士实验

比较精确地验证表克斯韦速率分布定律的实验，是由美国哥伦比亚大学的物理学家密勒（R. C. Miller）和库士（P. Kusch）在 1955 年提供的，他们的实验装置略如图 3 - 7 所示，O 是蒸气源，选用的是铊或钾的蒸气，在一次实验中铊蒸气的温度是 870 K，蒸气压为 $3.2 \times 10^{-2}$ mmHg. R 是用铝合金制成的圆柱体，柱长 $l = 20.40$ cm，半径 $r = 10$ cm，可以绕中心轴转动，它实际上起滤速作用. 圆柱体上面均匀地刻制了一些螺旋形细槽，槽的宽度为 0.042 4 cm，图中画出了其中一条. 细槽入口狭缝处与出口狭缝处半径之间的夹角 $\varphi = 48°$. 在出口狭缝的后面是一个根据电离计原理制成的检测器 D，用来接收原子射线并测定其强度，D 的中心是一根通电加热的钨丝，外面套着一个开有狭缝（与蒸气源的狭缝 S 平行）的金属筒，金属筒相对于钨丝加负电压. 当原子射线通过狭缝打到钨丝上时，每个铊原子都被电离成正离子，并被负电极——金属筒所接收. 检测器测得的离子电流直接反映出原子射线的强度. 整个装置放在抽成高真空的容器内（真空度

约为 $10^{-8}$ mmHg).

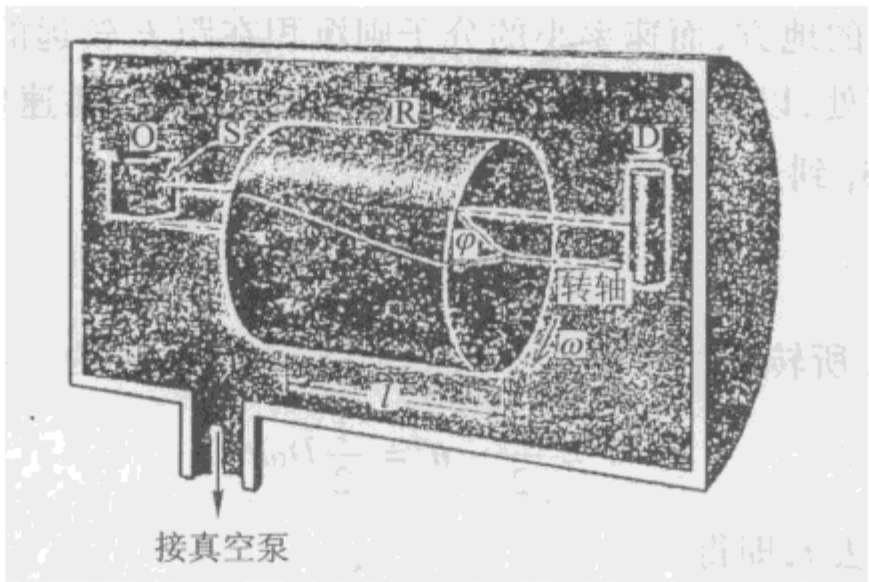



图 3 - 7

实验时,圆柱体 R 以一定的角速度 $\omega$ 转动. 虽然射线中各种速率的分子都能射入入口狭缝并进入 R 上的细槽,但并非所有分子都能通过细槽从出口狭缝射出并进入检测器. 显然,只有速率满足下列关系的分子才能通过细槽:

$$\frac{v}{l}=\frac{\omega}{\varphi},$$

或

$$v=\frac{\omega}{\varphi}l.$$

其他速率的分子将沉积在槽壁上. 因此,圆柱体 R 实际上是一个滤速器,改变角速度 $\omega$ 就可以使不同速率的分子通过. 入口狭缝和出口狭缝都有一定的宽度,这相当于两个狭缝之间的夹角 $\varphi$ 有一定的范围,所以当圆柱体 R 的角速度 $\omega$ 一定时,能通过它的分子速率并不严格相同,而是分布在一个区间 $v\sim v+\Delta v$ 内的.

实验时,使圆柱体 R 先后以不同的角速度 $\omega_1,\omega_2,\cdots$ 转动,用检测器依次测定对应的离子电流,就可确定分子按速率分布的情况. 图 3 - 8 画出了实验结果与理论结果的比较. 图中实线是根据麦克斯韦分布律作出的铊分子射线870 K时的速率分布曲线,图中的一些小圆圈表示实验结果. 可见,两者相当精确地吻合.

需要指出的是,射线中分子的速率分布情况与蒸气源中分子的速率分布情况并不完全相同. 这是因为,不同速率的分子从狭缝 S 逸出的机会并不相等,分子的速率越大,从狭缝逸出机会越多. 可以证明:在单位时间内通过单位面积狭缝逸出的,速率在任一区间 $v\sim v+\mathrm{d}v$ 内的分子数为与 $vf(v)\mathrm{d}v$ 成正比(参见 §1 中例题). 因此,按麦克斯韦速率分布律,在蒸气源内分布在速率区间$v\sim v+\mathrm{d}v$内的分子数与 $v^2\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}$ 成正比,而在射线中分布在$v\sim v+\mathrm{d}v$内的分子数则与 $v^3\mathrm{e}^{-mv^2/2kT}$ 成正比. 图 3 - 8 中的理论曲线实际上是根据后一比例关系画出的.

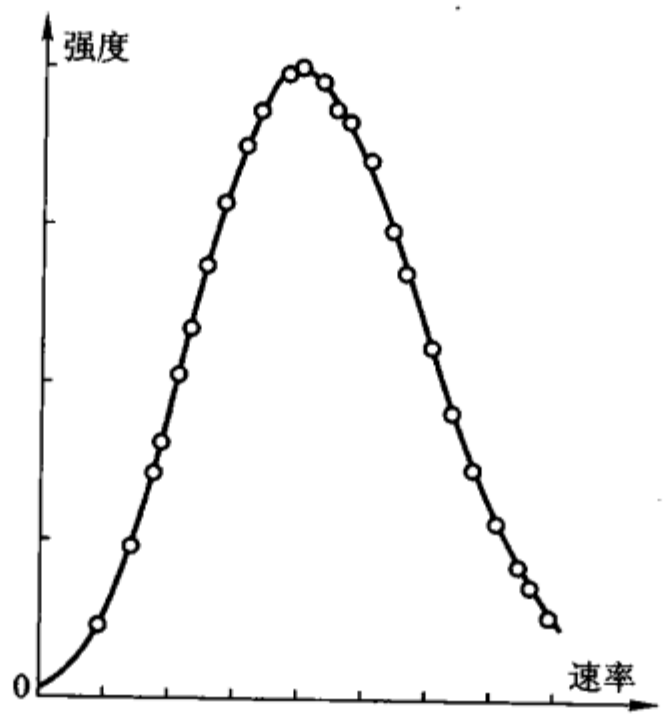



图 3－8

## §3. 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

在麦克斯韦分布律中，指数项只包含分子的平动能

$$\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2,$$

微分元只有 $dv_x, dv_y, dv_z$，这反映出所考虑的是分子不受外力影响的情形. 玻耳兹曼把麦克斯韦分布律推广到分子在保守力场（如重力场）中运动的情形. 在这种情形下，应以总能量 $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$ 代替(3.8)式中的 $\varepsilon_k$，这里 $\varepsilon_p$ 是分子在力场中的势能. 同时，由于一般说来势能依坐标而定，分子在空间的分布是不均匀的，所以这时所考虑的分子应该指这样的分子，不仅它们的速度限定在一定的速度区间内，而且它们的位置也限定在一定的坐标区间内. 这样，代替麦克斯韦分布律的有：当系统在力场中处于平衡状态时，其中坐标介于区间 $x \sim x + dx; y \sim y + dy; z \sim z + dz$ 内，同时速度介于 $v_x \sim v_x + dv_x; v_y \sim v_y + dv_y; v_z \sim v_z + dv_z$ 内的分子数为

$$dN = n_0\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-(\varepsilon_k+\varepsilon_p)/kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz, \qquad (3.14)$$

式中 $n_0$ 表示在势能 $\varepsilon_p$ 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定律，简称玻耳兹曼分布律.

如果取上式对所有可能的速度积分，考虑到麦克斯韦分布函数所应满足的

归一化条件：

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon_k/kT}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z = 1,$$

则可将(3.14)式写作

$$\mathrm{d}N' = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z, \tag{3.15}$$

这里的 $dN'$表示分布在坐标区间 $x \sim x+\mathrm{d}x; y \sim y+\mathrm{d}y; z \sim z+\mathrm{d}z$ 内具有各种速度的分子总数. 再以 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 除上式，则得分布在坐标区间 $x \sim x+\mathrm{d}x; y \sim y+\mathrm{d}y; z \sim z+\mathrm{d}z$内单位体积内的分子数：

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}. \tag{3.16}$$

这是玻耳兹曼分布律的一种常用的形式，它是分子按势能的分布律.

玻耳兹曼分布律是一个普遍的规律，它对任何物质的微粒(气体、液体、固体的原子和分子、布朗粒子等)在任何保守力场(重力场、电场)中运动的情形都成立.

## 二、 重力场中微粒按高度的分布

在重力场中，气体分子受到两种互相对立的作用. 无规则热运动将使气体分子均匀分布于它们所能达到的空间，而重力则会使气体分子聚集到地面上，这两种作用达到平衡时，气体分子在空间作非均匀分布，分子数随高度而减小.

根据玻耳兹曼分布律，可以确定气体分子在重力场中按高度分布的规律. 如果取坐标轴 $z$ 铅直向上，设在 $z=0$ 处单位体积内的分子数为 $n_0$，则分布在高度为 $z$ 处体积元 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ 内的分子数为

$$\mathrm{d}N' = n_0 e^{-mgz/kT}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z, \tag{3.17}$$

而分布在高度 $z$ 处单位体积内的分子数则为

$$n = n_0 e^{-mgz/kT}. \tag{3.18}$$

(3.18)式指出，在重力场中气体分子的数密度 $n$ 随高度的增大按指数减小. 分子的质量 $m$ 越大(重力的作用显著)，$n$ 就减小得越迅速；气体的温度越高(分子的无规则热运动剧烈)，$n$ 就减小得越缓慢. 图 3 -9 是根据(3.18)式画出的分布曲线.

应用(3.18)式，很容易确定气体压强随高度变化的规律. 如果把气体看作理想气体，则在一定温度下，其压强与分子数密度 $n$ 成正比：

$$p = nkT.$$

将(3.18)式代入上式，可得

$$\begin{aligned} p &= n_0 kT e^{-mgz/kT} \\ &= p_0 e^{-mgz/kT} \end{aligned}$$

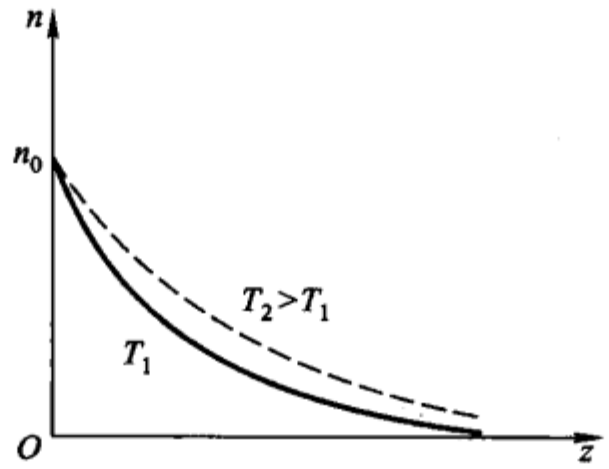



图 3－9

$$= p_0 e^{-Mgz/RT}, \tag{3.19}$$

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.（3.19）式叫做等温气压公式.

应该指出，将（3.19）式用于地面上的大气时所得到的结果只是近似的，因为大气的温度上下不均匀，没有达到平衡.

利用上式可以近似地估算不同高度处的大气压强. 由于在地面附近大气的温度是随高度变化的，所以只有在高差相差不大的范围内计算结果才与实际符合. 在爬山和航空中，可应用这个公式来判断上升的高度，将上式取对数，可得

$$z = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p}.$$

因此，测定大气压强随高度的减小，即可判断上升的高度.

## §4. 能量按自由度均分定理

本节将阐明分子热运动能量所遵从的统计规律，并在此基础上建立理想气体内能及定容热容的经典理论.

### 一、 自由度

前面在讨论到分子的热运动时，只考虑了分子的平动. 实际上，除单原子分子外，一般分子的运动并不限于平动，还有转动和分子内原子间的振动. 为了确定分子的各种形式运动能量的统计规律，需要引用力学中自由度的概念.

决定一个物体的位置所需要的独立坐标数，叫做这个物体的自由度数.

如果一个质点在空间自由运动，则它的位置需要用三个独立坐标，如 $x$、$y$、$z$ 来决定，所以这个质点有三个自由度. 如果一个质点被限制在一平面或曲面上运动，则它的位置只需要用两个独立坐标来决定，所以它就只有两个自由度. 同理，

被限制在一直线或曲线上运动的质点只有一个自由度.

刚体除平动外还有转动. 由于刚体的一般运动可分解为质心的平动及绕通过质心轴的转动,所以刚体的位置可决定如下:① 用三个独立坐标,如 $x,y,z$ 决定其质心的位置;② 用两个独立坐标,如 $\alpha,\beta$(三个方位角中只有两个是独立的,因为 $\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1$)决定转轴的方位;③ 用一个独立坐标,如 $\varphi$ 决定刚体相对于某一起始位置转过的角度(见图 3 - 10). 因此,自由运动的刚体共有六个自由度,其中三个是平动的,三个是转动的. 当刚体的运动受到某种限制时,其自由度数也会减少. 例如,绕定轴转动的刚体只有一个自由度.

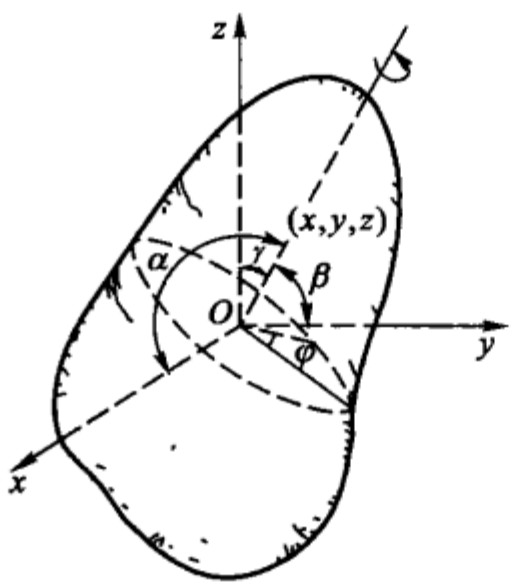



图 3 - 10

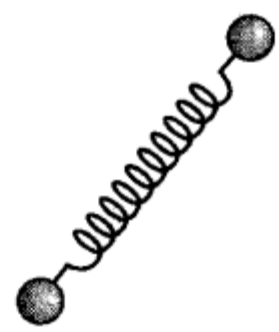


图 3 - 11

现在根据上述概念来确定分子的自由度数. 单原子分子(如氦、氖、氩等),可被看作自由运动的质点,所以有三个自由度. 双原子分子(如氢、氧、氮、一氧化碳等)中的两个原子是由一个键连接起来的. 根据对分子光谱的研究知道,这种分子除整体做平动和转动外,两个原子还沿着连线方向做微振动. 因此,可以如图 3 - 11 所示,用一根质量可忽略的弹簧及两个质点构成的模型来表示这种分子. 显然,对于这样的力学系统,需要用三个独立坐标决定其质心的位置;两个独立坐标决定其连线的方位(由于两个原子被看作质点,所以绕连线为轴的转动是不存在的);一个独立坐标决定两质点的相对位置. 这就是说,双原子分子共有六个自由度:三个平动自由度;两个转动自由度;一个振动自由度. 多原子分子(由三个或三个以上原子组成的分子)的自由度数,需要根据其结构情况进行具体分析才能确定. 一般地讲,如果某一分子由 $n$ 个原子组成,则这个分子最多有 $3n$ 个自由度,其中 3 个是平动的,3 个是转动的,其余 $3n-6$ 个是振动的. 当分子的运动受到某种限制时,其自由度数就会减少.

## 二、 能量按自由度均分定理

在上一章中,曾确定理想气体的平均平动能为

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT.$$

分子有三个平动自由度,与此相应,分子的平动能可表示为

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2,$$

或

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}.$$

如过去指出,在平衡状态下,大量气体分沿各个方向运动的机会均等,因而

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}.$$

这样,就可得到一个重要结果:

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT,$$

即分子在每一个平动自由度上具有相同的平均动能,其大小等于$\frac{1}{2}kT$. 这也就是说,分子的平均平动能$\frac{3}{2}kT$是均匀地分配于每一个平动自由度的.

这个结论可以推广到分子的转动和振动. 根据经典统计力学的基本原理,可以导出一个普遍的定理——能量按自由度均分定理(简称能均分定理). 这个定理指出:在温度为 $T$ 的平衡状态下,物质(气体、液体或固体)分子的每一个自由度都具有相同的平均动能,其大小都等于$\frac{1}{2}kT$. 因此,如果某种气体的分子有 $t$ 个平动自由度,$r$ 个转动自由度,$s$ 个振动自由度,则分子的平均平动能、平均转动能和平均振动能就分别为$\frac{t}{2}kT$,$\frac{r}{2}kT$和$\frac{s}{2}kT$,而分子的平均总动能即为$\frac{1}{2}(t+r+s)kT$.

能均分定理是关于分子热运动动能的统计规律,是对大量分子统计平均所得的结果. 对于个别分子来说,在任一瞬时它的各种形式动能和总动能完全可能与根据能均分定理所确定的平均值有很大的差别,而且每一种形式动能也不见得按自由度均分. 对大量分子整体来说,动能所以会按自由度均分是依靠分子的无规则碰撞实现的. 在碰撞过程中,一个分子的能量可以传递给另一个分子,一种形式的能量可以转化为另一种形式的能量,而且能量还可以从一个自由度转移到另一个自由度. 分配于某一种形式或某一个自由度上的能量多了,则在碰撞

时能量由这种形式、这一自由度转到其他形式或其他自由度的概率就比较大. 因此,在达到平衡状态时,能量就按自由度均匀分配. 外界供给气体的能量首先是通过器壁分子与气体分子的碰撞,然后通过气体分子间的相互碰撞分配到各个自由度上去的.

由振动学可知,谐振动在一个周期内的平均动能和平均势能是相等的. 由于分子内原子的微振动可近似地看作谐振动,所以对于每一个振动自由度,分子除了具有$\frac{1}{2}kT$的平均动能外,还具有$\frac{1}{2}kT$的平均势能. 因此,如果分子的振动自由度为$s$,则分子的平均振动动能和平均振动势能各应为$\frac{s}{2}kT$,而分子的平均总能量即为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT. \tag{3.20}$$

对于单原子分子,$t=3$,$r=s=0$,所以

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT.$$

对于双原子分子,$t=3$,$r=2$,$s=1$,所以

$$\bar{\varepsilon} = \frac{7}{2}kT.$$

## 三、 理想气体的内能

除了上述各种形式的动能和分子内部原子间的振动势能外,由于分子间存在着相互作用的保守力,所以分子还具有与这种力相关的势能. 所有分子的这些形式的动能和势能的总和,叫做气体的内能.

对于理想气体,分子间无相互作用,所以其内能只是分子的各种形式动能和分子内原子间振动势能的总和. 根据(3.20)式,可确定质量为$m$的理想气体的内能为

$$\begin{aligned} U &= \frac{m}{M}N_A \cdot \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT \\ &= \frac{1}{2}\frac{m}{M}(t + r + 2s)RT, \end{aligned} \tag{3.21}$$

而 1 mol 理想气体的内能为

$$u = \frac{1}{2}(t + r + 2s)RT. \tag{3.22}$$

因此,对于单原子分子气体,

$$u = \frac{3}{2}RT;$$

对于双原子分子气体，

$$u = \frac{7}{2}RT.$$

由上面的结果可以看出，1 mol 理想气体的内能只决定于分子的自由度和气体的温度，而与气体的体积及压强无关.

## 四、 理想气体的热容

利用上面的结果可以从理论上确定理想气体的热容.

温度升高(或降低)1 ℃物体所吸收(或放出)的热量叫做物体的热容. 如果物体的质量为 $m$，构成物体的物质的比热容为 $c$，则物体的热容为

$$C = mc.$$

1 mol物质温度升高(或降低)1 ℃所吸收(或放出)的热量叫做物质的摩尔热容. 如果物质的摩尔质量是 $M$，则摩尔热容为

$$C_m = Mc.$$

对于气体来说，随着状态变化过程的不同，升高一定温度所需的热量也不同，所以同一种气体在不同的过程中有不同的热容. 在等体过程中，气体吸收的热量全部用来增加内能；在等压过程中，只有一部分用来增加内能，另一部分转化为气体膨胀时对外所做的功. 因此，气体升高一定的温度，在等压过程中要比在等体过程中吸收更多的热. 这也就是说，定压热容要比定容热容大. 对于液体和固体，由于它们的体膨胀系数很小，所以定压热容和定容热容实际相差很少. 下面来研究理想气体的定容热容. 关于定压热容留待第五章中讨论.

摩尔定容热容通常用 $C_{V,m}$ 表示. 设有 1 mol 的理想气体，在体积不变的条件下吸收热量 $\mathrm{d}Q$，温度升高 $\mathrm{d}T$，根据摩尔定容热容的定义有

$$C_{V,m} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}.$$

在等体过程中气体的体积不变，不对外做功，所以气体吸收的热量全部用来增加内能(详见第五章 §6)，即 $\mathrm{d}Q = dU_m$. 因此，

$$C_{V,m} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U_m}{\mathrm{d}T}. \tag{3.23}$$

如上面所说，根据能均分定理，1 mol 理想气体的内能为

$$U_m = \frac{1}{2}(t + r + 2s)RT,$$

所以当温度升高 $\mathrm{d}T$ 时，内能的增量应为

$$\mathrm{d}U_m = \frac{1}{2}(t + r + 2s)R\mathrm{d}T.$$

代入(3.23)式,即得

$$C_{V,m} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)R. \tag{3.24}$$

这说明理想气体的摩尔定容热容是一个只与分子的自由度有关的量,它与气体的温度无关. 对于单原子分子气体,$t + r + 2s = 3$,所以

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \approx 3\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

对于双原子分子气体,$t + r + 2s = 7$,所以

$$C_{V,m} = \frac{7}{2}R \approx 7\ \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

这是根据能均分定理得到的结论.

表 3 -1 给出了几种气体在 0 ℃时 $C_{V,m}$的实验值,表 3 -2 和表 3 -3 给出了几种双原子气体的 $C_{V,m}$随温度变化的实验数据.

**表 3 -1 在 0 ℃时,几种气体 $C_{V,m}$实验值的比较**

(单位是 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)①

| 原子数 | 单 原 子 | | | 双 原 子 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 气体 | 氦 He | 单原子氮 N | 单原子氧 O | 氢 $H_2$ | 氧 $O_2$ | 氮 $N_2$ | 一氧化碳 CO | 一氧化氮 NO |
| $C_{V,m}$ | 2.98 | 2.979 | 3.286 | 4.849 | 5.096 | 4.968 | 4.970 | 5.174 |

| 原子数 | 三 原 子 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 气体 | 二氧化碳 $CO_2$ | 水蒸气 $H_2O$ | 甲 烷 $CH_4$ | 乙 炔 $C_2H_2$ | 丙 烯 $C_3H_6$ |
| $C_{V,m}$ | 6.579 | 6.015 | 6.311 | 8.02 | 12.34 |

**表 3 -2 在不同温度下几种双原子气体 $C_{V,m}$实验值的比较**

(单位是 $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

| 气 体 / 温 度/℃ | 氢 $H_2$ | 氧 $O_2$ | 氮 $N_2$ | 一氧化碳 CO |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4.849 | 5.006 | 4.968 | 4.970 |
| 200 | 4.998 | 5.374 | 5.053 | 5.095 |
| 400 | 5.035 | 5.838 | 5.317 | 5.412 |
| 600 | 5.130 | 6.183 | 5.638 | 5.753 |

① 1 cal = 4.184 J.

续表

| 温　度/℃ \ 气　体 | 氢 $H_2$ | 氧 $O_2$ | 氮 $N_2$ | 一氧化碳 CO |
|---|---|---|---|---|
| 800 | 5.292 | 6.422 | 5.920 | 6.033 |
| 1 000 | 5.486 | 6.592 | 6.144 | 6.247 |
| 1 200 | 5.694 | 6.729 | 6.317 | 6.407 |
| 1 400 | 5.896 | 6.851 | 6.450 | 6.528 |

**表 3－3　在不同温度下，氢的 $C_{V,m}$ 实验值的比较**

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

| 温　度/℃ | －233 | －183 | －76 | 0 | 500 | 1 000 | 1 500 | 2 000 | 2 500 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{V,m}$ | 2.98 | 3.25 | 4.38 | 4.849 | 5.074 | 5.486 | 5.990 | 6.387 | 6.688 |

## 五、经典理论的缺陷

将理论结果与上列各表中的实验数据相比可见，对于单原子气体，$C_{V,m}$ 的理论值与实验值很好地符合；对双原子气体，理论值显然与实验值不符. 根据经典理论，一切双原子气体应该具有完全相同的 $C_{V,m}$，但实际上不同双原子气体的 $C_{V,m}$ 是有差别的. 更重要的是，根据经典理论，气体的 $C_{V,m}$ 应与温度无关，然而实验表明，一切双原子气体的 $C_{V,m}$ 都随温度的升高而增大. 例如，氢的 $C_{V,m}$ 在低温时约为 $\frac{3}{2}R$，在常温时约为 $\frac{5}{2}R$，只有在高温时才接近 $\frac{7}{2}R$. 图 3－12 中画出了氢的 $C_{V,m}$ 随温度变化的情形. 其他双原子气体的 $C_{V,m}$ 随温度变化的情形也与氢相类似.

理论值与实验值所以不符，看来好像可以这样解释：双原子分子在低温时只

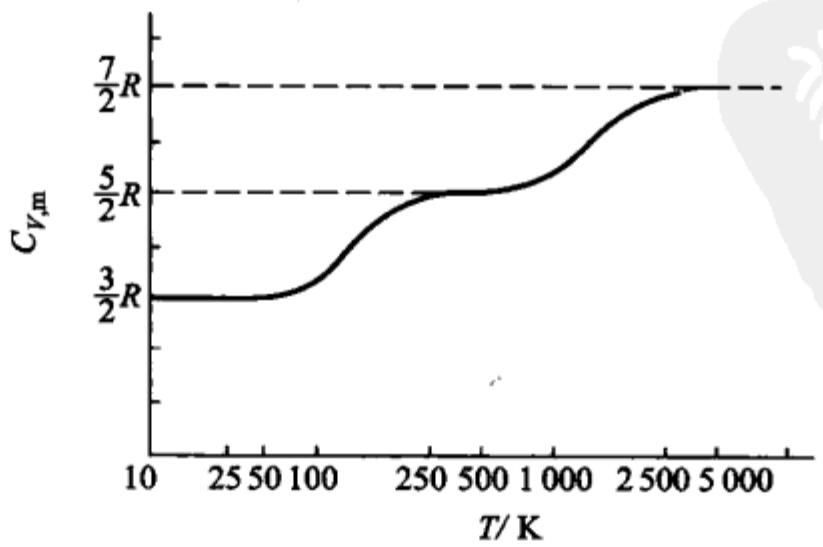



图 3－12

有平动,在常温时开始有转动,在高温时才有振动. 这在经典理论中是不可理解的. 实际上,理论与实验不符的根本原因在于,上述热容理论建筑在能均分定理之上,而这个定理是以经典概念(能量的连续变化)为基础的. 原子、分子等微观粒子的运动遵从量子力学规律,经典概念只有在一定的限度内才能适用. 只有量子理论才能对气体热容,进行比较完满的解释.

为了说明经典理论的限度,下面简单介绍一下量子理论的结果. 根据量子理论,分子的平动能及其对气体热容的影响可以用能均分定理来计算,而振动能和转动能一般则不然.

**1. 振动能对热容的影响** 根据量子理论,双原子分子的振动能只能取一系列不连续的值,变化时不能作连续变化,只能作不连续的跳跃式的变化. 如果把原子的振动近似地看作谐振动,则振动能只能取下列数值:

$$\varepsilon_v = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu,\ n = 0,1,2,\cdots,$$

式中的正整数 $n$ 叫做振动量子数,$h = 6.626\ 068\ 96 \times 10^{-34}$ J·S(焦耳秒),称为普朗克(Planck)常量,$\nu$ 是振动频率,对于不同的气体其数值不同. 一般说来,普朗克常量 $h$ 和频率 $\nu$ 的乘积约等于玻耳兹曼常量 $k$ 的几千倍. 这就是说,要使一个分子的振动状态发生变化(例如从 $n=1$ 的状态变到 $n=2$ 的状态),必须一下子供给它几千个 $k$ 的能量,否则就不会发生变化. 但是当气体的温度在几十开以下时,几乎所有分子的动能都只有几十个 $k$,所以在碰撞时就不可能使分子的振动能发生变化. 因此,这时,振动能实际上对热容没有影响. 在常温时,振动能开始有影响,但仍很小,在高温时,振动能的影响才变得显著. 在温度 $T >> h\nu/k$ 的情形下,根据量子理论计算出的平均振动能近似地等于 $kT$,即量子理论过渡到经典理论. 这时,就可应用能均分定理来计算振动能对热容的贡献了.

**2. 转动能对热容的影响** 转动能的影响在性质上与振动能的影响相类似. 根据量子理论,分子的转动能也只能取一些不连续的值:

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I}l(l+1),\ l = 0,1,2,\cdots.$$

式中 $l$ 称为转动量子数,$I$ 是两原子绕质心的转动惯量. 一般说来,$\frac{h^2}{8\pi^2 I}$ 约等于几十个 $k$. 所以在温度为几开的情形下,转动能对热容的影响很小. 在几十开时,量子理论就过渡到经典理论. 例如,对于氧气,在 20 K 时转动能对 $C_{V,m}$ 的贡献就已等于 $R$. 只有氢气,由于其原子的质量小,转动惯量比其他气体的小几十倍,所以在40 K时,转动能对 $C_{V,m}$ 还无贡献,到197 K时 $C_{V,m}$ 还小于 $\frac{5}{2}R$.

对于多原子气体,情形是类似的. 有时由于分子的振动频率低,在室温下振动能对 $C_{V,m}$ 就已有影响.

# 附录 3－1　积　分　表

$$f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx.$$

| $n$ | $f(n)$ | $n$ | $f(n)$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$ | 1 | $\frac{1}{2\lambda}$ |
| 2 | $\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$ | 3 | $\frac{1}{2\lambda^2}$ |
| 4 | $\frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$ | 5 | $\frac{1}{\lambda^3}$ |
| 6 | $\frac{15}{16}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda^7}}$ | 7 | $\frac{3}{\lambda^4}$ |

若 $n$ 为偶数，$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx = 2f(n)$.

若 $n$ 为奇数，$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx = 0$.

# 附录 3－2　误差函数简表

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx.$$

| $x$ | $\operatorname{erf}(x)$ | $x$ | $\operatorname{erf}(x)$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 1.6 | 0.976 3 |
| 0.2 | 0.222 7 | 1.8 | 0.989 1 |
| 0.4 | 0.428 4 | 2.0 | 0.995 3 |
| 0.6 | 0.603 9 | 2.2 | 0.998 1 |
| 0.8 | 0.742 1 | 2.4 | 0.999 3 |
| 1.0 | 0.842 7 | 2.6 | 0.999 8 |
| 1.2 | 0.910 3 | 2.8 | 0.999 9 |
| 1.4 | 0.952 3 | | |

当 $x$ 大于表中所给的数时，$\operatorname{erf}(x)$ 的值可用下列级数算出：

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{e^{-x}}{x\sqrt{\pi}}\left(1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1 \cdot 3}{(2x^2)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2x^2)^3} + \cdots\right).$$

# 第三章思考题

1. 是否可以说“具有某一速率的分子有多少个”？为什么？速率刚好为最概然速率的分子数与总分子数之比是多少？

2. 速率分布函数的物理意义是什么？试说明下列各量的意义：

(1) $f(v)\mathrm{d}v$； (2) $Nf(v)\mathrm{d}v$； (3) $\int_{v_1}^{v_2} f(v)\mathrm{d}v$；

(4) $\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)\mathrm{d}v$； (5) $\int_{v_1}^{v_2} vf(v)\mathrm{d}v$； (6) $\int_{v_1}^{v_2} Nvf(v)\mathrm{d}v$.

3. 两容器分别贮有氢气和氧气，如果压强、体积和温度都相同，则它们的分子的速率分布是否相同？

4. 两容器分别贮有气体 A 和 B，温度和体积都相同，试说明在下列各种情况下它们的分子的速率分布是否相同：

(1) A 为氮，B 为氢，而且氮和氢的质量相等，即 $m_A = m_B$.

(2) A 和 B 均为氢，但 $m_A \neq m_B$.

(3) A 和 B 均为氢，而且 $m_A = m_B$，但使 A 的体积等温地膨胀到原体积的一倍.

5. 恒温器中放有氢气瓶，现将氧气通入瓶内. 某些速率大的氢分子具备与氧分子化合的条件(如速率大于某一数值 $v_1$)而化合成水，问瓶内剩余的氢分子的速率分布有何改变.

6. 图 3－13 所示为麦克斯韦速率分布曲线. 图中 A、B 两部分面积相等，试说明图中 $v_0$ 的意义.

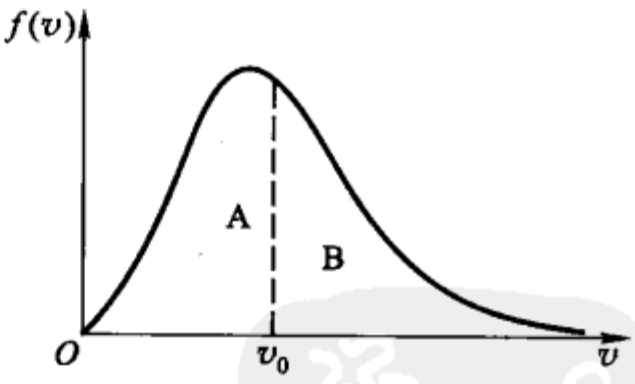


图 3－13

7. 气体分子的最概然速率、平均速率和方均根速率各是怎样定义的？它们的大小各由哪些因素决定？

8. 空气中含有氮分子和氧分子，平均地讲，哪种分子的速率较大？这个结论是否对空气中的任一个氮分子和氧分子都适用？

9. 处于热平衡状态下的气体，其中分子是否有一半速率大于最概然速率？平均速率？方均根速率？

10. 试说明：混合气体处于热平衡状态时，每种气体分子的速率分布情况与该种气体单独存在时分子的速率分布情况完全相同.

11. 试说明：分布在方均根速率附近一固定小速率区间 $\mathrm{d}v$ 内的分子数，随

气体温度的升高而减少.

12. 设分子的速率分布曲线如图 3 - 14 所示,试在横坐标轴上大致标出最概然速率、平均速率和方均根速率的位置.

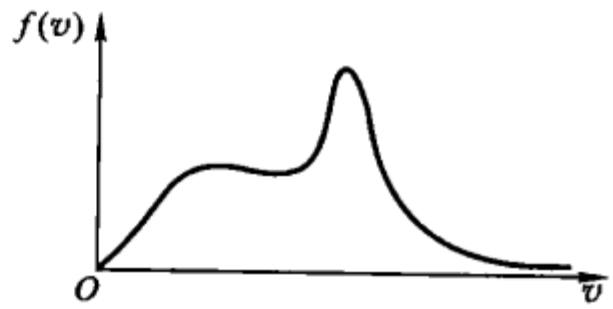



图 3 - 14

13. 某种气体由 $N$ 个粒子组成

(1) 证明:不论这些粒子的速率如何分布,其方均根速率恒大于或等于平均速率,即 $\sqrt{\overline{v^2}} \geqslant \bar{v}$.

(2) 在什么情况下 $\sqrt{\overline{v^2}} = \bar{v}$?

14. 何谓统计规律?何谓涨落现象?二者有何联系?

15. 举几个实例(自然现象或社会现象)说明,大量的偶然事件整体遵从一定的统计规律.

16. 何谓自由度?单原子分子和双原子分子各有几个自由度?它们是否随温度而变?

17. 试确定下列物体的自由度数:

(1) 小球沿长度一定的杆运动,而杆又以一定的角速度在平面内转动.

(2) 小球沿一固定的弹簧运动,弹簧的半径和节距固定不变.

(3) 长度不变的棒在平面内运动.

(4) 在三度空间里运动的任意物体.

18. 能均分定理中的能量指的是动能还是动能和势能的总和?与每一个振动自由度对应的平均能量是多少?为什么?

19. 何谓内能?怎样计算理想气体的内能?单原子理想气体和双原子理想气体的内能有何不同?一定量理想气体的内能是由哪些因素决定的?

20. 一容器内贮有某种气体,如果容器漏气,则容器内气体分子的平均动能是否会变化?气体的内能是否会变化?

## 第三章习题

1. 设有一群粒子按速率分布如下:

| 粒子数 $N_i$ | 2 | 4 | 6 | 8 | 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 速率 $v_i/(\mathrm{m \cdot s^{-1}})$ | 1.00 | 2.00 | 3.00 | 4.00 | 5.00 |

试求:(1) 平均速率 $\bar{v}$;(2) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$;(3) 最概然速率 $v_p$.

2. 计算 300 K 时,氧分子的最概然速率、平均速率和方均根速率.

3. 计算氧分子的最概然速率,设氧气的温度为 100 K,1 000 K 和 10 000 K.

4. 某种气体分子在温度 $T_1$ 时的方均根速率等于温度 $T_2$ 时的平均速率，求 $\frac{T_2}{T_1}$.

5. 求 0 ℃时 1.0 $cm^3$ 氮气中速率在 500 m/s 到 501 m/s 之间的分子数(在计算中可将 $dv$ 近似地取为 $\Delta v = 1$ m/s).

6. 设氢气的温度为 300 ℃，求速率在 3 000 m/s 到 3 010 m/s 之间的分子数 $\Delta N_1$ 与速率在 1 500 m/s 到 1 510 m/s 之间的分子数 $\Delta N_2$ 之比.

7. 试就下列几种情况，求气体分子数占总分子数的比率：

(1) 速率在区间 $v_p \sim 1.01v_p$ 内；

(2) 速度分量 $v_x$ 在区间 $v_p \sim 1.01v_p$ 内；

(3) 速度分量 $v_x$，$v_y$ 和 $v_z$ 同时在区间 $v_p \sim 1.01v_p$ 内.

8. 根据麦克斯韦速率分布函数，计算足够多的点，以 $\frac{dN}{dv}$ 为纵坐标，$v$ 为横坐标，作 1 mol 氧气在 100 K 和 400 K 时的分子速率分布曲线.

9. 根据麦克斯韦速率分布律，求速率倒数的平均值 $\overline{\frac{1}{v}}$.

10. 一容器的器壁上开有一直径为 0.20 mm 的小圆孔，容器贮有 100 ℃的水银，容器外被抽成真空，已知水银在此温度下的蒸气压为 0.28 mmHg.

(1) 求容器内水银蒸气分子的平均速率.

(2) 每小时有多少克水银从小孔逸出？

11. 如图 3－15 所示，一容器被一隔板分成两部分，其中气体的压强，分子数密度分别为 $p_1$、$n_1$；$p_2$、$n_2$. 两部分气体的温度相同，都等于 $T$，摩尔质量也相同，均为 $M$. 试证明：如隔板上有一面积为 $A$ 的小孔，则每秒通过小孔的气体质量为

$$m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} A(p_1 - p_2).$$

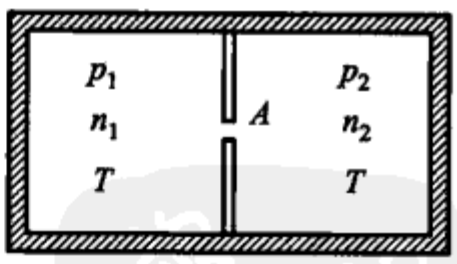


图 3－15

12. 有 $N$ 个粒子，其速率分布函数为

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} = C, (v_0 > v > 0)$$

$$f(v) = 0, (v > v_0)$$

(1) 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.

13. $N$ 个假想的气体分子，其速率分布如图 3－16 所示(当 $v > 2v_0$ 时，粒子数为零).

(1) 由 $N$ 和 $v_0$ 求 $a$.

(2) 求速率在 $1.5v_0$ 到 $2.0v_0$ 之间的分子数.

(3) 求分子的平均速率.

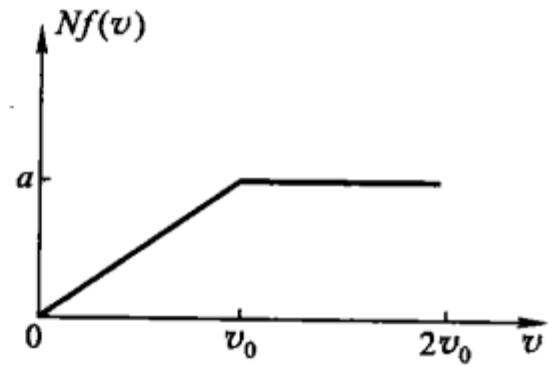



图 3-16

14. 证明:麦克斯韦速率分布函数可以写作

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}x} = F(x^2),$$

其中 $x=\dfrac{v}{v_p}$, $v_p=\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$, $F(x^2)=\dfrac{4N}{\sqrt{\pi}}x^2\mathrm{e}^{-x^2}$.

*15. 设气体分子的总数为 $N$,试证明速度的 $x$ 分量大于某一给定值 $v_x$ 的分子数为

$$\Delta N_{v_x\sim\infty} = \frac{N}{2}[1-\mathrm{erf}(x)].$$

(提示:速度的 $x$ 分量在 0 到 $\infty$ 之间的分子数为 $\dfrac{N}{2}$.)

*16. 设气体分子的总数为 $N$,试证明速率在 0 到任一给定值 $v$ 之间的分子数为

$$\Delta N_{0\sim v} = N\left[\mathrm{erf}(x)-\frac{2}{\sqrt{\pi}}x\mathrm{e}^{-x^2}\right],$$

其中 $x=\dfrac{v}{v_p}$, $v_p$ 为最概然速率.

[提示:$\mathrm{d}(x\mathrm{e}^{-x^2})=\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x-2x^2\mathrm{e}^{-x^2}\mathrm{d}x$.]

*17. 求速度分量 $v_x$ 大于 $2v_p$ 的分子数占总分子数的比率.

*18. 设气体分子的总数为 $N$,求速率大于某一给定值 $v$ 的分子数. 设(1)$v=v_p$;(2)$v=2v_p$,具体算出结果来.

*19. 求速率大于任一给定值 $v$ 的气体分子每秒与单位面积器壁的碰撞次数.

20. 在图 3-6 所示的实验装置中,设铋蒸气的温度为 $T=827$ K,转筒的直径为 $D=10$ cm,转速为 $\omega=200\pi$ rad/s,试求铋原子 Bi 和分子铋 $Bi_2$ 的沉积点 $P'$ 到 $P$ 点(正对着狭缝 $S_3$)的距离 $s$. 设 Bi 原子和 $Bi_2$ 分子都以平均速率运动.

21. 飞机的起飞前机舱中的压强计指示为 1.0 atm,温度为 27 ℃;起飞后,压强计指示为 0.80 atm,温度仍为 27 ℃,试计算飞机距地面的高度.

22. 上升到什么高度处大气压强减为地面的 75%? 设空气的温度为 0 ℃.

23. 设地球大气是等温的,温度为 $t=5.0$ ℃,海平面上的气压为 $p_0=750$ mmHg,今测得某山顶的气压 $p=590$ mmHg,求山高. 已知空气的平均相对分

子质量为 28.97.

24. 根据麦克斯韦速度分布律,求气体分子速度分量 $v_x$ 的平方平均值,并由此推出气体分子每一个平动自由度所具有的平动能.

25. 令 $\varepsilon=\frac{1}{2}mv^2$ 表示气体分子的平动能. 试根据麦克斯韦速率分布律证明,平动能在区间 $\varepsilon\sim\varepsilon+\mathrm{d}\varepsilon$ 内分子数占总分子数的比率为

$$f(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\varepsilon^{1/2}\mathrm{e}^{\varepsilon/kT}\mathrm{d}\varepsilon.$$

根据上式求分子平动能 $\varepsilon$ 的最概然值.

26. 温度为 27 ℃时,1 mol 氧气具有多少平动动能? 多少转动动能?

27. 在室温 300 K 下,1 mol 氢和 1 mol 氮的内能各是多少? 1 g 氢和 1 g 氮的内能各是多少?

28. 求常温下质量为 $m_1=3.00$ g 的水蒸气与 $m_2=3.00$ g 的氢气的混合气体的比定容热容.

29. 气体分子的质量可以由比定容热容算出来,试推导由比定容热容计算分子质量的公式. 设氩的比定容热容 $c_V=75\ \mathrm{cal\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$,求氩原子的质量和氩的相对原子质量.

30. 某种气体的分子由四个原子组成,它们分别处在正四面体的四个顶点.

(1) 求这种分子的平动、转动和振动自由度数.

(2) 根据能均分定理求这种气体的摩尔定容热容.

# 第四章　气体内的输运过程

前两章所讨论的都是气体在平衡态下的性质. 实际上,许多问题都牵涉到气体在非平衡态下的变化过程. 例如,当气体各处密度不均匀时发生的扩散过程,温度不均匀时发生的热传导过程,以及各层流速不同时发生的黏性现象,就是典型的由非平衡态趋向平衡态的变化过程. 这三种过程统称为输运过程.

研究输运过程时必须考虑到分子间相互作用对运动情况的影响,即分子间的碰撞机制. 在本章中,我们将把分子看作刚球,把分子间的碰撞机制简化为刚球的弹性碰撞,从而引入平均自由程的概念;在引入这种简化模型的基础上,从分子动理论的观点推导输运过程的基本规律,并确定扩散系数、导热系数和黏性系数等宏观量与一些反映气体结构的参量之间的关系.

用平均自由程法处理输运过程是不够严格的,所得的结果也不够准确. 但是,这种简单理论却能把输运过程的物理实质揭示得比较清楚,而且还能给出一些与实验近似符合的重要结论.

## §1. 气体分子的平均自由程

### 一、 分子的平均自由程和碰撞频率

在室温下,气体分子平均以几百米每秒的速率运动着. 这样看来,气体中的一切过程好像都应在一瞬间就会完成. 但实际情况并不如此,气体的混合(扩散过程)进行得相当慢,气体的温度趋于均匀(热传导过程)也需要一定的时间. 为什么会出现这种矛盾呢? 这是由于分子在由一处(如图 4 - 1 中的 $A$ 点)移至另一处(如 $B$ 点)的过程中,将不断地与其他分子碰撞,结果只能沿着迂回的折线前进. 气体的扩散、热传导等过程进行的快慢都取决于分子间相互碰撞的频繁程度.

碰撞问题的研究,对于气体的扩散、热传导和黏性现象的讨论具有重要意义. 分子是由原子核和电子组成的复杂的带电系统,分子间的碰撞实质上是在分子力作用下分子相互间的散射过程. 在初步地考虑问题时,如第二章 §3 中指出,可把分子看作具有一定体积的刚球,把分子间的相互作用过程看作刚球的弹性碰撞. 两个分子质心间最小距离的平均值就被认为是刚球的直径,叫做分子的有效直径.

每个分子在任意两次连续碰撞之间所通过的自由路程的长短和所需时间的多少，具有偶然性. 对于研究气体的性质和规律，特别重要的是，分子在连续两次碰撞之间所通过的自由路程的平均值，以及每个分子平均在单位时间内与其他分子相碰的次数，前者称为平均自由程，以 $\lambda$ 表示；后者称为碰撞频率，以 $Z$ 表示. 平均自由程 $\lambda$ 和碰撞频率 $Z$ 的大小反映了分子间碰撞的频繁程度. 显然，在分子的平均速率一定的情况下，分子间的碰撞越频繁，$Z$ 就越大，而 $\lambda$ 就越小.

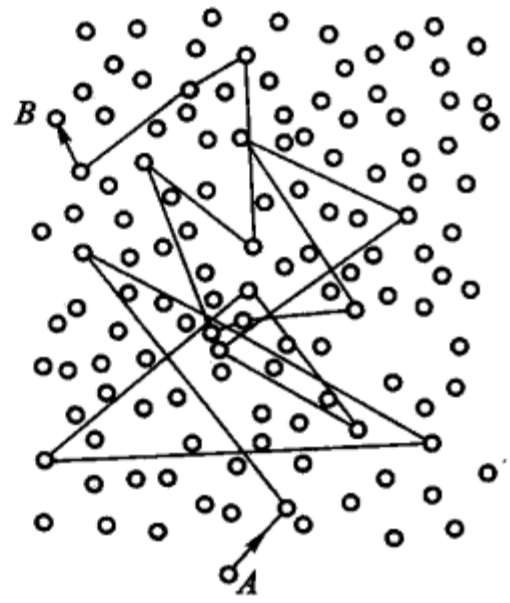


图 4－1

平均自由程 $\lambda$ 和碰撞频率 $Z$ 之间存在着简单的关系. 如果用 $\bar{v}$ 表示分子的平均速率，则在任意一段时间 $t$ 内，分子所通过的路程为 $\bar{v}t$，而分子的碰撞次数，也就是整个路程被折成的段数为 $Zt$，因此根据定义，平均自由程为

$$\lambda = \frac{\bar{v}t}{Zt} = \frac{\bar{v}}{Z} \tag{4.1}$$

平均自由程 $\lambda$ 和碰撞频率 $Z$ 的大小是由气体的性质和状态决定的，下面来确定它们与哪些因素有关.

为了确定 $Z$，我们可以设想“跟踪”一个分子，比如说分子 A. 数一数分子 A 在一段时间 $t$ 内与多少个分子相碰. 对于碰撞来说重要的是分子间的相对运动，所以为了简单起见，我们假设分子 A 以平均相对速率 $\bar{u}$ 运动，这样就可认为其他分子都静止不动.

在分子 A 的运动过程中，显然只有中心与 A 的中心之间相距小于或等于分子有效直径的那些分子才可能与 A 相碰. 因此，为了确定在一段时间内有多少个分子与 A 相碰，可设想以 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(见图 4－2). 这样，凡是中心在此圆柱体内的分子都会与 A 相碰. 圆柱体的截面积 $\sigma = \pi d^2$，叫做分子的碰撞截面.

在时间 $t$ 内，A 所走过的路程为 $\bar{u}t$，相应的圆柱体的体积为 $\sigma\bar{u}t$，如果以 $n$ 表示气体单位体积内的分子数，则在此圆柱体内的总分子数，亦即 A 与其他分子的碰撞次数为 $n\sigma\bar{u}t$，因此，碰撞频率为

$$Z = \frac{n\sigma\bar{u}t}{t} = \sigma\bar{u}n.$$

利用麦克斯韦速度分布律可以证明，气体分子的平均相对速率 $\bar{u}$ 与平均速率 $\bar{v}$ 之间存在下列关系：

$$\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}.$$

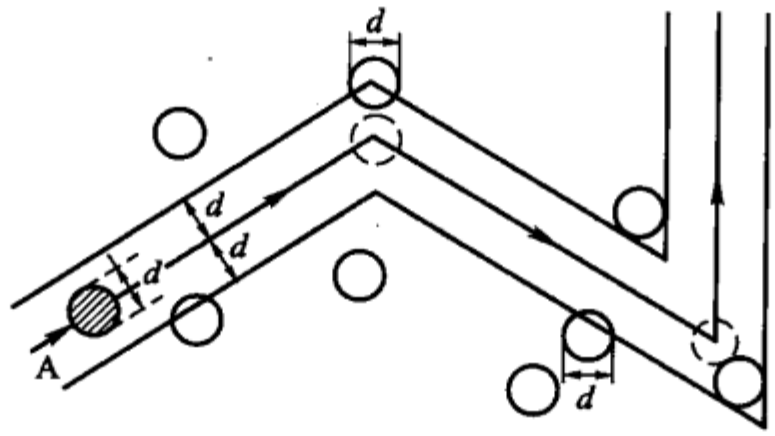



图 4-2

把这个关系代入上式,即得

$$Z = \sqrt{2}\sigma\bar{v}n = \sqrt{2}\pi d^2\bar{v}n. \tag{4.2}$$

将(4.2)式代入(4.1)式,可得平均自由程为

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}. \tag{4.3}$$

这说明,平均自由程与分子有效直径 $d$ 的平方及单位体积内的分子数 $n$ 成反比,而与平均速率无关.

因为 $p = nkT$,所以(4.3)式可写作

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}. \tag{4.4}$$

这说明,当温度恒定时,平均自由程与压强成反比.

[例题 1] 计算空气分子在标准状态下的平均自由程和碰撞频率. 取分子的有效直径 $d = 3.5 \times 10^{-10}$ m. 已知空气的平均相对分子质量为 29.

[解] 已知 $T = 273$ K, $p = 1.0$ atm $\approx 1.01 \times 10^5$ N/m$^2$, $d = 3.5 \times 10^{-10}$ m, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K,代入(4.3)式即得

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$$= \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{1.41 \times 3.14 \times (3.5 \times 10^{-10})^2 \times 1.01 \times 10^5}\ \text{m} = 6.9 \times 10^{-8}\ \text{m}.$$

可见,在标准状态下,空气分子的平均自由程 $\lambda$ 约为其有效直径 $d$ 的 200 倍.

已知空气的平均摩尔质量为 $29 \times 10^{-3}$ kg/mol,代入 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$,可求出空气分子在标准状态下的平均速率为 $\bar{v} = 448$ m/s,将 $\bar{v}$ 和 $\lambda$ 代入(4.1)式,可求出空气分子的碰撞频率为

$$Z = \frac{\bar{v}}{\lambda} = \frac{448}{6.9 \times 10^{-8}}\ \mathrm{s}^{-1} = 6.5 \times 10^{9}\ \mathrm{s}^{-1},$$

即平均地讲,每个分子每秒与其他分子碰撞 65 亿次.

分子的平均自由程和有效直径的确定,需要用到下节所讲的输运过程的实验结果. 下面,我们提供一些数据. 表 4 - 1 所列的数据是在 15 ℃,1 atm 下,几种气体分子的平均自由程 $\lambda$ 和有效直径 $d$. 表 4 - 2 给出了 0 ℃时,不同压强下空气分子的平均自由程.

**表 4 - 1 在 15 ℃,1 atm 下,几种气体的 $\lambda$ 和 $d$**

| 气 体 | $\lambda$/m | $d$/m |
|---|---|---|
| 氢 | $11.8 \times 10^{-8}$ | $2.7 \times 10^{-10}$ |
| 氮 | $6.28 \times 10^{-8}$ | $3.7 \times 10^{-10}$ |
| 氧 | $6.79 \times 10^{-8}$ | $3.6 \times 10^{-10}$ |
| 二氧化碳 | $4.19 \times 10^{-8}$ | $4.6 \times 10^{-10}$ |

**表 4 - 2 在 0 ℃,不同压强下,空气的 $\lambda$**

| 压强/mmHg | $\lambda$/m |
|---|---|
| 760 | $7 \times 10^{-8}$ |
| 1 | $5 \times 10^{-5}$ |
| $10^{-2}$ | $5 \times 10^{-2}$ |
| $10^{-4}$ | $5 \times 10^{-1}$ |
| $10^{-6}$ | 50 |

## 二、 分子按自由程的分布

分子在任意两次连续碰撞之间所通过的自由程有长有短,有的比平均自由程 $\lambda$ 长,有的比 $\lambda$ 短. 现在进一步研究,在全部分子中,自由程介于任一给定长度区间 $x \sim x + \mathrm{d}x$ 内的分子有多少,即研究分子按自由程的分布.

设想在某一时刻考虑一组分子,共 $N_0$ 个. 它们在以后的运动中将与组外的其他分子相碰,每发生一次碰撞,这组的分子就减少一个. 设这组分子通过路程 $x$ 时还剩下 $N$ 个,而在下一段路程 $\mathrm{d}x$ 上,又减少了 $\mathrm{d}N$ 个( $-\mathrm{d}N$ 表示 $N$ 的减少量). 下面来确定 $N$ 和 $\mathrm{d}N$.

设分子的平均自由程为 $\lambda$,则在单位长度的路程上,每个分子平均碰撞 $1/\lambda$ 次,在长度为 $\mathrm{d}x$ 的路程上,每个分子平均碰撞 $\mathrm{d}x/\lambda$ 次,而 $N$ 个分子在 $\mathrm{d}x$ 长的路程上平均应碰撞 $N\mathrm{d}x/\lambda$ 次,因此,分子数的减少量为

$$-\mathrm{d}N = \frac{1}{\lambda} N \mathrm{d}x, \tag{4.5}$$

或

$$-\frac{dN}{N}=\frac{dx}{\lambda}.$$

取不定积分,即得

$$\ln N=-\frac{x}{\lambda}+C,$$

$C$ 为积分常数. 按假设,当 $x=0$ 时,$N=N_0$,代入上式可求出

$$\ln N_0=C.$$

这样,上式就可写作

$$\ln\frac{N}{N_0}=-\frac{x}{\lambda}.$$

把对数式化为指数式,可得

$$N=N_0e^{-x/\lambda}, \tag{4.6}$$

式中 $N$ 表示在 $N_0$ 个分子中自由程大于 $x$ 的分子数.

将上式代入(4.5)式,即得

$$-dN=\frac{1}{\lambda}N_0e^{-x/\lambda}dx. \tag{4.7}$$

显然,$dN$ 就表示自由程介于区间 $x\sim x+dx$ 内的分子数. (4.6)和(4.7)两式就是分子按自由程分布的规律.

[**例题 2**] 在 $N_0$ 个分子中,自由程大于和小于 $\lambda$ 的分子各有多少?

[**解**] 已知 $x=\lambda$,代入(4.6)式即可求出自由程大于 $\lambda$ 的分子数为

$$N=N_0e^{-1}\approx N_0/2.7\approx 0.37N_0.$$

自由程小于 $\lambda$ 的分子数则为

$$N'=N_0-N\approx 0.63N_0.$$

## §2. 输运过程的宏观规律

从表面上看来,气体的黏性现象、热传导现象和扩散现象好像互不相关,但实际上这三种现象具有共同的宏观特征和微观机制. 因此,本节集中介绍这三种现象的宏观规律,在下节中再从分子动理论的观点统一地阐明它们的微观实质.

### 一、 黏性现象的宏观规律

在力学中曾讨论过流体的黏性现象. 如前所说,当气体各层的流速不同时,则通过任一平行于流速的截面,相邻两部分气体将平行于截面互施作用力;力的作用使流动慢的气层加速,使流动快的气层减速. 为了使讨论简单,设气体平行于 $xOy$ 平面沿 $y$ 轴正方向流动,流速 $u$ 随 $z$ 逐渐加大(见图 4-3). 如在 $z=z_0$ 处

垂直于 $z$ 轴取一截面将气体分成 A、B 两部分，则 A 部将施于 B 部一平行于 $y$ 轴负方向的力，而 B 部将施于 A 部一大小相等、方向相反的力. 根据对实验结果的分析可以确定，如以 $F$ 表示 A、B 两部分相互作用的黏性力的大小，以 $\mathrm{d}S$ 表示所取的截面积，以 $\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}$ 表示截面所在处的速度梯度，则

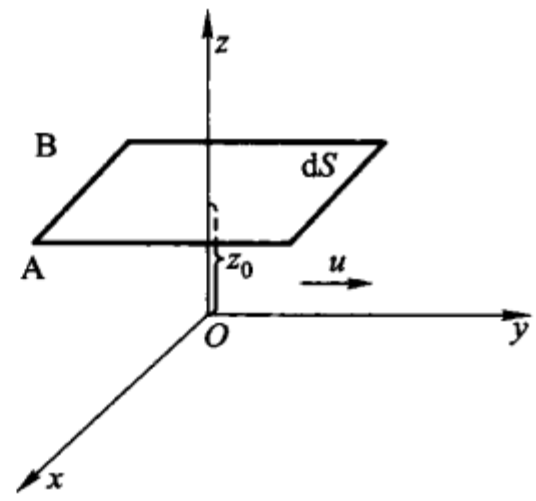


图 4－3

$$F = \eta\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S. \tag{4.8}$$

上式叫做牛顿(Newton)黏性定律，式中的比例系数 $\eta$ 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 $\mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$.

黏性现象的基本规律还可用另一种形式来表述. 从效果上看，黏性力的作用将使 B 部的流动动量减小，使 A 部的流动动量加大. 如以 $\mathrm{d}K$ 表示在一段时间 $\mathrm{d}t$ 内通过截面积 $\mathrm{d}S$ 沿 $z$ 轴正方向输运的动量，即由 A 部传递给 B 部的动量，则根据动量定理 $\mathrm{d}K = F\mathrm{d}t$，(4.8)式可写作

$$\mathrm{d}K = -\eta\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t, \tag{4.9}$$

因为动量是沿着流速减小的方向输运的，若 $\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}z}\right)>0$，则 $\mathrm{d}K<0$，而黏性系数总是正的，所以应加一负号.

## 二、 热传导现象

当气体内各处的温度不均匀时，就会有热量从温度较高处传递到温度较低处，这种现象叫做热传导现象. 为简单起见，设温度沿 $z$ 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 $\mathrm{d}Q$ 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，则热传导的基本规律可写作

$$\mathrm{d}Q = -\kappa\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t, \tag{4.10}$$

式中的比例系数 $\kappa$ 叫做气体的导热系数，其单位为 $\mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$，负号表明热量沿温度减小的方向输运. (4.10)式叫做傅里叶(Fourier)定律.

## 三、 扩散现象

在混合气体内部，当某种气体的密度不均匀时，则这种气体将从密度大的地

方移向密度小的地方，这种现象叫做扩散现象. 例如从液面蒸发出来的水汽分子不断地散播开来，就是依靠扩散. 扩散过程比较复杂. 单就一种气体来说，在温度均匀的情况下，密度的不均匀将导致压强的不均匀，从而将产生宏观气流，这样在气体内发生的主要就不是扩散过程. 就两种分子组成的混合气体来说，也只有保持温度和总压强处处均匀的情况下，才可能发生单纯的扩散过程. 本节只研究单纯的扩散过程，而且只研究一种最简单的情形：两种气体的化学成分相同，但其中一种的分子具有放射性（例如，两种气体都是二氧化碳，但两种气体分子中的碳原子却是不同的同位素，一种是$^{12}C$，一种是$^{14}C$，后者具有放射性），它们的温度和压强都相同，放置在同一容器中，中间用隔板隔开[见图 4－4(a)]. 若将隔板抽去，扩散就开始进行. 在设想的情况下，总的密度各处一样，各部分的压强是均匀的，所以不产生宏观气流，又因温度均匀，相对分子质量相近，所以两种分子的平均速率接近相等. 这样，每种气体将因其本身密度的不均匀而进行单纯的扩散[见图 4－4(b)]. 下面，我们就来讨论其中任一种气体（如具有放射性的二氧化碳）的扩散规律.

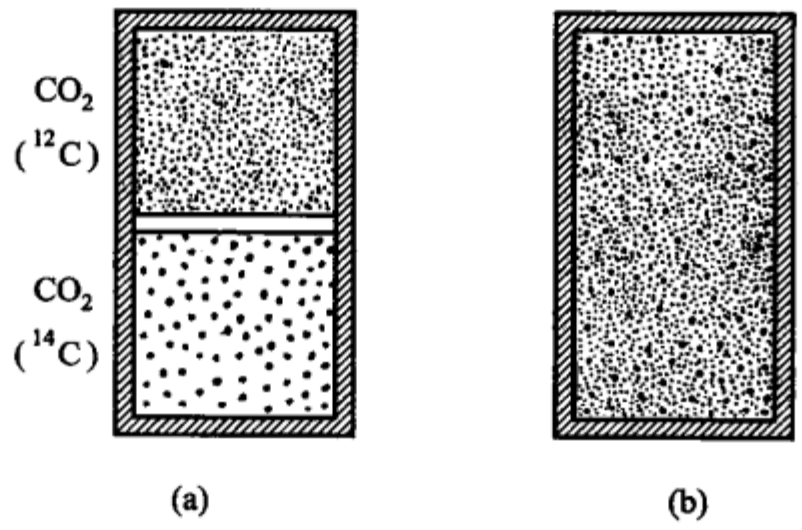



图 4－4

扩散的基本规律在形式上与黏性现象及热传导现象的相似. 设气体的密度沿 $z$ 轴正方向逐渐加大，如在 $z=z_0$ 处垂直于 $z$ 轴取一截面 $dS$ 将气体分成 A、B 两部分，则气体将从 B 部扩散到 A 部，而在时间 $dt$ 内沿 $z$ 轴正方向穿过 $dS$ 的气体的质量为

$$dm_g = -D\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0} dSdt, \tag{4.11}$$

式中$\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0}$表示 $z=z_0$ 处的密度梯度，比例系数叫做气体的扩散系数，其单位为 $m^2 \cdot s^{-1}$，负号的意义同前. (4.11)式叫做斐克(Fick)定律. 需要特别指出的是，

这个定律对任意两种不同气体(如氧和氮)的相互扩散过程同样适用.

由以上的讨论可见,上述三种现象具有共同的宏观特征.这些现象的发生都是由于气体内部存在着一定的不均匀性,(4.9)、(4.10)和(4.11)式右端的梯度正是对这些不均匀性的定量描述,而各式左端表示的乃是消除这些不均匀性的倾向.因此,从定性的意义上讲,这些现象乃是从各个不同的方面揭示出气体趋向于各处均匀一致的特性.

## §3. 输运过程的微观解释

气体内部所以能够发生输运过程,首先是由于分子的不停的热运动.当气体内存在着不均匀性时,一般可以说,各处的分子就具有不同的特点.例如,当气体的温度不均匀时,各处的分子就具有与该处温度相对应的平均能量.热运动使分子由一处转移到另一处,结果就使各处的特点不断地混合起来.因此,原来存在着不均匀性的气体,由于各处分子的这种不断地相互"搅拌",就会逐渐趋于均匀一致.

值得指出的是,分子的热运动虽然是气体内输运过程的一个重要因素,但却不是唯一的主要因素.在研究输运过程时,我们还必须注意到另一个因素,即分子间的相互碰撞.碰撞使分子沿着迂迴曲折的路线运动,因而直接影响着分子巡迴各处的效率.分子间的碰撞越频繁,分子运动所循的路线就越曲折,分子由一处转移到另一处所需的时间也就越长,分子的"搅拌"就进行得越缓慢.因此,分子间相互碰撞的频繁程度直接决定着输运过程的强弱.

### 一、 黏性现象的微观解释

从分子动理论的观点看来,当气体流动时,每个分子除了具有热运动动量外,还附加有定向运动动量.如果用 $m$ 表示分子的质量,$u$ 表示气体的流速,则每个分子的定向运动动量为 $mu$.按照前面的假设,气体的流速沿 $z$ 轴的正方向增大,所以截面 $dS$ 以下 A 部分子的定向动量小,而截面以上 B 部分子的定向动量大.由于热运动,A、B 两部分的分子不断地交换,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 A 部总的流动动量增大,而 B 部的则减小,其效果在宏观上就相当于 A、B 两部分互施黏性力,因此,黏性现象是由于气体内定向动量输运的结果.

为了推导出黏性现象的宏观规律,我们来计算在一段时间 $dt$ 内由于热运动和碰撞所引起的定向动量的输运.在时间 $dt$ 内,沿 $z$ 轴正方向输运的总动量 $dK$,就等于 A、B 两部分在这段时间内交换的分子对数乘以每交换一对分子所引起的动量改变.

下面首先计算在时间 $dt$ 内，由 A 部通过 $dS$ 面移到 B 部的分子数. 实际上，A 部的分子是沿着一切可能的方向移到 B 部的. 为了使计算简单起见，我们可以根据分子热运动的无规则性作一简化假设：设分子等分成三队，其中一队平行于 $z$ 轴运动，另两队分别平行于 $x$ 轴和 $y$ 轴运动，显然，有意义的只是第一队中通过 $dS$ 面向上运动的一半，这就是说，包含在任一体积内的所有分子中，平行于 $z$ 轴向上运动的只占总数的 1/6. 为了求出在时间 $dt$ 内通过 $dS$ 面的分子数，我们可用 $dS$ 为顶，作一高度为 $\bar{v}dt$ 的柱体(见图 4－5). 显然，在任一时刻，在这个柱体内平行于 $z$ 轴向上运动的分子，经过时间 $dt$ 后都能通过 $dS$. 它们的数目就等于包含在这柱体内的分子总数的 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

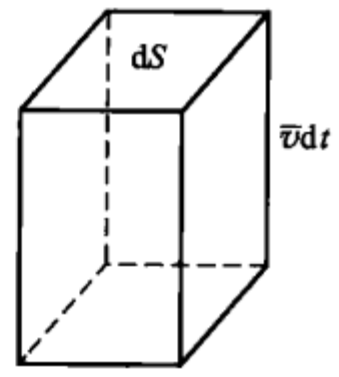


图 4－5

$$dN = \frac{1}{6}n\bar{v}dSdt. \tag{4.12}$$

由于气体各部分具有相同的温度和分子数密度，所以根据同样的道理，在这段时间内有同样多的分子由 B 部移到 A 部，即 A、B 两部分交换的分子数目相同. 因此，在时间 $dt$ 内通过 $dS$ 面交换的分子对数就等于 $\frac{1}{6}n\bar{v}dSdt$.

其次，我们来计算 A、B 两部分每交换一对分子所输运的动量. 由于 A、B 两部分分子的定向动量不同，所以每交换一对分子，A 部就得到一定的动量，而 B 部就失去一定的动量，如果用 $dk$ 表示交换一对分子沿 $z$ 轴正方向输运的动量，则

$$dk = (\text{A 部分子的定向动量}) - (\text{B 部分子的定向动量}).$$

根据给定的条件，流速是沿 $z$ 轴正方向逐渐增大的，所以不论对 A 部或是对 B 部来说，处在不同气层内的分子的定向动量仍然是不同的. 因此，要具体计算出 $dk$，就必须解决一个问题：由 A 部转移到 B 部(或由 B 部转移到 A 部)的分子究竟具有多大的定向动量？

在第三章 §1 中曾经提到，平衡态的建立和维持是分子间相互碰撞的结果. 说得更具体一些，设想把几个分子注入温度为 $T$ 的气体中，则不管它们原来的速度如何，最后它们必然变得与其他分子无从区别，可以说它们被“同化”了. 它们所以会被“同化”而获得集体的特点，正是由于与其他分子碰撞的结果. 根据这样的事实，在输运过程的简单理论中，解决分子带多大定向动量的问题，依靠一个基本的简化假设，即：分子受一次碰撞就被完全“同化”. 这就是说，当任一分子在运动过程中与某一气层中的其他分子发生碰撞时，它就舍弃掉原来的定向动量，而获得受碰处的定向动量.

根据这个假设,我们可以认为 A、B 两部分所交换的分子都具有通过 $dS$ 面前最后一次受碰处的定向动量. 显然,各个分子通过 $dS$ 面前最后一次受碰的位置是不相同的. 但是根据分子按自由程分布的规律(4.6)式不难求出,所以 B 部(或 A 部)向下(或向上)通过 $dS$ 面前最后一次受碰处与 $dS$ 面之间的平均距离正好等于分子的平均自由程 $\lambda$①. 这就是说,B 部的分子通过 $dS$ 面前所带的定向动量为 $mu_{z_0+\lambda}$,而 A 部的分子通过 $dS$ 面前所带的定向动量则为 $mu_{z_0-\lambda}$. 因此,可以把上式具体写作

$$dk = mu_{z_0-\lambda} - mu_{z_0+\lambda},$$

式中 $u_{z_0-\lambda}$ 和 $u_{z_0+\lambda}$ 分别表示气体在 $z=z_0-\lambda$ 和 $z=z_0+\lambda$ 处的流速.

如果以 $\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}$ 表示 $z=z_0$ 处的速度梯度,显然

$$u_{z_0-\lambda} - u_{z_0+\lambda} = -2\lambda\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}.$$

代入前式,即得

$$dk = -m\cdot 2\lambda\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}. \tag{4.13}$$

将(4.12)和(4.13)两式相乘,就得到在时间 $dt$ 内通过 $dS$ 面沿 $z$ 轴正方向输运的总动量:

$$dK = -\frac{1}{3}nm\bar{v}\lambda\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} dSdt$$

$$= -\frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} dSdt,$$

式中 $\rho=nm$ 为气体的密度. 这样,我们就从分子动理论的观点导出了黏性现象的规律,把这个结果与(4.9)式相比,可得

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda. \tag{4.14}$$

可见,气体的黏性系数与 $\rho$、$\bar{v}$、$\lambda$ 有关,因而决定于气体的性质和状态.

上面,我们从分子动理论观点推算了气体相邻两流层之间沿切线方向的黏性力. 用类似的方法可以求出气体内通过任一截面两边气体相互作用的垂直压强. 从微观的角度看来,理想气体内部的压强实质上是由垂直于截面方向的热运动动量交换所引起的. 设想在处于平衡态的气体内,任意取一截面 $dS$ 把气体分为 A、B 两部分(见图 4-6),则在时间 $dt$ 内通过 $dS$ 面,

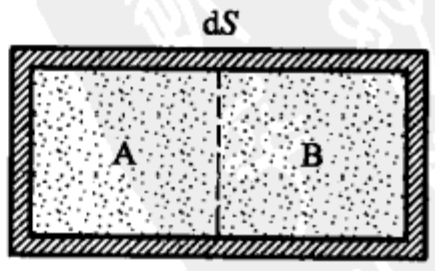


图 4-6

① 证明见附录 4-1.

A、B 两部分交换的分子对数为$\frac{1}{6}n\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$. 每交换一对分子，就 A 部来说，失去一个从左向右运动的分子，获得一个从右向左运动的分子，因而平均地讲分子热运动动量将改变 $2m\bar{v}$，动量改变的方向是垂直于 $\mathrm{d}S$ 面指向 A 部的，因此，在时间 $\mathrm{d}t$ 内通过 $\mathrm{d}S$ 面 A 部总的动量改变为

$$\mathrm{d}K = \frac{1}{6}n\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t2m\bar{v}.$$

根据压强的定义，可得

$$p = \frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}S\mathrm{d}t} = \frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}m\bar{v}^2\right).$$

从宏观上看，这就是通过 $\mathrm{d}S$ 面 B 部施于 A 部的压强. 同理，A 部施于 B 部的压强有同样的结果. 上式是粗略地把分子的速率按 $\bar{v}$ 计算求得的，如果考虑到分子按速率的分布，最后求平均，则得

$$p = \frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}m\,\overline{v^2}\right).$$

这就是第二章 §2 中得到的理想气体压强公式.

## 二、 热传导现象的微观解释

从分子动理论的观点看来，A 部的温度低，分子的平均热运动能量小；B 部的温度高，分子的平均热运动能量大. 由于热运动，A、B 两部分不断交换分子，结果使一部分热运动能量从 B 部输运到 A 部，这就形成宏观上热量的传递.

用上述类似的方法，可以推导出热传导的宏观规律. 设 A 部的温度为 $T_{\mathrm{A}}$，B 部的温度为 $T_{\mathrm{B}}$. 在温度差不很大的情况下，我们可近似地认为 $n_{\mathrm{A}}\bar{v}_{\mathrm{A}} = n_{\mathrm{B}}\bar{v}_{\mathrm{B}} = n\bar{v}$. 因此，在时间 $\mathrm{d}t$ 内通过 $\mathrm{d}S$ 面，A、B 两部分交换的分子对数为$\frac{1}{6}n\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t$. 如第三章 §4 中指出，根据能量均分定理，A 部分子的平均热运动能量为

$$\frac{1}{2}(t + r + 2s)kT_{\mathrm{A}},$$

B 部分子的平均热运动能量为$\frac{1}{2}(t + r + 2s)kT_{\mathrm{B}}$. 因此，每交换一对分子，沿 $z$ 轴正方向输运的能量为

$$\frac{1}{2}(t + r + 2s)kT_{\mathrm{A}} - \frac{1}{2}(t + r + 2s)kT_{\mathrm{B}},$$

而在时间 $\mathrm{d}t$ 内通过 $\mathrm{d}S$ 面输运的总能量，即沿 $z$ 轴正方向传递的热量为

$$\mathrm{d}Q = \frac{1}{6}n\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t\,\frac{(t + r + 2s)}{2}k(T_{\mathrm{A}} - T_{\mathrm{B}}).$$

用温度梯度来表示温度差，则有

$$T_{\mathrm{A}} - T_{\mathrm{B}} = -2\lambda\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}.$$

因此

$$\mathrm{d}Q = -\frac{1}{3}n\bar{v}\lambda\frac{(t+r+2s)}{2}k\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t.$$

与热传导的宏观规律(4.10)式相比,可得导热系数为

$$\kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\lambda\frac{(t+r+2s)}{2}k. \tag{4.15}$$

如第三章 §4 中指出,气体的定容热容为

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \frac{(t+r+2s)}{2}Nk,$$

而比定容热容为

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{(t+r+2s)Nk/2}{m},$$

式中 $m$ 为气体的质量,$N$ 为分子数,把这个关系代入(4.15)式,可得导热系数为

$$\kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V. \tag{4.16}$$

## 三、 扩散现象的微观解释

从分子动理论的观点看来,A 部的密度小,单位体积内的分子少;B 部的密度大,单位体积内的分子多.因此,在相同的时间内,由 A 部转移到 B 部的分子少,而由 B 部转移到 A 部的分子多,这就形成了宏观上物质的输运,从而引起扩散现象.

参照上面关于黏性现象和热传导现象的讨论,可以确定,在时间 $\mathrm{d}t$ 内通过 $\mathrm{d}S$ 面沿 $z$ 轴正方向输运的气体的质量为

$$\begin{aligned}\mathrm{d}m_g &= m\left(\frac{1}{6}n_A\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t - \frac{1}{6}n_B\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t\right)\\ &= \frac{1}{6}\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t(\rho_A - \rho_B)\\ &= -\frac{1}{6}\bar{v}\mathrm{d}S\mathrm{d}t\cdot 2\lambda\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\\ &= -\frac{1}{3}\bar{v}\lambda\left(\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}z}\right)_{z_0}\mathrm{d}S\mathrm{d}t.\end{aligned}$$

将上式与宏观规律(4.11)式相比,可得扩散系数为

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda. \tag{4.17}$$

## 四、 理论结果与实验的比较

下面,我们从几方面将理论结果与实验相比较.

**1. $\eta$,$\kappa$ 和 $D$ 与气体状态参量的关系** 将 $\rho = mn$,$\bar{v} = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$,$\lambda = \dfrac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$ 及 $n = \dfrac{p}{kT}$ 代入(4.14)、(4.16)和(4.17)三式,可得

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4km}{\pi}}\frac{T^{1/2}}{\sigma}, \tag{4.18}$$

$$\kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda c_V = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4km}{\pi}}c_V\frac{T^{1/2}}{\sigma}, \tag{4.19}$$

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4kT}{\pi m}}\frac{1}{\sigma n} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4k^3}{\pi m}}\frac{T^{3/2}}{\sigma p}. \tag{4.20}$$

从以上三式可以看出,在一定的温度下,黏性系数 $\eta$ 和导热系数 $\kappa$ 与压强 $p$ 或单位体积内的分子数 $n$ 无关;扩散系数 $D$ 与 $p$ 或 $n$ 成反比. $\eta$ 与 $p$ 无关的结论最初是由麦克斯韦从理论上推出的,乍看起来很难理解,因为当 $p$ 降低时,$n$ 减小,d$S$ 面两边交换的分子对数减少,因而 $\eta$ 似乎应减小. 但是,麦克斯韦、德国物理学家迈耶(J. R. Mayer,1814—1878)等曾在几个 mmHg 到几个 atm 的压强范围内做实验,证实了这个推论,这对气体分子动理论的建立起了重要作用. 实际上,$\eta$ 和 $\kappa$ 与 $p$ 无关的结论可以这样理解:当 $p$ 降低时,$n$ 减少,通过 d$S$ 面两边交换的分子对数确实减少;但同时,分子的平均自由程加大,两边的分子能够从相距更远的气层无碰撞地通过 d$S$ 面. 由于存在着这两种相反的作用,结果 $\eta$ 和 $\kappa$ 都与 $p$ 无关. 在一定的温度下,$D$ 与 $p$ 成反比的推论也同样可由分子热运动和分子间碰撞所起的作用予以解释.

从以上三式还可看出,在一定的压强下,$\eta$,$\kappa$ 和 $D$ 都随温度 $T$ 的升高而加大;$\eta$ 和 $\kappa$ 与 $T^{1/2}$ 成正比,$D$ 与 $T^{3/2}$ 成正比. 根据实验结果,当 $T$ 升高时,$\eta$、$\kappa$ 和 $D$ 的增大都比理论预期的结果更加显著;$\eta$ 和 $\kappa$ 约与 $T^{0.7}$ 成正比,$D$ 约与 $T^{1.75}$ 至 $T^2$ 成正比. 理论结果所以与实验有偏差,是因为在上述简单理论中,我们把分子看作了刚球,认为它们的碰撞截面 $\sigma$ 不随 $T$ 改变,而这是与实际不尽相符的. 如前所述,两个分子除了在极接近时有很强的斥力作用外,在比较接近时还有较弱的引力作用,在一定的温度下,引力作用将使分子的碰撞频率增大,即使分子的有效碰撞截面 $\sigma$ 加大;而当温度升高时,随着分子平均速率的加大,引力对碰撞频率的影响减弱,有效碰撞截面因而减小. 显然,考虑到 $\sigma$ 随 $T$ 的升高而略有减小,就可定性的理解实验结果.

**2. $\eta$、$\kappa$ 和 $D$ 之间的关系** 根据上述简单理论,$\eta$、$\kappa$ 和 $D$ 之间存在着简单的关系,由(4.14)和(4.16)式,可得

$$\frac{\kappa}{\eta} = c_V \quad 或 \quad \frac{\kappa}{\eta c_V} = 1, \tag{4.21}$$

而由(4.14)和(4.17)式,可得

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{\rho} \quad 或 \quad \frac{D\rho}{\eta} = 1. \tag{4.22}$$

根据实验结果,$\frac{\kappa}{\eta c_V}$介于1.3到2.5之间,$\frac{D\rho}{\eta}$介于1.3到1.5之间,具体数值都因气体的不同而异.这个事实说明,(4.14),(4.16)和(4.17)三式中的系数实际上都并不等于1/3,而且都与气体的性质有关.在上述简单理论中,除了用到刚球模型外,还作了许多简化假设,例如:未考虑分子按速率的分布,认为所有的分子都以相同的速率$\bar{v}$运动,都具有相同的自由程$\lambda$;认为分子受到一次碰撞就被完全"同化";等等.所有这些都是与实际情况有出入的.因此,在上述理论结果中出现的系数1/3本来就是粗略的、不可靠的.

$\frac{\kappa}{\eta c_V}$的理论值与实验值的偏差所以很大,一个重要的原因就是在上述理论中未考虑分子按速率的分布.实际上,分子的速率有大有小,而且速率大的分子通过任一截面$dS$的机会要比速率小的分子多.在热传导过程中,更多的速率大的分子通过$dS$面同时将输运更多的热运动能量,而在黏性现象中,更多的速率大的分子通过$dS$面并不输运更多的定向动量.由此可理解,$\frac{\kappa}{\eta}$的实验值将大于(4.21)式所确定的理论值.

**3. $\eta$、$\kappa$和$D$的数量级**

[例题3] 试估算在15 ℃时氮气的黏性系数,氮分子的有效直径取$d = 3.8 \times 10^{-10}$ m,已知氮的相对分子质量为28.

[解] 根据(4.18)式,黏性系数为

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\lambda = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4mkT}{\pi}}\frac{1}{\pi d^2}.$$

氮的相对分子质量为28,所以氮分子的质量为

$$m = \frac{28 \times 10^{-3}}{6.02 \times 10^{23}}\ \text{kg} = 4.6 \times 10^{-26}\ \text{kg}.$$

已知$T = 288$ K,$d = 3.8 \times 10^{-10}$ m,$k = 1.38 \times 10^{-23}$ J·K$^{-1}$,代入上式即得

$$\eta = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4mkT}{\pi^3}}\frac{1}{d^2}$$

$$= \frac{1}{3}\sqrt{\frac{4 \times 4.6 \times 10^{-26} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 288}{(3.14)^3}}$$

$$\times \frac{1}{(3.8 \times 10^{-10})^2}\ \text{N·s·m}^{-2}$$

$$=1.1\times10^{-5}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}.$$

实验测得在 15 ℃时氮气的黏性系数为 $1.73\times10^{-5}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$，从这个例题可看出，$\eta$ 的理论值与实验值的数量级相同，对于 $\kappa$ 和 $D$，情况也是这样. 因此，根据上述输运过程的简单理论还可估计 $\eta$、$\kappa$ 和 $D$ 的数量级.

## 五、 低压下的热传导和黏性现象

上面得到的导热系数 $\kappa$ 和黏性系数 $\eta$ 与压强 $p$ 无关的结论，仅在常压下成立. 实验指出，当气体的压强很低时，$\kappa$ 和 $\eta$ 都与 $p$ 成正比.

如图 4－7 所示，设有两块平行的板 1 和 2，它们之间的距离为 $l$，温度分别保持在 $T_1$ 和 $T_2$，并设 $T_1>T_2$. 当两板间气体的压强很低，以致分子的平均自由程 $\lambda$ 等于或大于 $l$ 时，气体热传导的机制与上面讲的有所不同. 在这种情形下，任一分子与板 1 相碰时就获得与温度 $T_1$ 对应的平均热运动能量 $\bar{\varepsilon}_1$，然后这个分子将无碰撞地跑到板 2，与板 2 相碰，能量变为与温度 $T_2$ 对应的平均能量 $\bar{\varepsilon}_2$，即将一部分能量传递给板 2. 分子就这样彼此无碰撞地往返于两板之间，不断地将能量由板 1 输运到板 2. 如果继续降低压强，则单位体积内的分子数 $n$，亦即参与输运能量的分子数将减少，而分子的自由路程仍被限制为两板间的距离 $l$，即分子仍旧彼此无碰撞地往返于两板之间，所以气体的导热性能将减弱. 由此可见，当气体的压强很低，分子的平均自由程实际上被限制为两板间的距离时，气体的导热系数随压强的降低而减小，即与压强成正比.

根据类似的道理可以说明，当压强很低时，气体的黏性系数对压强的依赖关系.

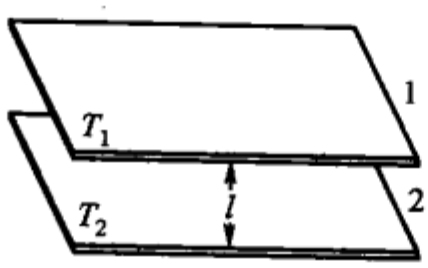



图 4－7



图 4－8

杜瓦瓶（热水瓶胆，见图 4－8）就是根据低压下气体导热性随压强的降低而减弱的原理制成的. 杜瓦瓶是具有双层薄壁的玻璃容器，两壁间的空气被抽得很稀薄，以使参与输运热运动能量的分子减少，而且使分子的平均自由程大于两壁间的距离. 这样，杜瓦瓶就具有良好的隔热作用，从而可用来贮存热水或各种液

态气体.

## 附录 4-1 分子通过 $dS$ 面前最后一次受碰处与 $dS$ 间的平均距离

先考虑 $dS$ 面上方 B 部向下运动的分子. 为简单计,取 $z_0=0$,B 部的分子就是 $z$ 为 $0\sim+\infty$ 的空间内的分子. 设在坐标 $z$ 处取一底面积为 $dS$ 高度为 $dz$ 的体积元,则在该体积元内的分子数应为 $ndSdz$. 由于每个分子的碰撞频率为 $\bar{v}/\lambda$,所以该体积元中在时间 $dt$ 内先后有 $(ndSdz)(\bar{v}/\lambda)dt$ 个分子与其他分子碰撞.

分子在碰撞后向各个方向运动. 平均地讲,只有其中 1/6 的分子沿 $z$ 轴负方向朝 $dS$ 面运动,即有 $\frac{1}{6}(ndSdz)(\bar{v}/\lambda)dt$ 个分子向下通过 $dS$.

在离开该体积元后能无碰撞地向下通过 $dS$ 的分子,只可能是自由程大于 $z$ 的. 因此,在时间 $dt$ 内在 $z$ 处的体积元 $dSdz$ 内受碰,而后再无碰撞地通过 $dS$ 的分子数,根据(4.6)式,应为 $\frac{1}{6}(ndSdz)(\bar{v}/\lambda)dte^{-z/\lambda}$.

因此,从 $z>0$ 的 B 部各处出发,在时间 $dt$ 内无碰撞地向下通过 $dS$ 的分子的总和应为

$$\int_0^\infty \frac{1}{6}n(\bar{v}/\lambda)e^{-z/\lambda}dSdzdt = \frac{1}{6}n\bar{v}dSdt.$$

这与简化假设(4.12)式所给出的 $dN$ 一致.

由上面的分析已知,在时间 $dt$ 内向下通过 $dS$ 前在 $z$ 处受碰的分子数为

$$\frac{1}{6}n(\bar{v}/\lambda)e^{-z/\lambda}dSdzdt.$$

它们在通过 $dS$ 前,最后一次受碰处与 $dS$ 间的距离之和为

$$z\cdot\frac{1}{6}n(\bar{v}/\lambda)e^{-z/\lambda}dSdzdt.$$

所以这些分子通过 $dS$ 前最后一次受磁处与 $dS$ 间的平均距离就是

$$\bar{z}=\int_0^\infty \frac{1}{6}n(\bar{v}/\lambda)ze^{-z/\lambda}dSdzdt/(\frac{1}{6}n\bar{v}dSdt)=\lambda$$

同样可求出,A 部的分子向上通过 $dS$ 面前最后一次受磁处与 $dS$ 间的平均距离也是 $\lambda$.

## 第四章思考题

1. 何谓自由程和平均自由程? 平均自由程与气体的状态以及分子本身的

性质有何关系？在计算平均自由程时，哪里体现了统计平均？

2. 容器内贮有一定量的气体，保持容积不变，使气体的温度升高，则分子的碰撞频率和平均自由程各怎样变化？

3. 理想气体定压膨胀时，分子的平均自由程和碰撞频率与温度的关系如何？

4. 用哪些办法可以使气体分子的碰撞频率减小？

5. 容器内贮有 1 mol 的气体，设分子的碰撞频率为 $Z$，问容器内所有分子在一秒内总共相碰多少次？

6. 如果认为两个分子在离开一定距离时，相互间存在一有心力作用，则这时分子的有效直径、碰撞截面和平均自由程等概念是否还有意义？

7. 如果把分子看作相互间有引力作用的刚球（苏则朗模型），则分子的碰撞截面和平均自由程如何随温度变化？

8. 混合气体由两种分子组成，其有效直径分别为 $d_1$ 和 $d_2$. 如果考虑这两种分子的相互碰撞，则碰撞截面为多大？平均自由程为多大？

9. 三种输运过程遵从怎样的宏观规律？它们有哪些共同的特征？阐明三个梯度和三个输运系数的物理意义.

10. 在讨论三种输运过程的微观理论时，我们作了哪些简化假设？提出这些假设的根据是什么？

11. 分子热运动和分子间的碰撞在输运过程中各起什么作用？哪些物理量体现了它们的作用？

12. 考虑分子间的碰撞，设平均自由程 $\lambda$. 在任一时刻 $t$ 考察某个分子 A，问：

（1）平均地讲，分子 A 需通过多长的路程才会与另一分子相碰？

（2）自上一次受碰到时刻 $t$，平均地讲，分子 A 通过了多长的路程？

（3）如果在时刻 $t$，分子 A 刚好与其他分子碰过一次，则平均地讲，分子 A 需通过多长的路程才会与另一分子相碰？

13. 有一空心的圆柱体，内外表面温度不同，问在柱层中不同半径处的温度梯度是否相同.

14. $\eta$、$\kappa$ 和 $D$ 与气体的压强各有什么关系？试从物理道理上说明这些关系？

15. 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 $\lambda$、$\eta$、$\kappa$、$D$（平均自由程、黏性系数、导热系数、扩散系数）各为原来的多少倍？

# 第四章习题

1. 氢气在 1.0 atm,15 ℃时的平均自由程为 $1.18\times10^{-7}$ m,求氢分子的有效直径.

2. 氮分子的有效直径为 $3.8\times10^{-10}$ m,求其在标准状态下的平均自由程和连续两次碰撞间的平均时间.

3. 氧分子的有效直径为 $3.6\times10^{-10}$ m,求其碰撞频率.已知:

(1) 氧气的温度为 300 K,压强为 1.0 atm;

(2) 氧气的温度为 300 K,压强为 $1.0\times10^{-6}$ atm.

4. 某种气体分子在 25 ℃时的平均自由程为 $2.63\times10^{-7}$ m.

(1) 已知分子的有效直径为 $2.6\times10^{-10}$ 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. 若在 1.0 atm 下,氧分子的平均自由程为 $6.8\times10^{-8}$ m,在什么压强下,其平均自由程为 1.0 mm? 设温度保持不变.

6. 电子管的真空度约为 $1.0\times10^{-5}$ mmHg,设气体分子的有效直径为 $3.0\times10^{-10}$ m,求 27 ℃时单位体积内的分子数、平均自由程和碰撞频率.

7. 今测得温度为 15 ℃、压强为 76 cmHg 时氩分子和氖分子的平均自由程分别为 $\lambda_{Ar}=6.7\times10^{-8}$ m 和 $\lambda_{Ne}=13.2\times10^{-8}$ m,问:

(1) 氩分子和氖分子的有效直径之比是多少?

(2) $t=20$ ℃,$p=15$ cmHg 时,$\lambda_{Ar}$为多大?

(3) $t=-40$ ℃,$p=75$ cmHg 时,$\lambda_{Ne}$为多大?

8. 在气体放电管中,电子不断与气体分子相碰.因电子的速率远远大于气体分子的平均速率,所以后者可认为是静止不动的.设电子的“有效直径”比起气体分子的有效直径 $d$ 来可以忽略不计.

(1) 电子与气体分子的碰撞截面 $\sigma$ 为多大?

(2) 证明:电子与气体分子碰撞的平均自由程为

$$\lambda_e=\frac{1}{\sigma n},$$

$n$ 为气体分子的数密度.

*9. 设气体分子的平均自由程为 $\lambda$,试证明:一个分子在连续两次碰撞之间所走路程至少为 $x$ 的概率是 $e^{-x/\lambda}$.

*10. 某种气体分子的平均自由程为 10 cm.在 10 000 段自由程中,

(1) 有多少段长于 10 cm?

(2) 有多少段长于 50 cm?

(3) 有多少段长于5 cm 而短于10 cm?

(4) 有多少段长度在9.9 cm 到 10 cm 之间?

(5) 有多少段长度刚好为10 cm?

*11. 某一时刻氧气中有一组分子都刚与其他分子碰撞过. 问经多长时间后其中还能保留一半未与其他分子相碰. 设氧分子都以平均速率运动,氧气的温度为300 K,在给定的压强下氧分子的平均自由程为2.0 cm.

*12. 需将阴极射线管抽到多高的真空度(用 mmHg 表示),才能保证从阴极发射出来的电子有90% 能达到 20 cm 远处的阳极,而在途中不与空气分子相碰?

*13. 由电子枪发出一束电子射入压强为 $p$ 的气体. 在电子枪前相距 $x$ 处放置一收集电极,用来测定能自由通过(即不与气体分子相碰)这段距离的电子数. 已知电子枪发射的电子流强度为 100 μA(微安),当气压 $p=100\ \mathrm{N/m^2}$,$x=10$ cm 时,到达收集极的电子流强度为 37 μA.

(1) 电子的平均自由程为多大?

(2) 当气压降到 50 $\mathrm{N/m^2}$ 时,到达收集极的电子流强度为多大?

14. 今测得氮气在 0 ℃时的黏性系数为 $16.6\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$,计算氮分子的有效直径. 已知氮的相对分子质量为28.

15. 今测得氮气在 0 ℃时的导热系数为 $23.7\times10^{-3}\ \mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$,摩尔定容热容为 $20.9\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,试计算氮分子的有效直径.

16. 氧气在标准状态下的扩散系数为 $1.0\times10^{-5}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$,求氧分子的平均自由程.

17. 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 $\sigma_{Ar}/\sigma_{He}$;

(2) 氩气与氦气的导热系数之比 $\kappa_{Ar}/\kappa_{He}$;

(3) 氩气与氦气的扩散系数之比 $D_{Ar}/D_{He}$.

18. 一长为 2 m、截面积为 $10^{-4}\mathrm{m^2}$ 的管子里贮有标准状态下的 $CO_2$ 气体,一半 $CO_2$ 分子中的 C 原子是放射性同位素 $^{14}C$. 在 $t=0$ 时,放射性分子密集在管子的左端,其分子数密度沿着管子均匀地减小,到右端减为零.

(1) 开始时,放射性气体的密度梯度是多大?

(2) 开始时,每秒有多少个放射性分子通过管子中点的横截面从左侧移往右侧?

(3) 有多少个从右侧移往左侧?

(4) 开始时,每秒通过管子横截面扩散的放射性气体为多少克?

19. 将一圆柱体沿轴悬挂在金属丝上，在圆柱体外面套上一个共轴的圆筒，两者之间充以空气. 当圆筒以一定的角速度转动时，由于空气的黏性作用，圆柱体将受到一力矩 $M$. 由悬丝的扭转程度可测定此力矩，从而求出空气的黏性系数. 设圆柱体的半径为 $R$，圆筒的内半径为 $R+\delta(\delta << R)$，两者的长度均为 $L$，圆筒的角速度为 $\omega$，试证明：

$$M = 2\pi\eta R^3 L\omega/\delta,$$

$\eta$ 是待测的黏性系数.

20. 两个长为 100 cm、半径分别为 10.0 cm 和 10.5 cm 的共轴圆筒套在一起，其间充满氢气. 若氢气的黏性系数为 $\eta = 8.7\times10^{-6}\ \mathrm{N\cdot s\cdot m^{-2}}$，问外筒的转速多大时才能使不动的内筒受到 $1.07\times10^{-3}$ N 的作用力.

*21. 两个长圆筒共轴套在一起，两筒的长度均为 $L$，内筒和外筒的半径分别为 $R_1$ 和 $R_2$. 内筒和外筒分别保持在恒定的温度 $T_1$ 和 $T_2$，且 $T_1 > T_2$. 已知两筒间空气的导热系数为 $\kappa$，试证明：每秒由内筒通过空气传到外筒的热量为

$$Q = \frac{2\pi\kappa L}{\ln\dfrac{R_2}{R_1}}(T_1 - T_2).$$

# 第五章　热力学第一定律

## §1. 热力学过程

在第一章中我们只讨论了热力学系统处在平衡状态时的某些性质，现在研究热力学系统从一个平衡态到另一个平衡态的转变过程.

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. 设系统由某一平衡态开始变化，状态的变化必然要破坏平衡，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（这段时间称为弛豫时间）. 然而，过程往往进行得较快，在还未达到新的平衡前又继续了下一步的变化. 这样，在过程中系统必然要经历一系列非平衡状态，这种过程称为非静态过程. 但是，在热力学中，具有重要意义的是所谓准静态过程，在这种过程进行中的每一时刻，系统都处于平衡态. 这是一种理想的过程. 下面举两个具体的例子来说明.

先举一个非静态过程的例子. 如图 5－1，设有一个带活塞的容器，里面贮有气体，气体与外界处于热平衡（外界温度 $T_0$ 保持不变），气体的状态参量用 $p_0$、$T_0$ 表示. 将活塞迅速上提，则气体体积膨胀，从而破坏了原来的平衡态. 当活塞停止运动后，经过足够长的时间，气体将达到新的平衡态，具有各处均匀一致的压强 $p$ 及温度 $T_0$. 但在迅速上提活塞的过程中，一般地说，气体内各处的温度和压强都是不均匀的，即气体在每一时刻都处于非平衡状态. 拿压强来说，在上提活塞的过程中，靠近活塞处的气体压强显然比远离活塞处的气体压强小，而要使各处压强趋于平衡，则需要一定的时间，若上提活塞极其迅速，气体就往往来不及使各处压强趋于均匀一致. 还应注意的是，即使在同一系统中，不同物理量趋于平衡所需要的时间也不一样. 通常使气体各处压强达到平衡，要比使各处的温度达到平衡来得快，即系统压强的弛豫时间比温度的弛豫时间要短.

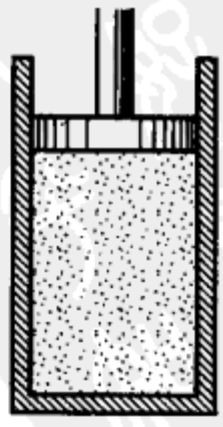


图 5－1

再举一个准静态过程的例子. 仍用图 5－1 所示的系统，设活塞与器壁间无摩擦. 控制外界压强，使它在每一时刻都比气体压强大一微小量，这样，气体就将被缓慢地压缩. 如果每压缩一步（气体体积减小一微小量 $\Delta V$）所经过的时间都比弛豫时间长，那么在压缩过程中系统就几乎随时接近平衡态. 所谓准静态过程就是这种过程无限缓慢进行的理想极限，在过程中每一时刻系统内

部的压强都等于外界的压强. 这种极限情形在实际上虽然不能完全做到,但却可以无限趋近. 这里应该注意的是没有摩擦阻力的理想条件. 在有摩擦阻力时,虽然仍可使过程进行得无限缓慢从而每一步都处于平衡态,但这时外界作用压强显然不等于系统内部的平衡态参量压强值. 今后本书中所提到的准静态过程都是指无摩擦的准静态过程.

对一定量的气体来讲,状态的量 $p$、$V$、$T$ 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. 例如,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(非平衡态因没有统一确定的参量,所以不能在图上表示出来). 而图中任意一条线都代表一个准静态过程. 图 5-2 中的曲线就表示某一准静态过程,曲线上的每一点都对应于一个平衡状态.

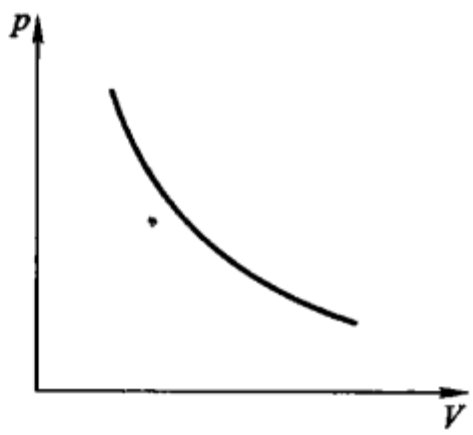


图 5-2

实际过程当然都是在有限的时间内进行的,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. 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,我们把实际过程当作准静态过程来处理,毕竟是有误差的,当要求的精确度较高时,还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.

## §2. 功

在力学中学过,外界对物体做功的结果会使物体的状态发生变化;在做功的过程中,外界与物体之间有能量的交换,从而改变了系统的机械能. 力学中所研究的是物体间特殊类型的相互作用,物体与外界交换能量的结果,使物体的机械运动状态改变. 然而功的概念却广泛得多,除机械功外,还有电场功、磁场功等其他类型. 在一般情况下,由做功引起的也不只是系统机械运动状态的变化,还可以有热运动状态、电磁状态的变化等等.

在热力学中,准静态过程的功具有重要意义. 下面先研究在准静态过程中,流体(气体或液体)体积发生变化时的功. 为简单起见,设想流体盛在一圆柱形的筒内,圆筒装有活塞,可无摩擦地左右移动(见图 5-3). 设活塞施于流体的压强为 $p_e$,活塞的面积为 $S$,则当活塞移动距离 $dl$ 时,活塞对流体所做的元功 $đA$ 为

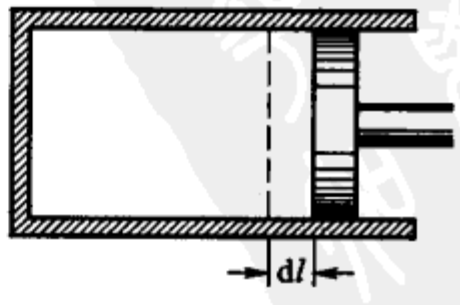


图 5-3

$$đA = p_e S dl.$$

由于流体的体积减小了 $Sdl$，即 $dV = -Sdl$，所以上式可写作

$$đA = -p_e dV. \tag{5.1}$$

在准静态过程中，过程进行的速度趋近于零，流体在任何时刻都处于平衡态，从而具有均匀压强 $p$. 这样，如果没有摩擦阻力，则在过程中的任何时刻，活塞施于流体的压强 $p_e$ 都必须等于流体的内部压强 $p$，以 $p$ 代 $p_e$，则(5.1)式变为

$$đA = -pdV, \tag{5.2}$$

其中 $p$、$V$ 都是描写流体平衡状态的参量. (5.2)式用描述系统平衡状态的参量，把准静态过程的功定量地表示出来了. 这样，具体计算准静态过程功的时候，就可以利用系统状态的方程所给出的 $T$、$p$、$V$ 之间的关系.

需要注意的是，(5.2)式中的 $đA$ 表示外界对系统(流体)在无限小的准静态过程中所做的功. 公式中的负号表示 $dV$ 与 $đA$ 符号相反，当系统被压缩时 $dV<0$，外界做正功，即 $đA>0$；当系统膨胀时 $dV>0$，外界做负功，即 $đA<0$. 还应注意，系统对外界所做的功为 $-đA=pdV$，因为在过程进行中系统对外界的反作用力正好与外界的作用力大小相等而方向相反.

在一个有限的准静态过程中，系统的体积由 $V_1$ 变为 $V_2$ 时，外界对系统所做的总功为

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} pdV \tag{5.3}$$

可以证明，若流体被盛在任意形状的容器内，当流体的体积发生变化时，上面计算准静态过程的功的基本公式(5.2)和(5.3)依然有效(参见习题 11). 另外，在下面的例题 2 中，我们还将举出(5.2)和(5.3)式对固体应用的实例.

在 §1 中讲过，任一准静态过程可用 $p-V$ 图上的一条曲线表示(图 5-4). 曲线下画斜线的小长方形面积为 $pdV = -đA$，而曲线 $p_1p_2$ 下的总面积等于 $-A$，即等于外界在这个过程中对系统所做功的负值，或者说等于系统在这过程中对外界所做的功.

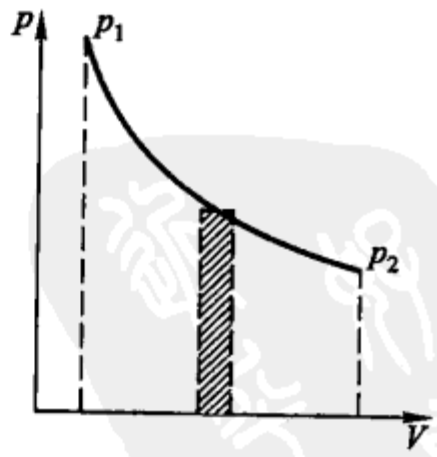
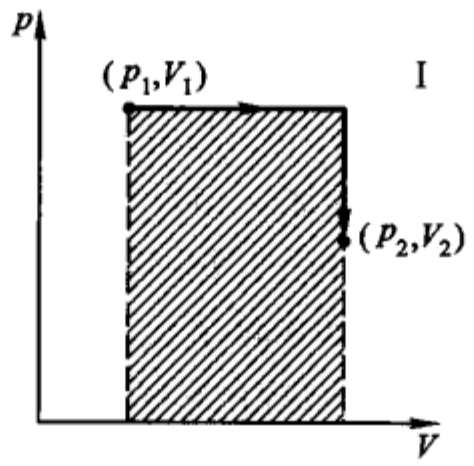


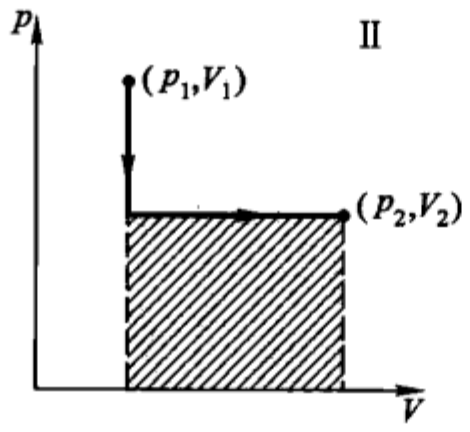
图 5-4

需要着重指出，只给定初态和终态，并不能确定功的数值，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. 如在图 5-5中，初态($p_1$、$V_1$)和终态($p_2$、$V_2$)给定后，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 5-5(a)、(b)、(c)中分别画出了Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三条曲线. 曲线Ⅰ表示系统从初态($p_1$，$V_1$)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($p_2$、$V_2$)；曲线Ⅱ表示系统从初态($p_1$，$V_1$)出发，先在一定体积 $V_1$ 下降压到 $p_2$，再在定压 $p_2$ 下使体积

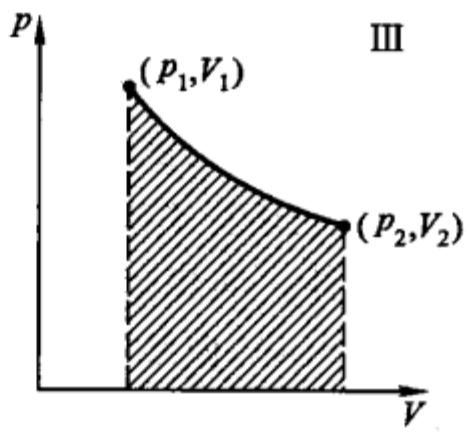
膨胀到 $V_2$；曲线Ⅲ则表示由初态$(p_1, V_1)$变化到终态$(p_2, V_2)$的任一过程. 如上所述，图中画斜线部分的面积应等于 $-A$，由于不同曲线下的面积，随曲线的不同而有不同的值，这就表明，从状态$(p_1, V_1)$经不同的过程到状态$(p_2, V_2)$，外界对系统做的功是不同的. 总之，通过做功的方式可使系统的状态发生变化，但功的数值却与过程的性质有关；功不是系统状态的特征，而是过程的特征. 这一点对任何其他类型的功都同样成立. 因此，我们可以说系统的温度和压强是多少（它们是系统状态的特征），但绝不能说“系统的功是多少”或“处于某一状态的系统有多少功”.




(a)




(b)




(c)

图 5－5

[**例题 1**] 在定压 $p$ 下，气体的体积从 $V_1$ 被压缩到 $V_2$.

(1) 设过程为准静态过程，试计算外界所做的功；

(2) 若为非静态过程，则结果如何？

[**解**] 由于在压缩过程中，使气体的压强保持不变，所以由(5.3)式可得

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

因 $V_2$ 小于 $V_1$，所以在这过程中 $A>0$，即外界对系统做正功.

对非静态过程,(5.2)和(5.3)式一般不能应用.但对这题的第二问,若是在非静态过程中,外界的压强保持不变,那么,只需将上面的 $p$ 理解为外界的定压,上面的推导依然成立.

[**例题 2**] 在 $T=273.15$ K 的恒温下,对 1.00 g 的铜加压,压强从 1.00 atm 增到 1 000 atm,设过程可看作准静态过程,求外界对铜所做的功.

[**解**] 通常用等温压缩率来确定液体和固体在恒温下体积随压强的变化.等温压缩率定义是,在等温压缩物体时,每单位压强(如 1 atm)所引起的物体体积变化的百分比,其数学表达式可写为

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

它的倒数叫体积弹性模量.$\kappa_T$ 需通过实验测定.根据 $\kappa_T$ 的定义,在恒温下有

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

代入(5.3)式可得

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = \int_{p_1}^{p_2} V\kappa_T p\mathrm{d}p = \frac{1}{2}V\kappa_T(p_2^2 - p_1^2).$$

对于铜,在 $T=273.15$ K 时,实验测得密度 $\rho = 8.93\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,$\kappa_T = 7.63\times10^{-12}\mathrm{m^2\cdot N^{-1}}$.又一个大气压等于 101 325 $\mathrm{N\cdot m^{-2}}$.将这些数据代入上式即得

$$A = \frac{1}{2}\frac{1.00\times10^{-3}}{8.93\times10^3}7.63\times10^{-12}[(1.013\times10^8)^2 - (1.013\times10^5)^2]\mathrm{J}$$

$$= 0.00\ 436\ \mathrm{J}$$

下面我们对其他类型的功举两个例:

**1. 表面张力的功** 如图 5-6 所示,在铁丝弯成的长方形框架上张有液体薄膜.框架的右边 $ab$ 可以移动,长为 $l$.大家知道,薄膜表面有收缩的趋势.设 $ab$ 边单位长度上所受的表面收缩力为 $\alpha$($\alpha$ 称为表面张力系数,详见第八章 §3).则薄膜与空气接触的两个表面使 $ab$ 边受到的力大小为 $2\alpha l$,方向向左(见图5-6).若用外力 $F$ 拉 $ab$ 边向右移动距离 $\mathrm{d}x$,则在准静态过程中 $F=2\alpha l$,于是外界对薄膜所做的功为

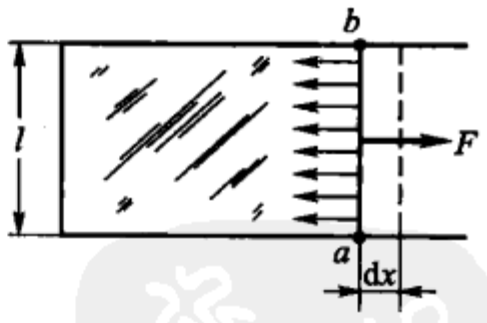


图 5-6

$$\mathrm{d}A = 2\alpha l\mathrm{d}x = \alpha\mathrm{d}S; \qquad (5.4)$$

其中 $\mathrm{d}S = 2l\mathrm{d}x$ 是 $ab$ 边移动距离 $\mathrm{d}l$ 时薄膜面积的增量(考虑到薄膜有两个表面).

**2. 可逆电池电荷移动的功** 可逆电池是这样一种电池,当电流反方向流过电池时,电池中就发生反向化学反应.理想的蓄电池就是可逆电池.如图 5-7 所示,将一电动势为$\mathscr{E}$的可逆电池与一分压器相连接,当分压器在电路中产生的电

压与可逆电池电动势$\mathscr{E}$相等时，电流计 G 的指示为零. 适当调节分压器，使其电压比$\mathscr{E}$小一无穷小量. 这时，可逆电池正极上的正电荷量将改变一无穷小量 $dq$ ($dq<0$)，$dq$ 通过外电路从可逆电池正极流到负极. 于是外界(电池组 B)对可逆电池做的元功为

$$đA = \mathscr{E}\,dq. \tag{5.5}$$

应注意，上述 $dq<0$ 的情况是可逆电池通过外路放电，这时外界做负功. 反之，当可逆电池被充电时，$dq>0$，外界做正功.

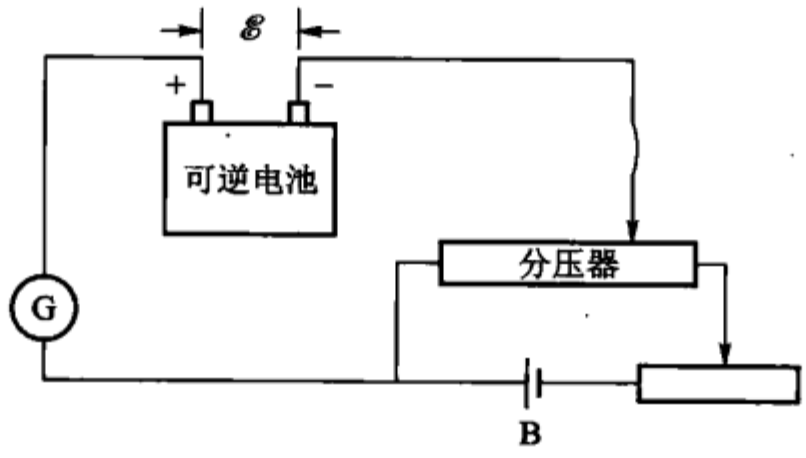



图 5－7

在一般情况下，准静态过程中的元功可写作

$$đA = Y_1dy_1 + Y_2dy_2 + \cdots + Y_ndy_n, \tag{5.6}$$

其中 $y_1, y_2, \cdots, y_n$ 可以认为是“广义坐标”，而 $dy_1, dy_2, \cdots, dy_n$ 为“广义位移”，$Y_1, Y_2, \cdots, Y_n$ 称为“广义力”.

综合本节所述可见，做功是系统和外界相互作用的一种方式. 当系统在广义力作用下有广义位移时，就发生了某种类型的做功过程(广义功). 在做功过程中，外界和系统之间交换能量，从而引起了系统状态的变化.

## §3. 热　　量

上节讲到做功是热力学系统间相互作用的一种方式，外界对系统做功会使系统的状态发生变化. 热力学系统相互作用的另一种方式是热传递. 如图 5－8 所示，温度不同的两个物体 A 和 B 互相接触后，热的物体要变冷，冷的物体要变热，最后达到热平衡，具有相同的温度 $T$. 对于这种现象，人们很早就引入了热量的概念，认为在这过程中有热量从高温物体传递给低温物体. 两系统的热运动状态都因为热传递过程而发生变化，但这里没有做功. 做功和传热是系统间相互作用的两种方式，每一种都可使系统的宏观状态发生变化.

热量的本质是什么？这曾是历史上长期争论过的问题. 在 17 世纪，一些自

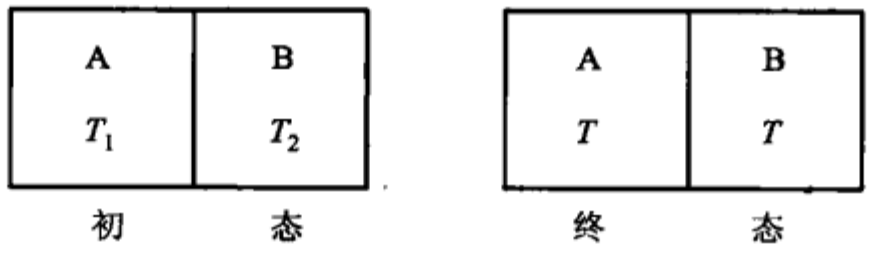



图 5 - 8

然哲学家,如培根(Bacon)、玻意耳(Boyle)、胡克(Hooke)和牛顿(Newton)等都认为热是物体微粒的机械运动.然而到 18 世纪,随着化学、计温学和量热学的发展,人们提出了“热质说”.这种学说认为热是一种看不见的、没有重量的物质,叫做热质,热的物体含有较多的热质,冷的物体含有较少的热质;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量守恒是物质量守恒的表现.按照热质说,把固体熔化和液体蒸发都看作是热质与固体和液体物质间发生化学反应的结果.

1798 年,伦福德(Rumford)用实验事实揭示出热质并不守恒.他观察了用钻头加工炮筒时摩擦生热现象.按照热质说的解释,当金属被钻头切削成碎屑时,放出了一部分热质因而有热量产生.这样看来,被切削成屑的金属量越多,就应产生越多的热量.但是,伦福德发现用钝钻头加工炮筒比用锐利的钻头能产生更多的热量,同时切削出的金属碎屑却反而少,这显然和热质说相矛盾.另外,当继续不断摩擦时所产生的热量看来是取之不尽的,而若设想能从一物体中取出无穷无尽的热质是不可思议的,所以伦福德认为热并不是一种物质,这么多的热量只能来自钻头克服金属摩擦力所做的机械功.他还用具体的实验数据表明,摩擦所产生的热近似地与钻孔机做的机械功成正比.

焦耳(Joule)深信热是物体中大量微粒机械运动的宏观表现.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,焦耳进行了各种实验,在实验中精确地求得了功和热量互相转化的数值关系(热功当量).焦耳改进了摩擦生热的实验方法,从而能精确测量所做机械功与所产生的热量.焦耳的实验装置如图 5 - 9 所示.用重物下落做功(从而使重物的重力位能减少)去带动许多叶片转动,这些叶片搅拌水摩擦生热使水温升高,盛水的容器与外界没有热量交换.用这种装置经过大量实验后,焦耳证实,对于在 55 ℉到 60 ℉之间的水而言,在曼彻斯特(北纬 53.27°)地点,使一磅水(合 0.453 6 kg)升高 1 °F 总是需要 772 呎磅的功.

焦耳还用其他类型的装置做了实验.一个很重要的实验是用电功使水温升高,图 5 - 10 是示意图.把水和电阻器 $R$ 作为热力学系统与外界绝热,通过电源对系统做电功升高水温.结果发现,使水升高同样温度所需的电功,在实验误差范围内和前面装置的测量值相一致.焦耳做的其他类型的测热功当量的实验还

有:使叶片搅拌容器中的水银摩擦生热而升温;在水银中使两铁环互相摩擦生热;压缩或膨胀空气而做功;等等. 所有的实验都在误差范围内得到了一致的结果.

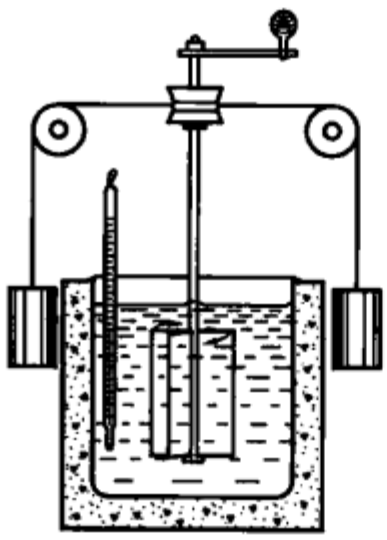


图 5-9

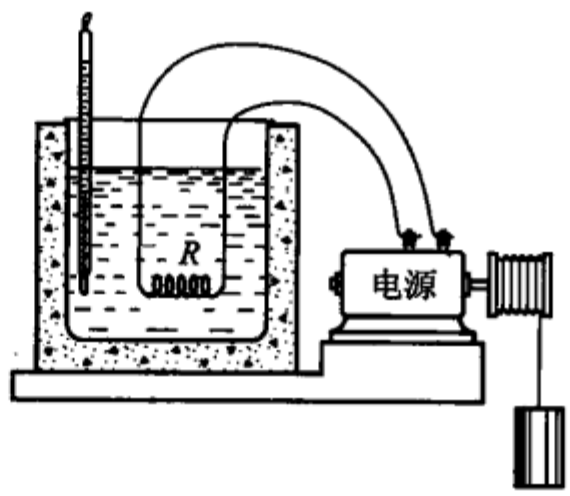



图 5-10

焦耳的实验工作以大量确凿的证据否定了热质说. 一定热量的产生(或消失)总是伴随着等量的其他某种形式能量(如机械能、电能)的消失(或产生). 这说明,并不存在什么单独守恒的热质,事实是热与机械能、电能等合在一起是守恒的. 这将导致下节要讲的能量转化和守恒定律的建立.

综上所述,热量不是传递着的热质,而是传递着的能量. 做功与传热是使系统能量发生变化的两种不同的方式. 做功与系统在广义力作用下产生广义位移相联系,而传热则是基于各部分温度不一致而发生的能量的传递.

## §4. 热力学第一定律

### 一、 热力学第一定律

热力学第一定律就是能量转化和守恒定律. 19 世纪中叶,在长期生产实践和大量科学实验的基础上,它才以科学定律的形式被确立起来. 直到今天,不但没有发现违反这一定律的事实,相反地,大量新的实践不断地证明这一定律的正确性,扩充着它的实践基础,丰富着它所概括的内容.

能量转化和守恒定律是:自然界一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式,从一个物体传递给另一个物体,在转化和传递中能量的数量不变.

早在能量转化和守恒定律被确立以前,人们在长期实践中,已经逐步形成这样一个概念,即物体系在运动和变化的过程中,存在着某种物理量,它在数量上

始终守恒. 然而,能量转化和守恒定律的实质在于,它以定量规律的形式表示了各种物质运动形式转化时的性质,它指出了各种物质运动形式的公共量度,这个公共量度以机械运动的功为标准,称之为能量. 它在各种物质运动形式相互转化过程中总数量守恒.

从 1840—1879 年,焦耳以大量的、精确的科学实验结果论证了机械能和电能与热能之间的转化关系,他在各种实验中测定的热功当量数值的一致性,给能量转化和守恒定律奠定了不可动摇的基础. 然而,应该指出的是,在 18 世纪末和 19 世纪,许多国家的科学家都对这一定律的建立做出了一定的贡献. 这是由于当时的历史条件所决定的. 18 世纪初,纽可门(Newcomen)制作的大规模把热变为机械能的蒸汽机已在英国煤矿和金属矿使用. 18 世纪后半叶,由瓦特(Watt)做了重大改进的蒸汽机在英国炼铁业、纺织业广泛采用. 对热机效率以及机器中的摩擦生热问题的研究,大大促进了人们对于能量转化规律的认识. 与此同时,在其他的领域内,也分别地发现了各种运动形式之间的相互联系和转化. 如 1800 年伏打化学电池的发明;1834 年法拉第(Faraday)电解定律的发现;1820 年奥斯特(Oersted)发现电流的磁效应;1831 年法拉第发现电磁感应现象;1822 年泽贝克(Seebeck)发现热电动势并制作出热电源;1840 年焦耳发现电流热效应方面的焦耳定律;1846 年法拉第还发现了光的偏振面磁致旋转现象. 所有这些,都使各种运动形式间相互联系和相互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. 医生迈耶(Mayer)于 1842 年曾列举了 25 种相互转化的形式,并从空气的定压比热与定容比热之差算出了热功当量[ §6(5.25)式]. 最后,由于焦耳的长期工作,建立了大量可靠的实验资料,能量转化和守恒定律才最终巩固地建立起来.

在历史上资本主义发展的时期,人们在生产斗争中曾经幻想制造一种机器,它不需要任何动力和燃料,却能不断对外做功. 这种机器称为第一种永动机. 根据能量转化和守恒定律,做功必须由能量转化而来,不能无中生有地创造能量;所以这种永动机是不可能实现的. 与人类在生产斗争中长期积累的实践经验相联系,热力学第一定律还有另一种表述:第一种永动机是不可能造成的.

## 二、 态函数内能　热力学第一定律的数学表述

在力学中已经知道,外力对系统做功可以改变系统的机械能,因此从力学的观点看来,功是系统机械能变化的量度. 焦耳的热功当量实验扩展了人们的认识,通过这些实验,令人信服地说明了做功还可以改变系统另一种形式的能量——内能,这是在热力学中我们将认识的一种新的运动形式的能量.

在焦耳的各种实验中,系统平衡态的改变(如水的温度改变)都只是靠机械功(搅拌、摩擦、压缩、膨胀)或电功(通电流)来完成的,在系统状态改变的过程

中,不从外界吸热,也不放热.我们称这种系统为绝热系统,这种过程为绝热过程.

焦耳的大量实验无可辩驳地指出,当系统(如水)的状态从确定的平衡态1(例如其温度为 $T_1$)改变到确定的平衡态2(温度为 $T_2$)时,在各种不同的绝热过程中,实验测得的功的数值都相同,也就是说,这功与实施绝热过程的途径无关,而由状态1和状态2完全决定.在力学中我们曾证明:重力的功只由物体的起点和终点位置决定而与运动的路径无关,并由此引进重力势能 $E_p$. $E_p$ 的终点值减起点值等于物体沿任意路径由起点移到终点时物体克服重力所做的功.与这种情况类似,由上述焦耳实验的结果可以看到任何一个系统在平衡态都有一态函数(即平衡态参量的函数),叫做系统的内能,以 $U$ 表示;当系统从平衡态1经过一个绝热过程到平衡态2时内能的增加量 $U_2 - U_1$ 为

$$U_2 - U_1 = A_a, \tag{5.7}$$

$A_a$ 表示绝热功,即系统从平衡态1到平衡态2的任一绝热过程中外界对系统所做的功. $U_1$ 表示系统在平衡态1的内能,$U_2$ 表示系统在平衡态2的内能,它们由平衡态状态参量单值地确定,所以说内能是态函数.

从(5.7)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,可以确定这两个态的内能差.实际中用到的也只是两态间的内能差.这个公式并不能把任一态的内能完全确定,内能函数中还包含了一个任意的相加常量,这个常量是某一被选定为标准态(或称参考态)的内能,其值可以任意选择或规定为零.这和力学中对参考点的重力势能值的选择情况一样.

从微观的结构看来,内能中包括:分子无规则热运动动能,分子间的相互作用能,分子、原子内的能量,原子核内的能量,等等.此外,当有电磁场与系统相互作用时还应包括相应的电磁形式能量.当然在系统经历一热力学过程时,并非所有这些能量都变化,比如原子核内的能量在一些过程中并不改变.

在一般情况下,系统与外界并没有绝热隔离,那么如§2和§3所讲,系统与外界间的相互作用可有做功与传热两种方式.设经过某一过程系统从平衡态1变到平衡态2,在这过程中外界对系统做功为 $A$,系统从外界吸收热量为 $Q$,那么根据能量转化和守恒定律,由传热与做功两种方式所提供的能量应转化为系统内能态函数的增量:

$$U_2 - U_1 = Q + A. \tag{5.8}$$

不管系统经历怎样的过程,只要初、终两态固定为1和2,那么所有这些过程中的 $Q + A$ 必定是相同的,且都等于前述的绝热功 $A_a$. 这是因为我们已断定,内能的变化 $U_2 - U_1$ 只由初、终两态1和2唯一地确定.注意,这里对 $Q$ 的正负符号规定是:$Q > 0$ 表示系统从外界吸收了热量,而 $Q < 0$ 则表示系统向外界放热.

公式(5.8)是热力学第一定律的数学表达. 严格说来,公式(5.8)是在比较狭窄意义上的热力学第一定律的表述,它只牵涉到内能与其他形式能量相互转化的过程. 应该指出,在应用(5.8)式时,只需要初态和终态是平衡态,至于在过程中所经历的各态并不需要一定是平衡状态.

如初、终两态相差无限小,则称这过程为无限小过程. 这时(5.8)式变为

$$\mathrm{d}U = đQ + đA. \tag{5.9}$$

应注意,由于内能 $U$ 是态函数,所以 $\mathrm{d}U$ 代表在无限靠近的初、终两态内能值的微量差. 但是,热量 $Q$ 和功 $A$ 都与过程有关,不是态函数,所以 $đQ$、$đA$ 不是态函数的微量差,它只表示在无限小过程中的无限小量,所以我们在 d 字上画了一横,写成 đ 以示区别.

如果一个热力学系统包含许多部分,各部分之间并未达到平衡,但其各部分之间相互作用很小,使各部分本身能分别保持在平衡态,则根据(5.7)式,系统的每一部分分别有态函数 $U'$、$U''$、…. 由于总的功是各部相加的,很明显,系统总的内能 $U$ 等于各部分内能之和,即

$$U = U' + U'' + \cdots. \tag{5.10}$$

这样,上述热力学系统虽然总体上并未达到平衡,但仍具有内能,而(5.8)式对这种系统也适用.

对于一个各部分都不处在平衡态的热力学系统,不能应用(5.8)式. 这时,可以假设系统能分成许多微小部分(在极限时是无限多小部分),每一部分近似地处于平衡态,因而各有其内能 $U$. 另外,每一部分还有动能 $K$,$K = \frac{1}{2}mv^2$($m$ 为这一部分的质量,$v$ 是它的速度). 于是,对每一小部分可以写出

$$\mathrm{d}U + \mathrm{d}K = đQ + đA, \tag{5.11}$$

其中 $đQ$ 为这一小部分所吸收的热量,$đA$ 为对这一部分所做的功. 需要注意的是,如果系统处在重力场中,而且每一小部分重力势能的变化不能忽略不计时,则还应在右方 $\mathrm{d}A$ 中计及重力的功. (5.11)式是宏观过程中能量转化和守恒定律的普遍表达式.

喀喇氏在 1909 年指出,在用(5.7)式引入内能概念时,并不需用热量概念. 为此,喀喇氏对绝热过程重新作出定义. 怎样从自然界各种宏观过程中把绝热过程区别出来呢? 一个过程,其中物体状态的改变,如果完全是由于机械的或电的直接作用的结果而没有受到其他影响,就叫做绝热过程. 图 5-9 表示的就是直接的机械作用的例子;图 5-10 表示的就是电的直接作用的例子. 这样明确了绝热过程后,如前所述,只用绝热功就可断定内能态函数的存在,并用公式(5.7)确定它的量值. 而由(5.8)和(5.9)式可引入热量概念.

$$Q = U_2 - U_1 - A, \tag{5.12}$$

或者

$$đQ = \mathrm{d}U - đA. \tag{5.13}$$

这就是说,如果我们所处理的过程不是上述意义上的绝热过程,那么外界对系统所做的功就不再等于系统内能的变化,而这时两者的差就称为系统所吸收的热量. 这样,我们完全摆脱了热质说,而给热量下了一个科学的定义.

卡这种热量单位,原来也是在热质说的基础上引入的. 历史上对卡的一种定法,是规定1 g纯水在1 大气压下温度由14.5 ℃升到15.5 ℃所吸收的热量为1 卡,这叫做15 ℃卡,其符号为 $\mathrm{cal}_{15}$(注意,1 大气压等于101 325 Pa)现在,既然认识到热量是被传递的能量,那么热量就应采用焦耳等能量单位,而"卡"这种单位也就不需要了. 但是,由于习惯的原因,人们在计算热量时还常常沿用"卡"这种单位,不过已不再指使1g 水温度升高1 ℃所吸收的热量,而把它理解为能量的一种辅助单位. 两者间的换算关系为

$$1\ \mathrm{cal}_{15} = 4.185\ 5\ \mathrm{J},$$

这关系的不确定度为0.000 5 J. 目前国际上还有两种辅助单位"卡",即热化学卡和国际蒸汽表卡,符号分别为 $\mathrm{cal}_{\mathrm{th}}$ 和 $\mathrm{cal}_{\mathrm{IT}}$,其换算关系为

$$1\ \mathrm{cal}_{\mathrm{th}} = 4.184\ \mathrm{J},$$

$$1\ \mathrm{cal}_{\mathrm{IT}} = 4.186\ 8\ \mathrm{J}.$$

应强调指出,近几年来推行国际单位制的工作正在世界各国普及,采用统一的国际单位制已是大势所趋. 国际单位制规定,功、能和热量一律使用焦耳为单位,并建议一般不使用"卡".

## §5. 热容 焓

在一定过程中,当物体的温度升高一度时所吸收的热量称为这个物体在该给定过程中的热容. 例如,若过程中物体的体积不变,则得定容热容;而对于定压过程,则得定压热容. 若在一定过程中,温度升高 $\Delta T$ 时,物体从外界吸收热量 $\Delta Q$,则根据上述定义,物体的热容即为

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \tag{5.14}$$

现在根据热力学第一定律讨论热容和内能等态函数的关系. 着重讨论最重要的两种热容,即定容热容和定压热容.

设一热力学系统可用状态参量 $p$、$V$、$T$ 来描述,其中两个是独立参量. 在等体过程中系统的体积不变,所以外界对系统所做的功为零. 由(5.9)式有

$$(\Delta Q)_V = \Delta U,$$

代入(5.14)式,即得定容热容 $C_V$ 与内能的关系:

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta Q)_V}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{5.15}$$

其中内能态函数 $U$ 是 $T$、$V$ 两个变量的函数,而 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 表示把体积 $V$ 看作常量时求 $U$ 对 $T$ 的微商,这叫做偏微商,一般地说,$C_V$ 仍是 $T$、$V$ 的函数.

对于定压过程,外界对系统所做的功为

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

由(5.8)式[或(5.12)式]可得定压过程中,系统从外界所吸收的热量 $Q_p$ 为

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

引入

$$H = U + pV, \tag{5.16}$$

$H$ 显然也是一个态函数,称它为焓. 于是上式可写作

$$Q_p = H_2 - H_1. \tag{5.17a}$$

对于微小的过程则有

$$(\Delta Q)_p = \Delta H. \tag{5.17b}$$

这就是说,在定压过程中,系统所吸收的热量等于系统态函数焓的增加. 这是态函数焓的最重要的特性. 由(5.17)式可得物体的定压热容 $C_p$ 为

$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta Q)_p}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \tag{5.18}$$

上式把定压热容 $C_p$ 与态函数焓联系起来. 应该注意,一般说来 $C_p$ 也是两个独立参量($T$、$p$)的函数. 以上讨论热容与态函数之间关系所用的方法,对讨论其他过程的热容也同样适用. 例如,可以讨论表面系统在恒定表面张力或恒定表面积下的热容等.

上面引入的态函数焓在热化学和热力工程问题中很有用(参见例题及习题26),另外在§6中还将看到它在低温制冷上的应用. 对于一些在实际问题中很重要的物质,在不同温度和压强下的焓值数据已制成图表可供查阅[7]—[10]. 当然所给出的焓值是指与参考状态焓值的差,例如在编制水蒸气焓值图表时常取0 ℃时饱和水的焓值为零.

[**例题 3**]　在 1 atm,100 ℃时,水与饱和水蒸气的单位质量的焓值分别为 $419.06 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2\,676.3 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$,试求在这条件下水的汽化热.

[**解**]　前已证明,在定压过程中系统所吸收的热量等于态函数焓的增加. 所以在 100 ℃,1 atm 下,水在汽化为水蒸气过程中所吸收的热量为

$$\begin{aligned} Q_p &= \text{水蒸气的焓} - \text{水的焓} \\ &= 2\,676.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} - 419.06 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 2\,257.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}. \end{aligned}$$

[**例题 4**]　设已知下列气体在 $p \to 0$,$t = 25$ ℃时的焓值[9]:

氢气　$H_{\text{m}H_2} = 8.468 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

氧气　$H_{\text{m}O_2} = 8.661 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;

$$\text{水蒸气}\quad H_{m\mathrm{H_2O}} = -2.290\,3\times10^{5}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

(符号 $H_m$ 表示每摩尔物质的焓值,上列各种气体的焓值的参考态是同一参考态). 试求在定压下下列化学反应的反应热:

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{H_2O}.$$

设反应前后各物质均是气体.

[解] 题中所给焓值是气体压强趋于零时的极限值,即理想气体的焓值. 因此,本题是假设这些气体可看作理想气体,在 25 ℃定压过程中进行上述化学反应后,求系统所吸收的热量的. 由(5.17a)知

$$Q_p = H_{m\mathrm{H_2O}} - \left(H_{m\mathrm{H_2}} + \frac{1}{2}H_{m\mathrm{O_2}}\right) = -2.418\,3\times10^{5}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}},$$

负号表示当氢与氧化合为水蒸气时要放热.

## §6. 气体的内能 焦耳-汤姆孙实验

### 一、 焦耳实验

本节讨论确定气体内能的实验方法. 焦耳在 1845 年曾通过实验研究了气体内能的性质. 图 5-11 是焦耳实验装置的示意图. 容器 A 部充满被压缩的气体,B 部为真空,A、B 相连处用一活门 C 隔开,整个容器放在水中. 将活门打开后,气体将充满整个容器. 这里,气体所进行的过程叫自由膨胀过程,“自由”是指气体向真空膨胀时不受阻碍的意思. 焦耳用温度计测量膨胀后水和气体的平衡温度,发现和膨胀前相同. 这一方面说明膨胀前后气体的温度没有改变,另一方面说明水和气体没有发生热量交换,即气体进行的是绝热自由膨胀过程.

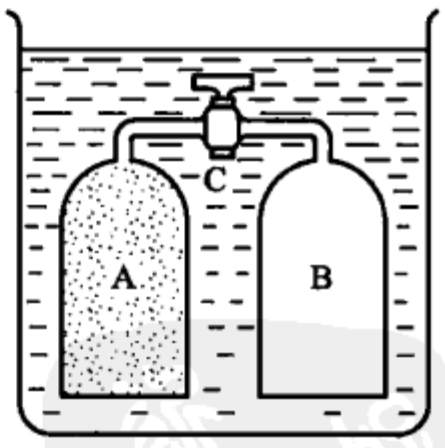


图 5-11

气体向真空自由膨胀过程中不受外界阻力,所以外界不对气体做功. 诚然,在膨胀过程中,后进入容器 B 的气体将对先进入 B 中的气体做功,但这功是系统(即气体)内部各部分之间所进行的,而不是外界对系统(气体)做的.

把热力学第一定律(5.8)式应用到这一过程,因为 $Q=0$,$A=0$,所以得

$$U_2 = U_1.$$

在这个实验中,气体膨胀前后体积 $V$ 发生了变化,温度 $T$ 未变,则上式表明,在这种情况下态函数内能未变,这说明气体的内能仅是温度的函数而与体积无关.

## 二、焦耳－汤姆孙实验

由于水的热容比气体的热容大得多，所以在焦耳实验中气体的温度变化不容易测出来. 这样，焦耳实验的结果就不可能很精确. 1852 年，焦耳和汤姆孙（即开尔文）又用另外的方法确定气体的内能，这就是多孔塞实验. 图 5－12 是其装置的示意图. 在一个绝热良好的管子 L 中，装置一个由多孔物质（如棉絮一类东西）做成的多孔塞 H；多孔塞对气流有较大阻滞作用，使气体不容易很快通过它，从而能够在两边维持一定的压强差. 实验中使气体持续不断地从多孔塞一边流到另一边去达到稳定流动状态. 所谓稳定流动状态是指气体在流动中空间任何地点的情况（如各截面上的热力学状态、流速等）都不随时间改变. 具体地讲，设多孔塞左边压强维持在较高的数值 $p_1$，气体经过多孔塞后压强降为右边的 $p_2$，在稳定状态时，用温度计 $T_1$ 和 $T_2$ 分别测量两边的温度. 这种在绝热条件下高压气体经过多孔塞流到低压一边的过程叫绝热节流过程. 目前在工业上一般是使流动气体通过一个针尖型节流阀（见图 5－13）来实现节流膨胀的.

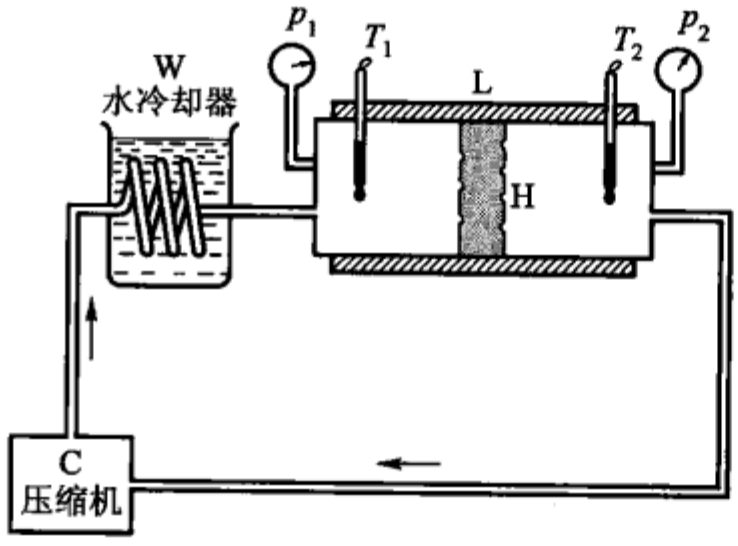



图 5－12

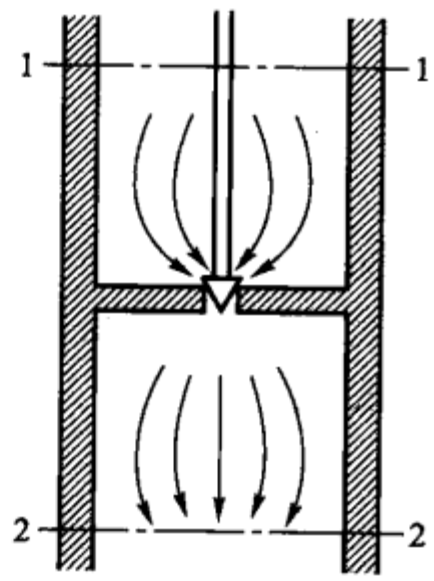



图 5－13

现在应用热力学第一定律来分析节流过程. 如图 5－14 所示，设在 $\Delta t$ 时间内，有一定量的高压气体通过多孔塞，原来压强、体积和温度分别为 $p_1$、$V_1$ 和 $T_1$；通过多孔塞后，压强、体积和温度分别为 $p_2$、$V_2$ 和 $T_2$. 当这体积为 $V_1$ 的气体（即所研究的系统）通过多孔塞前，其左方气体（外界）对它所做的功为

$$A_1 = p_1 S_1 l_1 = p_1 V_1.$$

而当这一定量的气体通过多孔塞后，它要推动其右方的气体（即外界）做功，于是外界对它所做的功为负功：

$$A_2 = -p_2 S_2 l_2 = -p_2 V_2.$$

这样，外界对这一定量的气体所做的净功为 $p_1 V_1 - p_2 V_2$. 设这一定量的气体在 $p_1$

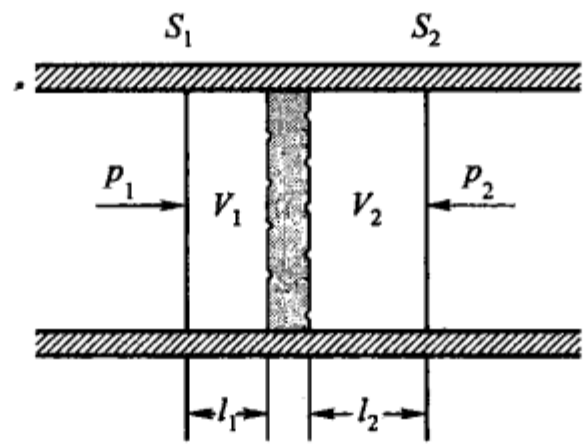



图 5－14

边内能为 $U_1$，在 $p_2$ 边内能为 $U_2$. 由于这一定量气体，整体处于运动状态，按 §4 所讲，还应考虑其整体运动的动能和重力势能的变化. 但实际上，节流前后这些能量变化不大. 倘略去这些能量的微小变化，并注意到绝热过程 $Q=0$，于是由热力学第一定律有

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2,$$

或

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2,$$

即

$$H_1 = H_2. \tag{5.19}$$

这就是说，气体经绝热节流过程后焓不变.

为表示在节流膨胀过程后，随压强的稍许降低而引起的温度变化，通常引入焦汤系数 $\alpha$：

$$\alpha \equiv \lim_{\Delta p\to 0}\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H.$$

它表示在焓不变的情况下温度随压强的变化率. 实验表明，对于一般临界温度不太低的气体如氮、氧、空气等，在常温下节流后温度都降低，故 $\alpha>0$，这叫做制冷效应（或称为正效应）；但对于临界温度很低的气体，在常温下节流后温度反而升高，故 $\alpha<0$（称为负效应）. 例如：在室温下，当多孔塞一边压强 $p_1=2$ atm，而另一边压强 $p_2=1$ atm 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，氢气做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.

如果气体的内能只是温度的函数，而且气体又遵从理想气体物态方程 $pV=\nu RT$，那么焓 $H=U+pV$ 也只是温度的函数，与压强无关. 这样，焓由温度 $T$ 单值地决定，焦汤系数 $\alpha$ 应等于零. 但上述实验的结果表明实际情况并不是这样，所以实际气体的内能就不仅仅是温度的函数. 由此看来，在焦耳实验中，实际上只

是反映了气体内能与体积的关系很小，因体积膨胀而引起气体内能的改变（从而水温的改变）不容易测量出来. 其他很多实验也指明①，当压强越小时，气体内能随体积的变化也越小，而在实际气体压强趋于零时，内能趋向于一个温度的函数.

在第三章 §4 中，我们曾从分子动理论观点对理想气体内能只是温度的函数作了解释. 对于理想气体，由于分子间无相互作用，其内能只是分子各种形式动能及分子内原子间的振动势能的总和，而后二者只与温度有关. 现在我们看到，实际气体的内能还与体积有关. 实际上，这正反映了气体分子间存在相互作用力的影响. 分子间相互作用势能与分子间距离有关. 当实际气体体积改变时，分子间平均距离就改变，从而平均说来，内能中反映分子间势能贡献的部分也变化了. 这就是实际气体内能随体积变化的原因.

**[例题 5]** 1.0 kg 的空气经过节流阀进行节流膨胀. 设节流前空气的压强为 100 bar，温度为 300 K，若节流后压强降为 1 bar. 求节流后的温度. (1 bar = $10^5$ Pa)

**[解]** 这是一个等焓过程. 先由空气热力学性质表（例如 N. B. Vargaftik 表，见参考书目[8]）查出，在初态（$p = 100$ bar，$T = 300$ K）时，空气每千克的焓为 279.7 kJ，终态焓值应与此相同，所以，终态的空气由这焓值及 $p = 1$ bar 所确定，查表即得气体在这终态下温度为 280 K. 这个例题的用意在于指出解决节流降温问题的一种方法. 不一定要求读者学到这里时去查找热力学表.

## 三、 理想气体的内能　焓的表达式

上面指出，在实际气体压强趋于零的极限情形下，内能只是温度的函数，与体积无关，即 $U = U(T)$. 这一规律也叫焦耳定律. 综合气体物态方程及气体内能的实验规律，我们提出理想气体的概念是：严格遵守

$$pV = \nu RT$$

和

$$U = U(T) \tag{5.20}$$

两定律的气体叫做理想气体. 任何实际气体都不严格遵从这两个定律. 但是压强越低，实际气体就越接近于理想气体，理想气体是实际气体在压强趋近于零时的极限. 事实上，当气体压强不太大时，理想气体常是一个很好的近似.

由于理想气体内能只是温度的函数，所以对理想气体，(5.15)式化为

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}, \tag{5.21}$$

① 例如可参考本书末所列参考书[6]中第八章第二节.

因此有

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T,$$

积分即得

$$U = U_0 + \int_{T_0}^{T} C_V \mathrm{d}T. \tag{5.22}$$

其中 $U_0$ 表示 $T = T_0$ 时的内能. 作为计算内能值的参考状态，$T_0$ 可任意选定. 若由实验测出热容量 $C_V$，则由上式即可定出理想气体的内能. 一般说来，$C_V$ 是温度的函数，如果实际问题所涉及的温度范围不大，则可近似地把 $C_V$ 作为常量处理. 若以 $C_{V,\mathrm{m}}$ 表示摩尔定容热容，则

$$C_V = \nu C_{V,\mathrm{m}}.$$

于是，(5.22)式又可写作

$$U = U_0 + \nu \int_{T_0}^{T} C_{V,\mathrm{m}} \mathrm{d}T. \tag{5.22'}$$

根据理想气体的定义(5.20)，理想气体的焓 $H = U + pV$ 也只是温度的函数，与压强无关. 因此，理想气体定压热容的公式(5.18)化为

$$C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}, \tag{5.23}$$

而理想气体的焓的表达式则为

$$H = H_0 + \int_{T_0}^{T} C_p \mathrm{d}T, \tag{5.24}$$

或写作

$$H = H_0 + \nu \int_{T_0}^{T} C_{p,\mathrm{m}} \mathrm{d}T, \tag{5.24'}$$

其中 $C_p = \nu C_{p,\mathrm{m}}$. 一般说来，$C_{p,\mathrm{m}}$ 是温度的函数.

现在求理想气体定压热容与定容热容的差 $C_p - C_V$. 根据焓的定义和(5.20)式有

$$H = U + pV = U + \nu RT.$$

两边对温度求微商可得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} + \nu R.$$

利用(5.21)和(5.23)式即得

$$C_p - C_V = \nu R, \tag{5.25}$$

而对于摩尔热容则有

$$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R. \tag{5.25'}$$

(5.25)表示，理想气体摩尔定压热容等于摩尔定容热容与普适气体常量 $R$ 之

和. 这一结论是不难理解的. 在(5.22′)中，$C_{V,m}dT$ 表示每摩尔理想气体在任何过程中温度改变 $dT$ 时内能的改变 $dU_m$. 在等压过程中，因压强不变，所以当温度升高(或降低)时按物态方程，其体积必然膨胀(或压缩)，所以气体必然对外做正功(或负功). 这样，在等压过程中，气体除内能改变外，同时又对外做功，那么根据热力学第一定律可知，气体吸收的热量必然等于两者之和，而将(5.25′)式乘以 $dT$ 并积分，即得

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{p,m}dT = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m}dT + R\int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$= U_{m2} - U_{m1} + p\int_{V_{m1}}^{V_{m2}} dV_m.$$

这正定量表达了上述关系(上式中 $U_m$ 表示每摩尔气体的内能). 迈耶在 1842 年正是根据(5.25)式，用当时的比热数据算出了热功当量的，他得到的数值是 1 卡等于 3.58 焦耳.

下面对焦耳－汤姆孙效应制冷(或制热)的原因作一些说明.

把内能的增量分成分子热运动动能的增量 $\Delta E_k$ 和分子间相互作用势能的增量 $\Delta E_p$，即令

$$U_2 - U_1 = \Delta U = \Delta E_k + \Delta E_p.$$

代入(5.19)式可得

$$\Delta E_k = -\Delta E_p + (p_1V_1 - p_2V_2),$$

或写为

$$-\Delta E_k = \Delta E_p - (p_1V_1 - p_2V_2),$$

其中 $-(p_1V_1 - p_2V_2)$ 表示通过多孔塞的一定量的气体对外所做的净功. 上式的意义是，分子热运动能的减少导致分子间势能增加及气体对外做功. 由此可见，若希望气体节流后降温(即要求分子平均热运动动能增量 $\Delta E_k < 0$)，那就要求上式右方两项之和大于零. 先看右方第一项，在节流膨胀时，体积增大($V_2 > V_1$)，分子间平均距离加大；考虑气体分子间处于相互吸引情况，分子间平均距离的加大将导致分子间势能的增加. 这就是说，节流膨胀后由于分子间位能增加这一因素，将导致降温($\Delta E_k$ 减少). 再看对外做功这项. 若 $-(p_1V_1 - p_2V_2) > 0$，则做节流膨胀的这部分气体对外做正功(能量传出)，这将使这部分气体的内能减少，再考虑到上面讲到分子间势能还要增加，所以分子平均热运动能一定减少，即节流后降温. 若 $-(p_1V_1 - p_2V_2) < 0$，即气体对外做负功(能量传入)，则这一项使内能增加. 这时如果传入的能量恰好补偿分子间势能增加所需要的能量，则节流后温度不变，即在这种情况下

$$\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0.$$

如果传入的能量较多，除补偿分子间势能增加外还有余，则使分子平均热运动的动能增加，即节流后温度升高. 如果传入能量不足，还可以是制冷效应.

从以上分析看出. 如果适当选取压缩气体的 $p$、$V$(或 $T$)则可保证制冷效应发生. 图 5－15 是对氮在不同的 $T$、$p$ 下研究节流效应的详细结果. 其中横坐标和纵坐标分别表示压强和温度. 图中曲线上每一点焦汤系数 $\alpha \approx 0$，即在曲线上每一点所对应的状态在微小的节流膨胀后，温度

将不变,这时的温度称为转换温度. 由图可见,这个温度是随压强变化的. 在压强小于某一极大值时,在每一压强下,有两个转换温度,要想得到节流正效应,则必须使压强和温度在制冷区. 图中曲线与纵坐标轴交点所代表的温度意义是,在这个温度以上无论压强等于多少都不能发生正效应. 所以,要节流制冷,至少要温度小于此值才可能. 低温工程中用节流效应使氢、氦降温和液化时,必须先用其他方法(如用液氮)把气体预先冷却到一定温度以下,就是这个道理.

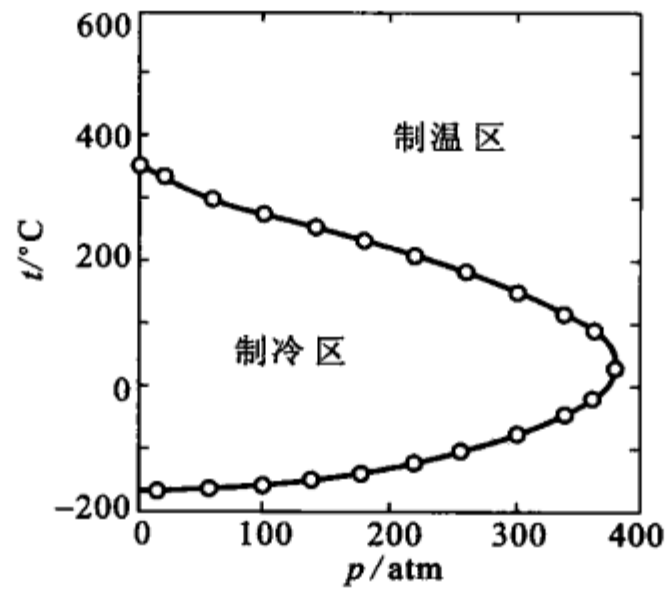



图 5 - 15

## §7. 热力学第一定律对理想气体的应用

作为热力学第一定律的应用,我们来分析一下理想气体在一些简单过程中的能量转化情况.

### 一、 等体过程

等体过程就是系统的体积始终保持不变的过程. 每一等体过程在 $p-V$ 图上对应一条与 $p$ 轴平行的线段(见图 5 - 16). 在等体过程中,由于外界所做的功为零,所以根据热力学第一定律(5.8)式有

$$Q = U_2 - U_1.$$

设初、终两态的温度分别为 $T_1$、$T_2$,并设摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量,则由(5.22′)式可得

$$Q = U_2 - U_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1). \qquad (5.26)$$

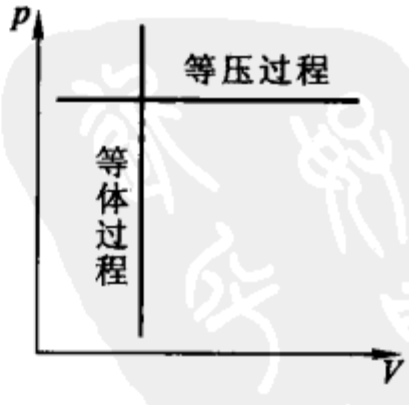



图 5 - 16

### 二、 等压过程

等压过程是系统的压强始终保持不变的过程. 每一等压过程在 $p-V$ 图上对应一条与 $V$ 轴平行的线段(见图 5 - 16). 在等压过程中,外界对系统所做的功为

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -p(V_2 - V_1), \tag{5.27}$$

式中 $V_2$ 和 $V_1$ 分别代表终态和初态的体积.

设以 $C_{p,\mathrm{m}}$ 表示气体的摩尔定压热容,则根据定压热容的定义,当 $C_{p,\mathrm{m}}$ 为常量时,气体在等压过程中从外界吸收的热量为

$$Q = \nu C_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1), \tag{5.28}$$

$T_1$、$T_2$ 分别表示初、终两态的温度. 由(5.22′)式可得,内能的改变为

$$U_2 - U_1 = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1). \tag{5.29}$$

## 三、 等温过程

如果在整个过程中,系统的温度始终保持不变,则称为等温过程. 现在有各种恒温装置以保证内部发生的过程尽量接近于等温过程. 理想气体在等温过程中遵从关系式:

$$pV = 常量, \tag{5.30}$$

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(如图 5-17 中实线所示).

因为理想气体的内能只与温度有关,所以理想气体在等温过程中内能不变,根据热力学第一定律,

$$Q = -A. \tag{5.31}$$

这就是说,在等温压缩的理想气体时,外界对气体所做的正功全部转化为气体对外放出的热量;而当理想气体等温膨胀时,它由外界吸收的热量全部转化为对外所做的正功.

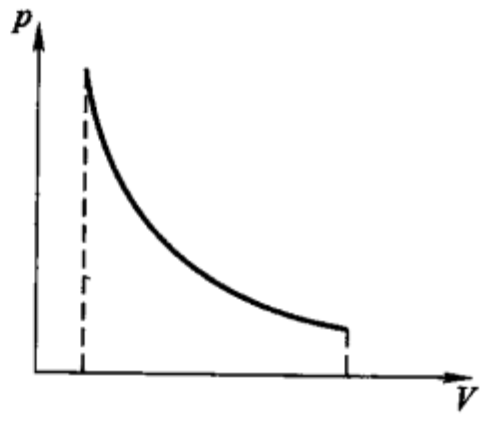


图 5-17

在等温过程中,外界对气体所做的功为

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

$$= -\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}, \tag{5.32}$$

式中 $T$ 为等温过程中系统的温度,$V_2$ 和 $V_1$ 分别代表终态和初态的体积. 当 $V_2 > V_1$(等温膨胀)时,$A<0$,即外界对系统做负功;反之,$A>0$,即外界对系统做正功. 根据 §2 所讲,功 $A$ 的数值,也就等于 $p-V$ 图中曲线下的面积.

## 四、 绝热过程

如果系统在整个过程中始终不和外界交换热量,则这种过程即为绝热过程.例如,被良好绝热材料所隔绝的系统或者由于过程进行较快来不及和外界有显著的热量交换的过程,就可近似地看作绝热过程.

在绝热过程中,因 $Q=0$,所以

$$U_2 - U_1 = A, \tag{5.33}$$

即系统的内能的改变完全由于外界对系统做功.又因为

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

所以

$$A = U_2 - U_1 = \nu C_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1). \tag{5.34}$$

现在研究在准静态绝热过程中,理想气体状态参量的变化关系对于一微小的绝热过程来说,由(5.34)式有

$$-p\mathrm{d}V = \nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T. \tag{5.35}$$

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

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \nu R\mathrm{d}T. \tag{5.36}$$

由(5.35)和(5.36)两式中消去 $\mathrm{d}T$,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 $\gamma = \dfrac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}$,则上式变为

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

或写成

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + \gamma\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0. \tag{5.37}$$

这就是理想气体准静态绝热过程所满足的微分方程.在实际问题中 $\gamma$ 常可视为常数,这时将上式积分即得

$$\ln p + \gamma\ln V = \text{常量}$$

或

$$pV^{\gamma} = \text{常量}. \tag{5.38a}$$

这就是理想气体在准静态绝热过程中(且当 $\gamma$ 为常数时)压强和体积变化的关系式,称为泊松公式.根据此式,可在 $p-V$ 图上画出理想气体绝热过程所对应的曲线,称为绝热线(图 5-18).和等温过程的曲线相比,因为 $\gamma>1$,所以绝热线比等温线陡些.

对这一点可作如下的解释: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时,若是等温过程,则其压强的增大仅是由于体积的减小. 若是绝热过程,则因外界对系统做功,系统的温度将因内能的增加而升高,所以压强的增大不仅由于体积的缩小,而且还由于温度的升高,因此其值就比等温过程中的大.

利用(5.38a)式和理想气体物态方程,可以求得绝热过程中 $V$ 与 $T$ 以及 $p$ 与 $T$ 之间的关系如下:

$$TV^{\gamma-1} = \text{常量};\tag{5.38b}$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = \text{常量}.\tag{5.38c}$$

(5.38a)、(5.38b)、(5.38c)这三个关系式称为绝热过程方程(注意三式中的常量各不相同). 在运用时,可按问题的需要,选择其中运用起来比较方便的一个.

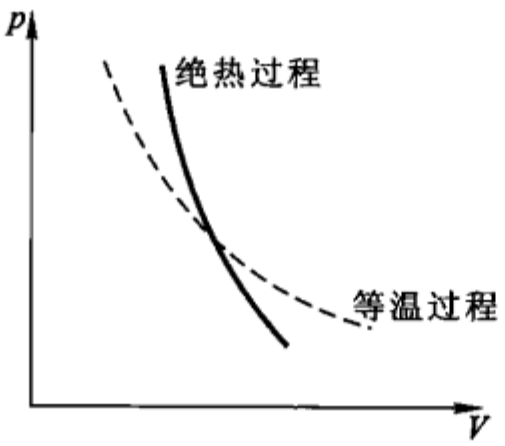



图 5 – 18

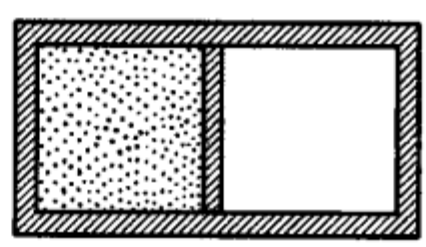


图 5 – 19

这里再强调一下,在推导(5.38)式的过程中,已假设了过程是准静态过程,否则元功不能写作 $-p\mathrm{d}V$,也不能运用物态方程以及对 $p$、$V$ 等求积分. 因此,所得绝热过程方程只能适用于准静态过程,对于非准静态过程则不适用,举例来说,设有一绝热容器(图 5 – 19),在左半边贮有理想气体,设其压强为 $p_0$,体积为 $V_0$;右边为真空. 当把中间隔板抽去后,气体膨胀,充满整个容器,这时体积为 $2V_0$,压强为 $p$. 因为在这一过程中,系统既未和外界交换热量,又没有做功,所以内能不变,因而初态和终态的温度相等,根据物态方程可得

$$p_0V_0 = p\cdot 2V_0,$$

所以

$$p = \frac{p_0}{2}.$$

因为这一过程不是准静态过程,所以初态和终态之间不能满足下列的泊松公式以及它所得到的压强关系式:

$$p_0V_0^{\gamma} = p\cdot(2V_0)^{\gamma},$$

或

$$p = \frac{p_0}{2^\gamma}.$$

有了绝热过程方程,我们还可以用准静态过程中功的计算公式直接求出绝热过程中外界对系统所做的功. 因为

$$pV^\gamma = p_1V_1^\gamma = 常量,$$

式中 $p_1$ 和 $V_1$ 表示初态的压强和体积,所以

$$\begin{aligned} A &= -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} p_1V_1^\gamma \cdot \frac{1}{V^\gamma}\mathrm{d}V \\ &= -p_1V_1^\gamma\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V^\gamma}\mathrm{d}V \\ &= -p_1V_1^\gamma\left(\frac{V_2^{1-\gamma}}{1-\gamma} - \frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}\right) \\ &= \frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1\right]. \end{aligned} \tag{5.39a}$$

利用绝热过程方程(5.38a),又可将此式写作

$$A = \frac{1}{\gamma-1}(p_2V_2 - p_1V_1). \tag{5.39b}$$

利用物态方程,并注意到 $\gamma = \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}$, $C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$,则(5.39b)式就可以化为(5.34)式.

## 五、 多方过程

实际上,在气体中进行的过程,常常既不是等温又不是绝热的,而是介于二者之间的过程. 在实用上,常常用下列公式表达在气体中进行的实际过程

$$pV^n = 常量, \tag{5.40}$$

式中 $n$ 为一常数. 凡是满足(5.40)式的过程就称为多方过程. 显然,当 $n=1$ 时,此式表示等温过程;当 $n=\gamma$ 时,表示绝热过程;当 $n$ 的数值介于 1 与 $\gamma$ 之间时,多方过程可近似地代表气体内进行的实际过程. 当然,多方过程并不限于 $1 \leqslant n \leqslant \gamma$ 的范围内. 如当 $n=0$ 时,(5.40)式就表示等压过程;当 $n=\infty$ 时,(5.40)式可变为 $V=$ 常量,即表示等体过程. 所以等体和等压过程也可看作多方过程的特例.

气体在多方过程中所做的功完全可用推导(5.39)式的方法求得,并且所得结果和(5.39)式相同,只要把(5.39)式中的 $\gamma$ 换为 $n$ 即可.

下面我们来计算理想气体在多方过程中的摩尔热容. 如以 $C_\mathrm{m}$ 代表多方过程中的摩尔热容,则由摩尔热容的定义可知,当系统温度变化为 $\mathrm{d}T$ 时,系统从外界吸收的热量为 $\nu C_\mathrm{m}\mathrm{d}T$. 根据热力学第一定律(5.9)式和理想气体的内能公

式(5.22′),可得

$$\nu C_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T = \nu C_{\mathrm{m}}\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V.$$

将理想气体物态方程微分,可得

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

因为(5.40)式中的 $n$ 为一常数. 所以将(5.40)式两边取对数再微分,可得

$$\frac{\mathrm{d}p}{p} + n\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0.$$

由以上三式可消去 $\mathrm{d}p$、$\mathrm{d}V$ 和 $\mathrm{d}T$,从而得到

$$C_{\mathrm{m}} = \frac{(n-1)C_{V,\mathrm{m}} - R}{n-1}, \tag{5.41a}$$

或

$$C_{\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} - \frac{C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}}}{n-1} = C_{V,\mathrm{m}}\left(\frac{\gamma - n}{1-n}\right). \tag{5.41b}$$

[**例题 6**] 1 g 氮气原来的温度和压强为 423 K 和 5 atm,经准静态绝热膨胀后,体积变为原来的两倍,求在这过程中气体对外所做的功.

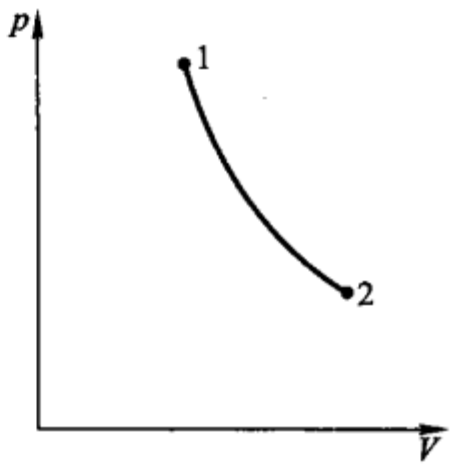



图 5 – 20

[**解**] 图 5 – 20 是这个过程的示意图.

已知 $p_1 = 5\ \mathrm{atm} = 5.066 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$, $T_1 = 423\ \mathrm{K}$, $m = 10^{-3}\ \mathrm{kg}$.

由理想气体物态方程

$$pV = \nu RT = \frac{m}{M}RT$$

可得

$$V_1 = \frac{mRT}{p_1 M}$$

$$= \frac{0.001\ \mathrm{kg} \times 8.314\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \times 423\ \mathrm{K}}{5.066 \times 10^5\ \mathrm{N \cdot m^{-2}} \times 0.028\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}}$$

$$= 2.48 \times 10^{-4}\ \mathrm{m^3}.$$

按题意,终态体积为 $2V_1 = 4.96 \times 10^{-4}\ \mathrm{m^3}$. 又据(5.38a)式,可有

$$p_2 = p_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} = (5.066 \times 10^5) \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{1.4}$$

$$= 1.92 \times 10^5\ \mathrm{Pa}.$$

将以上结果代入(5.39b)式,即得

$$A = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = -76.1\ \mathrm{J},$$

负号表示气体在绝热膨胀时对外做正功.

[例题 7] 1 mol 理想气体经图 5 - 21 所示的两个不同的过程(1—4—2 和 1—3—2)由状态 1 变到状态 2. 图中 $p_2 = 2p_1$, $V_{m2} = 2V_{m1}$. 已知该气体的摩尔定容热容 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, 初态温度为 $T_1$, 求气体分别在这两个过程中从外界吸收的热量.

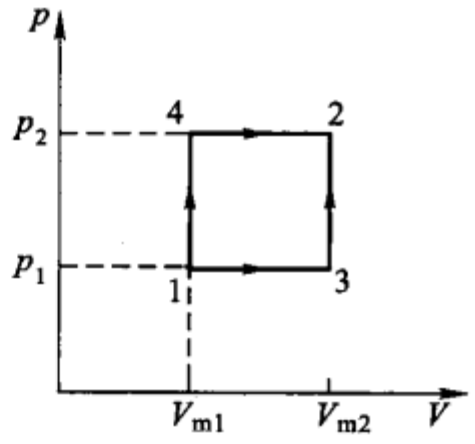



图 5 - 21

[解] $T_1$ 应满足物态方程

$$p_1 V_{m1} = RT_1,$$

而状态 2 应有

$$p_2 V_{m2} = RT_2.$$

已知 $p_2 = 2p_1$, $V_{m2} = 2V_{m1}$, 代入上式即得

$$4p_1 V_{m1} = RT_2 = 4RT_1,$$

$$T_2 = 4T_1.$$

同理可得

$$T_3 = T_4 = 2T_1.$$

再根据(5.22′)式可得

$$U_{m2} - U_{m1} = \frac{3R}{2}(T_2 - T_1) = \frac{9}{2}RT_1.$$

对于 1—4—2 过程, 其中等体过程部分功为零, 总功即等压过程 4—2 的功:

$$A = A_{4-2} = -p_2(V_{m2} - V_{m1}) = -R(T_2 - 2T_1) = -2RT_1.$$

再根据热力学第一定律(5.8)式, 可求得 1 mol 气体在 1—4—2 过程中从外界吸收热量 $Q_m$ 为

$$Q_m = \frac{9}{2}RT_1 + 2RT_1 = \frac{13}{2}RT_1.$$

对于 1—3—2 过程有

$$A = A_{1-3} = -p_1(V_{m2} - V_{m1}) = -R(T_3 - T_1) = -RT_1,$$

所以

$$Q_m = \frac{9}{2}RT_1 + RT_1 = \frac{11}{2}RT_1.$$

为了使读者应用方便, 表 5 - 1 中列出了理想气体热力学过程的一些主要公式. 表中列的是适用于 1 mol 理想气体的公式, 而此表中以 $v$ 表示 1 mol 理想气体的体积, $v$ 为一些物理资料中对特殊气体模型下的气体常用符号, 此处使读者在附表中有所接触。

**表 5-1　理想气体热力学过程的主要公式**

| 过程 | 过程方程 | 初态、终态参量间的关系 | 外界对系统所做的功 | 系统从外界吸收的热量 | 摩尔热容 |
|---|---|---|---|---|---|
| 等体 | $v=$常量 | $v_2=v_1;\frac{T_2}{T_1}=\frac{p_2}{p_1}$ | 0 | $C_{V,m}(T_2-T_1)$ | $C_{V,m}=\frac{R}{\gamma-1}$ |
| 等压 | $p=$常量 | $p_2=p_1;\frac{T_2}{T_4}=\frac{v_2}{v_1}$ | $-p(v_2-v_1)$或$-R(T_2-T_1)$ | $C_{p,m}(T_2-T_1)$ | $C_{p,m}=\frac{\gamma R}{\gamma-1}$ |
| 等温 | $pv=$常量 | $T_2=T_1;\frac{p_2}{p_1}=\frac{v_1}{v_2}$ | $-p_1v_1\ln\frac{v_2}{v_1}$或$-RT_1\ln\frac{v_2}{v_1}$ | $p_1v_1\ln\frac{v_2}{v_1}$或$RT_1\ln\frac{v_2}{v_1}$ | ∞ |
| 绝热 | $pv^\gamma=$常量 | $\frac{p_2}{p_1}=\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^\gamma$<br>$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1}$<br>$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ | $\frac{1}{\gamma-1}(p_2v_2-p_1v_1)$或<br>$\frac{p_1v_1}{\gamma-1}\left[\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\gamma-1}-1\right]$或<br>$C_{V,m}(T_2-T_1)=\frac{R}{\gamma-1}(T_2-T_1)$ | 0 | 0 |
| 多方 | $pv^n=$常量 | $\frac{p_2}{p_1}=\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n$<br>$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}$<br>$\frac{T_2}{T_1}=\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$ | $\frac{1}{n-1}(p_2v_2-p_1v_1)$或<br>$\frac{p_1v_1}{n-1}\left[\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}-1\right]$或<br>$\frac{R}{n-1}(T_2-T_1)$ | $C_{V,m}(T_2-T_1)-\frac{R}{n-1}(T_2-T_1)$<br>$=\left(C_{V,m}-\frac{R}{n-1}\right)(T_2-T_1)$<br>$(n\neq1)$ | $C_{V,m}-\frac{R}{n-1}$<br>$=C_{V,m}\left(\frac{\gamma-n}{1-n}\right)$ |

## §8. 循环过程和卡诺循环

### 一、 循环过程及其效率

一般热机(如蒸汽机、内燃机等)的工作原理有其共同之处. 我们先来简单地介绍一下蒸汽机的工作过程. 如图 5 - 22 所示,水泵 B 可将水池 A 中的水打入加热器即锅炉 C 中,水在锅炉内加热,变成温度和压强较高的蒸汽,这是一个吸热而使内能增加的过程. 蒸汽通过传送装置进入汽缸 D 中,并在汽缸中膨胀,推动活塞对外做功,同时蒸汽的内能减小,在这一过程中内能通过做功转化为机械能. 最后,蒸汽成为废气进入冷却器 E 中,经过冷却放热的过程而凝结成水,再经过水泵 F 将水打入水池. 这些过程循环不息地进行. 从能量转化的角度看来,其结果就是工作物质(蒸汽)在高温热源(即加热器 C)处由外界吸热以增加其内能,然后部分内能通过做功转化为机械能,另一部分内能在低温热源(即冷却器 E)处通过放热而传到外界. 经过这一系列过程,工作物质又回到了原来的状态. 各种其他热机虽然具体工作过程各不相同,但其能量转化的情况却和上面所讲的类似,即热机对外做功所需的能量是来源于高温热源处吸收的热量的一部分.

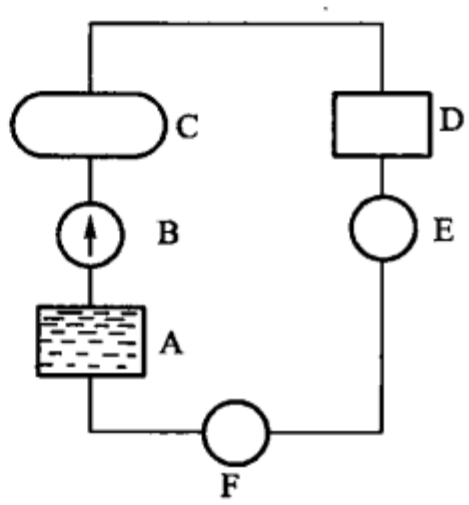


图 5 - 22

为了从能量转化的角度研究各种热机的性能,我们引入循环过程及其效率的概念. 普遍地讲来,如果一系统由某一状态出发,经过任意的一系列过程,最后又回到原来的状态,这样的过程称为循环过程. 图 5 - 23 中闭合实线 *ABCDA* 即为在 $p-V$ 图上所示的某一准静态循环过程. 如果在 $p-V$ 图上所示的循环过程是顺时针的(如图中的循环),称为正循环,反之称为逆循环.

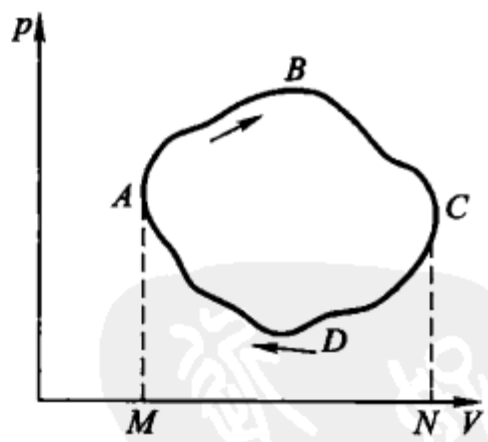


图 5 - 23

对于正循环,由图中可见,在过程 *ABC* 中,系统对外界做正功,其数值等于 *ABCNMA* 所包围的面积;在过程 *CDA* 中,外界对系统做功,即系统对外界做负功,数值等于 *CNMADC* 所包围的面积. 因此,在正循环中,系统对外界所做的总功 *A* 为正,且等于 *ABCDA* 所包围的面积. 因为系统最后回到原来状态,所以内能不变. 因此,由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热量的总和 $Q_1$ 必然大于放出的热量总和 $Q_2$,而且其量值

之差 $Q_1 - Q_2$ 就等于对外所做的功 $A$. 由此可见,系统经过这一正循环过程,则将从某些高温热源处所吸收的热量,部分用来对外做功,部分在某些低温热源处放出,而系统回到原来状态. 综合前面讨论可以看到,正循环中能量的转化情况正是反映了热机中所实现的能量转化的基本过程.

热机效能的重要标志之一就是它的效率,即吸收来的热量有多少转化为有用的功(更确切地说,应当是通过吸热的方式增加的内能有多少通过做功的方式转化为机械能. 以后凡是谈到"热变功"或"功变热"等等说法,都应作类似的理解). 采用上述的符号,效率的定义为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \tag{5.42}$$

不同的热机其循环过程不同,因而有不同效率.

逆循环过程反映了制冷机的工作过程. 例如,图 5 - 24 是常用的氨蒸气压缩制冷装置. 经压气机压缩的氨蒸气,在热交换器中被冷却凝结为液氨,然后经节流阀降压降温. 在冷库中氨液吸收热量全部蒸发为气体,然后重新经过压气机压缩进行下一循环,设在一制冷机循环中外界对工作物质做功为 $A$,工作物质由低温(如冷库)所吸收的热量为 $Q_2$,则制冷机的效能可用制冷系数 $\varepsilon$ 表示:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A}. \tag{5.43}$$

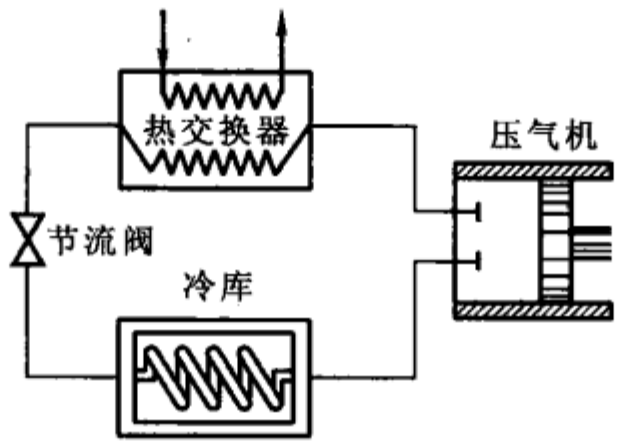



图 5 - 24

## 二、 卡诺循环及其效率

在 18 世纪末和 19 世纪初时,蒸汽机的效率是很低的,只有 3% ~5% 左右,即 95% 以上的热量都没有得到利用. 这一方面是由于散热、漏气、摩擦等等因素损耗能量,另一方面是由于一部分热量在低温热源处放出. 为了提高热机的效率,人们做了很多的工作,但从 1794 年到 1840 年,热机的效率也仅由 3% 提高到 8%. 这样,在生产需要的推动下,不少科学家和工程师开始由理论上来研究热机的效率. 卡诺研究了一种理想热机的效率,后面将会说到这种热机的效率最高.

假设工作物质只与两个恒温热源(恒定温度的高温热源和恒定温度的低温热源)交换热量,即没有散热、漏气等因素存在,这种热机称为卡诺热机,其循环过程叫卡诺循环. 卡诺热机在一循环过程中能量的转化情况可用图 5 – 25 表示. 即工作物质由高温热源吸收热 $Q_1$,部分用来对外做功 $A$,部分热量 $Q_2$ 在低温热源处放出.

现在我们来研究理想气体准静态过程的卡诺循环的效率,即假设工作物质是理想气体,而循环过程是准静态过程. 由于是准静态过程,所以在工作物质与高温热源接触的过程中,基本上没有温度差,也就是说内外无限接近于温度平衡(否则热传导很快,就不可能是准静态过程). 这样,工作物质和高温热源接触而吸热的过程可看作是一温度为 $T_1$ 的等温过程. 同样,和低温热源接触而放热的过程可看作是温度为 $T_2$ 的等温过程. 因为只和两个热源交换热量,所以当工作物质和两热源分开时的过程必然是绝热过程. 这样,准静态过程的卡诺循环就是由两个等温过程和两个绝热过程所组成的循环过程. 如果工作物质是理想气体,则就如图 5 – 26 所示.

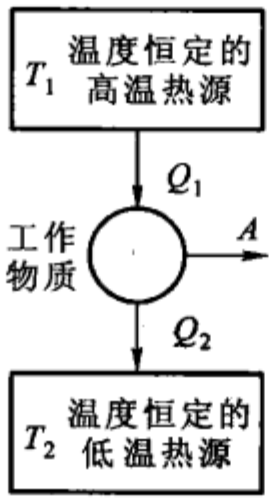



图 5 – 25

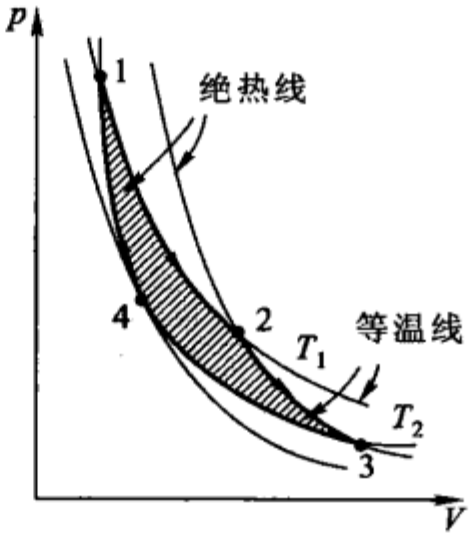



图 5 – 26

为了求其效率,我们来研究一下各过程中能量转化的情况:

(1) 由状态 1 到状态 2 的过程是等温膨胀. 在这过程中,由高温热源吸热为

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

式中 $\nu$ 为气体的物质的量,$V_2$ 和 $V_1$ 分别表示气体在状态 2 和状态 1 的体积. 在这过程中同时对外做功.

(2) 由状态 2 到状态 3,工作物质和高温热源分开,经过绝热膨胀,温度降到 $T_2$. 在这过程中,没有和外界交换热量,但对外界做功.

(3) 由状态 3 到状态 4,气体和低温热源接触并经过一等温压缩的过程. 在

这过程中,外界对气体做功,气体向低温热源放热的数值为

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

式中 $V_3$ 和 $V_4$ 分别表示气体在状态 3 和状态 4 的体积.

(4) 由状态 4 到状态 1,气体和低温热源分开,经过一绝热压缩过程回到原来状态,完成一循环过程(注意:在状态 1、2、3 都确定之后,状态 4 不能任意选择,它必须是经过一绝热过程后能回到状态 1). 在这绝热压缩过程中,没有和外界交换热量,而外界对气体做功.

由以上的分析可知,在整个循环过程中,气体总的吸热 $Q_1$,放热 $Q_2$,内能不变,因此根据热力学第一定律,总的对外所做的功为

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

所以,其效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}, \tag{5.44}$$

这个式子可以简化,因为状态 1、4 和状态 2、3 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

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

所以

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

代入(5.44)式,即得

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \tag{5.45}$$

由此可见,理想气体准静态过程的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 230 ℃,冷却器温度为 30 ℃,如果把它看作是理想气体准静态过程的卡诺循环,其效率为

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

实际上,由于各种损耗,其效率远比此值低,实际蒸汽机的效率只有 12% ~15% 左右.

由(5.45)式可以看出 $T_1$ 越大,$T_2$ 越小,则效率越高. 这是除了减少损耗外提高热机效率的方向之一.

作与上面正向卡诺循环类似的推导,不难得到理想气体逆向卡诺循环(见图 5 -27 和图 5 -28)的制冷系数为

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \tag{5.46}$$

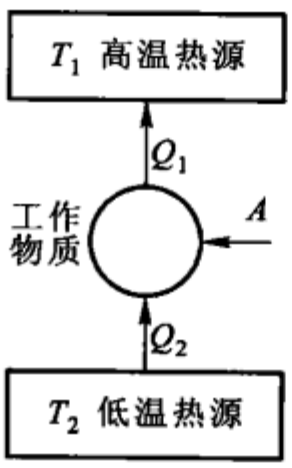



图 5 -27

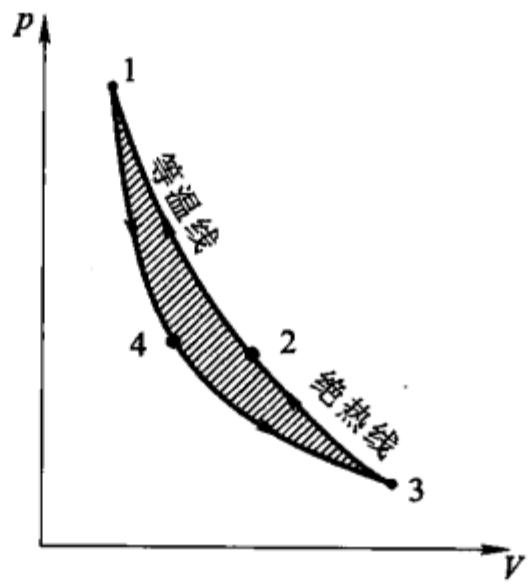



图 5 -28

在一般的制冷机中,高温热源的温度 $T_1$ 通常就是大气温度,所以由上式可见,逆向卡诺循环的制冷系数 $\varepsilon$ 取决于所希望达到的制冷温度 $T_2$. 若设高温热源的温度为 $T_1 = 293.15$ K,表 5 -2 列出了由上式计算出的 $\varepsilon$ 值. 由表可见,$T_2$ 越低,制冷系数越小.

**表 5 -2 不同温度下的制冷系数**

| $T_2$/K | 273.15 | 263.15 | 223.15 | 100 | 50 | 5 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ | 13.6 | 8.8 | 3.2 | 0.52 | 0.21 | 0.017 | 0.003 4 |

[**例题 8**] 一定量理想气体经过下列准静态循环过程:

(1) 绝热压缩,由 $V_1$、$T_1$ 到 $V_2$、$T_2$;

(2) 等体吸热,由 $V_2$、$T_2$ 到 $V_2$、$T_3$;

(3) 绝热膨胀,由 $V_2$、$T_3$ 到 $V_1$、$T_4$;

(4) 等体放热,由 $V_1$、$T_4$ 到 $V_1$、$T_1$.

试求这个循环的效率.

［解］ 这个循环，见图 5－29. 因为吸热和放热只在两个等体过程中进行，所以

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

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

代入(5.42)式即得

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

又因 1—2 和 3—4 是绝热过程，所以

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

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

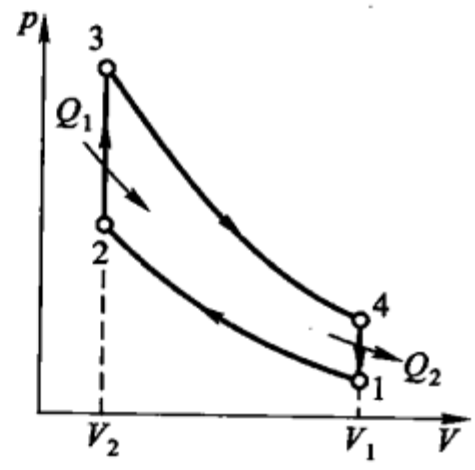



图 5－29

由此得

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

因而

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

引入绝热压缩比：

$$r = \frac{V_1}{V_2},$$

即得

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}.$$

由此可见，这循环的效率完全由绝热压缩比 $r$ 所决定. 并随着 $r$ 的增大而增大. 本题讨论的循环称为奥托循环，或称定容加热循环，它是四冲程汽油机中的工作循环.

［例题 9］ 一定量理想气体经过下列准静态循环过程：

（1）绝热压缩，由 $V_1$、$T_1$ 到 $V_2$、$T_2$；

（2）等压吸热，由 $V_2$、$T_2$ 到 $V_3$、$T_3$；

（3）绝热膨胀，由 $V_3$、$T_3$ 到 $V_1$、$T_4$；

（4）等体放热，由 $V_1$、$T_4$ 到 $V_1$、$T_1$.

试求这个循环的效率.

［解］ 这个循环过程示于图 5－30. 在循环过程中吸收的热量就是在等压

过程中吸收的热量：

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

而放热只在等体过程中发生：

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

因此，这个循环的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{C_{V,m}(T_4 - T_1)}{C_{p,m}(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

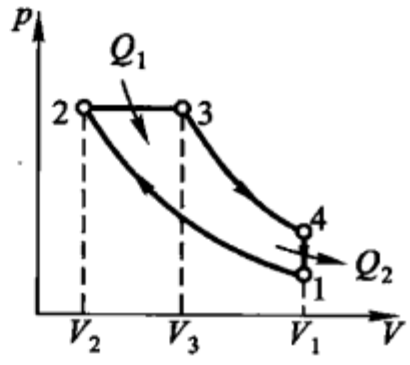



图 5－30

因 2—3 是等压过程，所以

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho,$$

这里 $\rho = \frac{V_3}{V_2}$ 称为定压膨胀比. 对于绝热膨胀过程 3—4 有

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \delta^{\gamma-1},$$

这里 $\delta = \frac{V_1}{V_3}$ 称为绝热膨胀比. 对绝热压缩过程 1—2 有

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

这里 $r = \frac{V_1}{V_2}$ 即绝热压缩比. 利用上面的一些关系式将 $T_1$、$T_2$、$T_4$ 都用 $T_3$ 表示，即得

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{\frac{T_3}{\delta^{\gamma-1}} - \frac{T_3}{\rho r^{\gamma-1}}}{T_3 - \frac{T_3}{\rho}} = \frac{\frac{1}{\delta^{\gamma-1}} - \frac{1}{\rho r^{\gamma-1}}}{1 - \frac{1}{\rho}}.$$

又因

$$\delta = \frac{r}{\rho},$$

所以

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{\frac{\rho^{\gamma-1}}{r^{\gamma-1}} - \frac{1}{\rho r^{\gamma-1}}}{\frac{\rho - 1}{\rho}} = \frac{1}{r^{\gamma-1}} \frac{\rho^{\gamma} - 1}{\rho - 1}.$$

最后得到

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{r^{\gamma-1}} \cdot \frac{\rho^{\gamma} - 1}{\rho - 1}.$$

这循环称为狄塞尔循环，也叫定压加热循环. 它是四冲程柴油机中的工作循环.

由以上结果可见,柴油机的绝热压缩比 $r$ 越大,效率就越高.

[例题 10] 一定量的理想气体经过下列准静态循环过程:

(1) 等温压缩,由 $V_1$、$T_1$ 到 $V_2$、$T_1$;

(2) 等体降温,由 $V_2$、$T_1$ 到 $V_2$、$T_2$;

(3) 等温膨胀,由 $V_2$、$T_2$ 到 $V_1$、$T_2$;

(4) 等体升温,由 $V_1$、$T_2$ 到 $V_1$、$T_1$.

试求这个制冷循环的制冷系数。

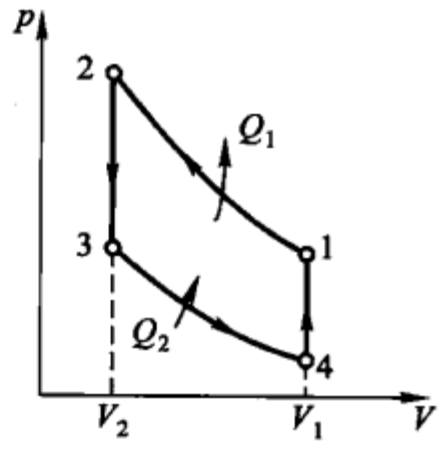


图 5-31

[解] 图 5-31 画出了这一制冷循环,它叫做逆向斯特林循环,是回热式制冷机中的工作循环. 在这循环过程中,气体在两个等体过程中与外界交换的热量的代数和为零. 所以工作物质在等温膨胀过程 3—4 中从低温吸收热量

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2},$$

而在等温压缩过程 1—2 中向外界放出热量

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

根据热力学第一定律,在整个制冷循环中外界对工作物质做功

$$A = Q_1 - Q_2 = \nu R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

由此根据(5.43)式,可得制冷系数为

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

这结果表明,逆向斯特林循环的制冷系数与逆向卡诺循环相一致,因此回热式制冷机具有较高的制冷效率.

## 第五章思考题

1. 一定量的气体在体积不变的非静态过程中,外界对它所做的体积功为多少?

2. 有人说:"任何没有体积变化的过程就一定不对外做功". 对吗?

3. 能否说"系统含有热量"? 能否说"系统含有功"?

4. 说明焦耳热功当量实验在建立热力学第一定律过程中所起的作用.

5. 有人声称他设计了一个机器. 当燃料供给 $2.5 \times 10^7$ cal 的热量时,这机器对外做30 kW·h的功,而有 $7.5 \times 10^6$ cal 的热量放走. 这机器可能吗?

6. 对于由 $p$、$V$、$T$ 状态参量描写的系统，在很小的准静态过程中，热力学第一定律数学表达式为

$$đQ = dU + pdV,$$

其中 $U$ 是两个独立参量的函数（可取 $p$、$V$；$T$、$V$；或 $T$、$p$）.

试对液体薄膜系统（状态参量是 $\alpha$、$S$、$T$）写出相应的第一定律表达式.

对可逆电池（状态参量是 $\mathscr{E}$、$q$、$T$）写出相应的表达式.

7. 接上题. 若可逆电池中除有功 $\mathscr{E}\,dq$ 外还有功 $-pdV$，试写出热力学第一定律的数学表达式.

8. 设某种电离化的气体由彼此排斥的离子组成. 当这气体经历一绝热自由膨胀时，气体的温度将如何变化？为什么？

9. 如图 5－32 所示，有一个很大的盛水容器，水温为 $T$，其中放置一个装有压缩气体的汽缸. 在汽缸的活塞连杆上装有平台 A，A 上置有许多极小的砝码. 设一个个逐次地将小砝码移去，问汽缸内的气体将经历一个什么过程？设活塞与汽缸壁之间无摩擦.

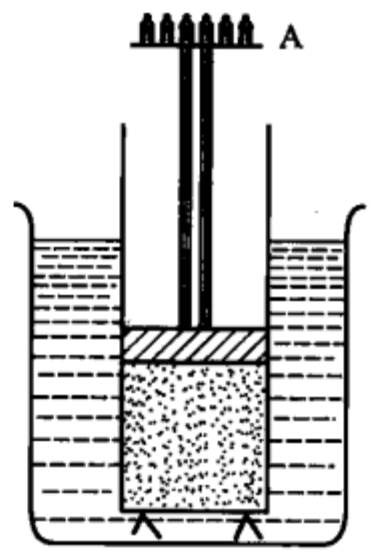


图 5－32

10. 分别在 $p-V$ 图、$p-T$ 图和 $T-V$ 图上画出下列过程曲线：（1）等体；（2）等压；（3）等温；（4）绝热.

11. 由 $p$、$V$、$T$ 描写的理想气体、在等体、等压、等温和绝热过程中能独立改变的状态参量数目是多少？

12. $pV^{\gamma}=C$ 公式在什么条件下成立？

13. 理想气体等温过程的过程方程是什么？试由此证明：在等温过程中理想气体的压缩系数（即等温压缩率，见 §2 例题 2）等于 $\frac{1}{p}$. $p$ 是气体压强.

14. 将上题的结果与弹簧的劲度系数相对比，说明气胎中气体好像一个劲度系数可变的弹簧. 在压缩开始时，很易使它屈服，以后越来越困难.

15. 设在图 5－32 所示的大容器中盛的是冰水平衡共存的混合物. 先用外力迅速向下推动活塞，使汽缸内气体的体积减小；然后让活塞停止在末位置，使汽缸内气体温度恢复为 0 ℃；最后再设法使活塞缓慢地回到初位置. 试分析气体所经历的过程. 能在 $p-V$ 图上画出气体经历的过程吗？

16. 试说明 $\oint đA \neq 0$，$\oint đQ \neq 0$. $\oint$ 表示在 $p-V$ 图上沿任一闭合曲线的积分.

*17. 说明：根据能量转化与守恒定律可以把“第一种永动机不可能造成”的表述改为：“对任何物体不可能有一个循环过程，使得经过这个过程后，外界的影响与不等于零的正的或负的功值相当”（注意，这里所说的外界的影响是指功

与热量之和,而把热量换算为功值).

*18. 说明上题说法的数学表达式为 $\oint(\mathrm{d}Q+\mathrm{d}A)=0$. 并由这式论证存在一态函数(即态函数内能).

## 第五章习题

1. 0.020 kg 的氦气温度由 17 ℃升为 27 ℃. 若在升温过程中:(1) 体积保持不变;(2) 压强保持不变;(3) 不与外界交换热量,试分别求出气体内能的改变,吸收的热量,外界对气体所做的功. 设氦气可看作理想气体,且 $C_{V,\mathrm{m}}=\frac{3}{2}R$.

2. 分别通过下列过程把标准状态下的 0.014 kg 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改变,传递的热量和外界对气体所做的功. 设氮气可看作理想气体,且 $C_{V,\mathrm{m}}=\frac{5}{2}R$.

3. 在标准状态下的 0.016 kg 的氧气,分别经过下列过程从外界吸收了 80 cal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,求气体内能的变化. 设氧气可看作理想气体,且 $C_{V,\mathrm{m}}=\frac{5}{2}R$.

4. 为确定多方过程方程 $pV^n=C$ 中的指数 $n$,通常取 $\ln p$ 为纵坐标,$\ln V$ 为横坐标作图. 试讨论在这种图中多方过程曲线的形状,并说明如何确定 $n$.

5. 室温下一定量理想气体氧的体积为 2.3 L,压强为 1.0 atm,经过一多方过程后体积变为 4.1 L,压强为 0.5 atm. 试求:(1) 多方指数 $n$;(2) 内能的变化;(3) 吸收的热量;(4) 氧膨胀时对外界所做的功. 设氧的 $C_{V,\mathrm{m}}=\frac{5}{2}R$.

6. 1 mol 理想气体氦,原来的体积为 8.0 L,温度为 27 ℃,设经过准静态绝热过程体积被压缩为 1.0 L,求在压缩过程中,外界对系统所做的功. 设氦气的 $C_{V,\mathrm{m}}=\frac{3}{2}R$.

7. 在标准状态下的 0.016 kg 氧气,经过一绝热过程对外界做功 80 J. 求终态的压强、体积和温度. 设氧气为理想气体,且 $C_{V,\mathrm{m}}=\frac{5}{2}R$,$\gamma=1.4$.

8. 0.008 0 kg 氧气,原来温度为 27 ℃,体积为 0.41 L 若:

(1) 经过绝热膨胀体积增为 4.1 L;

(2) 先经过等温过程再经过等体过程达到与(1)同样的终态.

试分别计算在以上两种过程中外界对气体所做的功. 设氧气可看作理想气体,且 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

9. 在标准状态下,1 mol 的单原子理想气体先经过一绝热过程,再经过一等温过程,最后压强和体积均增为原来的两倍,求整个过程中系统吸收的热量. 若先经过等温过程再经过绝热过程而达到同样的状态,则结果是否相同?

10. 一定量的氧气在标准状态下体积为 10.0 L,求下列过程中气体所吸收的热量;

(1) 等温膨胀到 20.0 L;

(2) 先等体冷却再等压膨胀到(1)中所达到的终态. 设氧气可看作理想气体,且 $C_{V,m}=\frac{5}{2}R$.

11. 图 5-33 中的实线表示一任意形状系统的界面. 设当系统的界面由实线膨胀到虚线的微元过程中,系统总体积增加 $dV$,而在这过程界面上各处均受到与界面垂直的外界均匀压强 $p_e$. 试证明:外界对系统所做体积功为 $-p_e dV$;若过程为准静态的. 则此功又可表示为 $-pdV$,其中 $p$ 表示系统内部均匀压强.

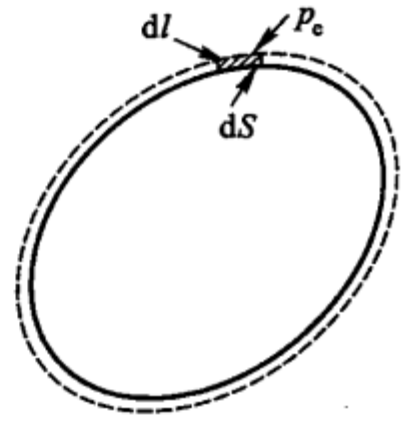


图 5-33

*12. 证明:当 $\gamma$ 为常数时,若理想气体在某一过程中的热容也是常量,则这个过程一定是多方过程.

13. 1 mol 某气体服从状态方程 $p(V_m-b)=RT$,内能为

$$U_m = C_{V,m}T + U_{m0},$$

$C_{V,m}$、$U_{m0}$ 为常量. 试证明,在准静态绝热过程中,这气体满足方程:

$$p(V_m-b)^{\gamma} = \text{常量},$$

其中 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$.

14. 在 24 ℃ 时水蒸气的饱和气压为 0.029 824 bar. 若已知在这条件下水蒸气的焓是2 545.0 kJ · kg$^{-1}$,水的焓是 100.59 kJ · kg$^{-1}$,求在这条件下水蒸气的凝结热.

15. 分析实验数据表明,在 1 atm 下,从 300 K 到 1 200 K 范围内,铜的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 可表示为

$$C_{p,m} = a + bT,$$

其中 $a=2.3\times10^4$,$b=5.92$,$C_{p,m}$ 单位是 J · mol$^{-1}$K$^{-1}$. 试由此计算在 1 atm 下,当温度从 300 K 增到 1 200 K 时铜的焓的改变.

16. 设 1 mol 固体的物态方程可写作

$$V_m = V_{m0} + aT + bp;$$

内能可表示为

$$U_m = cT - apT,$$

其中 $a$、$b$、$c$ 和 $V_{m0}$ 均是常量. 试求:

(1) 摩尔焓的表达式;

(2) 摩尔热容 $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$.

17. 若把氮气、氢气和氨气都看作理想气体($p\to 0$),由气体热力学性质表[9]可查到它们在 298 K 的焓值分别为 8 669 J · mol$^{-1}$, 8 468 J · mol$^{-1}$ 和 −29 154 J · mol$^{-1}$. 试求在定压下氨的合成热. 氨的合成反应为

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \longrightarrow NH_3.$$

18. 燃料电池是把化学能直接转化为电能的装置. 图 5 − 34 所示是燃料电池一例. 把氢气和氧气连续通入多孔 Ni 电极,Ni 电极是浸在 KOH 电解液中的. 在两极进行的化学反应如图所示. 这燃料电池反应的总效果是

$$H_2(气) + \frac{1}{2}O_2(气) \longrightarrow H_2O(液)$$

若一燃料电池工作于 298 K 定压下,在反应前后焓的改变为

$$\Delta H = -285.8\ kJ \cdot mol^{-1},$$

两极电压为 1.229 V. 试求这燃料电池的效率.

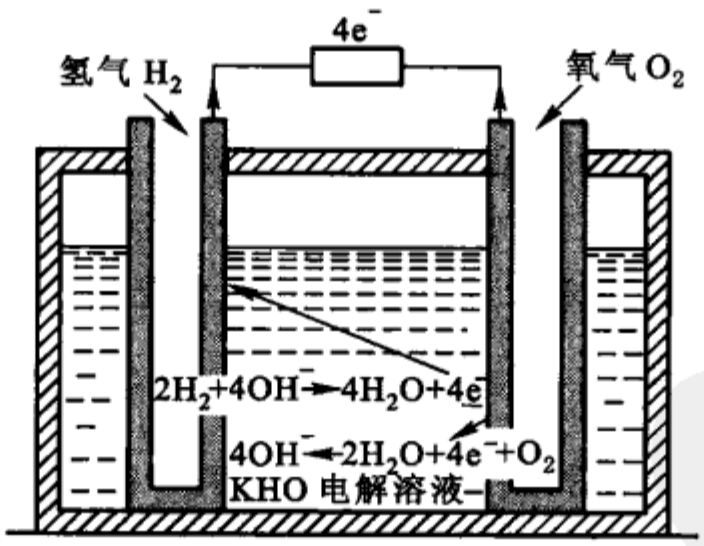



图 5 − 34

19. 大气温度随高度 $z$ 降低的主要原因是,低处与高处各层间不断发生空气交换. 由于空气的导热性能不好,所以空气在升高时的膨胀(及下降时的压缩)可认为是绝热过程. 若假设过程是准静态的,并注意到大气达到稳定机械平衡时压强差与高度差的关系,证明空气的温度梯度为

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{T}{p}\rho g.$$

其中 $p$ 为空气压强，$\rho$、$T$ 分别为密度与温度、$\gamma$ 是空气的 $C_{p,m}/C_{V,m}$.

20. 利用大气压随高度变化的微分公式

$$dp = -\frac{Mgp}{RT}dz,$$

证明：

$$h = \frac{C_{p,m}T_0}{Mg}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right],$$

其中 $T_0$ 和 $p_0$ 为地面的温度和压强，$p$ 是高度 $h$ 处的压强. 假设上升空气的膨胀是准静态绝热过程.

21. 图 5－35 有一除底部外都是绝热的气筒，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 80.0 cal 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 1.00 atm，求 A 部和 B 部温度的改变以及各吸收的热量（导热板的热容可以忽略）.

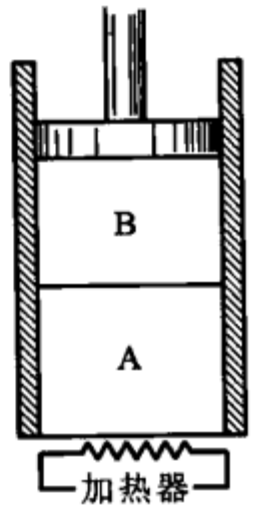


图 5－35

若将位置固定的导热板换成可以自由滑动的绝热隔板，重复上述讨论.

22. 图 5－36 所示是一种测定 $\gamma$ 的装置. 经活塞 B 将气体压入容器 A 中，使压强略高于大气压（设为 $p_1$）. 然后迅速开启再关闭活塞 C，此时气体绝热膨胀到大气压强 $p_0$. 经过一段时间，容器中气体的温度又恢复到与室温相同，压强变为 $p_2$，假设开启 C 后关闭 C 前气体经历的是准静态绝热过程，试定出求 $\gamma$ 的表达式.

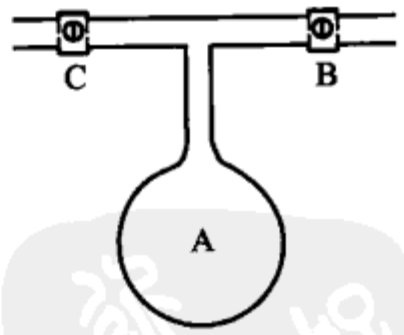


图 5－36

23. 如图 5－37 所示，瓶内盛有气体，一横截面为 $A$ 的玻璃管通过瓶塞插入瓶内. 玻璃管内放有一质量为 $m$ 的光滑金属小球（像一个活塞）. 设小球在平衡位置时，气体的体积为 $V$，压强为 $p = p_0 + \frac{mg}{A}$（$p_0$ 为大气压强）. 再将小球稍向下移，然后放手，则小球将以周期 $T$ 在平衡位置附近做简谐振动. 假定在小球上下振动的过程中，瓶内气体进行的过程可看作准静态绝热过程，试证明：

（1）使小球进行简谐振动的准弹性力为

$$F = -\frac{\gamma pA^2}{V}y,$$

这里 $\gamma = C_{p,m}/C_{V,m}$，$y$ 为位移.

（2）小球进行简谐振动周期为

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma pA^2}}.$$

(3) 由此说明如何利用这现象测定 $\gamma$.

24. 仍如前题装置,设开始实验时,维持小球所在的位置正好使得瓶内气体压强为大气压强 $p_0$. 然后让小球在其重力作用下下落,它下落一段距离 $L$ 后又开始上升.

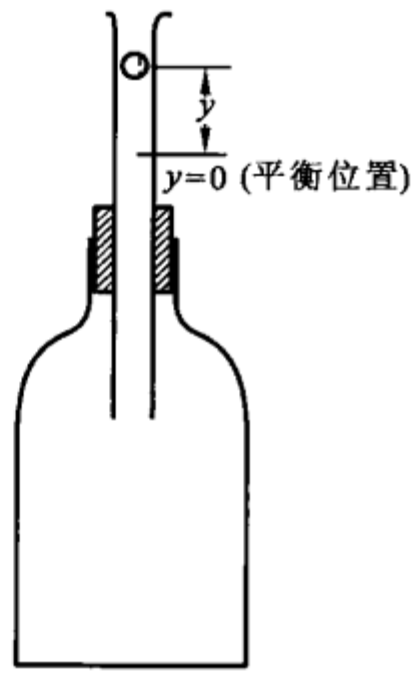



图 5-37

(1) 证明:在这过程中小球克服准弹性力所做的功为

$$\frac{\gamma p_0 A^2 L^2}{2V}.$$

(2) 上述的功由小球重力势能转化而来,试由此证明:

$$\gamma = \frac{2mgV}{p_0 A^2 L}.$$

25. 如图 5-38 所示,用绝热壁作成一圆柱形的容器. 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 $n$ mol 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?

*26. 图 5-39 中方框表示一能对外输出机械功的设备,在这设备中有流体做稳定流动. 在设备入口处取一小块流体,其压强为 $p_1$、体积为 $V_1$,流速为 $v_1$,离地面的高度为 $z_1$. 在出口时该流块的相应各量变为 $p_2$、$V_2$、$v_2$ 和 $z_2$.

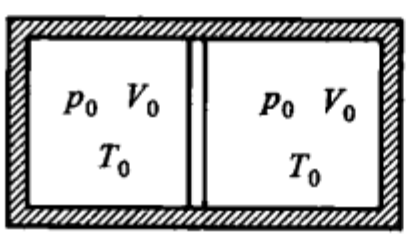



图 5-38

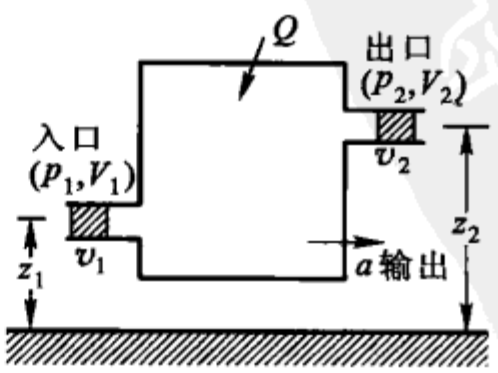



图 5-39

(1) 根据(5.11)式写出这小流块热力学第一定律的表达式.

(2) 以小流块入口处为初态,出口处为终态,证明小流块在从流进到流出这一有限过程中热力学第一定律的表达式为

$$(U_2 - U_1) + \left(\frac{1}{2}mv_2^2 - \frac{1}{2}mv_1^2\right) + (mgz_2 - mgz_1) = Q + A.$$

(3) 证明上式又可写为

$$q = \left[(h_2 - h_1) + \left(\frac{1}{2}v_2^2 - \frac{1}{2}v_1^2\right) + g(z_2 - z_1)\right] + a_{输出}.$$

以上是对单位质量流体写出的公式,$q$ 是单位质量流块从外界吸收的热量,$h$ 是单位质量流块的焓,$a_{输出}$ 表示就单位质量流体而言机器对外部所做的功(注意若机器输出的功为正,则 $a_{输出} > 0$).

27. 图 5-40 所示为 1 mol 单原子理想气体所经历的循环过程,其中 $AB$ 为等温线. 已知 $V_{mA} = 3.00$ L, $V_{mB} = 6.00$ L,求效率. 设气体的 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.

28. 图 5-41($T-V$ 图)所示为一理想气体($\gamma$ 已知)的循环过程. 其中 $CA$ 为绝热过程. $A$ 点的状态参量($T$、$V_1$)和 $B$ 点的状态参量($T$、$V_2$)均为已知.

(1) 气体在 $A \to B$, $B \to C$ 两过程中各和外界交换热量吗? 是放热还是吸热?

(2) 求 $C$ 点的状态参量.

(3) 这个循环是不是卡诺循环?

(4) 求这个循环的效率.

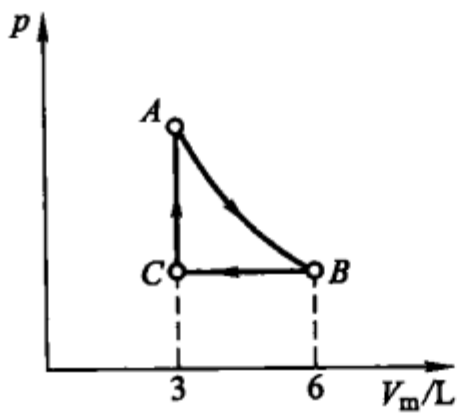



图 5-40

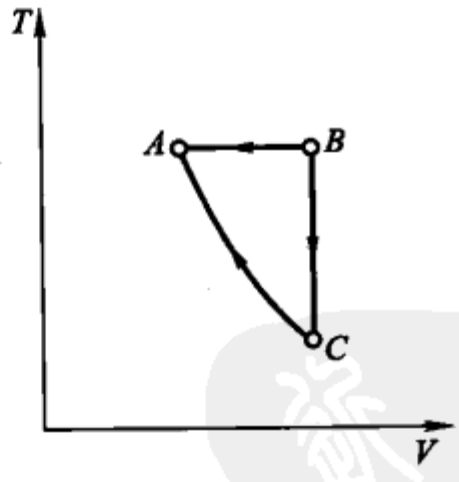



图 5-41

29. 设燃气涡轮机内工质进行如图 5-42 的循环过程,其中 1—2,3—4 为绝热过程;2—3,4—1 为等压过程. 试证明这循环的效率 $\eta$ 为

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

又可写为

$$\eta = 1 - \frac{1}{\varepsilon_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}},$$

其中 $\varepsilon_p = \frac{p_2}{p_1}$ 是绝热压缩过程的升压比. 设工作物质为理想气体, $C_p$ 为常量.

30. 图 5 -43 所示为理想气体经历的循环过程, 这循环由两个等体过程和两个等温过程组成. 设 $p_1, p_2, p_3, p_4$ 为已知, 试证明:

$$p_1 p_3 = p_2 p_4.$$

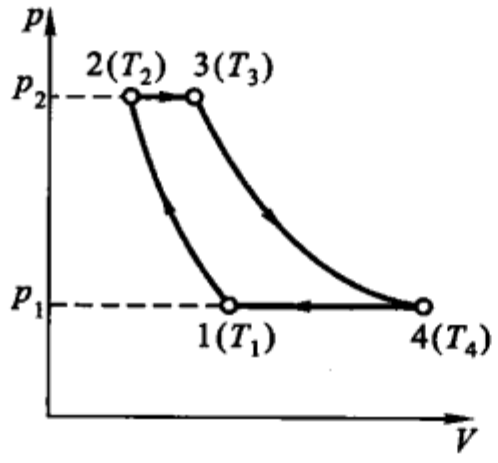



图 5 -42

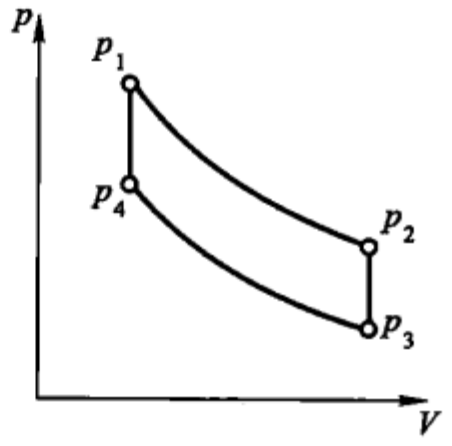



图 5 -43

31. 图 5 -44 中 $ABCD$ 为 1 mol 理想气体氦的循环过程, 整个过程由两条等压线和两条等体线所组成. 设已知 $A$ 点的压强为 $p_A = 2.0$ atm, 体积 $V_{mA} = 1.0$ L, $B$ 点体积为 $V_{mB} = 2.0$ L, $C$ 点压强为 $p_C = 1.0$ atm, 求循环效率. 设 $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.

32. 图 5 -45 所示的循环过程中. 设

$$T_1 = 300 \text{ K}, \quad T_2 = 400 \text{ K},$$

问燃烧 50 kg 汽油可得到多少功. 已知汽油的燃烧值为 $4.69 \times 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 气体可看作理想气体.

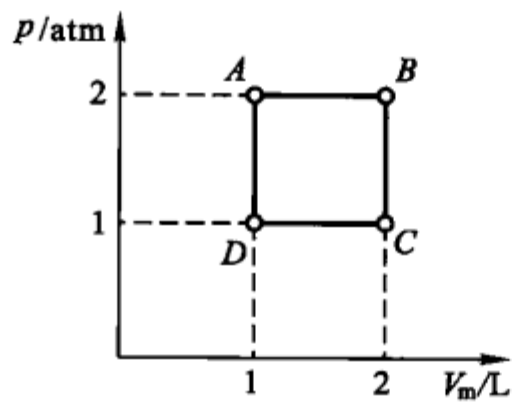



图 5 -44

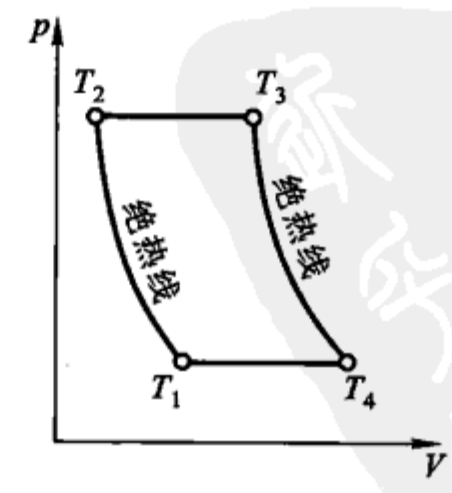



图 5 -45

33. 一制冷机工作物质进行如图 5－46 所示的循环过程，其中 $ab$、$cd$ 分别是温度为 $T_2$、$T_1$ 的等温过程；$bc$、$da$ 为等压过程. 设工作物质为理想气体，证明这制冷机的制冷系数为

$$\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1}.$$

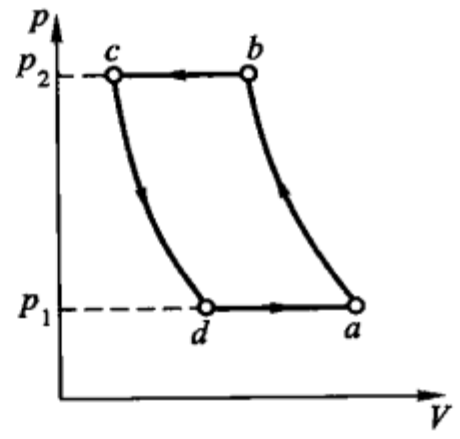



图 5－46

*34. 绝热压缩率 $\kappa_S$ 的定义是 $\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta p}\right)_S$，其中 $\Delta V$、$\Delta p$ 表示物质的 $p$、$V$ 经过绝热过程的微量改变（变为 $p+\Delta p$、$V+\Delta V$）. 设物质为理想气体，且服从绝热过程方程 $pV^\gamma = C$. 略去二级无穷小量，证明该理想气体的 $\kappa_S = \frac{1}{\gamma p}$.

*35. 理论上可以证明，在液体或气体中传播的声速 $v = \frac{1}{\sqrt{\rho \kappa_S}}$，其中 $\rho$ 为物质密度，$\kappa_S$ 为绝热压缩率. 由这式并利用上题的结果证明对理想气体有 $v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$，并有 $v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$. 试讨论由声速测定 $\gamma$ 的可能性及误差的来源.