第六章　热力学第二定律

§1. 热力学第二定律

热力学第二定律是关于内能与其他形式能量(如机械能、电磁能等)相互转化的独立于热力学第一定律的另一条基本规律. 热力学第二定律是在研究如何提高热机效率的推动下逐步被发现的,并用于解决与热现象有关过程进行的方向问题. 随着生产和科学的发展,这一定律在越来越多的方面得到了应用. 它和热力学第一定律一起构成了热力学的主要理论基础.

在生产实践中,法国人巴本(Papin,发明了第一部蒸汽机)、英国人纽可门制作的大规模把热变为机械能的蒸汽机从 1712 年起在全英国煤矿普遍使用,其后经瓦特改进的蒸汽机在 19 世纪已在工业上得到广泛应用,提高热机的效率问题成为当时生产中的重要课题. 到 19 世纪 20 年代,法国工程师卡诺(Carnot)从理论上研究了一切热机的效率问题. 他指出:一部蒸汽机所产生的机械功,在原则上有赖于锅炉和冷凝器之间的温度差,以及工作物质从锅炉吸收的热量(参见本章 §4 卡诺定理)."他差不多已经探究到问题的底蕴. 阻碍他完全解决这个问题的,并不是事实材料的不足,而只是一个先入为主的错误理论"①. 卡诺信奉热质说,当时他不认为在热机的循环操作中,工作物质所吸收的热量一部分转化为机械功. 他是从热质说的观点分析问题的. 他认为,把热量从高温传到低温而做功,好比是水力机做功时,水从高处流到低处一样,而与水量守恒相对应的是热质守恒②. 到了 19 世纪中叶,人们已经知道了焦耳热功当量的实验工作. 开尔文(即威廉·汤姆孙)注意到,焦耳工作的结果和法国工程师建立的热机理论之间有矛盾,焦耳的工作表明机械能定量地转化为热,而卡诺热机理论则认为热在蒸汽机里并不转化为机械能. 开尔文和克劳修斯(Clausius)进一步的理论研究解决了这个矛盾.

事实上,如我们在第五章 §8 所说过的,热机在一次循环动作中,从高温热源吸收的热量 Q_1,其中一部分转化为对外所做的机械功 A;另一部分热量 Q_2 被放给低温热源. 根据能量守恒和转化定律应有 $Q_1 = Q_2 + A$,而由(5.38)式热机

---

① 恩格斯. 自然辩证法. 北京:人民出版社,1971:93.

② 参见本章附录 6-1.

的效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

从这个公式看来,若热机工作物质在一循环动作中,向低温热源放的热量越少,则热机的效率就越高.若设想使 $\eta = 1 = 100\%$ ($Q_2 = 0$),那就要求工作物质在一循环动作中,把从高温热源吸收的热量全部变为有用的机械功,而工作物质本身又回到了原来的热力学状态(因为工作物质经历了一个循环).这样"高效率"的热机是否可能实现呢?这样的热机是不违反热力学第一定律的,然而在提高热机效率的过程中,大量的事实说明,在任何情况下,热机都不可能只有一个热源,热机要不断地把吸取的热量变为有用的功,就不可避免地将一部分热量传给低温热源.在总结这些及其他一些实践经验的基础上.开尔文于 1851 年以下列形式提出了一条新的普遍原理:

不可能从单一热源吸取热量,使之完全变为有用的功而不产生其他影响

这就是热力学第二定律的开尔文表述.本章 §4 将表明如何应用热力学第一、第二定律正确地证明卡诺定理,于是焦耳的工作与卡诺热机理论在这基础上统一了起来.

应该注意,在开尔文表述中的"单一热源"是指温度均匀并且恒定不变的热源.若热源不是单一热源,则工作物质就可以由热源中温度较高的一部分吸热而往热源中温度较低的另一部分放热,这样实际上就相当于两个热源了.其次,"其他影响"就是指除了由单一热源吸热,把所吸的热用来做功以外的任何其他变化.当有其他影响产生时,把由单一热源吸来的热量全部用来对外做功是可能的.例如理想气体的等温膨胀就是这样,理想气体和单一热源接触做等温膨胀时,内能不变(因理想气体内能仅由温度决定),即 $\Delta U = 0$,根据热力学第一定律

$$Q = -A,$$

即吸收的热量全部用来对外做功了.但这时却产生了其他的影响,即理想气体的体积膨胀了.

开尔文表述还可表达为:

第二种永动机是不可能造成的.

所谓第二种永动机就是一种违反开尔文表述的机器,它能从单一热源吸收热量,使之完全变为有用的功而不产生其他影响.这种机器并不违反能量守恒和转化定律.但显然,如果这种热机能制成,那么就可以利用空气或海洋作为热源,从它们那里不断吸取热量而做功.这是最经济不过的,因为海洋的内能实际上是取之不尽的.

热力学第二定律还有另外的表述.在第五章 §8 中我们曾讲到制冷机.在这种机器的一个循环动作中,外界对机器做功 A,使工作物质从低温热源吸取热量

Q_2，向高温热源放热 $Q_1 = Q_2 + A$，而工作物质经历一个循环又回复到原来的状态. 制冷机的目的是使热量从低温物体传到高温物体. 如第五章 §8 指出，制冷机的效能可用制冷系数 ε 表示：

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A}.$$

由此看来，从低温物体吸取一定的热量 Q_2 若需要的功 A 越少，则制冷机的效能就越高. 然而，大量的事实表明外界必须做功（$A \neq 0$）. 这就是说，设想制冷机的工作物质在经历一循环过程后恢复了原状，其唯一的效果只是把热量从低温物体传到高温物体是不可能的. 克劳修斯在 1850 年提出了下面的表述：

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化. 这就是热力学第二定律的克劳修斯表述，在下节将证明热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述是等效的.

热力学第二定律是总结概括了大量事实而提出的，由热力学第二定律作出的推论都与实践结果符合，从而证明了这一定律的正确性. 热力学第二定律也有它的适用范围和成立条件，它对有限范围内的宏观过程是成立的，而不适用于少量分子的微观体系，也不能把它推广到无限的宇宙. 对这些问题以后还要作进一步的讨论.

热力学第二定律中所说的功具有普遍意义，不仅包括机械功（即转化为机械能）而且包括电磁功（即转化为电磁能）等等. 例如，当两种不同的金属（如铜和康铜）组成一个回路时（图 6－1），如果两个接头的温度不同（如接触点 1 插在热水中，接触点 2 插在冷水中），在回路中就会产生电流. 这称温差电现象. 在这过程中，热水的温度下降，冷水的温度升高. 这说明，热水中的一部分内能转化为电磁能，另一部分在冷水处放热，冷水就是一个低温热源. 利用两种半导体形成回路所制成的小型发电器，就是利用了这种温差电原理.

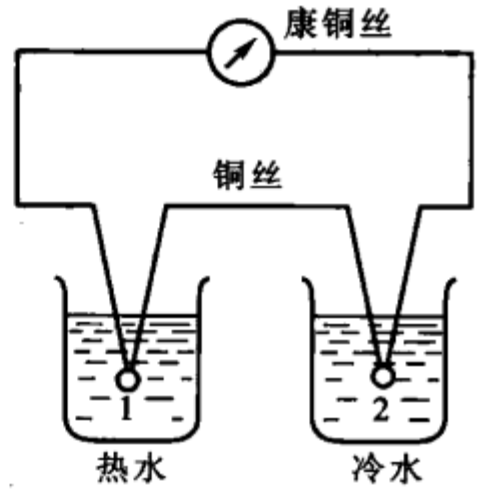


图 6－1

经验告诉我们，功可以完全转化为热（更确切地说，应是机械能可完全转化为内能，以下类同）. 摩擦生热就是一个明显的例子. 而热力学第二定律指出，要把热完全化为功而不产生其他影响则是不可能的. 这个结论由热力学第一定律是得不到的，因为无论功变热或热变功都不违反热力学第一定律. 经验还告诉我们，当两个温度不同的物体互相接触时，热量由高温物体向低温物体传递，但是热力学第二定律的克劳修斯表述指出，热量不可能自发地由低温处向高温处传递，这个结论也是不能从热力学第一定律得到的，因为这个过程也不违反热力学第一定律. 由此可初步看出，热力学第二定律是独立于热力学第一定律的新规律，是一个能够反映过程进行方向的规律. 在下一节

中将进一步阐明这一点.

§2. 热现象过程的不可逆性

上节讲到热力学第二定律有开尔文和克劳修斯两种表述. 本节先证明这两种表述完全等效,然后进一步说明,问题的实质在于,它们都表明:凡是牵涉到热现象的过程都是不可逆的.

一、热力学第二定律两种表述的等效性

现在先来证明,热力学第二定律的两种表述是等效的,即由其中的一个可以推断出另一个. 我们用反证法来证明.

设克劳修斯的表述不对,如图 6-2(a)所示,热量 Q 可以通过某种方式由低温热源 T_2 处传递到高温热源 T_1 处而不产生其他影响. 那么,我们就可以在这高温热源 T_1 和低温热源 T_2 之间设计一个卡诺热机,令它在一循环中从高温热源吸取热量 $Q_1 = Q$,部分用来对外做功 A,另一部分 Q_2 在低温热源处放出[图 6-2(b)]. 这样,总的结果就是:高温热源没有发生任何变化,而只是从单一的低温热源处吸热 $Q - Q_2$ 全部用来对外做了功 A,如图 6-2(c)所示. 这是违反热力学第二定律的开尔文表述的. 在上述设计中卡诺热机是可以实现的,因此,上面的设计表明,如果克劳修斯表述不对,那么开尔文表述也就不对.

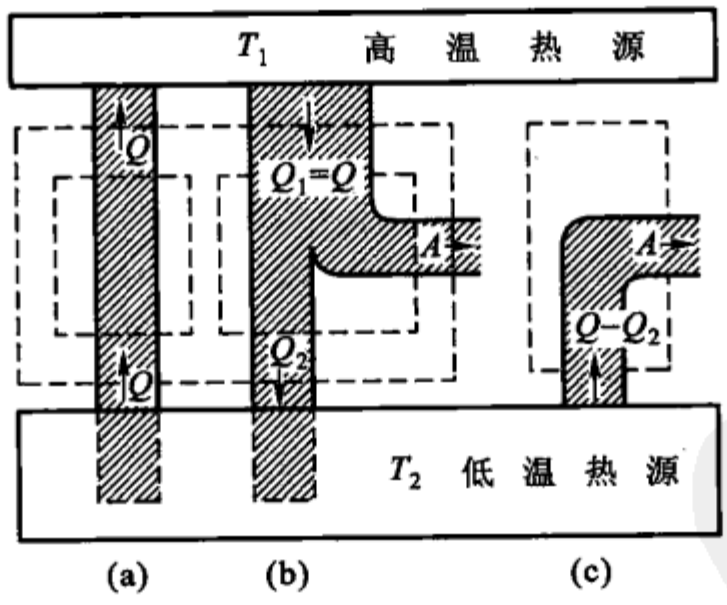


图 6-2

我们还可证明,若开尔文表述不对则克劳修斯表述也不对. 图 6-3(a)表示一个违反开尔文表述的机器,它从高温热源 T_1 吸热 Q,全部变为有用的功 $A = Q$,而未产生其他影响. 这样,我们就可利用这机器输出的功 A 去供给在高温热源 T_1 和低温热源 T_2 之间工作的一个制冷机. 这个制冷机在一循环中得到功 A

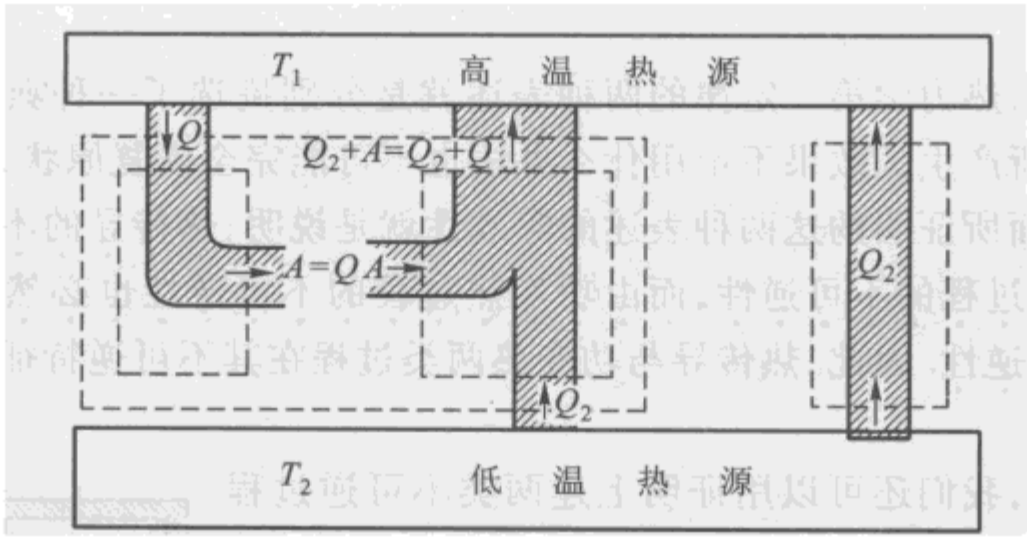


图 6－3

($A=Q$)，并从低温热源 T_2 处吸热 Q_2，最后向高温热源 T_1 处放热 $Q_2+A=Q_2+Q$. (a)、(b)两部机器总的效果是：高温热源净吸收热量 Q_2，而低温热源恰好放出热量 Q_2，此外没有任何其他变化，如图 6－3(c)所示. 这是违反热力学第二定律的克劳修斯表述的. 上述设计中制冷机是可以实现的，所以这表明了，如果开尔文表述不对，克劳修斯表述也就不对.

总之，热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述是等效的. 下面引入可逆过程与不可逆过程的概念，由此将看到，这两种表述的等效性反映了自然界与热现象有关的宏观过程的一个总的特征.

二、 可逆与不可逆过程

一个系统，由某一状态出发，经过某一过程达到另一状态，如果存在另一过程，它能使系统和外界完全复原(即系统回到原来的状态，同时消除了原来过程对外界引起的一切影响)，则原来的过程称为可逆过程；反之，如果用任何方法都不可能使系统和外界完全复原，则称为不可逆过程.

由此看来，热力学第二定律的开尔文表述就是说功变热的过程是不可逆的，而克劳修斯表述就是指出热传导的过程是不可逆的. 必须注意，对于功变热过程的不可逆性不能简单地理解为：功可以完全变为热，而热不能完全变为功. 正确的理解是：在不引起其他变化或不产生其他影响的条件下，热不能完全变为功. 对于热传导过程的不可逆性也是这样. 我们可以利用制冷机把热量从低温物体向高温物体传递，但是这时外界因对制冷机做了功 A 而引起了变化，并且高温物体也多吸收了热量 Q(这是外界的功转化而来). 热力学第二定律的克劳修斯表述指明的是，没有任何办法能把这些变化消除而同时又不引起其他影响. 这就是上面关于不可逆过程定义中所说的，用任何方法都不可能使系统和外界完全

复原的意思.

这样看来,热力学第二定律的两种表述就是分别挑选了一种典型的不可逆过程,指出它所产生的效果不论用什么办法也不可能完全恢复原状,而不引起其他变化. 而前面所证明的这两种表述的等效性就是说明,热传导的不可逆性必然引导到功变热过程的不可逆性,而由功变热过程的不可逆性也必然能推断热传导过程的不可逆性. 因此,热传导与功变热两类过程在其不可逆特征上是完全等效的.

不仅如此,我们还可以用证明上述两类不可逆过程等效的类似方法,把与热现象有关的其他各种宏观不可逆过程互相联系起来. 下面先举一个理想气体向真空自由膨胀的例子. 如图 6 - 4 所示. 设容器被中间隔板分成两部分,一边盛有理想气体,一边为真空. 如果将隔板抽掉,则气体就自由膨胀而充满整个容器,在这过程中气体没有对外做功(见第五章 §6). 另外,因为过程进行得很快,所以可以看成是绝热过程. 这样,系统和外界没有热量交换,也没有做功,即外界没有发生任何变化. 系统本身的内能虽未改变,但体积膨胀了. 我们可以由热力学第二定律推断这一过程是不可逆的. 也就是说,不可能存在一个使外界不发生任何变化,而气体收缩到原来状态的过程. 我们用反证法,如果可能,即存在这样一个过程 R,它能使外界不发生任何变化而使气体收缩复原,则我们就可以设计如图 6 - 5(b)所示的过程,使理想气体和单一热源接触,从热源吸收热量 Q 进行等温膨胀从而对外做功 A'(注意这时 $A' = Q$). 然后再如图 6 - 5(c)所示,通过过程 R 使气体复原. 这样,上述几个过程所产生的唯一效果是自一单一热源吸热全部用来对外做功而没有其他影响,这是违反热力学第二定律的开尔文表述的. 因此,由功变热过程的不可逆性可以推断出气体自

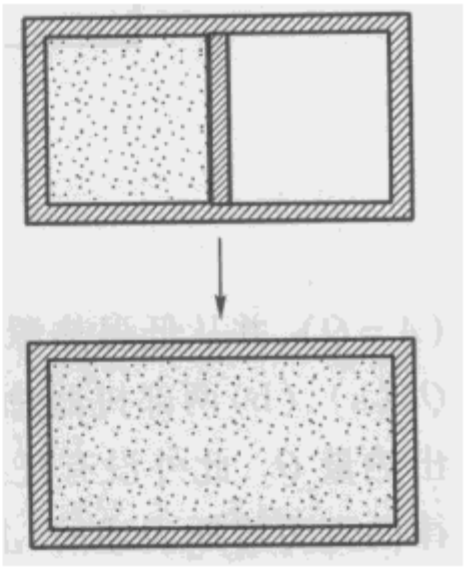


图 6 - 4

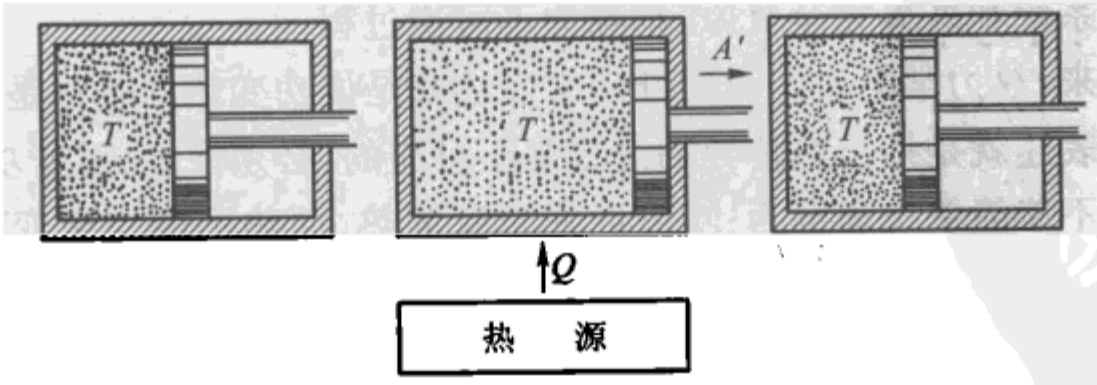
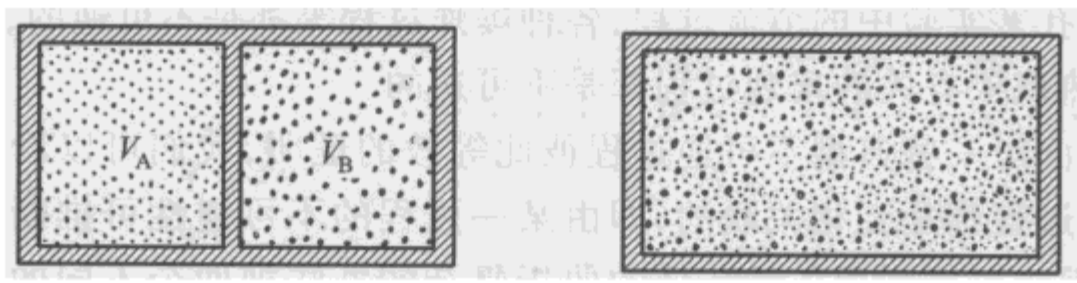


图 6 - 5

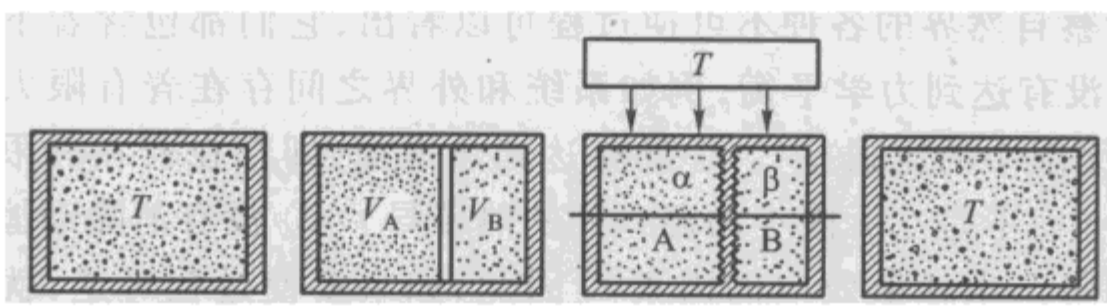
由膨胀的不可逆性. 反之,由气体自由膨胀的不可逆性也可以推断出功变热的过程的不可逆性. 这一点留给读者自己证明.



(a) (b)

图 6-6

再举一个扩散的例子. 如图 6-6,设两种理想气体 A 和 B,各占体积 V_A、V_B,具有相同温度和压强. 当中间隔板抽去后,两种气体发生扩散而混合. 有没有什么办法使两种气体重新各占据原体积 V_A、V_B,即恢复原状而不引起其他任何变



(a) (b) (c) (d)

图 6-7

化呢? 由热力学第二定律可以推断这是不可能的. 我们仍用反证法,设有一种办法使两种理想气体 A、B 恢复了原状[见图 6-7(a)、(b)]而不引起其他变化. 那么,如图 6-7(c)所示,我们用半透膜 α、β 做成两个活塞装置. 所谓半透膜就是只能使一种气体自由通过,而不允许另一种气体透过的膜. 半透膜活塞 α 只允许气体 A 自由通过,半透膜活塞 β 只允许气体 B 自由通过. 在图 6-7(c)中,当气体 A 通过半透膜活塞 α 后,体积膨胀推动活塞 β(气体 A 是不能自由通过它的)对外做功,直到气体 A 的体积 V_A 膨胀到整个容器的体积 V 为止. 与此类似,气体 B 通过半透膜 β 而推动活塞 α 对外做功. 设经过半透膜扩散的过程是等温的,则在这等温过程中,外界热源必然要供给热量,这热量转化为每一气体对外所做的功. 这样,从(a)到(d),过程结束时,理想气体恢复了原状,过程的唯一效果就是从单一热源吸取热量完全变成了功. 这是违反热力学第二定律的开尔文表述的. 在整个过程中,除(b)外显然都能够实现,所以必然是所假设的(b)为不可能,即两种气体的扩散过程是不可逆的.

其他不可逆过程的例子再如焦耳的热功当量实验. 在实验中,重物下降做功

去转动叶片使水的内能增加,但是我们不可能造一个机器,在其循环动作中把一重物升高而同时使水冷却(参见思考题7).

又如多孔塞实验中的节流过程,各种爆炸过程等都是不可逆的,大量事实告诉我们,与热现象有关的宏观过程都是不可逆的.

通过上面对一些典型不可逆过程彼此等效的证明,我们可以看到自然界中各种不可逆过程都是互相关联的,即由某一过程的不可逆性可推断另一过程的不可逆性.因为可能利用各种各样的曲折复杂的办法把两个不同的不可逆过程联系起来,从一个过程的不可逆性对另一个过程的不可逆性作出证明.

由于自然界中各种不可逆过程都是互相关联的,所以每一个不可逆过程都可以选为表述热力学第二定律的基础,而热力学第二定律就可以有多种不同的表述方式.但不管具体表述方式如何,热力学第二定律的实质在于指出,一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的.热力学第二定律所揭示的这一客观规律,向人们指出了实际宏观过程进行的条件和方向.

仔细考察自然界的各种不可逆过程可以看出,它们都包含着下列某些基本特点:① 没有达到力学平衡,例如系统和外界之间存在着有限大小的压强差(而不是无限小的压强差).② 没有达到热平衡,即存在着在有限温度差之间的热传导(而不是在无限小的温差间的热传导).③ 没有消除摩擦力或黏性力以至电阻等产生耗散效应的因素①.因此,如果要使过程可逆,就必须小心地消除这些因素.在无摩擦的准静态过程中,过程的每一步都达到了平衡而又没有摩擦.对这种过程,我们就可以控制条件,使它按照与原过程完全相反的顺序进行,经过原来的所有中间状态,并且消除所有的外界影响.因此,无摩擦的准静态过程是可逆的.应该指出,严格的准静态过程是不存在的,它只是一种理想的抽象,如同力学中的质点、光滑平面等概念一样.但在热学实际问题中,可以做到非常接近于一个可逆过程,因而可逆过程这个概念在理论上、计算上有重要的意义.

§3. 热力学第二定律的统计意义

热力学第二定律指出,一切与热现象有关的宏观过程都是不可逆的.热现象是与大量分子无规则的热运动相联系的,为了进一步认识热力学第二定律的本质,我们来讨论热力学第二定律的统计意义.

先来分析气体的自由膨胀.如图6-8所示,用隔板将容器分成容积相等的A、B两部分,使A边充满气体,B边保持真空.我们考虑气体中任一个分子a,在

① 当有化学反应存在时,不可逆过程的特征还包含着没有达到化学平衡的因素.

隔板抽掉前，它只能在 A 边运动；把隔板抽掉后，它就在整个容器内运动，由于碰撞，它就可能一会儿在 A 边一会儿又跑到 B 边. 因此，就单个分子看来，它是有可能自动地退回到 A 边的. 因为它在 A、B 两边的机会是均等的，所以退回到 A 边的概率是$\frac{1}{2}$. 如果我们考虑三个分子 a、b、c. 把隔板抽掉后，它们将在整个容器内运动，如果以分子处在 A 边或 B 边来分类，则这三个分子在容器中的分布有八种可能，情况见下表：

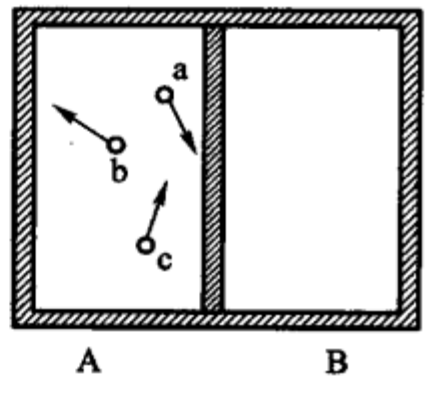


图 6-8

	一	二	三	四	五	六	七	八
A 边	abc	ab	ac	bc	a	b	c	
B 边		c	b	a	bc	ac	ab	abc

从表中可以看出，三个分子全退回 A 边的可能性是存在的，其概率是$\frac{1}{8}$. 但比上述只有一个分子时的概率减少了，较大的可能性是 A、B 两边都有分子. 可以证明：如果共有 N 个分子，若以分子处在 A 边或 B 边来分类，则共有 2^N 种可能的分布，而全部 N 个分子都退回到 A 边的概率为$\frac{1}{2^N}$我们知道，宏观系统都包含了大量分子，例如，对 1 mol 气体，$N \approx 6.02 \times 10^{23}$，所以，当气体自由膨胀后，所有这些分子集中地全部都退回到 A 边的概率只有$\frac{1}{2^{6\times 10^{23}}}$. 这个概率是如此的小（例如它比将一部一百万字的巨著所用的一百万铅字全部乱放在一起，然后一个个信手乱取依次排列下去，而结果和原书完全一样的可能性还要小得不可比拟），实际上是不会出现的.

由以上分析可以看到，如果我们以分子在 A 边或 B 边来分类，把每一种可能的分布称为一种微观的状态，则 N 个分子共有 2^N 个可能的概率均等的微观状态，但是全部气体都集中在 A 边这样的宏观状态却只包含了一种可能的微观状态，而基本上均匀分布的宏观状态却是包含了 2^N 个可能的微观状态的绝大部分. 所以气体自由膨胀的不可逆性，实质上是反映了这个系统内部发生的过程总是由概率小的宏观状态向概率大的宏观状态进行，即由包括微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行，而相反的过程在外界不发生任何影响的条件下是不可能实现的. 这就是气体自由膨胀的不可逆性的统计意义.

我们再来分析一下功变热的过程. 前面说过，功变热的过程更确切地说应当

是机械能变为内能的过程. 我们知道,机械能表示所有的分子都做同样的定向运动时所对应的能量,而内能则代表分子做无规则热运动时的能量. 单纯的功变热表示规则运动的能量变为无规则运动的能量,这是可能的;而相反的过程,即无规则运动自发地全部变为规则的定向运动,这对大量分子的宏观系统来讲,其概率小到实际上是不可能. 前者是概率小的状态向概率大的状态进行,而后者是概率大的状态向概率小的状态进行.

对上述简单例子的分析事实上是有一般意义的,即热力学第二定律的统计意义是:一个不受外界影响的"孤立系统",其内部发生的过程,总是由概率小的状态向概率大的状态进行,由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行.

热力学的第二定律是在提高热机效率的生产实践中发现的,但它对实践的指导意义却不限于热机. 随着对热力学第二定律普遍意义的认识,它就在越来越多的方面得到应用,它和热力学第一定律一起,构成热力学的主要理论基础. 由于热力学在生产实践中的广泛应用和科学技术的发展,20 世纪以来,就相继地出现了许多热力学的分支. 除了研究热机的工程热力学外,其他如在化学反应中,研究化学能与其他形式能量转化以及各种化学过程进行的条件和方向的化学热力学,在冶金、气象等领域中研究相变的相变热力学,以及研究低温技术和广泛低温现象的低温热力学,等等.

19 世纪后半期,有些科学家错误地把热力学第二定律应用到无限的宇宙,提出了所谓"热寂说". 他们宣称,将来总有一天,全宇宙都要达到热平衡,一切变化都将停止,从而宇宙也将死亡. 热寂说这个荒谬的结论,将会导致温度不平衡的起源是由于上帝创造的或由于所谓"原始推动力"等唯心主义谬论.

热寂说的荒谬,首先在于把无限的宇宙看成是一个热力学中所说的"孤立系统". 事实上,热力学第二定律是建筑在有限空间和时间范围内所考察的现象上的,热力学所说的孤立系统是指外界对它影响较弱的有限系统. 把无限的宇宙看成是一个有限的孤立系统,这是根本错误的.

热寂说其结论的荒谬还在于它实质上否认了物质运动不灭性在质上的意义. 恩格斯根据物质运动不灭的原理,深刻地指出:"放射到太空中去的热一定有可能通过某种途径(指明这一途径,将是以后自然科学的课题)转变为另一运动形式,在这种运动形式中,它能重新集结和活动起来."①

① 恩格斯. 自然辩证法. 北京:人民出版社,1971:23.

§4. 卡 诺 定 理

一、 卡诺定理

早在热力学第一定律和第二定律建立以前，在分析蒸汽机和一般热机中决定热转化为功的各种因素的基础上，1824 年法国工程师卡诺提出了卡诺定理：

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

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

首先要注意，这里所讲的热源都是温度均匀的恒温热源. 其次，若一可逆热机在某一确定温度的热源处吸热，并在另一确定温度的热源处放热从而对外做功，那么这可逆热机必然是卡诺热机，其循环是由两条等温线和两条绝热线所组成的卡诺循环.

如本章 §1 中提到，卡诺信奉热质说，他在 1824 年是用第一种永动机不可能和热质说得到卡诺定理的，这个证明我们将写在附录 6－1 中. 现在我们用热力学第一定律和第二定律来正确地证明卡诺定理.

如图 6－9 所示，设有甲、乙两部可逆热机，它们在相同的高温热源（温度为 T_1）和相同的低温热源（温度为 T_2）之间工作. 热机甲在一个循环过程中，由高温热源吸取热量 Q_1，在低温热源处放热 Q_2（注意，这里 Q_1、Q_2 都是指热量的大小，恒为正），根据热力学第一定律它对外做功 $A = Q_1 - Q_2$. 热机乙在一个循环过程中，由高温热源吸热 Q'_1，在低温热源处放热 Q'_2，对外做功 $A' = Q'_1 - Q'_2$. 如果甲、乙两热机都是可逆的，则我们可使其中一个，如乙做逆循环，每经过一逆循环，外界对它做功 A'，同时由低温热源吸热 Q'_2，而在高温热源处放出热量 Q'_1. 这样，我们可以适当地选择甲、乙热机的循环次数，如 N 和 N'，使得甲在低温热源处放出的总热量 NQ_2 等于乙在低温热源处吸收的总热量 $N'Q'_2$，即 $NQ_2 = N'Q'_2$. 甲的 N 次正循环和乙的 N' 次逆循环可以看作是一个总的联合循环，经过这样的循环后，系统复原，而且对低温热源没有发生任何影响，联合循环只与单一的高温热源交换热量. 因此，根据热力学第二定律的开尔文表述，这联合循环对外所做的功一定不能大于零，即

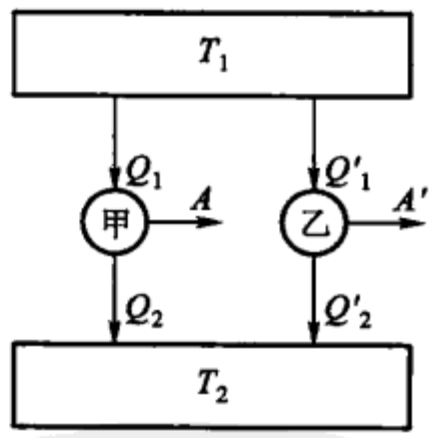


图 6－9

$$NA - N'A' \not> 0.$$

如果以 η 和 η' 分别表示甲、乙两热机的效率，则因为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A}{Q_2 + A};$$

$$\eta' = \frac{A'}{Q'_1} = \frac{A'}{Q'_2 + A'},$$

所以

$$A = \frac{\eta}{1 - \eta} Q_2;$$

$$A' = \frac{\eta'}{1 - \eta'} Q'_2.$$

代入上面的不等式中，可得

$$\frac{\eta}{1 - \eta} NQ_2 - \frac{\eta'}{1 - \eta'} N'Q'_2 \nsucc 0.$$

因为 $NQ_2 = N'Q'_2$，所以

$$\frac{\eta}{1 - \eta} \nsucc \frac{\eta'}{1 - \eta'}$$

将上式化简，即得

$$\eta \nsucc \eta',$$

即甲机的效率不能大于乙机的效率. 若使甲做逆循环，乙做正循环，则同样可证明 $\eta' \nsucc \eta$. 因此，必然是 $\eta = \eta'$，即所有工作于相同的高温热源和相同的低温热源之间的一切可逆热机，其效率都相等. 这就证明了定理表述中的结论(1).

如果甲机和乙机中有一个是不可逆的，如乙机不可逆，则我们只能证明 $\eta' \nsucc \eta$，而不能得到 $\eta \nsucc \eta'$ 的结论. 因此，工作于相同高温热源和相同的低温热源之间的一切不可逆热机，其效率都不可能大于可逆热机的效率. 这就证明了卡诺定理中表述的结论(2).

既然在两个一定温度的高温热源和低温热源之间工作的一切可逆热机(注意，前已说明它们必然是可逆卡诺循环)的效率都相等，与工作物质无关，则它们的效率必然都等于工作物质为理想气体时的效率. 从而根据第五章 §8 中(5.45)式可得

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

在这两个相同高、低温热源之间工作的一切不可逆热机的效率都不能大于这一数值. 因此，卡诺定理对研究如何提高热机效率具有重要的指导意义.

我们还可以进一步证明，工作于同样高温热源和同样低温热源之间的一切不可逆热机的效率 η' 都必然小于可逆热机的效率 η.

工作于两个具有一定温度的高、低温热源间的热机效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{A}{Q_2 + A}.$$

如果 $\eta' = \eta$，则得

$$\frac{A}{Q_2 + A} = \frac{A'}{Q_2' + A'}.$$

我们可以控制可逆热机，使 $A = A'$，则根据上式可得

$$Q_2 = Q_2',$$

这就是说，如果 $\eta' = \eta$，则可控制可逆热机使它在一循环中，对外做的功和在低温热源放出的热量都等于不可逆热机相应的值. 根据热力学第一定律又必然可得

$$Q_1 = Q_1'$$

即在高温热源处两者吸热也相等. 这样，我们可令可逆热机做逆循环，根据以上分析，这个逆循环就可完全消除不可逆热机所引起的一切后果，因而和不可逆热机的不可逆性的假定相矛盾. 这就证明了 $\eta' = \eta$ 的假设是不能成立的.

二、 关于制冷机的效能

对于制冷机也可作如上述卡诺定理类似的讨论. 设有两个恒温热源，温度各为 T_1、T_2. 在这两个具有一定温度的热源之间工作的制冷机也可以分为可逆制冷机和不可逆制冷机两类. 相应地，有下述结论：

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

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

读者可仿照证明卡诺定理的方法自己证明这两个结论.

这两个结论对提高制冷机的制冷系数具有指导意义. 例如由(5.46)式给出的工作物质为理想气体的逆向卡诺循环的制冷系数，再根据上述结论(1)可以得出结论：在恒温热源 T_1 和 T_2 之间工件的一切可逆制冷机的制冷系数均为

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

而在同样两个热源之间的工作的不可逆制冷机的制冷系数不可能大于这一数值.

§5. 热力学温标

本节在卡诺定理的基础上引入一种温标，它与测温物质的性质无关，即用任何测温物质按这种温标定出的温度数值都是一样的. 这种温标称为热力学温标，它是由开尔文首先引入的.

根据卡诺定理，工作于两个一定温度之间的一切可逆卡诺热机的效率与工

作物质的性质无关，只与两个热源的温度有关. 现在设有温度为 θ_1、θ_2 的两个恒温热源，这里 θ_1、θ_2 可以是任何温标所确定的温度. 一个可逆热机工作于 θ_1、θ_2 之间，在 θ_1 处吸热 Q_1，向 θ_2 处放热 Q_2，其效率 $\eta = 1 - \dfrac{Q_2}{Q_1}$ 与工作物质无关，只是 θ_1、θ_2 的函数. 因此有

$$\frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \eta = f(\theta_1, \theta_2) \tag{6.1}$$

这里的 $f(\theta_1, \theta_2)$ 应是两个温度 θ_1 和 θ_2 的普适函数，与工作物质的性质及热量 Q_1 和 Q_2 的大小无关.

现在设有另一个温度为 θ_3 的热源. 如图 6 - 10 所示，设一可逆热机工作于恒温热源 θ_3、θ_2 之间，在 θ_3 处吸热 Q_3，在 θ_2 处放热 Q_2；另一可逆热机工作于恒温热源 θ_3、θ_1 之间，在 θ_3 处吸热 Q_3，在 θ_1 处放热 Q_1. 根据(6.1)式有

$$\begin{aligned} \frac{Q_2}{Q_3} &= f(\theta_3, \theta_2), \\ \frac{Q_1}{Q_3} &= f(\theta_3, \theta_1). \end{aligned} \tag{6.2}$$

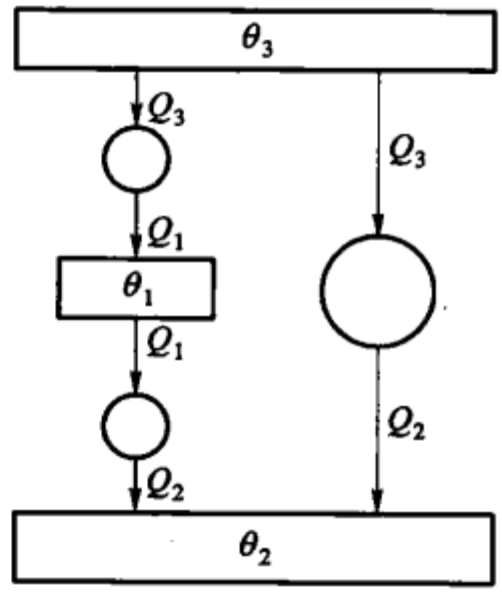


图 6 - 10

因为

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\dfrac{Q_2}{Q_3}}{\dfrac{Q_1}{Q_3}},$$

所以由(6.1)和(6.2)式，可得

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

今 θ_3 为一任意温度，它既然不出现在上式的左方，就一定会在上式右方的上面和下面相互消去. 因此，上式必可写作下列形式：

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{\psi(\theta_2)}{\psi(\theta_1)}, \tag{6.3}$$

于是，由(6.1)和(6.3)式可得

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\psi(\theta_2)}{\psi(\theta_1)}, \tag{6.4}$$

其中 $\psi(\theta)$ 为另一普适函数. 当然这个函数的形式与温标 θ 的选择有关，即随所选温标 θ 的不同，应有一系列函数 $\psi(\theta)$ 满足(6.4)式. 开尔文建议引入一个新的温标 T，令 $T \propto \psi(\theta)$，这样，(6.4)式就化为

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}, \tag{6.5}$$

温标 T 称为热力学温标或开尔文温标. 由(6.5)式可见,两个热力学温度的比值被定义为在这两个温度之间工作的可逆热机与热源所交换的热量的比值. 由于 $\psi(\theta)$ 是普适函数,而 $T \propto \psi(\theta)$,所以热力学温标与测温物质的性质无关. 用热力学温标所表示的温度写为 x K,这里 x 为温度数值.

(6.5)式只定义了两个热力学温度的比值,要把热力学温度完全确定,还必须另外附加一个条件. 1954 年国际计量大会决定的条件是水的三相点(参见第九章 §7)的热力学温度规定为 273.16 K. 这样,热力学温度就完全确定了,而这样定出的热力学温度的单位——开尔文(K)就是水三相点的热力学温度的 $\frac{1}{273.16}$.

利用公式(6.5),在恒定热源 T_1、T_2 之间工作的一切可逆热机的效率可写作

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \tag{6.6}$$

下面来证明热力学温标等于理想气体温标. 在第五章 §8 中曾证明以理想气体作为工作物质的可逆卡诺循环效率为

$$\eta = 1 - \frac{T'_2}{T'_1}. \tag{6.6'}$$

这里的 T'_2、T'_1 就是第五章 §8 中的 T_2、T_1,那里的 T_2、T_1 原来代表理想气体温标所确定的温度,所以现在加一撇以与这里的热力学温标区别开来. 比较(6.6)和(6.6′)两式可得

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T'_2}{T_1}.$$

这表明热力学温标中两个温度的比值等于理想气体温标中两个温度的比值. 再注意到,热力学温标和理想气体温标中水三相点温度值都定为 273.16 K,可见

$$T = T',$$

这就是说,在理想气体温标能确定的范围内,热力学温标与理想气体温标的测得值相等. 因此,可以用理想气体温度计来测定热力学温度. 而由于实际气体并不是理想气体,所以用实际气体温度计测量时需要对测量值加以修正.

§6. 应用卡诺定理的例子

应用卡诺定理中对可逆卡诺循环的结论,可以求出物质某些平衡性质之间

的关系. 这是应用热力学第二定律解决实际问题的一个方面. 利用这类关系式能从实验测得的物质某方面性质确定另一方面性质,而初看起来,这些性质之间似乎毫无关联. 下面我们举两个实例.

一、 证明 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

图 6-11 表示一物质经历一微小的可逆卡诺循环. AB 是温度为 T 的等温线,CD 是温度为 $T-\Delta T$ 的等温线,BC 和 DA 都是绝热线. 设这循环足够小,$ABCD$ 可被近似地看作是平行四边形. 这循环的功 ΔA 由 $ABCD$ 的面积确定,由图可见这面积等于 $ABEF$ 的面积(图中 AFH 和 BEG 都与 V 轴垂直). 因此

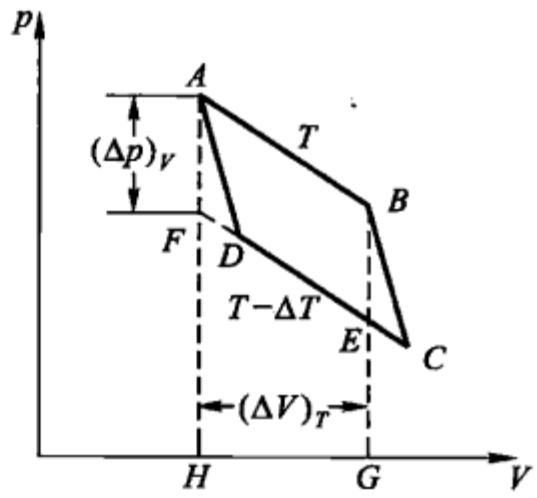


图 6-11

$$\Delta A = ABEF \text{ 的面积} = (\Delta p)_V \cdot (\Delta V)_T,$$

其中 $(\Delta p)_V$ 即图中的 AF 段,它表示在体积不变的条件下压强的改变;$(\Delta V)_T$ 即图中 HG 段,它表示在等温过程 AB 中体积的改变.

另外,根据热力学第一定律,在等温过程 AB 中系统从外界吸收的热量 ΔQ_1 为

$$\Delta Q_1 = ABGH \text{ 的面积} + (\Delta U)_T,$$

其中 $(\Delta U)_T$ 表示在等温过程 AB 中系统内能的改变. 设 A 点压强为 p,在等温过程 AB 中压强的变化为 $(\Delta p)_T$,则 B 点压强就是 $p-(\Delta p)_T$. 于是,梯形 $ABGH$ 的面积是 $\left[p-\frac{(\Delta p)_T}{2}\right](\Delta V)_T$,代入上式,即得

$$\Delta Q_1 = \left[p-\frac{(\Delta p)_T}{2}\right](\Delta V)_T + (\Delta U)_T.$$

根据(6.6)式,可逆卡诺循环的效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

把这个结果用于图 6-11 所示的微小可逆卡诺循环,可得

$$\Delta A = \Delta Q_1 \frac{\Delta T}{T}.$$

把前面求出的 ΔA 和 ΔQ_1 代入上式,并略去三级无穷小量即得

$$(\Delta p)_V(\Delta V)_T = [p(\Delta V)_T + (\Delta U)_T]\frac{\Delta T}{T}.$$

这可以化为

$$p + \left(\frac{\Delta U}{\Delta V}\right)_T = T\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V.$$

令图 6－11 中可逆卡诺循环趋近于无穷小，则在忽略二级以上无穷小量的条件下得到

$$p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

即

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{6.7}$$

这样，应用热力学第二定律就把物质的物态方程和内能两方面的平衡性质联系起来了. 值得指出，(6.7)式与任何具体的物质分子结构模型无关. 对于气体，有关其物态方程的实验数据很多，通过(6.7)式可由这些知识求得气体内能随体积的变化.

二、 表面张力随温度的变化

设 α 为表面张力系数，S 为表面面积. 在第五章 §2 曾证明，当液体表面膜面积增加 ΔS 时，外界对表面所做的功 $\Delta A = \alpha \Delta S$. 以 U 表示表面内能，$u = \frac{U}{S}$ 为单位面积的表面内能. 实验证明，α 和 u 都只是温度的函数，与面积 S 的大小无关.

与上面所用的方法类似，可使表面系统经历一个由下列四步组成的微小卡诺循环：

（1）在温度 T 等温扩张面积 ΔS.

（2）绝热扩张面积，温度由 T 降到 $T - \Delta T$.

（3）在温度 $T - \Delta T$ 等温缩小面积 ΔS. [和一中所取近似一样，这 ΔS 与第一步中的 ΔS 近似相等.]

（4）绝热缩小面积，温度由 $T - \Delta T$ 升到 T.

在第一步，表面系统从外界吸热

$$\Delta Q_1 = \Delta U - \Delta A = u\Delta S - \alpha \Delta S = (u - \alpha)\Delta S.$$

如果作类似于图 6－11 的图，则可以看出，整个微小卡诺循环中系统对外界所做的功 ΔA 为

$$\Delta A = -\Delta\alpha \cdot \Delta S.$$

这里 $\Delta\alpha$ 是两等温过程表面张力系数的差. 以 ΔQ_1 和 ΔA 代入

$$\Delta A = \Delta Q_1 \frac{\Delta T}{T},$$

可得

$$-\Delta\alpha\Delta S = (u-\alpha)\Delta S\frac{\Delta T}{T}.$$

整理后有

$$u = \alpha - T\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}.$$

令卡诺循环趋于无穷小,即得

$$u = \alpha - T\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}. \tag{6.8}$$

这是单位面积内能 u、表面张力系数 α 及 α 随温度变化率的关系式. 在液体分子运动论中,表面内能起重要作用,它与汽化热彼此相关. (6.8)式表明,如果用实验方法测定了表面张力与温度的函数关系,则可由上式定出单位面积表面内能. 实际上液体的$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}$是负的,所以由(6.8)式可以断定 u 大于 α,从而当表面做等温扩张时应吸收热量$(u-\alpha)\Delta S$.

利用类似方法,根据热力学第二定律还可以得到许多关系式. 在第九章 §3 中将推导的克拉珀龙 - 克劳修斯方程也是一个重要例子.

* §7. 熵

热力学第二定律是有关过程进行方向的规律,它指出,一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的. 由热力学第二定律可以断定,对于一个没有外来影响的热力学系统来说,在其中所进行的不可逆过程的结果,不可能凭借系统内部的任何其他过程而自动复原. 当然,我们可以借助外界的作用使系统从终态回到初态,但同时必然在外界物体中留下不能完全消除的变化. 由此可见,热力学系统所进行的不可逆过程的初态和终态之间有重大的差异性,这种差异决定了过程的方向. 由此可以预期,根据热力学第二定律有可能找到一个新的态函数,用这态函数在初、终两态的差异来对过程进行的方向作出数学分析. 在前面,根据热力学第零定律我们确定了态函数温度,它是物体冷热程度的度量;根据热力学第一定律我们确定了态函数内能. 下面,我们将根据热力学第二定律确定一个新的态函数——熵. 并用熵作为在一定条件下确定过程进行方向的标志. 本节先证明态函数熵的存在.

一、 克劳修斯等式

克劳修斯根据卡诺定理引入态函数熵. 克劳修斯在研究可逆卡诺机时注意到,当可逆卡诺机完成一个循环动作时,虽然工作物质从高温热源所吸收的热量(Q_1)和它在低温热源所放出的热量(Q_2)是不等的,但是以热量除以相应的热源

温度所得的量值，在整个循环中却保持常数. 从(6.5)式，显然可以看出

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \tag{6.9}$$

或

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

这里的 T_1、T_2 分别是高、低温热源的热力学温度. 在上式中 Q_1、Q_2 都是正的，是工作物质所吸热量和所放热量的绝对值. 如果采用热力学第一定律中对 Q 规定的代数符号，则上式应改写成

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{6.10}$$

在可逆卡诺机中，由两等温过程和两绝热过程构成一个循环. 对于绝热过程，$Q=0$，从而相应有 $\frac{Q}{T}=0$. 因此，可以把(6.10)式理解为：当可逆卡诺机的工作物质从某一初态出发，经历了一个循环又回到原来状态后，量 $\frac{Q}{T}$ 在整个可逆卡诺循环四个过程中之和为零. 下面我们把这个结论推广到任意的可逆循环过程. 我们将证明，对任意的可逆循环过程有

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0, \tag{6.11}$$

其中 $\mathrm{d}Q$ 表示系统在一无穷小过程中(这时温度为 T)所吸收的热量. $\oint$ 表示沿任一可逆循环过程(见图 6－12 中的封闭曲线)求积分. (6.11)式称为克劳修斯等式.

下面来证明克劳修斯等式. 证明的根据仍是可逆卡诺循环所满足的(6.10)式. 因此，我们得想一个办法把一任意的可逆循环过程和许多可逆卡诺循环联系起来. 如图 6－12 所示，在 $p-V$ 图上任一封闭曲线就表示一任意可逆循环过程. 图中还表示出用一连串微小的可逆卡诺循环过程去代替这任意的循环. 很容易看出，任意两个相邻的微小可逆卡诺循环总有一段绝热线是共同的，但进行的方向相反从而效果完全抵消，因此这一连串微小的可逆卡诺循环的总效果就是图 6－12 中锯齿形路径所表示的循环过程. 如果使每个微小卡诺循环无限小，从而使卡诺循环的数目 $n\to\infty$，则这锯齿形路径所表示

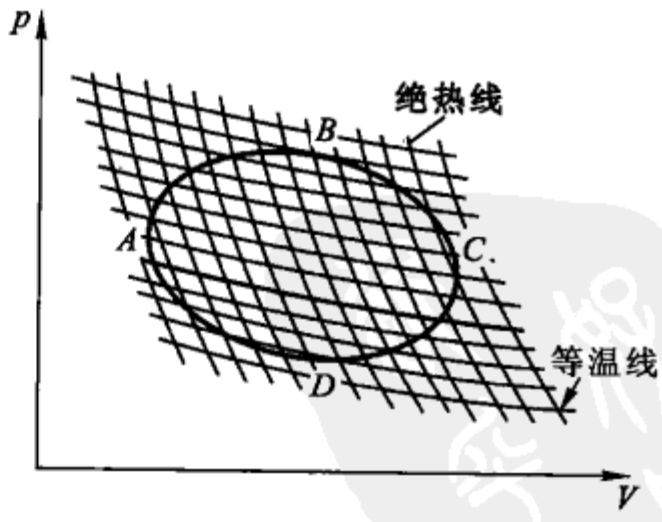


图 6－12

的循环过程就将无限趋近于原来考虑的任意可逆循环过程.

对于上述每一微小的可逆卡诺循环都可列出如(6.10)式所表示的关系.把这些关系式相加可得到,对于一连串微小的可逆卡诺循环的总和应有

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

令 $n \to \infty$,即得到对于任意的可逆循环过程有

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0.$$

这就证明了克劳修斯等式(参考习题27).

二、态函数熵

现在根据公式 $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$ 证明存在一个态函数.图6-13所示是 $p-V$ 图上的任一闭合曲线,x_0、x 是曲线上任意选定的两点,即两个平衡态.由 x_0、x 两点可把闭合曲线分为两部分,一部分是从 x_0 经过路径 Ⅰ 到达 x,另一部分是由 x 经过路径 Ⅱ 回到 x_0,于是

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\mathrm{Ⅰ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{\mathrm{Ⅱ}(x)}^{(x_0)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0.$$

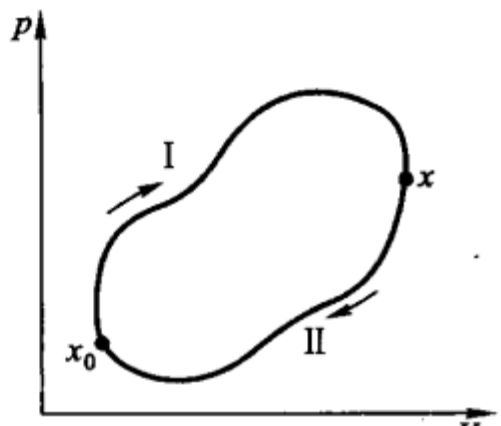


图 6-13

考虑路径Ⅱ的逆过程,即从平衡态 x_0 出发逆着原路径Ⅱ的方向到达 x.由于过程是可逆过程,所以

$$\int_{\mathrm{Ⅰ}(x)}^{(x_0)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = -\int_{\mathrm{Ⅱ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T},$$

代入上式即得

$$\int_{\mathrm{Ⅰ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} - \int_{\mathrm{Ⅱ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0,$$

或

$$\int_{\mathrm{Ⅰ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\mathrm{Ⅱ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T}.$$

对于通过态 x_0、x 的任意其他闭合路径(图6-14),都可以得到与上面类似的公式,只是连接态 x_0、x 的路径不同而已,即

$$\int_{\mathrm{Ⅰ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\mathrm{Ⅱ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\mathrm{Ⅲ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{\mathrm{Ⅳ}(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \cdots$$

这就是说,积分 $\int_{(x_0)}^{(x)} \frac{\mathrm{d}Q}{T}$ 的值与从平衡态 x_0 到 x 的路径无关,只由初、终两平衡

态 x_0、x 所决定. 这个结论,对任意选定的初、终两态都成立.

在力学中我们曾证明保守力的功和路径无关,只由质点的初、终位置所决定,据此我们引入了质点在初、终两点的势能差. 同样,根据积分 $\int_{(x_0)}^{(x)} \frac{đQ}{T}$ 的上述特性可以引入态函数熵 S,它的定义是

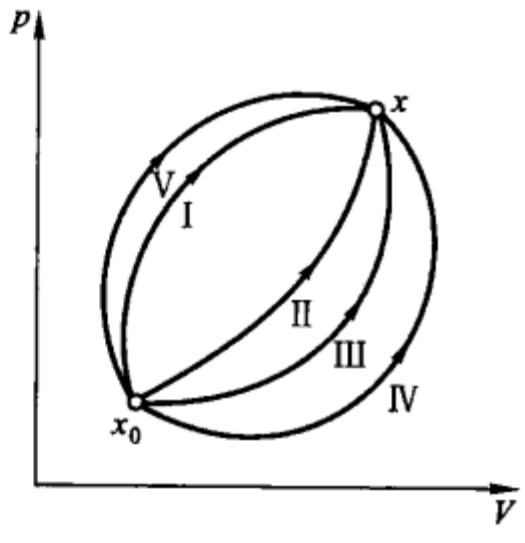


图 6-14

$$S - S_0 = \int_{(x_0)}^{(x)} \frac{đQ}{T}, \tag{6.12}$$

这里 x_0、x 表示任意给定的两个平衡态,S 称为系统在平衡态 x 的熵;S_0 为任意常量,等于系统在初态 x_0 的熵. 注意,由(6.12)式所定出的熵值 S 中包含一个任意常量 S_0. 换句话说,由(6.12)式只能定出两平衡态的熵之差. 实际上,对于热力学问题来说,需要求的也正是在初、终两态熵的变化.

根据热力学第一定律,$đQ = dU + pdV$,所以,(6.12)式又可写作

$$S - S_0 = \int_{(x_0)}^{(x)} \frac{dU + pdV}{T}. \tag{6.13}$$

由(6.12)式可见,熵是能量被温度除,它的单位可用J/K、cal/K 表示.

对于无限小的过程,(6.12)和(6.13)式可写作

$$TdS = đQ; \tag{6.14}$$

$$TdS = dU + pdV. \tag{6.15}$$

(6.15)式是热力学第二定律的基本微分方程.

对于熵,我们强调以下几点:

(1) 当系统的平衡态确定后,熵就完全确定了,与通过什么路径(过程)到达这一平衡态无关. 熵是描述平衡态参量(如 p、T 或 p、V)的函数.

(2) 虽然原则上由(6.12)式计算出的熵值包含一个任意常量,但在许多实际问题中,为了方便起见,常选定一个参考态并规定在参考态的熵值为零,从而就定出了其他态的熵值. 例如在热力工程中制定水蒸气性质表时,取 0 ℃时的饱和水的熵值为零.

(3) 由(6.12)或(6.13)式计算初、终两态熵的改变时,其积分路线代表连接这初、终两态的任一可逆过程. 这就是说,热力学系统在任意给定的两平衡态之间熵的差,等于沿连接这两平衡态的任一可逆过程(即 $p-V$ 图中的积分路线)中 $\frac{đQ}{T}$ 的积分.

(4) 当系统由一平衡初态通过一不可逆过程到达另一平衡终态时,计算在这个不可逆过程中初、终两态熵之差的方法有:

a. 可设计一个连接同样初、终两态的任一可逆过程,用(6.12)和(6.13)式计算.

b. 把熵作为状态参量的函数形式计算出来,再以初、终两态状态参量值代入计算熵的改变.

c. 如果已对一系列平衡态的熵值制出了图表(如上述水蒸气表),那么就可查表计算初、终两态熵之差.

(5) 热力学上通常把均匀系(即各部分完全一样的热力学系统)的参量和函数分为两类:一类是与总质量成正比的广延量;一类是与总质量无关的,叫强度量.熵和热容、体积、内能、焓等都是广延量,而压强、温度、密度、比热等为强度量.

[**例题 1**] 求理想气体的态函数熵.

[**解**] 考虑 1 mol 理想气体,其物态方程为 $pV_m = RT$. 由第五章 §6 可知,$\mathrm{d}U_m = C_{V,m}\mathrm{d}T$,$U_m$ 是 1 mol 理想气体的内能,摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 只是温度 T 的函数. 用 S_m 表示 1 mol 理想气体的熵,于是(6.15)式化为

$$\mathrm{d}S_m = \frac{\mathrm{d}U_m + p\mathrm{d}V_m}{T} = C_{V,m}\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\frac{\mathrm{d}V_m}{V_m}.$$

求积分,即得 1 mol 理想气体的熵为

$$S_m = \int_{T_0}^{T} C_{V,m}\frac{\mathrm{d}T}{T} + R\ln\frac{V_m}{V_{m0}} + S'_{m0}, \tag{6.16}$$

其中 S'_{m0} 是 1 mol 理想气体在参考态(T_0、V_{m0})的熵.

如果温度范围不大,$C_{V,m}$ 可视为常量,则上式可写为

$$S_m = C_{V,m}\ln T + R\ln V_m + (S'_{m0} - C_{V,m}\ln T_0 - R\ln V_{m0}).$$

令 $S_{m0} = S'_{m0} - C_{V,m}\ln T_0 - R\ln V_{m0}$,则得

$$S_m = C_{V,m}\ln T + R\ln V_m + S_{m0}. \tag{6.17}$$

对于物质的量为 $\nu\left(\nu = \frac{m}{M}\right)$ 的理想气体,其熵可以写为

$$S = \nu C_{V,m}\ln T + \nu R\ln V + S_0, \tag{6.18}$$

其中 $V = \nu V_m$,$S_0 = \nu(S_{m0} - R\ln\nu)$.

若以 T 和 p 为独立参量,则用类似的方法可得

$$S_m = \int_{T_0}^{T} C_{p,m}\frac{\mathrm{d}T}{T} - R\ln\frac{p}{p_0} + S'_{m0}, \tag{6.19}$$

其中 S'_{m0} 表示在参考态(T_0、p_0)的熵. 与(6.17)和(6.18)式对应的公式分别为

$$S_m = C_{p,m}\ln T - R\ln p + S_{m0};(S_{m0} = S'_{m0} - C_{p,m}\ln T_0 - R\ln p_0) \tag{6.20}$$

$$S = \nu C_{p,m}\ln T - \nu R\ln p + S_0.(S_0 = \nu S_{m0}) \tag{6.21}$$

[**例题 2**] 已知在 $p = 1.0$ atm,$T = 273.15$ K,冰熔化为水时,熔化热 $l_m = 80\ \mathrm{cal}\cdot\mathrm{g}^{-1}$. 求 1 kg 的冰化为水时,熵的变化.

[解] 在一大气压下,冰水共存的平衡态温度 $T=273.15$ K. 设想有一恒温热源,其温度比 273.15K 大一无穷小量,令冰水系统与这热源接触,不断从热源吸取热量以使冰逐渐熔化. 由于温差为无穷小,状态变化过程进行得无限缓慢,过程的每一步系统都近似处于平衡态,温度为 273.15 K. 这样的过程是可逆的,由(6.12)式得

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{đQ}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 đQ = \frac{Q}{T} = \frac{ml_m}{T}$$

$$= \frac{80\ \text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\times 1\,000\ \text{g}}{273.15\ \text{K}} = 293\ \text{cal}\cdot\text{K}^{-1}.$$

[例题 3] 水的比定压热容 $c_p = 1.00\ \text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$,在定压下将 1 g 水从 $T_1 = 273.15$ K加热到 $T_2 = 373.15$ K,求其熵的变化.

[解] 设想有一系列的温度彼此相差无限小的恒温热源,这些热源的温度分布于 T_1 到 T_2 之间. 利用这一系列的热源,设想如下的可逆过程使水温升高(在定压下). 先将 $T_1 = 273.15$ K 的水与一热源接触,这热源的温度为 $T_1 + \mathrm{d}T$,这时在温差无限小的水和热源间进行热传导,水吸收微量的热量 $đQ = c_p\mathrm{d}T$,水温升高 $\mathrm{d}T$,这过程近似地为可逆等温过程. 然后再使水与另一热源接触,该热源的温度又比这已升高的水温高一无限小量. 依次进行,直到使水温达到 $T_2 = 373.15$ K 为止. 在这设想的可逆过程中,熵的增加为

$$\Delta S = \left(\frac{c_p\mathrm{d}T}{T_1} + \frac{c_p\mathrm{d}T}{T'} + \cdots + \frac{c_p\mathrm{d}T}{T_2}\right)\cdot m$$

$$= \int_{T_1}^{T_2}\frac{mc_p\mathrm{d}T}{T} = mc_p\int_{T_1}^{T_2}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

$$= mc_p\ln\frac{T_2}{T_1} = 0.314\ \text{cal}\cdot\text{K}^{-1}.$$

由于熵的变化只由初、终两态决定,所以在实际的定压不可逆过程中,水在相同的初态和终态间的熵差,也就等于上面的计算结果.

三、 $T-S$ 图(温熵图)

由(6.14)式可见,在任一微小的可逆过程中,系统从外界吸收的热量 $đQ$ 为

$$đQ = T\mathrm{d}S.$$

对有限的可逆过程,系统从外界吸收的热量 Q 就是上式的积分:

$$Q = \int_{x_0}^{x} T\mathrm{d}S. \tag{6.22}$$

在第五章 §2 中,我们曾用 $p-V$ 图示法表示系统在准静态过程中所做的功. 与此类似,根据(6.22)式热量也可用图示法来表示. 熵是平衡态状态参量的

函数. 例如,若系统以 T、p 为独立参量,则 $S=S(T,p)$,于是,也可选 T、S 为独立参量,而把压强 p 视为 T、S 的函数,因而可作 $T-S$ 图(温熵图),如图 6-15 所示. 在 $T-S$ 图上,每一个点代表一个平衡态;每一条曲线代表一个可逆过程. 例如,等温过程在 $T-S$ 图中用与水平轴平行的直线表示. (6.22)式右方的积分,在 $T-S$ 图上就是积分曲线下的面积,如图 6-15 中画斜线的部分所示. 这样,就把可逆过程中系统所吸收的热量 Q,用 $T-S$ 图上相应曲线下的面积表示出来了. 由于 $T-S$ 图有这样特殊的作用,所以 $T-S$ 图也可叫示热图. 熵作为一个坐标,可以和热力学温度 T 构成示热图这一点,已经很能说明熵这个物理量的用途. 实际上,引入熵这一参量后,对热量的分析就方便得多了.

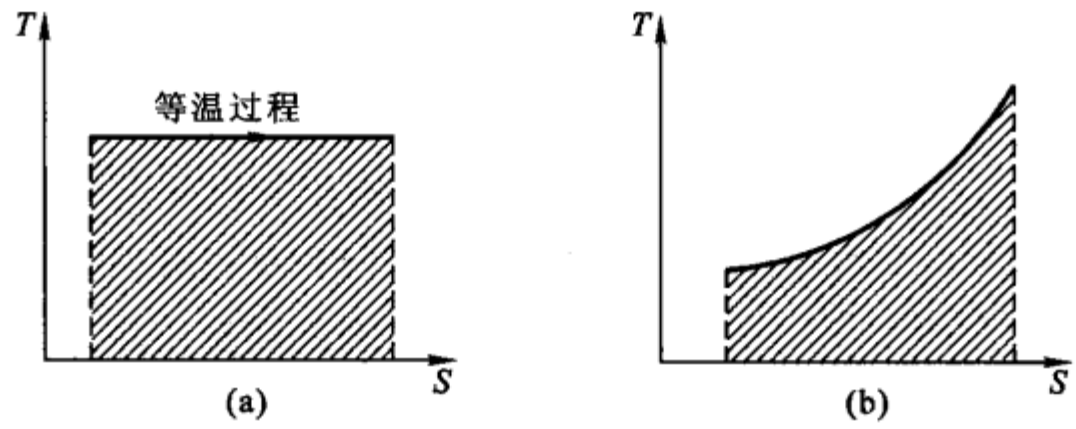


图 6-15

这里值得特别强调的是可逆绝热过程,在这过程中 $đQ=0$,于是根据公式 $đQ=T\mathrm{d}S$ 可得

$$T\mathrm{d}S=0.$$

但 $T\neq 0$,所以

$$\mathrm{d}S=0.$$

这就是说,在可逆绝热过程中熵的数值不变,这是熵这个物理量的一个重要特性. 在 $T-S$ 图上,与 T 轴平行的直线就表示可逆绝热过程. 例如,图 6-16 所画两条这样的直线 bc 和 da 就分别代表两个可逆绝热过程.

由公式 $đQ=T\mathrm{d}S$ 还可看出,若系统从外界吸收热量($đQ>0$),则 $\mathrm{d}S>0$(注意 T 总是大于零的),这表示系统的熵增加;若系统向外界放热($đQ<0$),则 $\mathrm{d}S<0$,这表示系统的熵减小. 例如在图 6-16 所示的 ab 过程中,$\mathrm{d}S>0$,所以系统吸热;在 cd 过程中,$\mathrm{d}S<0$,系统放热. 在图 6-16 中循环过程 $abcda$ 是由两个等温过程和两个绝热过程组成的,因而是可逆卡诺循环. 矩形 $abcd$ 内所包围的面积就是系统在经历一个可逆卡诺循环后从外界净吸收的热量. 由热力学第一定律可知,这净吸收的热量就等于系统经历一循环过程后对外界所做的功. 对于任意的循环过程(图 6-17)这个结论同样成立,即在 $T-S$ 图上闭合曲线内所包围的面积等于系统经历一可逆循环过程后从外界净吸收的热量,而这也就等于

在循环过程中系统对外所做的功.

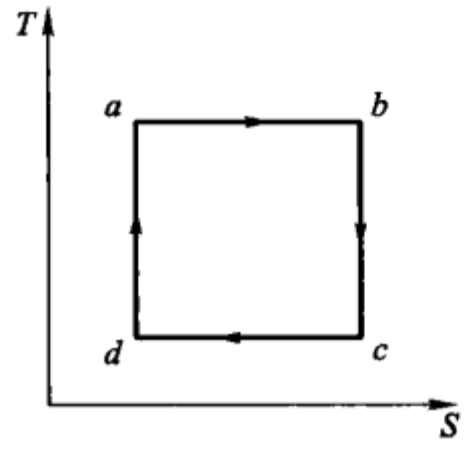


图 6 – 16

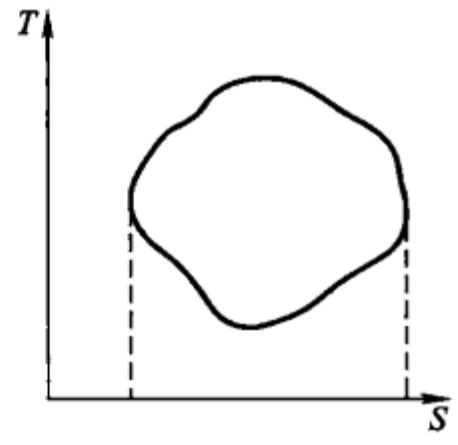


图 6 – 17

[例题 4] 在低温工程中,透平式膨胀机是一种重要的制冷设备,气体经膨胀机绝热膨胀而降温. 设膨胀前空气的压强为$p_1 = 6.0$ atm,温度为 $T_1 = 303$ K,在透平膨胀机中膨胀到压强为$p_2 = 1.0$ atm. 假设是可逆绝热过程,从空气的 $T - S$ 图估计膨胀后气体的温度.

[解] 图 6 – 18 表示空气的 $T - S$ 图,图中向左下方倾斜的线是等压线,线旁标出了该等压线上的压强值. 从每一等压线可以查出在该压强下与不同温度

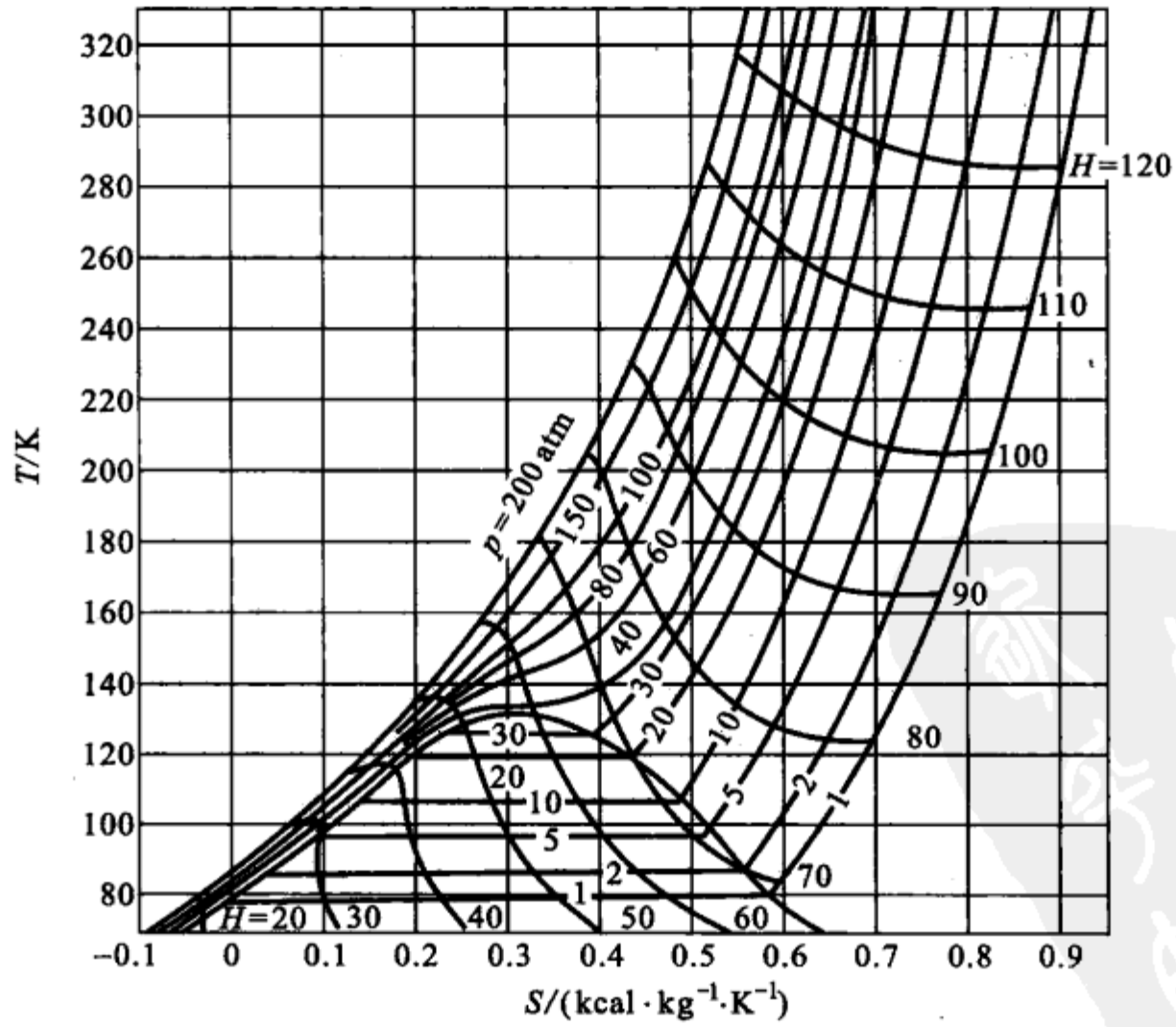


图 6 – 18

对应的熵值(横坐标). 图中向右下方倾斜的线是等焓线,此题不用.

在图中,先找到表示平衡态(6.0 atm、303 K)的点. 由于在可逆绝热过程中熵不变,所以由这点作 T 轴平行线交 $p_2 = 1.0$ atm 线于另一点,由这点的纵坐标就可求出终态的温度为 $T_2 \approx 193$ K①.

实际过程显然是不可逆绝热过程. 一个具体膨胀的实际结果是,空气温度只降到 $T = 223$ K. 从图 6 – 18 可以看出在这个实际的不可逆绝热过程中熵增加了,这个道理将在下节叙述.

* §8. 熵增加原理

在 §7 中我们根据热力学第二定律所导出的卡诺定理引入了态函数熵. 我们还没有说明,如何用熵来判断过程进行的方向,本节将讨论这个问题. 下面我们先分析在一些典型的不可逆过程中熵的变化,然后说明如何用态函数熵来判断过程的方向.

一、 在一些不可逆过程中熵的变化的计算

1. 理想气体向真空膨胀过程 图 6 – 4 表示了这个过程. 设初态体积为 V_1,终态体积为 V_2. 在这一过程中,系统和外界没有热量交换,系统对外界也没有做功,所以由热力学第一定律 $U_2 - U_1 = Q + A$ 可得

$$U_2 = U_1,$$

式中的下标 1、2 分别表示初、终两态. 由于理想气体的内能只是温度的函数,与体积无关,所以上式也就表明,在理想气体向真空自由膨胀后其温度不变.

气体向真空自由膨胀是不可逆过程,如何计算这一过程初、终两态熵的变化呢? 本章 * §7 中曾指出计算熵的变化公式是

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{đQ}{T} = \int_1^2 \frac{dU + pdV}{T}.$$

需要指出的是,虽然在气体向真空自由膨胀这一不可逆过程中 $đQ = 0$,但如以 $đQ = 0$ 代入上式从而得出 $S_2 = S_1$(熵不变)的结论,则是错误的. 计算一个不可逆过程初、终两态熵的变化的方法是:寻求另一个连接同样初、终两态的可逆过程,由上式以这可逆过程为积分路径计算 $S_2 - S_1$. 由于熵改变只由初、终两态确定,与过程无关,所以这样算出的 $S_2 - S_1$ 就是具有同样初、终态的不可逆过程熵的变化.

具体地说,在理想气体向真空自由膨胀这一不可逆过程中,由于初、终两态

① 许多物质的熵函数图或表可查本书末所引参考书[8—10].

温度不变(设为 T),只是体积由 V_1 增大到 V_2,所以可用理想气体等温膨胀的可逆过程来连接该初、终两态,即设想理想气体与一温度恒为 T 的热源相接触,维持理想气体的温度 T 比热源温度小一无穷小量. 这样,理想气体从热源吸热是可逆的,气体吸热、体积膨胀从初态(T、V_1)变到终态(T、V_2).

对于理想气体等温膨胀这一可逆过程 $\mathrm{d}U=0$,所以有 $đQ=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V=p\mathrm{d}V$,于是

$$S_2-S_1=\int_1^2\frac{đQ}{T}=\int_1^2\frac{p\mathrm{d}V}{T}$$

$$=\nu R\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V}=\nu R\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{6.23}$$

这也就是理想气体向真空自由膨胀,从初态(T、V_1)变到终态(T、V_2)时熵的变化. 因为 $V_2>V_1$,这结果表明 $S_2-S_1>0$. 从这个例子我们第一次看到,在不可逆绝热过程中熵增加.

2. 热传导过程 热传导过程是不可逆过程的另一典型例. 如图6-19所示,在由绝热壁构成的容器内,中间用导热隔板分成两部分,两部分的体积均为 V_m,各盛有 1 mol 的同种理想气体. 设在开始时左半气体有较高温度 T_A,右半气体有较低温度 T_B;经过足够长的时间后,两部分气体达到共同的热平衡温度:

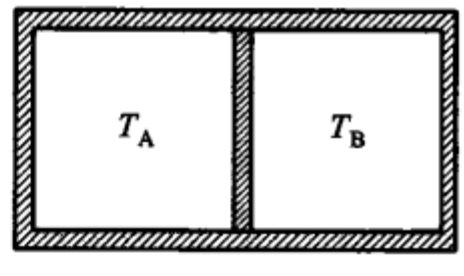


图 6-19

$$T=\frac{1}{2}(T_A+T_B).$$

现在来计算这一热传导过程初、终两态熵的变化.

在 * §7 例 1 中已算出理想气体熵函数形式为

$$S_m=C_{V,m}\ln T+R\ln V_m+S_{m0}.$$

在初态,左半气体熵 S_{mA} 为

$$S_{mA}=C_{V,m}\ln T_A+R\ln V_m+S_{m0};$$

右半气体熵 S_{mB} 为

$$S_{mB}=C_{V,m}\ln T_B+R\ln V_m+S_{m0}.$$

整个系统初态的熵为

$$S_1=S_{mA}+S_{mB}=C_{V,m}\ln(T_A\cdot T_B)+2R\ln V_m+2S_{m0},$$

在终态,左右两半气体具有共同温度 $T=\frac{1}{2}(T_A+T_B)$,其熵为

$$S_2=2C_{V,m}\ln T+2R\ln V_m+2S_{m0}$$

$$=C_{V,m}\ln T^2+2R\ln V_m+2S_{m0},$$

所以

$$S_2 - S_1 = C_{V,m}\ln\frac{T^2}{T_A \cdot T_B} = C_{V,m}\ln\frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A \cdot T_B}.$$

当 $T_A \neq T_B$ 时，存在不等式 $T_A^2 + T_B^2 > 2T_A T_B$，由此很容易证明，应有 $(T_A + T_B)^2 > 4T_A T_B$. 于是，得到结论：

$$S_2 - S_1 > 0.$$

在这个热传导例子中，我们再一次看到，不可逆绝热过程中熵增加.

3. 焦耳热功当量实验 在焦耳热功当量实验中，通过重物下落做功、旋转叶片、搅动盛于绝热容器中的水，使水温升高. 这是一个不可逆绝热过程. 在这一过程中，重物下落的功转化为水的内能的增加，水在定压下温度由 T_1 升到 T_2. 为计算这一过程初、终两态熵的改变，就必须用一可逆过程把同样的初、终两态连接起来. 为此，我们设想有一系列彼此温度相差无限小的恒温热源，这些恒温热源的温度范围分布在 T_1 到 T_2 之间. 将盛水容器的一壁改为透热壁，通过这透热壁使水与这一系列恒温热源依次相接触. 开始时，使初态为 $(T_1、p)$ 的水与 $T_1 + dT$ 的恒温热源接触，水在定压下吸收热量 $đQ$ 从而温度升高 dT；再使水与另一温度稍高的热源接触继续吸热升温. 由于每次吸收热量时，系统与热源之间的温差都是无限小的. 所以，这过程是可逆的，最后水达到终态 $(T_2、p)$. 对于定压过程，$đQ = \nu C_{p,m}dT$，所以

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2}\frac{đQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2}\nu C_{p,m}\frac{dT}{T},$$

若水的定压热容为常量，则得

$$S_2 - S_1 = \nu C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}.$$

这也就是焦耳热功当量的实验中，水从初态 $(T_1、p)$ 变到终态 $(T_2、p)$ 熵的变化. 由于 $T_2 > T_1$，$\nu C_{p,m} > 0$，所以 $S_2 - S_1 > 0$. 我们又看到，经过一不可逆绝热过程后系统的熵增加.

二、 熵增加原理

根据卡诺定理可以普遍证明：

当热力学系统从一平衡态经绝热过程到达另一平衡态，它的熵永不减少；如果过程是可逆的，则熵的数值不变；如过程是不可逆的，则熵的数值增加.

这叫做熵增加原理. 在可逆绝热过程中熵不变，我们在 * §7 中已作了证明. 关于在不可逆绝热过程中熵增加的普遍证明，可见本章附录 6－2.

根据熵增加原理，可以作出判断：不可逆绝热过程总是向着熵增加的方向进行的. 而可逆绝热过程则总是沿着等熵线进行的.

这一结论对于实际问题有指导意义. 我们举制冷机为例. 如图 6－20 所示，

令制冷机的工作物质在热源 T_1(环境温度)和被冷却物体之间进行循环(参见第五章图 5－24),使物体从室温 T_1 降到低温 T_2. 设经历了若干循环过程后,工作物质从物体吸走热量 Q,外界向制冷机做功为 A,而热源 T_1 从工作物质吸收热量 $Q+A$. 现在取物体、工作物质和热源 T_1 为热力学系统,则这系统经历的是绝热过程. 下面列出系统中各物体熵的变化之和:

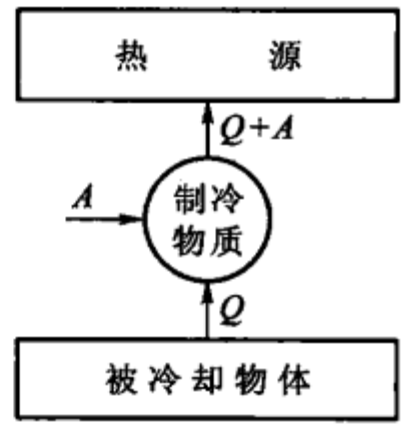


图 6－20

被冷却物体熵的变化　$\Delta S = S_2 - S_1$;

制冷机工作物质熵的变化　$\Delta S = 0$;

热源 T_1 熵的变化　$\Delta S = \dfrac{Q+A}{T_1}$.

整个系统熵的变化为

$$S_2 - S_1 + \frac{Q+A}{T_1}.$$

应用熵增加原理应有

$$S_2 - S_1 + \frac{Q+A}{T_1} \geqslant 0.$$

对各项乘以 T_1,并移项可得

$$A \geqslant T_1(S_1 - S_2) - Q.$$

由此可见,制冷机所需的最小功($A_{\min}$)为

$$A_{\min} = T_1(S_1 - S_2) - Q.$$

查物质热力学性质表可以求出,被冷却物体从初态到终态所放出的热量 Q 以及熵的变化 $S_2 - S_1$,于是由上式可以估算这一制冷机所需消耗的最小功. 这当然是有实际价值的.

熵增加原理又常表述为:

一个孤立系统的熵永不减少.

这个结论是显然的,孤立系统是与外界不发生任何相互作用的系统,所以它一定不从外界吸热. 这样,在一孤立系统内所进行的过程必定是绝热过程. 因而它的熵永不会减少. 实际上,在孤立系统内部自发进行的涉及热的过程必然是不可逆过程,而不可逆过程的结果将使孤立系统达到平衡态,这时系统的熵具有极大值. 如果在孤立系统变化时,态函数熵有几个可能的极大值,则其中最大的极大值相当于稳定平衡,其他较小的极大值相当于亚稳平衡.

* §9. 熵与热力学概率

在本章 §3 中曾初步说明:一个不受外界影响的孤立系统,其内部发生的过

程,总是由概率小的状态向概率大的状态进行. 现在由熵增加原理又知道,孤立系统的熵永不减少. 这样看来,熵与某种概率间可能有联系. 在统计物理学中确实证明了这种联系. 现在对此作一些说明.

要把问题谈清楚,先得对微观状态和宏观状态的概念作确切的说明. 为简单起见,我们讨论由单原子分子所组成的理想气体. 要确定气体每个分子的力学运动状态需要指出分子的位置和速度. 对于气体的每一个确定的微观状态,都必须指明其中每个分子所处的位置和所具有的速度. 然而,为决定气体的宏观热力学性质并不需要这种详细的微观描写. 例如,当讨论分子数密度(或质量密度)这一宏观性质时,只需确定任一空间体积元内的分子数就行了,而并不需要了解究竟哪一个分子在这体积元内. 在第三章 §3 讲玻耳兹曼分布律时采用的就是这种描述法,即只指明当系统在力场中处于平衡状态时,在 $x \sim x + \mathrm{d}x, y \sim y + \mathrm{d}y, z \sim z + \mathrm{d}z, v_x \sim v_x + \mathrm{d}v_x, v_y \sim v_y + \mathrm{d}v_y, v_z \sim v_z + \mathrm{d}v_z$ 区间内的分子数 $\mathrm{d}N$ 是多少,而不问究竟哪个分子在这坐标和速度区间内. 对任一给定的坐标区间元和速度区间元内分子数分布确定后,我们就说确定了系统的宏观状态. 利用这种分子数分布,我们就能把理想气体的宏观热力学性质(如内能、密度)计算出来.

应该注意,宏观状态与微观状态是有区别的,这可以用下列比喻来说明. 设有 1,2,3,4 四个小球分布在 A、B 两个小盒内. 图6 -21(a)表明,可有 16 种分配法,这 16 种分配法详细确定了哪一个球在哪个盒内,每个盒内有多少个球. 但是,假如我们并不需要详细了解前者,而只问在 A、B 两个盒内的球数的分布,那么如图6 -21(b)所示,只需要指出五种可能的分布情况就行了. 每一种确定的球数分布可以包含对四个球的几种具体分配法,如 A 盒内有三个球,B 盒内有一个球就包含四种分配法[图 6 -21(b)右边 n_i 栏下所示的数目]. 在这个比喻中,每一确定的球数分布相当于前面实际问题中所说的一种宏观状态(即确定分子数分布),而这个比喻中每一种具体分配法相当于前述的一种微观状态. 由此可以了解,每一宏观状态可以包含多个微观状态.

统计理论中的一个基本假设是:对于孤立系统(总能量,总分子数一定),所有微观运动状态是等概率的. 这就是说,虽然在这一瞬间或那一瞬间,系统的微观运动状态随时在变化,但在足够长的时间内,任一微观状态出现的机会相等. 既然各微观状态是等概率的,那么各宏观状态就不可能是等概率的,哪一个宏观状态包含的微观运动状态数目多,这个宏观状态出现的机会就大. 因此,可以引入热力学概率的概念,它的定义是:与任一给定的宏观状态相对应的微观状态数,称为该宏观状态的热力学概率,用 W 表示.

统计物理学中证明,熵与热力学概率存在着下列关系:

$$S = k\ln W, \tag{6.24}$$

其中 k 是玻耳兹曼常量. 上式叫做玻耳兹曼关系.

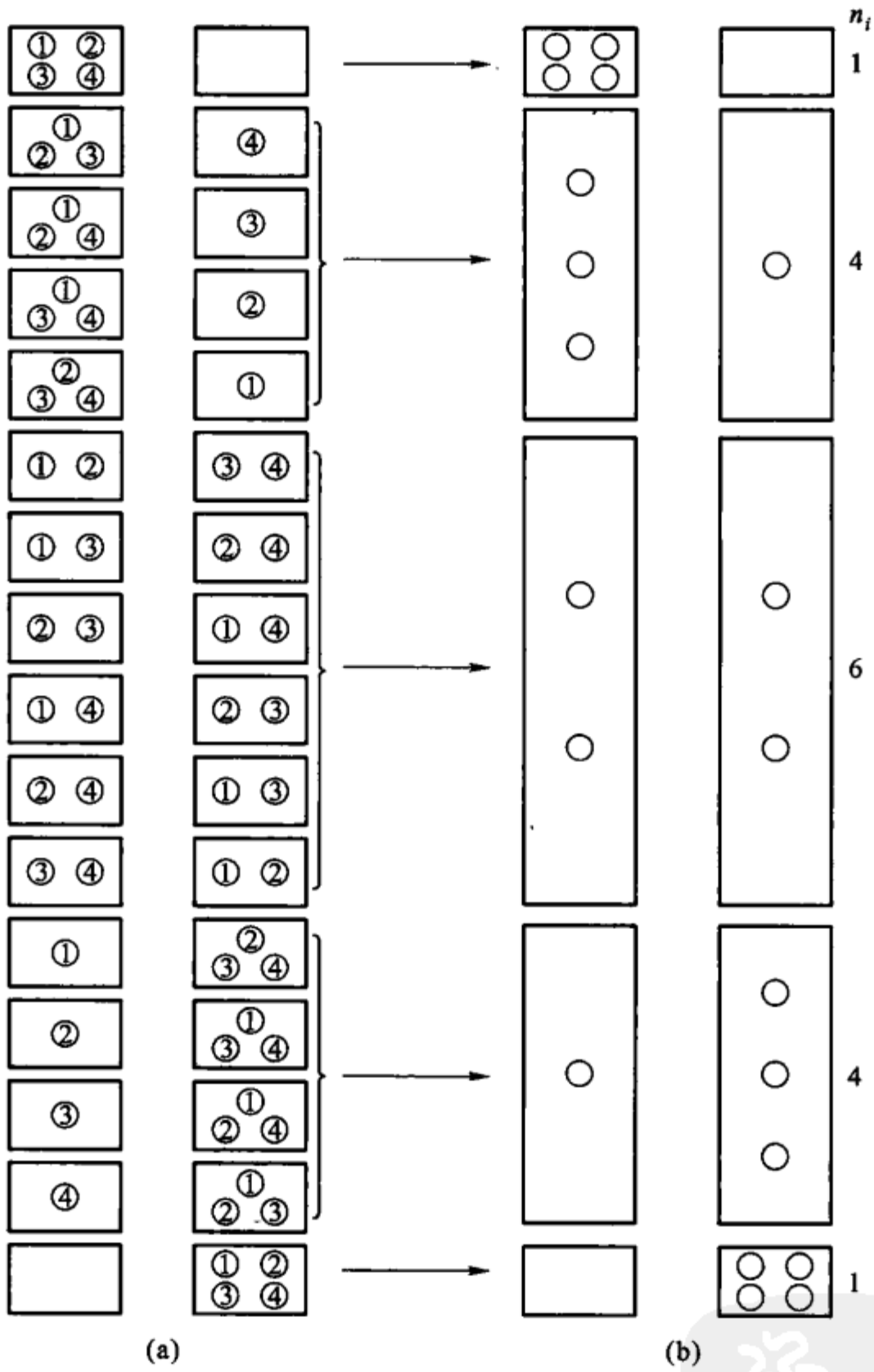


图 6－21

(6.24)式表明，熵增加原理的微观实质是：孤立系统内部发生的过程总是从热力学概率小的状态向热力学概率大的状态过渡.

现在从热力学概率的观点分析一下理想气体向真空自由膨胀过程. 如图6－22所示，贮于绝热容器内的理想气体，初态温度为 T，体积为 V_1. 抽去隔板后，气体向真空自由膨胀，终态温度为 T，体积为 V_2. 在初态每个气体分子活动空间的体积是 V_1，而在终态每个分子则可处于体积为 V_2 的空间内任一处. 这就是

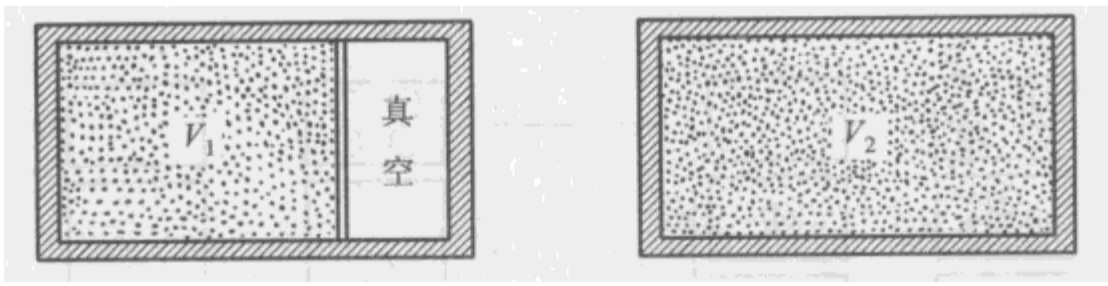


图 6－22

说，每个分子活动的空间体积增加为初态时的$\frac{V_2}{V_1}$倍. 前面讲到，每个分子的力学运动状态由位置区间、速度区间所确定. 在理想气体向真空自由膨胀后，由于温度未变，所以每一分子的速度分布概率不变，只是每一分子在空间分布的可能状态由于体积增大而增加了，即每一分子的微观运动状态数由于这后一因素增为原来的$\frac{V_2}{V_1}$倍(参考习题 30). 设理想气体的物质的量是 ν，则总分子数是 νN_A(N_A 为阿伏伽德罗常量). 因此，当理想气体体积从 V_1 膨胀到 V_2 后，整个气体系统的微观运动状态数增加为原来的$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\nu N_A}$倍. 由(6.24)式即有

$$\Delta S = k\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\nu N_A} = \nu N_A k\ln\frac{V_2}{V_1} = \nu R\ln\frac{V_2}{V_1},$$

其中 $R = N_A k$. 这正是(6.23)式，这里是从热力学概率的观点分析得出的.

在解释熵的微观意义时常用无序性的概念代替热力学概率概念. 仍以理想气体为例，如果设想它的所有分子都处于同一速度微元区间和同一空间微元区间内，那么气体各分子运动是很有规则的，这时宏观状态的热力学概率是一，而熵为零. 当理想气体的各个分子在空间分布的范围越广速度分布的范围越大时，气体就越加处于无序的状态，这时热力学概率就大，而熵也越大.

在 * §7 例 2 中的计算表明，冰在 0 ℃熔化为水时熵增加. 与此类似，如固体的升华，液体的蒸发过程都要吸热而引起熵的增加. 从熵反映物质无序性这一观点看来，在固态物质中微观粒子按一定的秩序有规则地排列成晶格点阵，而在熔化为液体时这种规则排列就变得比较不规则了，在液体中只保留了局部的规则排列；到了气体状态，分子的分布是杂乱无章的. 从固体到液体，再到气体的过程中熵的增加反映了微观粒子这种无序性的增加. 熵是微观粒子热运动所引起的无序性的定量量度.

最后我们指出，虽然从(6.24)式看来，孤立系统趋于平衡态的过程就是向热力学概率大的状态过渡的过程，但是可能发生涨落现象. 从统计物理看来，相反的过程原则上也是可能的，只是概率很小. 特别是对于由大量分子所组成的系

统来说,计算表明这种可能性非常非常小,实际上可以认为是观察不到的.

* §10. 熵流与熵产生概念

孤立系统或绝热过程中熵永不减少,这是熵增加原理;如果已给出初态和终态的熵,那么根据此原理则可以对孤立系统或不可逆绝热过程的进行方向作出判断. 这是前面讲的热力学方法的特点. 然而在不可逆过程中系统要经历一系列非平衡态,若能将热力学方法在非平衡态过程中加以推广是很有意义的. 下面我们简单介绍一下在不可逆过程热力学中熵流及熵产生的概念.

我们限于讨论如下的非平衡态,即总的系统虽然处于非平衡态,但可以把总系统分为许多宏观小、微观大的小部分,各小部分近似处于局域平衡态,有其局域宏观量(如温度、内能及熵等),我们设这些局域宏观量仍满足各热力学基本公式. 所谓宏观小、微观大,可以举一个例作说明,在冰点温度和一个大气压下,1 cm^3体积中所含气体分子数约为 2.7×10^{19}个,如果所划分的各小部分体积为 $10^{-9}\ cm^3$,这可以说是宏观小的体积了,但在其内仍有 2.7×10^{10}个分子,这数目从微观看来还是足够大的,这样,当我们考虑测量物理量的时间从微观看是足够长的时候,作为每一小部分的统计平均的宏观量值都可确定;而另一方面假设各小部分之间的影响又非常小,使每一小部分的平衡可以维持. 若各处局域宏观量不随时间变化,则称这种特殊状态为稳定非平衡态(以下简称稳定态).

许多不可逆过程是由物体内部某种性质不均匀引起的输运过程,例如,当系统内部温度不均匀时就在其内部出现热传导. 其他有扩散过程、导电过程及黏性(动量输运)过程等. 下面以热传导过程为例引出熵流及熵产生概念.

[例题 5] 考虑一热力学系统由一均匀铜棒及两个大热源组成. 铜棒的一端处于温度为 T_1 的大热源中,另一端处于温度为 T_2 的大热源中,$T_1>T_2$. 以 Φ 表示从 T_1 经铜棒到 T_2 的热流(即单位时间内传导的热量). 铜棒已达于稳定态,试求单位时间内整个系统熵的变化.

[解] 按题意,以均匀铜棒及两个大热源为热力学系统. 因铜棒处于稳定态,它的熵没有变化;高温热源的熵在单位时间内的减少量为 Φ/T_1,而低温热源的熵在单位时间内的增加量为 Φ/T_2,因此,整个热力学系统在单位时间内的熵的变化为

$$\frac{\Phi}{T_2}-\frac{\Phi}{T_1}>0$$

从另一观点对此例题作讨论,目的是向读者介绍熵流及熵产生的概念. 在此例题中若单从均匀铜棒系统来研究,那么每单位时间内有等于 Φ/T_1 的熵由高温热源进入铜棒,我们称有 Φ/T_1 的熵流入铜棒;与此类似,有等于 Φ/T_2 的熵自

铜棒流出. 每单位时间流出铜棒的熵超过流入其内的熵;从熵流动观点看来,单对均匀铜棒系统讲,可认为在铜棒内部产生了熵,称之为熵产生,用以补偿上述熵流出与流入的差. 在本问题中铜棒内部每单位时间的熵产生为

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{\Phi}{T_2}-\frac{\Phi}{T_1}$$

称 $\mathrm{d}S/\mathrm{d}t$ 为熵产生率,以 σ 表示. 上式又可写为

$$\sigma\equiv\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\Phi\frac{T_1-T_2}{T_1T_2}$$

若设铜棒两端的热源温差很小,分别以 $T+\Delta T$ 及 T 表示,则上式又可写为

$$\sigma=\frac{\Phi}{T}\frac{\Delta T}{T}\equiv I_S\frac{\Delta T}{T}>0$$

已知 Φ 表示热流,定义 I_S 为熵流. 在有热流情况下,铜棒的熵产生率与熵流有以上的关系.

读者自己还可以就下例作定性讨论,设上述铜棒只与温度恒定为 T 的一个大热源相接触,现在铜棒两端加上电压(电势差),设铜棒已达到稳定态,有电流(I)流经其中,试讨论这种情况下熵产生率与电流的关系.

另外,把不同输运过程的熵产生率相加则可以讨论两者耦合流,例如,热流(熵流)和电流的耦合流. 读者可以参考有关专著(参考书[11])

在讨论稳定态许多问题中熵流和熵产生概念有用. 例如,可把地球视为处于稳定态非平衡系统,在太阳及其行星系的大尺度上,地球吸收太阳的辐射热与地球向太阳系空间的辐射热相平衡(planetary energy balance). 太阳在高温下辐射,设其发射温度为 T_S,地球在低温下辐射,以 T_R 表示有效辐射温度,$T_S>T_R$. 以地球而论,它吸收太阳热后,其内部经历了各种熵产生过程,诸如气候过程、大洋环流、生命过程等等,而从地球系统的总体估算,其熵产生率(σ)为

$$\sigma=\Phi\left[\frac{1}{T_R}-\frac{1}{T_S}\right].$$

研究地球系统内各种具体过程的熵产生是多年来的重要课题. 有兴趣的读者可参见参考书[12].

在不可逆过程热力学中可以证明:对于近平衡系统,在具有固定边界条件下,稳定态时熵产生率最小. 这称为最小熵产生原理,这原理为判断稳定态性质提供了热力学方法. 限于本书目的,对此不作证明与讨论,读者可阅参考书[11].

注意,对于没有固定的边界条件且远离平衡的非平衡系统,最小熵产生原理失效. 例如在地球从热带到极地的热传输过程中,气象上有许多因素不能固定,因而没有最小熵产生原理有效的前提条件. 作为热力学方法. 近年来有人尝试对这种情况用熵产生最大化假说,但尚无定论. 读者可参见参考书[12].

附录 6－1　卡诺用热质说对卡诺定理的证明

卡诺第一个指出，热机必须工作于两个温度之间. 但从本章 §1 所引他的话中可看出，他认为把热量从高温传到低温而做功，犹如水力机做功是由于水从高处流到低处一样，与水量守恒对应的是热量（热质）守恒. 卡诺对其定理的证明如下. 设甲为可逆机，乙为不可逆机，它们工作于同样的两个恒温热源之间. 甲机从高温热源吸热 Q_1，对外做功 A；乙机从高温热源吸热 Q'_1，对外做功 A'. 它们的效率分别为

$$\eta_{甲} = \frac{A}{Q_1};$$

$$\eta_{乙} = \frac{A'}{Q'_1}.$$

现在证明 $\eta_{甲} \geqslant \eta_{乙}$. 控制热机使 $Q_1 = Q'_1$. 用反证法，设 $\eta_{乙} > \eta_{甲}$，则由于 $Q_1 = Q'_1$，根据上述效率公式必有 $A' > A$. 今甲既为可逆机，而 A' 又比 A 大，则可以把甲、乙两机联合起来，用乙机的功 A' 使甲机反向进行工作，这时甲机将接受外界（乙机）的功 A 而向高温热源放出热量 Q_1. 当这联合的两机经历一循环过程后，两机的工作物质都恢复了原状，高温热源净吸收热量 $Q_1 - Q'_1 = 0$，因而没有变化. 但是这联合机对外有净功 $A' - A > 0$.

前已说明，卡诺根据热质说把水力机与热机对比，认为热质守恒，即当热量从高温传到低温时热质的数量（热量）不变. 这样，卡诺认为应有 $Q_2 = Q_1$，$Q'_2 = Q'_1$. 据此卡诺又得出结论，在两机联合经历一个循环过程后，低温热源也没有变化. 这样，两机联合的结果所多出的净功 $A' - A > 0$ 是无中生有的，这是一种永动机，卡诺认为这是不能实现的. 因此卡诺得出结论，$\eta_{乙} > \eta_{甲}$ 不可能，必定应是 $\eta_{甲} \geqslant \eta_{乙}$.

在卡诺提出其定理时，热力学第一定律还未建立. 而卡诺证明中用的永动机不可能恰是热力学第一定律，但所根据的热质说又是违背热力学第一定律的. 后来，在 1840 年以后，焦耳的热功当量实验工作陆续发表，开尔文、克劳修斯等人就注意到上述矛盾. 因为根据当时焦耳的工作，热量应该转化为机械能，而按卡诺的热机理论热量从高温传到低温其量守恒（热质说）. 经过开尔文、克劳修斯等人的研究发现，在热机中从高温热源到低温热源确实损失了热量，这些热量转化为功. 于是建立能量转化和守恒定律在当时的一个主要障碍被排除了，热质说被否定了. 同时也就看到只用热力学第一定律不能证明卡诺定理，这里还需要一个新的原理，于是克劳修斯、开尔文先后以他们自己的表述提出了热力学第二定律. 从以上叙述我们看到，一方面热质说的错误理论阻碍了卡诺完全解决问题，

另一方面,热力学第一、第二定律是在长期的、多方面的大量实践基础上,冲破热质说的束缚建立起来的.

附录 6-2 熵增加原理的证明

现在我们对熵增加原理作出普遍证明.虽然这种普遍证明比较抽象,但是从证明过程中却可以清楚地看出熵增加原理是热力学第二定律的直接结果.

卡诺定理表明:在两个各有一定温度的高温热源和低温热源之间工作的一切不可逆热机,其效率必然小于工作于同样两个温度之间的可逆热机的效率,即

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leqslant 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

其中等号只适用于可逆热机.上式中的 Q_1、Q_2 都是正的,将上式乘 Q_1,除 T_2,则得

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

如果采用热力学第一定律中对 Q 规定的代数符号,则上式可改写为

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0,$$

其中 Q_1 是工作物质从高温热源 T_1 所吸收的热量,Q_2 是工作物质从低温热源 T_2 所吸收的热量(吸收热量若为负时,表示实际为放热).

现在讨论一个较为普遍的循环过程.设工作物质在这循环过程中与 n 个热源接触,第 i 个热源具有温度 T_i,工作物质从这热源吸收的热量为 ΔQ_i,我们将证明这时存在下列不等式:

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leqslant 0. \tag{6.25}$$

为了证明这个不等式,我们利用一个辅助热源,即设想另有一个热源,温度为 T_0,有 n 个可逆卡诺机,第 i 个卡诺机工作于 T_0 与 T_i 之间,从 T_0 吸收热量 ΔQ_{0i},从 T_i 吸收热量 $-\Delta Q_i$(即恰好补偿掉原来循环过程中工作物质在 T_i 热源发生的热量交换 ΔQ_i,从而使热源 T_i 恢复原态).卡诺机既然是可逆的,则根据(6.5)式应有

$$\Delta Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i}\Delta Q_i.$$

对 i 求和即得

$$\Delta Q_0 = \sum_{i=1}^{n} \Delta Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_i}{T_i}. \tag{6.26}$$

当 n 个可逆卡诺机与原循环过程配合动作之后，n 个热源 T_i 都恢复了原状，最后的效果只是辅助热源 T_0 放出了热量 ΔQ_0，同时对外做了功 ΔQ_0. 若 ΔQ_0 为正，则违反热力学第二定律的开尔文表述，因此必有 $\Delta Q_0 \leqslant 0$，即

$$T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leqslant 0.$$

但 $T_0 > 0$，所以由此得到

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

如果工作物质所进行的循环是可逆的，那么，可以令它向反向进行，ΔQ_i 都写为 $-\Delta Q_i$，这时(6.25)式化为

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{-(\Delta Q_i)}{T_i} \leqslant 0,$$

即

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

要使上式及(6.25)式两个不等式同时成立、必有

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

如果这个循环过程是不可逆的，则(6.25)式中只能取不等号. 因为假如对不可逆循环仍有等号，则上述证明中，由(6.26)式可得 $\Delta Q_0 = 0$，这个不可逆过程所产生的效果都已恢复原状，而未引起其他变化，这是不可能的.

对于一个更普遍的循环过程，则可如 * §7 一、中的办法，设想在上述证明中热源数目 $n \to \infty$，这时(6.25)式推广为

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leqslant 0, \tag{6.27}$$

其中 $\mathrm{d}Q$ 表示工作物质在温度为 T 的热源处所吸收的热量. 这个公式叫做克劳修斯等式及不等式.

现在考虑一个任意的不可逆过程，使物体系由某一平衡态(初态 x_0)变到另一平衡态(终态 x). 如图 6－23 所示，假设有一个任意的可逆过程正好能使物体系由终态回到初态，则这个可逆过程与原来的不可逆过程合起来构成一个循环过程. 由于这个循环过程中有一段是不可逆的，所以总的说来，这个循环过程是不可逆

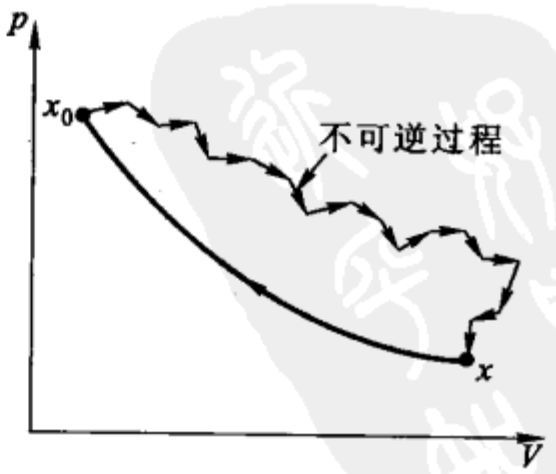


图 6－23

的. 应用(6.27)式,取不等号可得

$$\int_{(x_0)}^{(x)} \frac{đQ}{T} + \int_{(x)}^{(x_0)} \frac{đQ_r}{T} < 0$$

其中 $đQ$ 是不可逆过程中所吸收的微热量,$đQ_r$ 是可逆过程中所吸收的微热量. 根据(6.13)式有

$$\int_{(x)}^{(x_0)} \frac{đQ_r}{T} = S_0 - S,$$

其中 S_0 和 S 分别为热力学系统在初态和在终态的熵. 代入上式,即得

$$\int_{(x_0)}^{(x)} \frac{đQ}{T} < S - S_0 \tag{6.28}$$

这是一个任意的不可逆过程所应遵从的不等式,是不可逆过程的热力学第二定律的数学表述.

假如不可逆过程是绝热的,则 $đQ = 0$,(6.28)式化为

$$S > S_0. \tag{6.29}$$

这就是说,经过一个不可逆绝热过程,熵的数值增加了. 在*§7三、中已经证明,在可逆绝热过程中熵的数值不变. 把这两个结论综合起来,就得到熵增加原理.

对于一个无限小的不可逆过程(6.28)式化为

$$T\mathrm{d}S > đQ.$$

再应用热力学第一定律可得

$$T\mathrm{d}S > \mathrm{d}U - đA.$$

*§7 中曾讲过,对于可逆过程有

$$T\mathrm{d}S = đQ.$$

把两者写在一起,就有

$$T\mathrm{d}S \geqslant đQ, \tag{6.30}$$

或

$$T\mathrm{d}S \geqslant \mathrm{d}U - đA, \tag{6.31}$$

其中等号是对可逆过程而言的,不等号是对不可逆过程而言的. 这个式子也可以作为热力学第二定律的数学表述.

*附录6-3 绝对零度不能达到原理

——热力学第三定律

热力学第三定律本不必属于本课程讲授范围,但它的内容涉及对热力学温标(或称绝对温度)的一个重要性质,故在此作一简明介绍.

热力学第三定律是由低温领域研究中得到的一个独立的普遍定律,它有许

多不同表述(见参考书[13]).1906 年能斯特(W. H. Nernst)从研究各种化学反应于低温下的测量性质提出了一个普遍原则,现称之为能斯特定理,即:凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度的近于零($T\to 0$ K)而趋于零,表为

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T = 0 \tag{6.32}$$

其中$(\Delta S)_T$符号表示在等温过程中熵的改变,它是在等温过程中因其他热力学参量的改变而引起的熵的变化;例如在本书图 5-26 的 $p-V$ 图中 T_2 等温线因 V 的改变可以引起在此等温过程中熵的变化.

1912 年能斯特根据他的定理提出绝对零度不能达到原理如下:

不可能在有限的过程下使一个物体冷却到绝对温度的零度.

在热力学中我们以这一表述作为热力学第三定律的表述.它的正确性与一切实际观测相合而为大家公认.这是独立于热力学第一及第二定律的又一热力学定律.

限于本教材性质,下面只简单叙述一下如何从能斯特定理得到绝对零度不能达到原理.仍用 $p-V$ 图,在 $p-V$ 图中试设想画一条代表 $T=0$ K 下等温过程的等温线.由能斯特定理,在这条等温线上任一点的熵(以 $S(0)$ 表示)不会因体积参量的变化而改变;这就是说,以能斯特定理为根据,$T=0$ K 下的等温线也是等熵线.现在我们设想以最有效的产生低温的过程,可逆绝热过程,来降低物体的温度;假如用可逆绝热过程不能达到绝对零度,那么任何其他过程都不可能达到绝对零度.设想在 $p-V$ 图上画一条代表可逆绝热过程的绝热线降温.设若此可逆绝热线(注意,可逆绝热线上熵不变)可使物体温度降到绝对零度,那么,它必然与前述绝对零度的等温线(其上的熵为 $S(0)$)相交,而这就是使两条等熵线相交了;由于两等熵线不能相交,所以不可能通过可逆绝热过程使一个物体从 $T\neq 0$ K 的状态达到绝对零度.这就简单讨论了:由于能斯特定理,热力学绝对零度不可能达到.其实,绝对零度不能达到原理与能斯特定理表述是等效的,也可以由绝对零度不能达到原理推导出能斯特定理,请见参考书[14].

热力学第三定律并不阻止人们想方设法尽可能地接近绝对零度值.目前,人们能达到的最低温度已达 $10^{-8}\sim 10^{-9}$ K 的数量级.

能斯特定理表述在计算化学反应熵变化问题中有广泛应用.其方便之处在于以易于测量的、在化学反应中焓的变化及比热值,依照能斯特定理计算其熵变化,详见参考书[13].

最后指出:能斯特定理表述中的等温过程不限于体积、压强的改变,可以包括相变、化学变化;因此,绝对温度趋于零时,同一物质处在热力学平衡的一切形态有相同的熵,是一个常量.这一结论对一切物质都适用,可以把它取值为零,据此确定的熵称为绝对熵.

*附录 6-4 负热力学温度

根据(6.5)式

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1}, \tag{6.5}$$

我们曾定义了热力学温标(开尔文温标)或称绝对温度,以 x K 表示,x 为温度数值,它与测温物质的性质无关. $T>0$

若仍用(6.5)式定义,且仍取水的三相点温度 273.16 K 作为基准值,但在(6.5)式中取 $T<0$,这种温度状态是否存在? 若它存在,这负热力学温度是什么意义呢? 它与已定义的 $T>0$ 温度状态的冷热如何相比?

为说明问题,我们讨论一个简单例子,即考虑一晶体中的 N 个原子核自旋系统,并假定其核自旋磁矩只能取与外磁场平行及反平行两个方向. 设此系统处于恒定外磁场 $\boldsymbol{B}$ 中,那么每一核自旋磁矩 μ_0 与 $\boldsymbol{B}$ 平行的能量为 $\varepsilon_1=-\mu_0 B$,与外磁场反平行时能量为 $\varepsilon_2=+\mu_0 B$,整个核自旋系统的最低能量状态为 $-N\mu_0 B$,这时,所有 N 个核自旋磁矩都和外磁场方向平行,这是一个高度有序的状态;当所有 N 个核自旋都与外磁场反平行时,总能量为 $+N\mu_0 B$,也是一个高度有序的状态.

下面用玻耳兹曼分布律来研究上述情况. 本书第三章 §3. 中我们讲了玻耳兹曼分布律,它是经典统计中一个普遍规律. 晶体中原子核自旋系统属于定域系,可以说明它也服从玻耳兹曼分布①. 所谓定域系是指系统中各子系的每一个(这里即指每个核自旋)都有其自己特定的范围. 根据玻耳兹曼分布,上述核自旋系统中核自旋出现在能级 ε_1 上的核自旋数为

$$N_1 \propto \mathrm{e}^{-\varepsilon_1/kT}$$

k 为玻耳兹曼常量,出现在能级 ε_2 上的粒子数为

$$N_2 \propto \mathrm{e}^{-\varepsilon_2/kT}$$

因而有

$$\frac{N_2}{N_1}=\mathrm{e}^{-(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/kT} \tag{6.33}$$

若以 0_+ K 表示在 $T>0$ 区域内热力学温度值趋于零,则由(6.33)式可见,当 $T\to 0_+$ K 时有

$$\frac{N_2}{N_1}\to \mathrm{e}^{-\infty}=0.$$

① 参考:章立源,林宗涵,包科达. 量子统计物理学. 北京:北京大学出版社,1987:136.

这时核自旋系统内全部核自旋都处于与外磁场平行的状态，系统处于高度有序的状态，熵取最小值，系统内能 $U=-N\mu_0 B$，能量最低. 随着温度的升高则有越来越多的核自旋跃迁到高能级态上，但只要 $T>0$，则一直有 $N_2<N_1$，而内能 $U=N_1\varepsilon_1+N_2\varepsilon_2$ 则随热力学温度的上升而增加，同时核自旋系统的无序性也愈益增加；当温度升到 $T\to\infty$ 时，则由(6.33)式有 $N_2=N_1$，$U=0$，这时系统的熵值达到极大. 以上表明，只要 $T>0$，核自旋系统中各核自旋态的分布比值(N_2/N_1)由 0 增到 1，在此过程中内能和熵是同时增加的，但没有可能出现 $N_2>N_1$ 的粒子分布.

如果有可能在实验中实现 $T<0$ 的热力学温度状态，那么与上面讨论相类似可知应能出现 $N_2>N_1$ 的情况. 在前述核自旋系统中的各核自旋高能级态出现的概率大于低能级态出现的概率. 当 $T\to 0_-$ K 时，全部核自旋集中到高能级态上，内能 $U=N\varepsilon_2$ 达到极大值，此状态也是一种高度有序的状态，熵再次取最小值；当 $T=-\infty$ 时有 $N_2=N_1$，这时核自旋系统最无序，熵值达到极大.

以上所讲，在 $T<0$ K 热力学状态中，粒子分布数出现反转，简称布居反转.

可用以下示意图表示上述内能与熵变化.

易于将上述讨论推广到具有多个有限能级的情况，当最高能级值有上界，能级的数目有限时就存在负热力学温度状态.

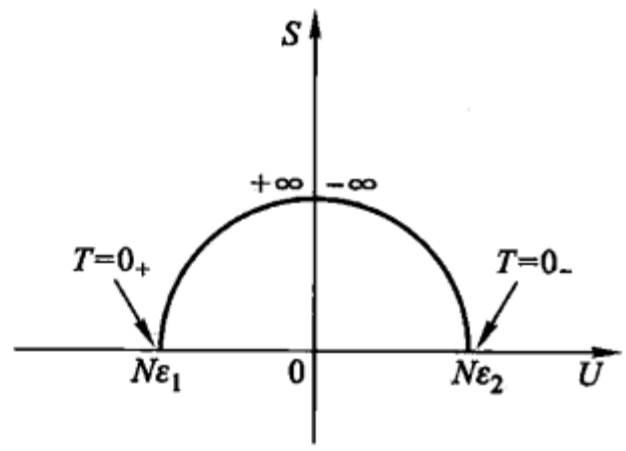


图 6-24

实验上能否设法实现负热力学温度状态？这是关键所在. 1951 年 E. M. Purcell 和 R. V Pound 找到了能够满足产生负热力学温度各种条件的系统，这是 LiF 晶体中锂离子核自旋系统(称此核自旋系统为 LiF 晶体中一个子系统)，室温下该晶体点阵的热容较大. 他们把 LiF 晶体在强磁场中磁化，进而在约 0.2 μs(小于锂核自旋的拉莫尔进动周期)时间内使磁场迅速反向；由于在这种晶体中核自旋之间在约 10^{-5} s 内(t_2)即可达到核自旋子系统之内的平衡，而核自旋与晶体点阵之间达到平衡的时间则约为两分钟(t_1)，因此有可能外磁场反向了，但核自旋子系统内各核磁矩还来不及转向，于是磁自旋子系统达成与磁场反向磁化的状态，在核自旋子系统与晶格点阵达到平衡前，在核自旋子系统内实现了处于高能态核自旋数多于较低能态的核自旋数，这样，核自旋子系统达到了负热力学温度的状态. 本实验对 LiF 晶体的核自旋子系统在约两分钟时间内证明了负热力学温度的存在. 当核自旋子系统与晶体达到热平衡状态后就又回到了正热力学温度状态.

从图 6-24 可见，处于负热力学温度状态下系统的能量高于正热力学温度

状态下的能量.若用内能的大小来衡量系统的热和冷的程度,那么负热力学温度比正热力学温度热.注意,正负无穷大热力学温度并非最热和最冷,它们只具有中间大小的内能,而且两者都表示在两能级上粒子的等量分布,熵取极大值.以冷热程度温度的顺序为:

$$0_+\ \mathrm{K},\cdots +100\ \mathrm{K},+200\ \mathrm{K},\cdots \pm\infty\ \mathrm{K},\cdots -200\ \mathrm{K},-100\ \mathrm{K},\cdots 0_-\ \mathrm{K}$$

负热力学温度下粒子数布居反转状态在激光中得到实际上的应用.

热力学第一定律是能量守恒和转化定律,在负热力学温度下仍应遵守自然界这个普遍的物质规律.

热力学第二定律有克劳修斯表述及开尔文表述,在负热力学温度下它们又如何呢?

先谈克劳修斯表述,它的表述为:不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化,即热传导为不可逆过程.在负热力学温度情况下,设有一高温物体 $T_1=-50\ \mathrm{K}$,低温物体 $T_2=-100\ \mathrm{K}$,现有 Q 单位热量($Q>0$)从 $-50\ \mathrm{K}$ 的物体传到 $-100\ \mathrm{K}$ 的物体,则总熵变化 ΔS 应为

$$\Delta S=\frac{-Q}{-50}+\frac{+Q}{-100}=\frac{Q}{100}>0$$

这表明,在负热力学温度区域,热量从高温传向低温物体时,系统无序性是增加的,这就是自然界可以自动进行的情况;设若热量从低温物体传向高温物体,则应有 $\Delta S<0$,这就是不可能自动进行的.所以克劳修斯表述在负热力学温度区不必修改.

在 $T>0$ 时热力学第二定律的开尔文表述是:不可能从单一热源吸收热量使之完全变为有用的功而不产生其他影响.现在仿照在正热力学温度下求卡诺热机效率的讨论方法,将它用到热力学负温度区域.若仍设高温热源温度 $T_1=-50\ \mathrm{K}$,低温物体 $T_2=-100\ \mathrm{K}$,由于(6.5)式不变,故仍有

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1}=1-\frac{-100}{-50}=-1<0$$

η 为负值,何故?由(6.5)式看来有

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1}=\frac{-100}{-50}=2$$

这表明,在负热力学温度领域,当从高温热源 T_1 取出热量 Q_1 时,必须有 $Q_2=2Q_1$ 的热量进入低温热源 T_2.从能量守恒原理分析,这时的情况是:热机的工作物质从高温热源吸取热量 Q_1,外界又对热机做功 W(注意,不是热机对外做功),而 W 与 Q_1 之和,即 $Q_2=Q_1+W$,传入了低温热源.这说明,在负热力学温度区域,功转化为热不可能不产生其他影响,在本例中功变为热的代价就是伴随发生了热传导不可逆过程.简单讲,在负热力学温度区域内,功转化为热不能自动进

行. 因此,在负热力学温度区,开尔文说法应改为:

使一定的功全部转化成热而不产生其他影响是不可能的.

为了把 $T>0$ K 及 $T<0$ K 都概括进去,Ramsey 提出一种表述:

不可能从单一正热力学温度热源吸取热量,使之完全变为有用的功,或通过做功变热,把它全部传给一负热力学温度热源,而不产生其他影响.

如果把在正热力学温度下的制冷机装置用到负热力学温度下则可以对外做功. 读者可自行证明.

第六章思考题

1. 为什么热力学第二定律可以有许多不同的表述?

2. 有人说:"功可以完全变为热,但热不能完全变为功."试评论之.

3. 克劳修斯表述是否是说热量不能从低温物体传到高温物体?

4. 有人说:"不可逆过程就是不能往反方向进行的过程."对吗?

*5. 如图 6-25 所示,一定压强下的氢气和氧气进入燃烧室. 发生化学反应,其产物是高温水蒸气. 试由热力学第二定律的开尔文表述论证这个过程是不可逆的.

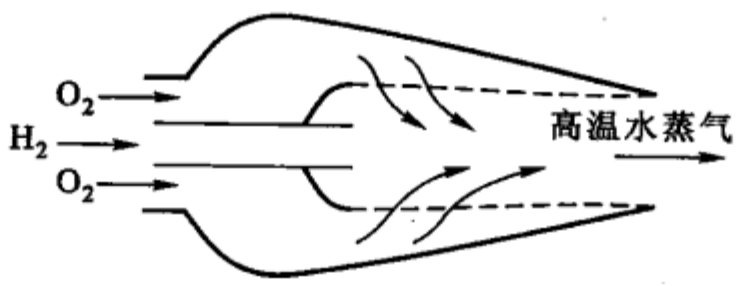


图 6-25

(提示:用反证法,并利用第五章习题 18 中所讲的燃料电池做功使重物升高.)

6. 由热力学第二定律及欧姆定律说明,在导体中通有有限大小电流的过程是不可逆的.

7. 普朗克针对焦耳热功当量实验提出:不可能制造一个机器,在循环动作中把一重物升高而同时使一热库冷却. 这就是热力学第二定律的普朗克表述,试由开尔文表述论证这一表述成立.

8. 下列过程是否可逆? 为什么?

(1) 在恒温下加热使水蒸发.

(2) 由外界做功,设法使水在恒温下蒸发.

(3) 通过活塞(设活塞与容器器壁间无摩擦)缓慢地压缩容器中的空气.

(4) 在体积不变的情况下加热容器内的空气,使其温度由 T_1 升到 T_2.

(5) 在一绝热容器内,不同温度的两种液体混合.

(6) 高速行驶的卡车突然刹车停止.

9. 有人想利用海洋不同深度处温度不同制造一种机器,把海水的内能变为有用的机械功,这是否违反热力学第二定律?

10. 证明绝热线与等温线不能相交于两点.

11. 证明两绝热线不能相交.

12. 外界温度保持均匀恒定时进行的任一循环过程是否可能对外做正功?是否可能做负功(指总功)?如果循环过程是可逆的,那么是做正功还是做负功(指总功)?试讨论之.

13. 理想气体卡诺循环是由热源吸取一定热量而对外做功的,这是否与第二定律矛盾?

14. 逆向卡诺循环正是将热量由低温物体传到高温物体,而系统本身又恢复原状的.这是否违背第二定律?

15. 设想有一个装有理想气体的导热容器,放在温度恒定的盛水大容器中.令气体缓慢膨胀,这时由于它在膨胀过程中温度不变,所以内能也不变.因此,气体膨胀过程中对外界所做的功在数值上等于由水传给它的热量.如把水看作热源,则这个过程是否违背了热力学第二定律?

16. 如图 6-26 所示,体积为 $2V_0$ 的导热容器,中间用隔板隔开,左边盛有理想气体,压强为 p_0,右边为真空,外界温度恒定为 T_0.

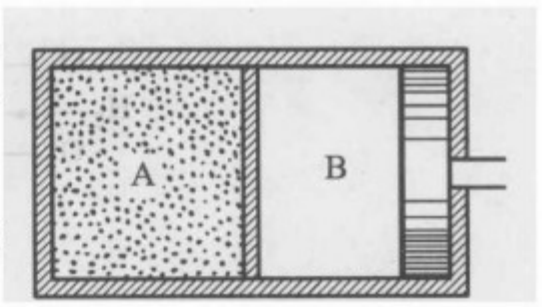


图 6-26

(1) 将隔板迅速抽掉,气体自由膨胀到整个容器,问在过程中气体对外做功及传热各等于多少.

(2) 然后,利用活塞 B 将气体缓慢地压缩到原来体积 V_0,在这过程中外界对气体做功及传热各等于多少?由于有过程(2),能否说过程(1)是可逆过程?为什么?

17. 有人声称设计出一热机工作于两个温度恒定的热源之间,高温热源和低温热源分别为 $T_1=400$ K 和 $T_2=250$ K;当这热机从高温热源吸收热量 2.5×10^7 cal 时,对外做功 20 kW·h,而向低温热源放出的热量恰为两者之差(化为同一单位)这可能吗?

18. 燃料电池(见第五章习题 18)的效率要受卡诺定理的限制吗?

*19. 在 $T-S$ 图上,画出下列理想气体准静态过程曲线:(1) 等体过程;(2) 等压过程;(3) 等温过程;(4) 绝热过程.

20. 把盛有 1 mol 气体的容器等分成一百个小格.如果分子处在任一小格内的概率都相等,试计算所有分子都跑进同一小格的概率.

*21. 水的表面张力系数 α(单位为 $N \cdot m^{-1}$)随温度的变化列于下表 6-1. 试由表中数据,利用(6.8)式,估计一下水的表面内能随温度的变化趋势.

表 6-1 不同温度下水的表面张力系数

t/℃	$\alpha/(10^{-3} N \cdot m^{-1})$	t/℃	$\alpha/(10^{-3} N \cdot m^{-1})$
0	75.50	350	3.64
40	69.48	355	2.71
80	62.69	360	1.85
120	54.96	364	1.22
160	46.51	368	0.66
200	37.77	370	0.42
240	28.52	372	0.20
280	18.94	373	0.10
320	9.84	374.15	0

*22. 在纯力学运动中熵变化吗?

*23. 把 1.00 kg 的 0 ℃的冰投入大湖中,设大湖温度比 0 ℃高出一微小量,于是冰逐渐熔化. 问:

(1) 冰的熵有何变化?

(2) 大湖的熵有何变化?

(3) 两者熵变化之和是多少?

第六章习题

1. 一制冷机工作在 $t_2 = -10$ ℃和 $t_1 = 11$ ℃之间,若其循环可看作可逆卡诺循环的逆循环,则每消耗 1.00 kJ 的功可由冷库中取出多少热量?

2. 设一动力暖气装置由一个热机和一个制冷机组合而成. 热机靠燃料燃烧时放出的热量工作,向暖气系统中的水放热,并带动制冷机. 制冷机自天然蓄水池中吸热,也向暖气系统放热. 设热机锅炉的温度为 $t_1 = 210$ ℃,天然水的温度为 $t_2 = 15$ ℃,暖气系统的温度为 $t_3 = 60$ ℃,燃料的燃烧热为 5 000 $kcal \cdot kg^{-1}$,试求燃烧 1.00 kg 燃料,暖气系统所得的热量. 假设热机和制冷机的工作循环都是理想卡诺循环.

3. 一理想气体准静态卡诺循环,当热源温度为 100 ℃,冷却器温度为 0 ℃时,做净功 800 J. 今若维持冷却器温度不变,提高热源温度,使净功增为 1.60×10^3 J,则这时(1) 热源的温度为多少? (2) 效率增大到多少? 设这两个循环都工作于相同的两绝热线之间.

4. 一热机工作于 50 ℃与 250 ℃之间,在一循环中对外输出的净功为

1.05×10^5 J,求这热机在一循环中所吸入和放出的最小热量.

5. 一可逆卡诺热机低温热源的温度为 7.0 ℃,效率为 40%.若要将其效率提高到 50%,则高温热源的温度需提高几摄氏度?

6. 一制冰机低温部分的温度为 −10 ℃,散热部分的温度为 35 ℃,所耗功率为 1 500 W,制冰机的制冷系数是逆向卡诺循环制冷机制冷系数的$\frac{1}{3}$.今用此制冰机将 25 ℃的水制成 −10 ℃的冰,问制冰机每小时能制冰多少千克(冰的熔化热为 80 cal·g^{-1},冰的比热为0.50 cal·g^{-1}·K^{-1}).

7. 试证明:任意循环过程的效率,不可能大于工作于它所经历的最高热源温度与最低热源温度之间的可逆卡诺循环的效率.

(提示:先讨论任一可逆循环过程,并以一连串微小的可逆卡诺循环代替这循环过程.如以 T_m 和 T_n 分别代表这任一可逆循环所经历的最高热源温度和最低热源温度.试分析每一微小卡诺循环效率与 $1-\frac{T_n}{T_m}$ 的关系.)

*8. 若准静态卡诺循环中的工作物质不是理想气体而服从物态方程 $p(V_m-b)=RT$.试证明这卡诺循环的效率公式仍为 $\eta=1-\frac{T_2}{T_1}$(参考第五章习题 13).

注意,不讲本章打 * 各节者,以下习题均不做.

9. (1) 利用(6.7)式证明,对 1 mol 范德瓦耳斯气体有

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T=\frac{a}{V_m^2}.$$

(2) 由(1)证明:

$$U_m=U_{m0}+\int_{T_0}^{T}C_{V,m}\mathrm{d}T+a\left(\frac{1}{V_{m0}}-\frac{1}{V_m}\right).$$

(3) 设 $C_{V,m}$ 为常量,证明上式可写为

$$U_m=U'_{m0}+C_{V,m}T-\frac{a}{V_m},$$

其中 $U'_{m0}=U_{m0}-C_{V,m}T_0+\frac{a}{V_{m0}}$.

10. 设有 1 mol 范德瓦耳斯气体,证明其准静态绝热过程方程为

$$T(V_m-b)^{\frac{R}{C_{V,m}}}=\text{常量}.$$

设该气体的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量.

(提示:利用习题 9 的结果)

11. 接上题,证明范德瓦耳斯气体准静态绝热过程方程又可写为

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)^{\frac{C_{V,m}+R}{C_{V,m}}}=\text{常量}.$$

12. 证明:范德瓦耳斯气体进行准静态绝热过程时,气体对外做功为

$$C_{V,m}(T_1-T_2)-a\left(\frac{1}{V_{m1}}-\frac{1}{V_{m2}}\right).$$

设 $C_{V,m}$ 为常量.

13. 证明:对 1 mol 服从范德瓦耳斯方程的气体有下列关系:

$$C_{p,m}-C_{V,m}=\frac{R}{1-\dfrac{2a(V_m-b)^2}{RTV_m^3}}.$$

(提示:要利用范德瓦耳斯气体的如下关系:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{\dfrac{RT}{V_m-b}-\dfrac{2a(V_m-b)}{V_m^3}}.\ )$$

14. 若用范德瓦耳斯气体模型,试求在焦耳测定气体内能实验中气体温度的变化. 设气体摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量,摩尔体积在气体膨胀前后分别为 V_{m1}、V_{m2}.

15. 利用上题公式,求 CO_2 在焦耳实验中温度的变化. 设气体的摩尔体积在膨胀前是 2.0 L · mol^{-1},在膨胀后为 4.0 L · mol^{-1}. 已知 CO_2 的摩尔热容为 $3.38R$,$a=3.6$ atm · L^2 · mol^{-2}.

16. 对于一摩尔范德瓦耳斯气体,证明经节流膨胀后其温度的变化 T_2-T_1 为

$$T_2-T_1=\frac{1}{C_{V,m}+R}\left[\left(\frac{2a}{V_{m2}}-\frac{2a}{V_{m1}}\right)-\left(\frac{RT_2b}{V_{m2}-b}-\frac{RT_1b}{V_{m1}-b}\right)\right],$$

设气体的摩尔热容为常量.

17. 假设 1 mol 气体在节流膨胀前可看作范德瓦耳斯气体,而在节流膨胀后可看作理想气体,气体的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 为常量. 试用上述模型证明,气体节流膨胀前后温度的变化为

$$\Delta T=T_2-T_1=\frac{1}{C_{V,m}+R}\left(RT_1\frac{b}{V_{m1}-b}-\frac{2a}{V_{m1}}\right).$$

试在 T_1-v_1 图上画出 $\Delta T=0$ 的曲线(即转换温度曲线),并加以讨论.

18. 接上题,从上题作图来看,$T^\circ=\dfrac{2a}{Rb}$ 具有什么意义?(称 T° 为上转换温度). 若已知氮气 $a=1.35\times10^6$ atm · cm^6 · mol^{-2},$b=39.6$ cm^3 · mol^{-1},氦气 $a=0.033\times10^6$ atm · cm^6 · mol^{-2},$b=23.4$ cm^3 · mol^{-1},试求氮气和氦气的上转

换温度.

19. 在焦耳测定气体内能的实验装置中,当开关未打开前,一边容器内盛有 n_A 摩尔的范德瓦耳斯气体,另一边容器内盛有 n_B 摩尔的同一种范德瓦耳斯气体,容器两边体积均为 V,初态温度均为 T_1. 当开关打开后,设气体经历一绝热过程最后这 n_A+n_B 摩尔的气体充满整个容器达到新的平衡态,求在这过程中气体温度的变化. 设气体的 $C_{V,m}$ 为常量.

20. 利用第五章习题 14 的数据,计算在 24 ℃,0.029 824 bar(饱和蒸气压)条件下水蒸气凝结为水时熵的变化.

21. 设有 1 mol 的过冷水蒸气. 其温度和压强分别为 24 ℃和 1 bar. 当它转化为 24 ℃下的饱和水时,熵的变化是多少? 计算时假定可把水蒸气看作为理想气体,并可利用上题数据.

(提示:设计一个从初态到终态的可逆过程进行计算,如图 6-27 所示.)

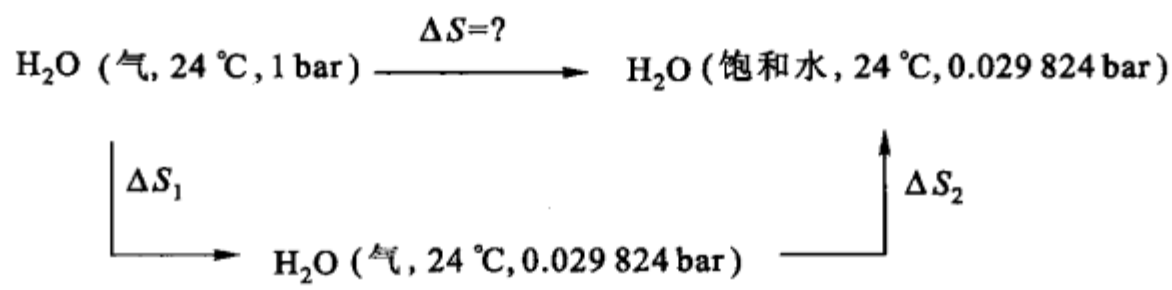


图 6-27

22. 根据第六章图 6-18 中空气的焓、熵图,对下列问题作出估算:(1) 空气由 $p_1=40$ atm, $T_1=260$ K,节流膨胀到 $p_2=1$ atm,温度降低多少? (2) 若等熵膨胀到 $p_2=1$ atm,温度降低多少? 试比较之.

23. 设有 1 mol 理想气体从平衡态 1 变到平衡态 2,(见图 6-28). 试利用图中虚线所示的可逆过程计算其熵的变化,并证明所得结果与(6.21)式计算的结果相同. 设理想气体的摩尔热容 $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 均为常量.

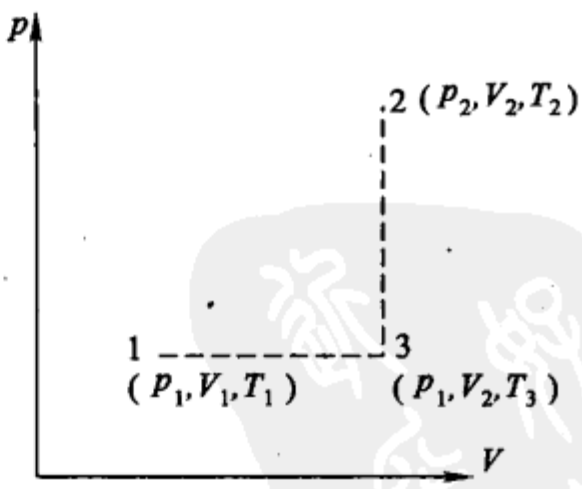


图 6-28

24. 在一绝热容器中,质量为 m,温度为 T_1 的液体和相同质量但温度为 T_2 的液体在一定压强下混合后达到新的平衡态;求系统从初态到终态熵的变化,并说明熵增加. 设已知液体比定压热容 c_p 为常量.

25. 由第五章习题 15 的数据. 计算 1 mol 的铜在一大气压下,温度由 300 K 升到 1 200 K 时熵的变化.

26. 如图 6-29 所示,1 mol 理想气体氢($\gamma=1.4$)在状态 1 的参量为 $V_{m1}=$

20 L,T_1 = 300 K;在状态 3 的参量为 V_{m3} = 40 L,T_3 = 300 K. 图中 1—3 为等温线,1—4 为绝热线,1—2 和 4—3 均为等压线,2—3 为等体线,试分别由三条路径计算 S_{m3}—S_{m1}:

(1) 1—2—3;

(2) 1—3;

(3) 1—4—3.

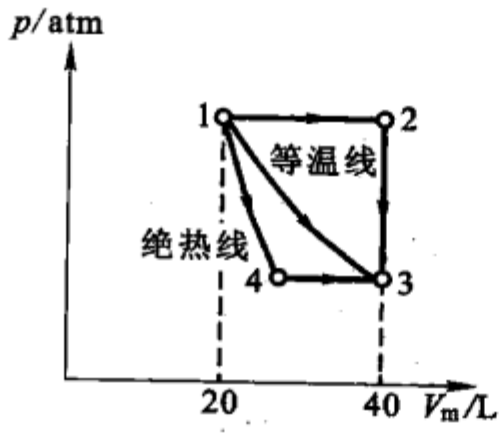


图 6 - 29

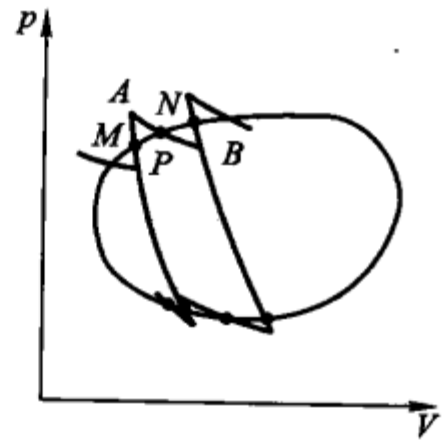


图 6 - 30

27. 在第六章图 6 - 12 中,我们曾用一连串微小可逆卡诺循环去代替一任意可逆循环. 如图 6 - 30 所示,设在一微小卡诺循环的 *APB* 段,系统吸收热量 Q',而在任意循环的相应段 *MPN* 系统吸收热量 Q,试证明 $Q' - Q$ 等于 *MAP* 的面积减去 *PNB* 的面积. 由此可见,$Q' - Q$ 为二级无穷小量.

28. 一实际制冷机工作于两恒温热源之间,热源温度分别为 T_1 = 400 K,T_2 = 200 K. 设工作物质在每一循环中,从低温热源吸收热量为 200 cal,向高温热源放热 600 cal.

(1) 在工作物质进行的每一循环中,外界对制冷机做了多少功?

(2) 制冷机经过一循环后,热源和工作物质熵的总变化(ΔS)是多少?

(3) 如设上述制冷机为可逆机,则经过一循环后,热源和工作物质熵的总变化应是多少?

(4) 若(3)中的可逆制冷机在一循环中从低温热源吸收热量仍为 200 cal,试用(3)中结果求该可逆制冷机的工作物质向高温热源放出的热量以及外界对它所做的功.

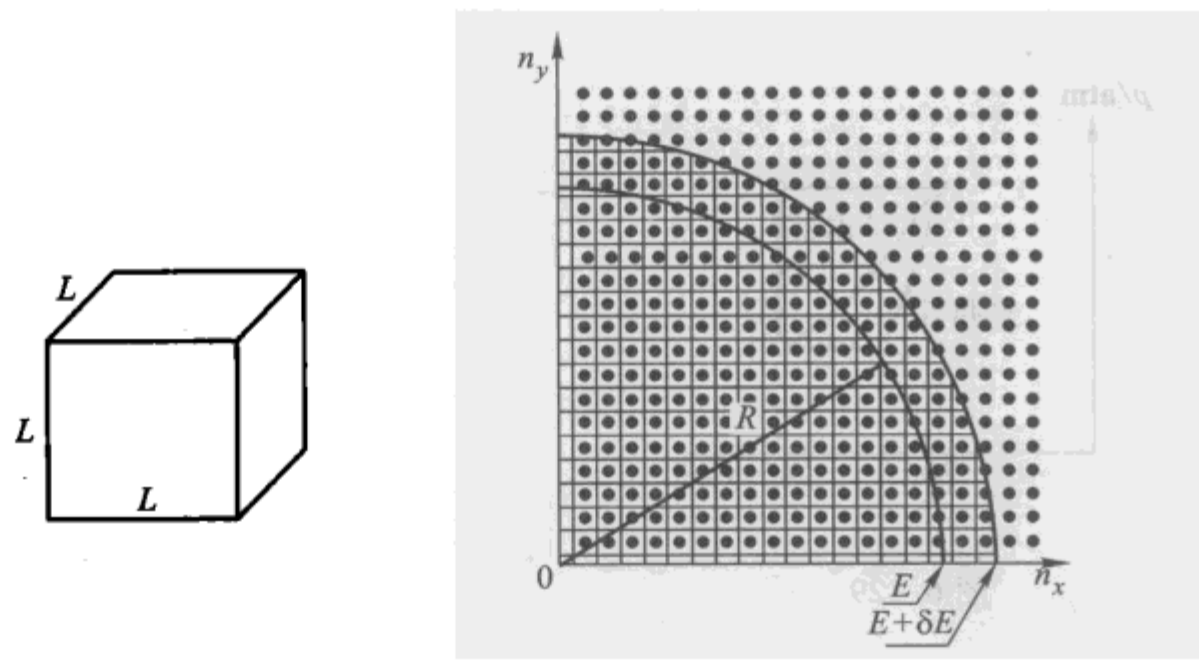
29. 接上题,(1) 试由计算数值证明:实际制冷机比可逆制冷机额外需要的外界功值恰好等于 $T_1\Delta S$(T_1、ΔS 见上题).

(2) 实际制冷机额外多需的外界功最后转为高温热源的内能. 设想利用在这同样的两恒温热源之间工作的一可逆热机,把这内能中一部分再变为有用的功,问能产生多少有用的功.

30. 如图 6-31(a)所示,在边长为 L 的立方形盒内盛有单原子分子理想气体.设每一分子的质量为 m.由量子力学可以证明,每一个分子的能量只能取下列一系列间断值 ε:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

其中 $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \cdots, \hbar = 1.054 \times 10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$.



(a) (b)

图 6-31

如图 6-30(b)所示,取 n_x、n_y、n_z 为坐标轴,则在这图中每一组(n_x、n_y、n_z)对应于一个点,亦即分子的一种力学运动状态.试证明:

(1) 在 $\varepsilon \leqslant E$ 内的点数(即状态数)为

$$\frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right),$$

其中 $R^2 \equiv \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2 (2mE)$.(设 E 所对应的 n_x、n_y、n_z 数值很大.)

(2) 在 E 和 $E + \delta E$ 能量范围内的点数(即状态数)为

$$\frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}\delta E.$$

由此可见,每一分子的力学运动状态数与体积 V 成正比.

第七章　固　　体

在通常条件下，物质有三种不同的聚集态：气态、液态和固态. 液态和固态，统称为凝聚态. 长期以来，在科研、生产和日常生活中都广泛利用固体材料，因此，固体在材料科学技术中占有特殊重要的地位，按指定性能设计新的固体材料已成为固体物理的重要研究内容. 近六十年来，固体物理已发展成为物理学中一门独立的综合性学科，成为物理学最广阔和最重要的部门之一. 由于各种尖端科学技术对固体材料提出多种多样的要求，因此固体物理同现代尖端技术的发展有着非常密切的联系. 例如，原子能技术需要耐放射性辐射的固体材料；高速飞行、火箭导弹需要耐高温、耐辐射、强度高、质地轻的合金材料；无线电电子技术需要半导体器件、铁氧体元件等等由固体制成的新型器件. 在科研和生产需要的推动下，新的现象不断发现，新的规律不断揭示，新理论和新技术相互促进相辅相成，从而使固体物理在近代原子理论的基础上得到飞速的巨大的发展.

需要指出的是，近年来固体物理学的研究领域已有很大的扩展，研究对象由内部原子（或分子）呈周期排列的晶体发展到内部原子没有规则排列的非晶态（玻璃态）固体，以及内部原子呈准周期排列的准晶又发展到结构与非晶态固体十分相似的液体，还有在一些方向不规则，但在另一些方向有某种规则排列的液态晶体（简称液晶），此外还有在流动时毫无阻力的超流体. 因此，固体物理这一名称已不足以概括整个研究领域，而扩展成为凝聚态物理.

§1. 晶　　体

固体可以分为晶体与非晶体两大类. 岩盐、云母、明矾、水晶、冰、金属等都是晶体；玻璃、松脂、沥青、橡胶、塑料、人造丝等都是非晶体. 从本质上说，非晶体是黏性很大的液体.

一、 晶体的宏观特性

人们对晶体的认识，首先是从它们的外部形状开始的. 石英、明矾等某些天然晶体的外形都是由若干个平面围成的凸多面体. 图7－1是 NaCl 晶体的外形，图7－2是石英晶体的外形，图7－3是方解石晶体的外形. 围成这样一个凸多面体

的面称为晶面，晶面的交线称为晶棱，晶棱的汇集点称为顶点. 同一种晶体的外形，尽管表面上看来很不一样，但却具有共同的特点，即各相应晶面间的夹角恒

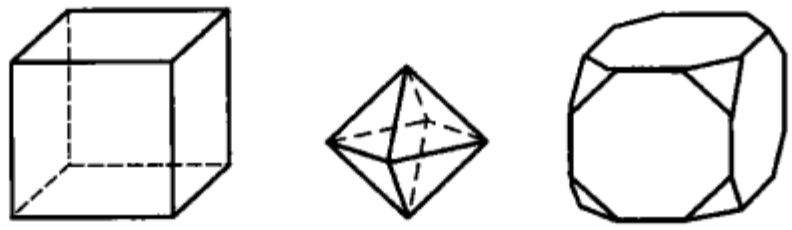


图 7 - 1

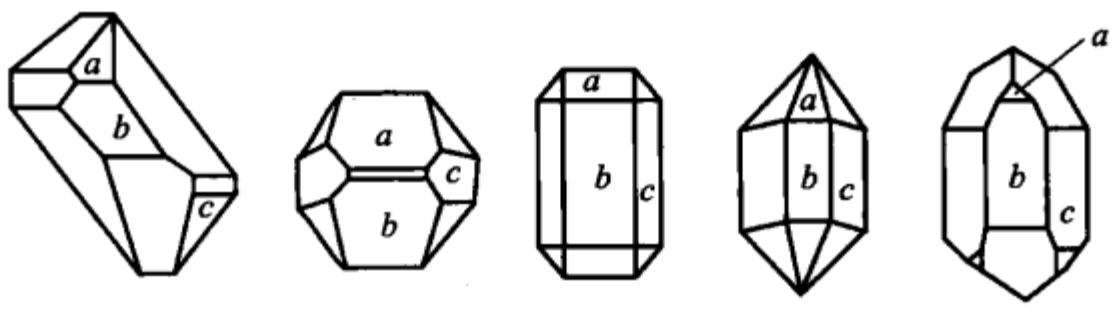


图 7 - 2

定不变. 这条规律称为晶面角守恒定律. 例如，对石英晶体（图7 - 2），a、b 面间的夹角总是 141°47′，b、c 面间的夹角总是120°00′，a、c 面间的夹角总是113°08′；对方解石（图7 - 3），a、b、c 面间夹角不是78°5′就是 101°55′；对于 NaCl 晶体（图7 - 1），不管外形是立方体、八面体还是立方和八面混合体，各晶面间夹角都是 90°. 晶面角守恒定律是晶体学中最重要的定律之一，是鉴别各种矿石的重要依据.

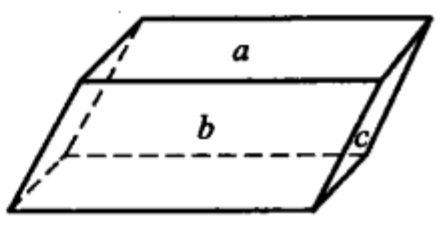


图 7 - 3

晶体的一个基本特性是各向异性，即在各个不同的方向上具有不同的物理性质，如力学性质（硬度、弹性模量等等）、热学性质（热膨胀系数、导热系数等等）、电学性质（介电常量、电阻率等等）、光学性质（吸收系数、折射率等等）. 云母的结晶薄片，在外力作用下很容易沿平行于薄片的平面裂开，但在薄片上裂开则要困难得多. 与此类似，石膏也容易沿一定方向裂成薄片，岩盐则容易裂成立方体. 晶体的这种易于劈裂的平面称为解理面，显露在晶体外表的晶面往往是一些解理面. 解理面的存在说明晶体在不同方向上具有不同的力学性质. 非晶体破碎时因各向同性而没有解理面，例如，玻璃碎片的形状就是完全任意的. 在云母片上涂上一层薄薄的石蜡，然后用烧热的钢针去接触云母片的反面，则石蜡将以接触点为中心，逐渐向四周熔化，结果熔化了的石蜡成椭圆形（图7 - 4）. 如用玻

璃片做同样的实验，则熔化了的石蜡成圆形. 这说明云母片在不同方向上的导热系数不同，而玻璃则相同. 晶体的热膨胀也具有各向异性，如石墨加热时，沿某些方向膨胀，沿另一些方向则收缩.

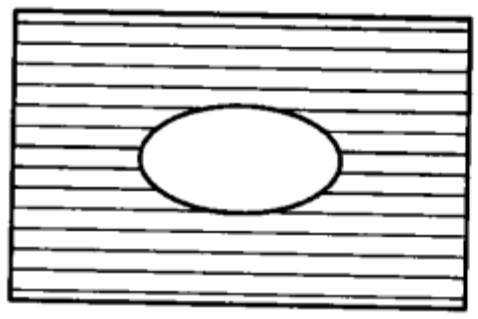


图 7-4

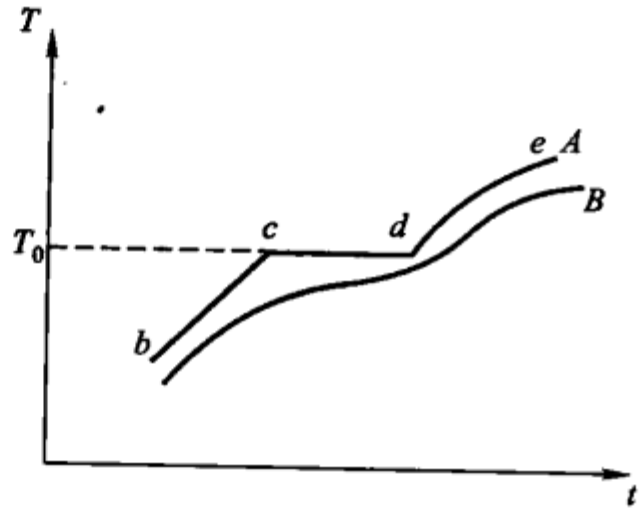
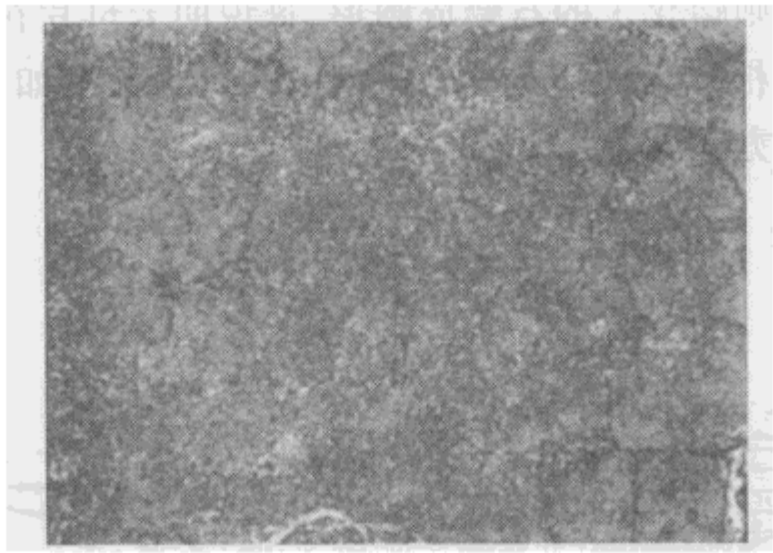


图 7-5

晶体的另一基本特点是具有一定的熔点. 在一定的压强下，对某一种纯净的晶体加热，在晶体还没有开始熔化的时候，它的温度逐渐升高，如图7-5上曲线 A 中 bc 段所示，图中纵轴 T 表示温度；横轴 t 表示时间. 到达温度 T_0 时，晶体开始熔化，从这时开始，直到晶体全部熔为液体这段时间里，固态与液态共存，虽然继续加热，温度保持为 T_0 不变，曲线 A 中 cd 段就是晶体从开始熔化到全部熔化的过程，温度 T_0 就是晶体的熔点. 晶体全部熔成液体后，再继续加热，温度就会升高，对应于曲线 A 中 de 段. 非晶体没有一定的熔点，在熔化过程中，随着温度的升高，它首先变软，然后逐渐由稠变稀，图7-5中曲线 B 的拐曲部分表示非晶体在全部熔化前的软化过程. 例如，在吹制玻璃器皿时，将玻璃放在火焰上加热，玻璃并不立刻熔成液体，而是首先变软，利用这点，就可以将它拉细、吹成泡、或将两块粘合起来，制成所需要的形状.

金属和岩石虽没有规则的几何外形，各方向的物理性质也都相同，但由于它们是由许多晶粒构成的，因此，它们实质上是晶体，并具有一定的熔点. 用金相显微镜观察磨光了的金属表面，就会发现，金属是由许多小的晶粒构成的，如图7-6所示. 通常，材料的晶粒线度一般为 $10^{-4}\sim10^{-3}$ cm 最大可达 10^{-2} cm，每立方厘米里至少有一千万个晶粒. 每一晶粒内部是各向异性的，但由于晶粒在空间方位上排列是无规则的，所以金属整体表现出各向同性. 我们称石英、明矾等具有规则外形且各向异性的单个大晶体为单晶体，而称金属、岩石等由许多晶粒（即单晶微粒）构成的晶体为多晶体. 具有一定的熔点是一切晶体的宏观特性，是晶体和非晶体的主要区别.

一般的金属材料虽然都是多晶体，但是，可以用原子沉积法和液态金属急冷



铁的显微组织 ×500

图 7-6

法获得非晶态的金属. 非晶态金属的结构类似于液体,是一种非晶体,又称金属玻璃. 由于非晶态金属具有强度高、韧性大、耐腐蚀性能好、导磁性强等优良性能,因此,各个国家的科学工作者都对它进行了大量的研究,三十多年来已取得了飞速的发展. 但非晶态金属目前仍是一门非常年轻的学科,虽然在 20 世纪 50 年代已通过真空镀膜法和化学镀膜法获得非晶态金属,但直到 1960 年发展了液态金属急冷(冷却速度为 $10^6 \sim 10^{10}$ K/s)的技术获得非晶态金属以后,才引起各国注意,使研究者越来越多. 1970 年以后,又发展了直接从液态金属获得线材或条材的工艺,从而又开展了材料学以及应用等方面的研究工作. 目前研究的主要是非晶态合金,有关非晶态超导材料和非晶态半导体材料的研究也在积极开展.

二、 晶体的微观结构

对晶体微观结构的认识是随着生产和科学的发展而逐渐深入的. 矿物的开采使人们对晶体的外部特点有所了解,在 1669 年就发现了晶体具有恒定夹角的规律. 在 18 世纪,生产和科学的发展,已提出对晶体的成分和结构进行研究的要求. 例如,硝石成因的研究和成分的分析,就是由于当时火药生产的发展提出的任务. 在 19 世纪,由于对钢和其他金属原材料在数量上和质量上提出了更高的要求,在研究冶炼方法和冶炼过程时,开始研究金属的微观结构,曾用显微镜观察用化学药品腐蚀的金属表面. 此外,对各种矿物的鉴定和分析也推动了对晶体结构的进一步了解. 根据单晶体外形规则性和物理性质各向异性,1860 年就有人设想晶体是由原子规则排列而成的. 1895 年发现了 X 射线,1912 年劳埃德就用它作为窥探晶体内部结构的有力工具,利用 X 射线衍射现象,首次确切地证实了晶体内部粒子有规则排列的假设. 现在,已能直接用电子显微镜对晶体内部结构进行观察和照相,更有力地证明了这种假设的正确性.

因为晶体中粒子是有规则地、周期性地排列着的，所以，如果用点表示粒子（分子、原子、离子或原子集团）的质心，则这些点在空间的排列就具有周期性. 表示晶体粒子质心所在位置的这些点称为结点（现称为阵点或格点），结点的总体称为空间点阵（现称为空间格子或晶格）. 空间点阵的平移周期性指的是，从点阵中任何一个结点出发，向任何方向延展，经过一定距离后，如遇到另一结点，则经过相同距离后，必遇到第三个结点，如此等等（图7－7）. 这种距离称为平移周期，不同的方向有不同的平移周期. 由于空间点阵的平移周期性，可取一个以结点为顶点，边长等于平移周期的平行六面体作为一个基本的几何单元，它的重复排列，可以形成整个点阵，这种几何单元称为原胞. 如果只要求反映平移周期性的特征，原胞可以取最小的重复单元，结点只在顶角上，内部和面上都不含其他结点. 但是，考虑到每种晶体还有自己特殊的对称性（如有对称轴、对称中心和对称平面等等），为了同时反映这种对称性，结晶学中所取的原胞体积不一定是最小的，结点不仅在顶角上，而且可以在体心或面心，但原胞边长总是一个平移周期，原胞各边的尺寸称为点阵常量. 例如，在面心立方点阵和体心立方点阵的情形下，可以分别取以顶点到面心连线为边所形成的菱面体[图7－8(a)]，和以顶点到体心连线为边所形成的菱面体[图7－8(b)]作为原胞，这时原胞体积虽然最小，但却不能反映出立方晶系的全部对称性，而以面心和体心上有结点的立方体作为原胞，就能反映出晶体的这种特殊的对称性.

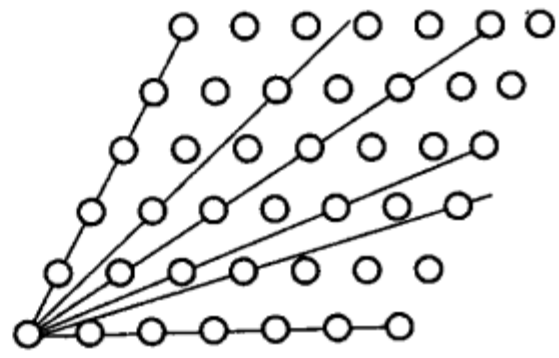


图7－7

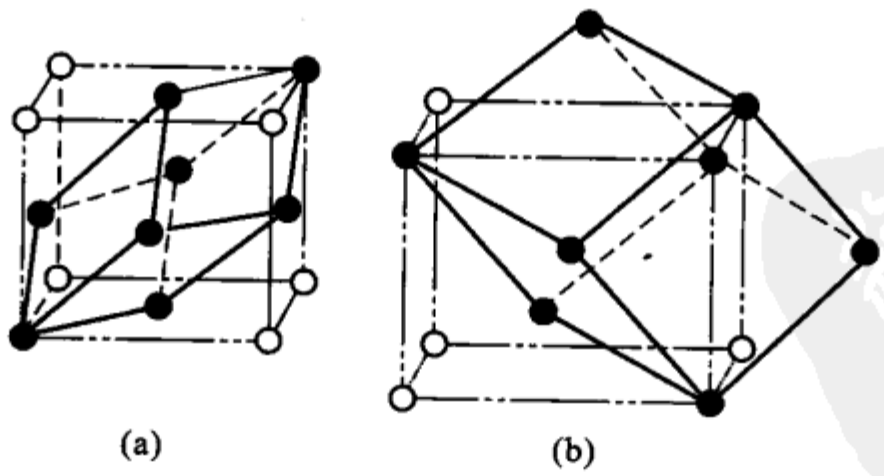


图7－8

需要指出的是，晶体除具有平移周期性这种对称性以外，还具有旋转对称

性. 所谓 n 次旋转对称性，是指晶体中存在旋转对称轴，晶体绕此轴转动$\frac{2\pi}{n}$角度后能与自身重合. 对于具有平移周期性（或称平移对称性）的晶体说，晶体中只能具有 $n=2,3,4,6$ 这四种旋转对称轴，不能具有 5 次（即 $n=5$）及 6 次以上（即 $n>6$）的旋转对称轴. 但是在 1984—1985 年间，国外却有人在急冷的铝锰合金中发现了 5 次旋转对称性，继而我国也有人在钛钒镍合金中发现了同样的对称性，并随后发现了 8 次和 12 次的旋转对称性. 具有 $n=5,8,12$ 这类物体的内部原子不可能呈严格意义上的周期排列，只能呈所谓的准周期排列，这类物体统称为准晶，对准晶的研究是凝聚态物理中一个新兴的研究领域，具有广阔的发展前景.

在结晶学中，根据原胞各边所夹的角度，各边的长短，以及结点在原胞中排列的情况，将晶体分为七个晶系，将空间点阵分为十四种类型，如表7－1和图7－9所示. 表中 a、b、c 分别是原胞中三边的长度，而 α、β、γ 分别是 b 边和 c 边、c 边和 a 边、a 边和 b 边之间的夹角. 最常见的点阵有体心立方点阵（属于这类点阵的有：铬、钒、钨、钼、α 铁等）、面心立方点阵（属于这类点阵的有：铝、铜、镍、铅、金、银、γ 铁、食盐、金刚石、锗、硅等）和六方点阵（属于这类点阵的有：锌、镁、铍、镉等）.

表 7－1

晶　系	组成点阵的平行六面体（原胞）的形状
三　斜	$a\neq b\neq c;\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$
单　斜	$a\neq b\neq c;\alpha=\gamma=90°\neq\beta$
正　交	$a\neq b\neq c;\alpha=\beta=\gamma=90°$
三　方	$a=b=c;\alpha=\beta=\gamma\neq90°$
六　方	$a=b\neq c;\alpha=\beta=90°;\gamma=120°$
四　方	$a=b\neq c;\alpha=\beta=\gamma=90°$
立　方	$a=b=c;\alpha=\beta=\gamma=90°$

[例题 1] 立方点阵的点阵常量为 a，在面心立方点阵情形下，求：

（1）原胞的体积；

（2）原胞的结点数；

（3）最邻近结点间距离；

（4）最邻近结点的数目；

（5）以顶点到面心连线为边所形成的菱面体[图 7－8(a)]作为原胞，此原胞的体积和包含的结点数.

[解]

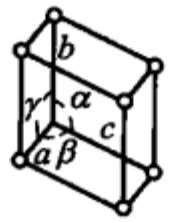
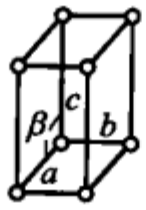
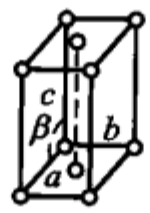
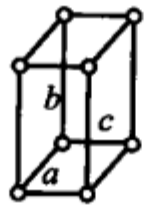
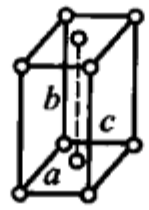
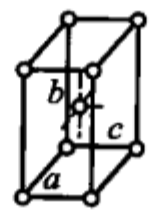
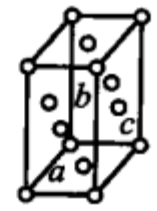
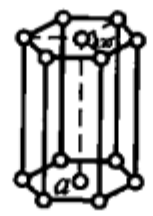
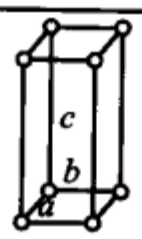
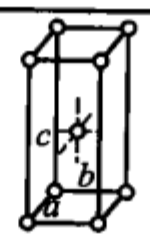
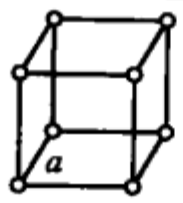
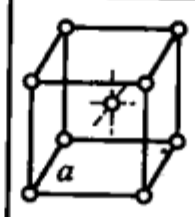
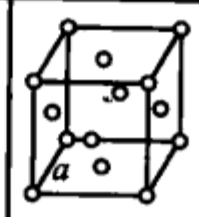
晶系	简单格子	底心格子	体心格子	面心格子
三斜				
单斜				
正交				
三方与六方				
四方				
立方				

图 7－9

（1）原胞的体积为 a^3.

（2）原胞顶点上每一结点为八个原胞所共有，只有八分之一属于原胞，共有八个顶点，因此顶点上结点总共有一个结点属于原胞. 面心上结点为两个原胞所共有，只有二分之一属于原胞，共有六个面心结点，因此总共有三个面心结点属于原胞. 原胞的结点数为这两项之和. 所以，原胞的结点数为四.

（3）顶点上结点和邻近的面心上结点就是最邻近结点. 取顶点的坐标为 0　0　0，其邻近一面心结点的坐标为 $\frac{a}{2}$　$\frac{a}{2}$　0，两者距离为

$$d = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a.$$

(4) 与坐标为 0 0 0 的结点最邻近的一些结点的坐标为

$$\frac{a}{2}\ \frac{a}{2}\ 0,\quad \frac{a}{2}\ -\frac{a}{2}\ 0,\quad -\frac{a}{2}\ \frac{a}{2}\ 0,\quad -\frac{a}{2}\ -\frac{a}{2}\ 0,$$

$$0\ \frac{a}{2}\ \frac{a}{2},\quad 0\ \frac{a}{2}\ -\frac{a}{2},\quad 0\ -\frac{a}{2}\ \frac{a}{2},\quad 0\ -\frac{a}{2}\ -\frac{a}{2},$$

$$\frac{a}{2}\ 0\ \frac{a}{2},\quad \frac{a}{2}\ 0\ -\frac{a}{2},\quad -\frac{a}{2}\ 0\ \frac{a}{2},\quad -\frac{a}{2}\ 0\ -\frac{a}{2}.$$

因此,最邻近结点的数目为 12.

(5) 因为菱面体通过结点 0 0 0 的三条边的端点,它们的坐标分别为 $\frac{a}{2}\ \frac{a}{2}\ 0$,0 $\frac{a}{2}\ \frac{a}{2}$和$\frac{a}{2}\ 0\ \frac{a}{2}$所以根据求平行六面体体积的公式,求得菱面体的体积为

$$\begin{vmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = \frac{1}{4}a^3.$$

此菱面体只有八个顶点上有结点,而每一结点为八个菱面体所共有. 所以,以菱面体作为原胞,每一原胞只包含一个结点.

四十多年来表面物理作为一个新兴的科研领域已经蓬勃发展起来. 晶体的表面指的是晶体最外表的几个原子层和吸附在它上面的原子、分子及其覆盖层,其厚度在几 Å(1 Å = 10^{-10} m)到几十 Å 之间. 表面的存在,破坏了晶体的三维周期性,结果使粒子在表面重新排列,这一薄层的原子既受到体内的束缚,又受到环境的影响,形成与体内不同周期的结构. 图 7 - 10 中画出了四种情形下表面层粒子的排列情形. 除少数例外,表面原子的排列还很难由理论预料,而且测量方法也不够成熟.

表面物理的研究成果对冶金、石油化工、电子技术、计算机技术等工业部门以及新材料、新器件的研制都具有重大影响. 例如,金属的变脆、磨损、氧化等现象都与金属表面的结构和成分有关. 又例如,催化剂表面上进行的化学反应的速度,就是和表面的吸附、凝聚等现象密切相关的. 再例如,半导体表面的研究一直是器件工艺和物理研究中的一个重要课题,它促进了一些新型表面器件的发展,对于电子技术、特别是计算机技术的发展产生了新的影响.

值得一提的是,对一般晶体微粒说,表面原子的数目与内部原子的数目相比

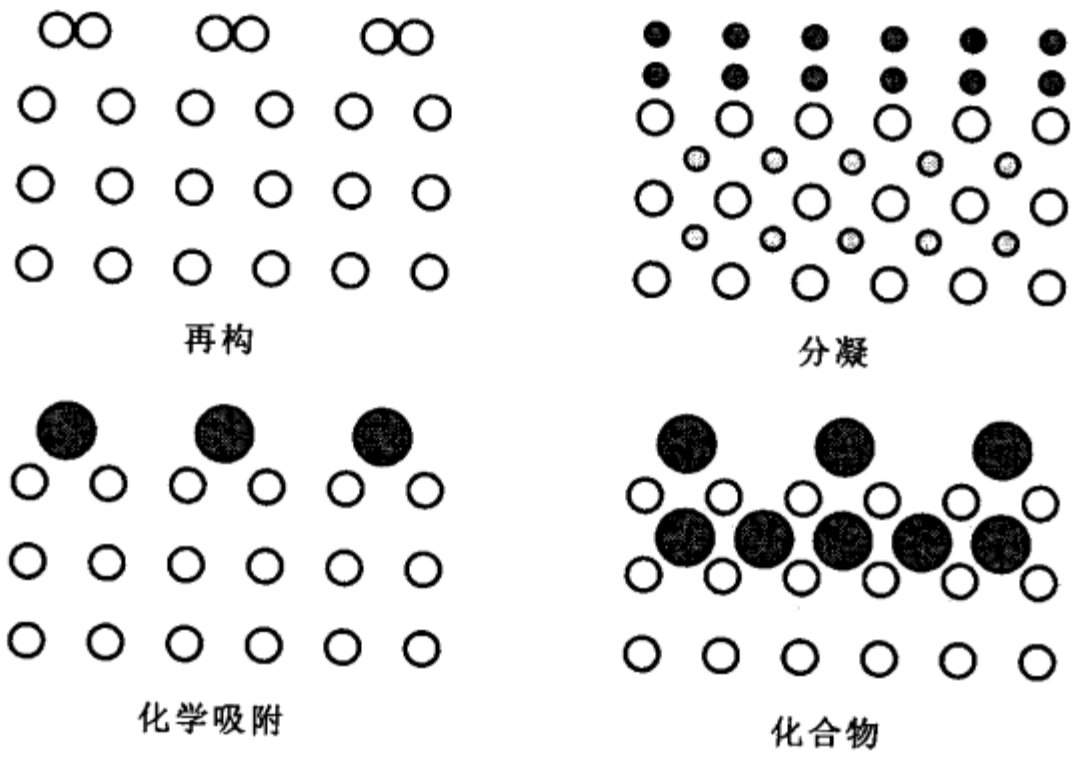


图 7-10

起来,其比值很小可以忽略不计,但当微粒的线度小到纳米(符号为 nm,1 nm = 10^{-9} m)的量级时情况就不同了.对于由线度为 1 ~ 100 nm 的超微颗粒组成的纳米材料说,比值很大,可以达到 50% 左右.由于界面原子的结构与内部原子的结构很不相同,这样大的比值就使纳米材料具有一系列异常行为和奇特性质,使它在很多领域有广泛的应用.目前研究与制备各种用途的纳米材料已经成为新兴的研究领域,有广阔的应用前景.

§2. 晶体中粒子的结合力和结合能

晶体中粒子之间存在着相互作用力,这种力称为结合力.结合力是决定晶体性质的一个主要因素.正是这种力使粒子规则地聚集在一起形成空间点阵,也正是这种力,使晶体具有弹性、具有确定的熔点和熔化热,决定晶体的热膨胀系数等等.例如,作铅笔芯的原料,黑色的软石墨,和能切割玻璃的透明的金刚石,都是由碳原子构成的,两者的性质却差别很大.石墨可以做耐 2 000 ~ 3 000 ℃高温的坩埚,金刚石超过 700 ℃时就会燃烧起来;石墨的比重为 2.1,金刚石的比重为 3.5;石墨的导电性较好,可以制成电化学或冶金过程的电极,金刚石则几乎不导电,根本原因就在于它们里面的碳原子之间结合力的性质不同.因此,要深入晶体的微观结构去了解晶体性质千差万别的原因,从而达到控制晶体性质的目的,就必须首先了解结合力的本质和有关结合力的

规律.

一、 晶体中粒子的结合力

使晶体中粒子结合在一起的力,称为化学键,它是决定晶体基本性质的根本原因. 化学键主要有离子键、共价键、范德瓦耳斯键、金属键和氢键这五种类型. 化学键决定的基本物性有:密度、硬度、弹性、热学性质、光学性质、电磁性质等. 为了对这几种键产生的原因作一些简单的说明,先简单叙述一些原子结构的知识. 原子是由带正电的原子核和带负电的电子组成的,原子核所带正电荷和原子中全部电子所带的负电荷在数量上正好相等,因而整个原子呈电中性. 根据量子理论和原子光谱实验事实,知道电子绕原子核的运动是分层的,称为电子壳层. 第一个壳层称为 K 层,K 层可以有一个或两个电子,分别对应于氢原子和氦原子. 锂原子有三个电子,其中两个电子将第一壳层填满,第三个电子则位于第二个壳层. 第二个壳层称为 L 层,它可以有八个电子. 氖原子有十个电子,正好将 K 和 L 这两个壳层填满. 钠原子有十一个电子,其中第十一个电子位于第三个壳层,即所谓 M 层. 如果一个原子最外部的电子壳层正好填满了电子,则这种原子化学性质特别稳定. 例如,氦、氖、氩这些惰性气体的原子就是如此. 如果一个原子最外部电子壳层中电子(称为价电子)少,如锂、钠、镁等原子,则它们很容易失去价电子而变成带正电的离子,如 Li^+、Na^+、Mg^{++} 等. 如原子的价电子多,则原子有获得电子而使外层电子饱和的趋势,例如,氟、氯原子从外部获得一个电子后将壳层填满,成为带负电的离子 F^-、Cl^-. 我们称倾向于失去价电子的这种元素为正电性元素,倾向于获得电子的这种元素为负电性元素.

现对五类化学键简单介绍如下:

1. 离子键 由正电性元素和负电性元素组成晶体时,正电性元素失去电子而成带正电的正离子,负电性元素获得电子而成带负电的负离子,正、负离子之间的静电力,使这些离子结合起来. 这种将正、负离子结合在一起的静电力,称为离子键. 由离子键的作用而组成的晶体,称为离子晶体. 最典型的离子晶体是 NaCl(图7 - 11). 钠原子失去一个价电子而成为钠离子 Na^+,氯原子获得一个电子而成为氯离子 Cl^-,从晶体整体来看,在每一个 Cl^- 周围有六个 Na^+,在每一个 Na^+ 周围也有六个 Cl^-,这时不能再将一个 Na^+ 和一个 Cl^- 看成为一个 NaCl 分子,因为在离子晶体中分子已没有什么意义了. 离子晶体是由正、负离子构成的一个整体,是由正、负离子排列形成的空间点阵,Na^+ 和 Cl^- 都各自在空间形成面心立方点阵. 由于离子键的作用强,因此离子晶体具有高的熔点,低的挥发性和大的压缩模量. 例如,半导体材料中的硫化镉、硫化铝是重要的离子晶体.

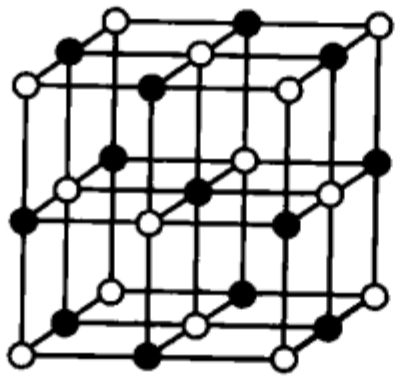


图 7－11

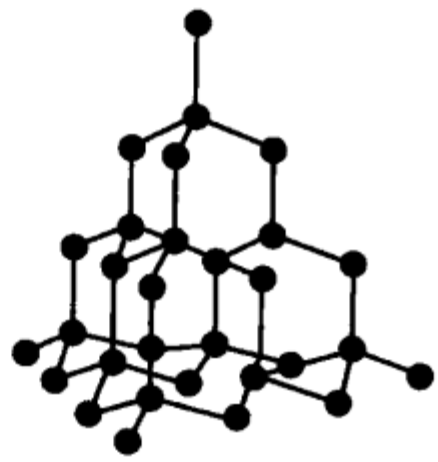


图 7－12

2. 共价键 当两个氢原子组成氢分子时，两个电子同时围绕两个原子核运动，为两个原子所共有，这种因共有电子而产生的结合力称为共价键. 氢原子就是靠共价键形成氢分子的. 完全由负电性元素组成晶体时，粒子之间的结合力就是共价键. 碳原子、硅原子、锗原子的外层有四个价电子，虽负电性不强，但可以共有的电子最多，因此最易用共价键形成晶体. 由共价键的作用而组成的晶体称为原子晶体. 这时，分布在点阵结点上的粒子是原子. 典型的原子晶体有金刚石(C)和金刚砂(SiC). 在金刚石晶体中，每个碳原子与邻近的四个碳原子以共价键相结合(图 7－12). 共价键的作用很强，所以原子晶体硬度大、熔点高、导电性低、挥发性低. 半导体中的重要材料硅、锗、碲都是原子晶体.

3. 范德瓦耳斯键 外层电子已饱和的原子(如氩、氖、氪、氙等)和分子(如 HCl、HBr、CO、O_2 等)，在低温下组成晶体时，粒子间有一定的吸引力，但这个吸引力是很微弱的，这与气体中分子之间的吸引力性质相同. 这种结合力称为范德瓦耳斯键. 它是和电子在分子(或原子)内部的瞬时位置相关的，两分子(或原子)中电子的一种瞬时位置可以使两分子相互吸引[图 7－13(a)]，另一种瞬时位置可以使两分子相互排斥[图 7－13(b)]. 但是，由于相互吸引的组态势能低，相互排斥的组态势能高，因此，由于势能低的组态出现的概率比势能高的组态出现的概率要大，相互吸引的组态出现的概率就比相互排斥的组态出现的概率要大，结果平均说来，两个分子之间有一个净余的引力.

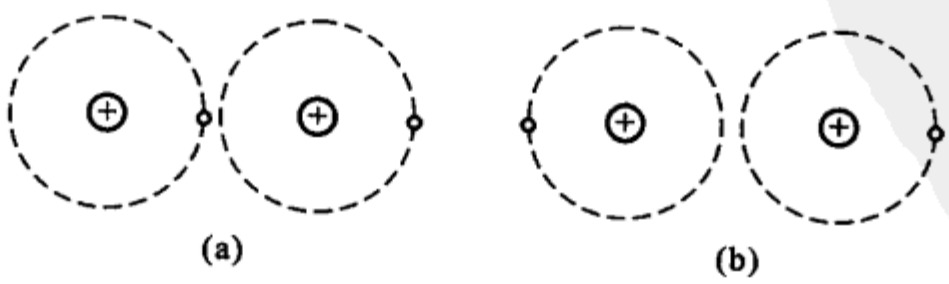


图 7－13

由范德瓦耳斯键的作用所组成的晶体称为分子晶体. 这时,在点阵结点上的粒子是分子,分子保持它原来的结构,这是和其他各类晶体的不同之处. 图7 - 14是碘分子晶体结构的示意图. 低温下的惰性气体以及许多有机化合物构成的晶体就属于分子晶体这一类. 由于分子自身内部的结合力很强,而分子之间的结合力,即范德瓦耳斯键很弱,所以硬度小、熔点低、易于挥发就成为分子晶体的特点.

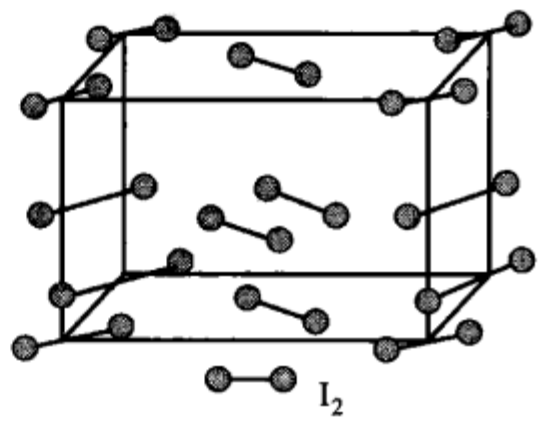


图 7 - 14

4. 金属键 组成金属的原子都是正电性元素,原子失去部分的价电子而以正离子的形式排列在点阵的结点上,脱离原子的电子称为自由电子,自由电子为全体正离子所共有,自由地在正离子所形成的点阵内运动. 自由电子的总体称为电子气. 正离子与电子气之间的作用力使各粒子结合在一起,这种结合力称为金属键. 由金属键的作用而组成的晶体叫做金属晶体,简称金属. 和离子晶体以及原子晶体不同,由于金属键无方向性,金属中各粒子在排列上并无严格要求,因而金属的范性(外力撤除后保持形变的性质)较大. 金属键的作用可以很强,因此金属可以具有高的熔点、高的硬度和低的挥发性. 金属内由于存在电子气,因而具有良好的导电性和导热性. 金属点阵的形式不同,性质也不同. 例如,体心立方点阵的 α 铁几乎不溶解碳,而面心立方点阵的 γ 铁却可溶解2%的碳,γ 铁也比 α 铁的密度大.

5. 氢键 氢键是由氢原子参与的一种特殊类型的化学键. 由于氢原子的核外只有一个电子,在该电子与负电性原子的外层电子形成共价键后氢原子的原子核几乎完全暴露在外,还可以与其他负电性原子相互吸引. 这种在共价键以外氢原子所独有的与其他负电性原子的吸引力称为氢键. 以氢键结合的晶体称为氢键晶体. 冰、氟化氢晶体以及一些铁电晶体中都有氢键. 在冰中每个氧原子周围有四个氢原子,其中两个氢原子通过共价键与它连接,另两个氢原子通过氢键与它连接. 对位于两个氧原子之间的氢原子说,平衡位置不在两氧原子连线的中点而偏向一边,和离它较近的氧原子以共价键结合,和离它较远的氧原子则以氢键结合.

需要指出的是,对于大多数晶体,结合力不是单纯的,而是综合性的,即晶体的结合往往是几种键共同作用的结果. 例如,石墨与金刚石同样是由碳原子组成的,但石墨却有三种键共同作用. 图 7 - 15 是石墨结构的示意图. 石墨晶体是铁黑色的软质鳞片状晶体. 它具有层状结构,层中每一碳原子有三个电子以共价键与周围的三个碳原子相互作用;另一个电子为层中所有碳原子共有,而以金属键与层中所有碳原子相互作用;层与层之间则以范德瓦耳斯键相互作用. 因此,共

价键、金属键和分子键这三种键在石墨晶体中都起作用. 由于层与层之间的作用力弱,所以石墨很柔软,适宜作轴承中的润滑剂. 由于层与层之间的距离较大,因此,石墨的比重小于金刚石的比重. 由于每一层中的各个碳原子结合得比金刚石中的强,所以具有较高的熔点,又由于每一层中有共有电子,所以又具有金属的良好导电性. 从这个例子可以清楚地看出,结合力是决定固体性质的重要因素. 再如,锗和硅的结合力基本上是共价键,在温度趋于绝对零度时,它们是和金刚石一样的绝缘体,但其电子比金刚石内要自由些,所以在室温下就有一定的电导率,并随温度的升高而增加.

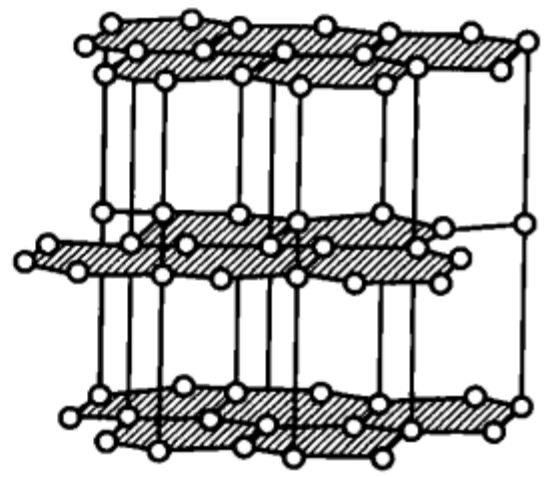


图 7 - 15

二、 结合力的普遍特征　结合能

以上五种化学键,虽然它们的起源不同,性质不同,但也具有共同的特征. 简略地说,这种特征就是:结合力可以分为排斥和吸引两部分;在两相邻粒子间距离 r 大时,吸引力大于排斥力,因而粒子间相互吸引;随着距离的减小,吸引力和排斥力都增大,但排斥力比吸引力增大得快,因此在 r 为某一值 r_0 时,两力抵消,合力为零,粒子处于平衡位置;粒子间距离比 r_0 更小时,排斥力大于吸引力,这时表现为互相排斥. 在一些简单的情况下,例如,在范德瓦耳斯键和离子键的情形下,整个晶体的相互作用能与气体分子间的势能相似,可以写成下列形式:

$$E_p = \frac{A_m}{r^m} - \frac{A_n}{r^n},$$

式中 $\frac{A_m}{r^m}$ 表示斥力所引起的相互作用能,$-\frac{A_n}{r^n}$ 表示引力所引起的相互作用能,r 是两相邻粒子间距离. 由于排斥能随距离的变化比吸引能迅速,因而 $m > n$. A_m、A_n、m、n 的大小由晶体的结构和作用力的性质所决定. 例如,对离子晶体说,$n = 1$,m 则在 5 与 10 之间,对 NaCl 说,$m = 9.4$,对 ZnS 来说,$m = 5.4$,相互作用能 E_p 与 r 之间的关系曲线如图 7 - 16 所示. 根据相互作用力

$$F = -\frac{dE_p}{dr},$$

可以将力 F 以虚线画在同一图上. 图中 r_0 表示晶体不受外力作用时两相邻粒子间距离,此时能量最低,$E_p = -E_{p0}$. 当 $r < r_0$ 时,作用能曲线有很陡的负斜率,相当于很强的斥力;当 $r > r_0$ 时,能曲线的斜率为正,这相当于引力,$r = r_m$ 时引力达到最大值 F_m. 从作用能曲线还可以看出,如果供给晶体的能量等于 E_{p0},就可以

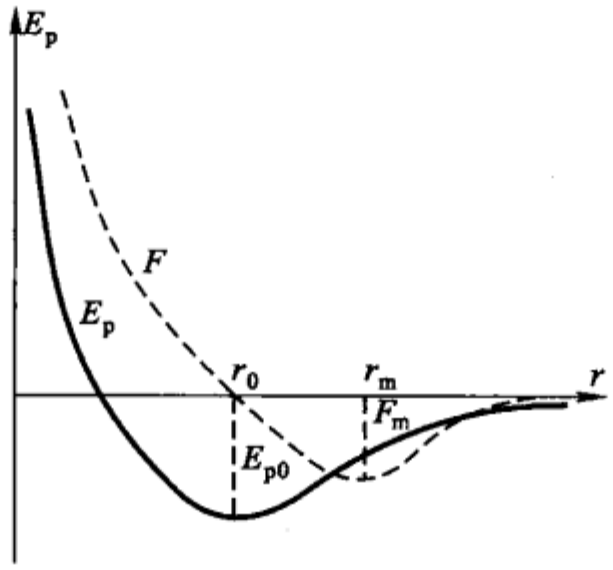


图 7 - 16

将组成晶体的粒子分拆开来，E_{p0}的值越大，说明粒子的结合越强，能量 E_{p0}称为结合能. 由结合能的大小可以看出晶体中粒子结合的牢固程度. 例如，金刚石的结合能为 7.11×10^5 J/mol，铁的结合能为 4.02×10^5 J/mol，氯化钠的结合能为 7.71×10^5 J/mol，而分子晶体氩的结合能只有 7.54×10^3 J/mol. 结合能的大小是可以用实验方法间接测定的（分子晶体的结合能可以直接测定，它的结合能就是升华热），再根据压缩系数的实验数据，还加上一些理论上的考虑，就可以求出结合能公式中的四个常数 A_m、A_n、m、n. 例如，对分子晶体说，$n=6$，$m \approx 10$，对金属说 $n=1$，$m=2$.

[例题 2] 计算由 N 个一价正离子和 N 个一价负离子交错排列着的一维点阵的静电相互作用能量.

[解] 除了靠近两端的少数离子外，其他离子与周围离子相互作用的情形都相同. 选择其中任一正离子 A_0，考虑它与其余离子的静电相互作用能量（图 7 - 17）. A_0 离子所带的电荷为 $+e$，与 A_0 最邻近的两个离子 A_1 和 A_{-1} 都是负离子，所带电荷为 $-e$，$e=1.6 \times 10^{-19}$ C. A_0 与 A_1 的静电相互作用能量为

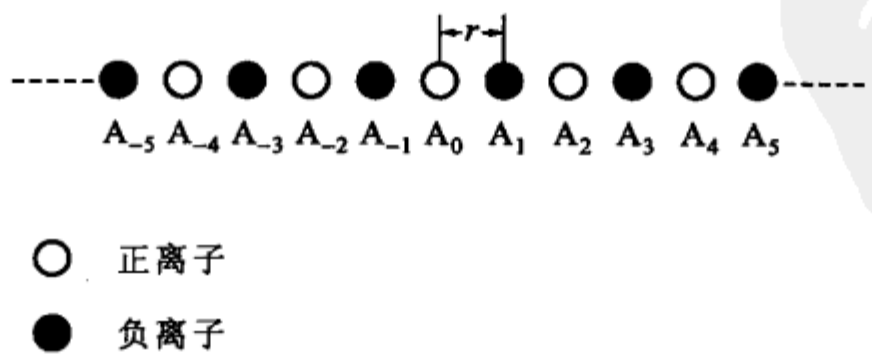


图 7 - 17.

$$\phi_1 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

式中 r 为两相邻离子间距离，ε_0 为真空介电常量：

$$\varepsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12}\ \mathrm{C^2/(N \cdot m^2)}.$$

同理，A_0 与 A_{-1} 的静电相互作用能量也为 ϕ_1. 其次，考虑与 A_0 离子相距 $2r$ 的两个正离子 A_2 与 A_{-2}，去求它们与 A_0 离子的静电相互作用能量. A_0 离子与 A_2 离子的静电相互作用能量为

$$\phi_2 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 2r} = -\frac{1}{2}\phi_1.$$

同理，A_0 离子与 A_{-2} 离子的静电相互作用能量也为 $\phi_2 = -\frac{1}{2}\phi_1$. 再次，考虑与 A_0 离子相距 $3r$ 的两个负离子 A_3 与 A_{-3}，去求它们与 A_0 离子的静电相互作用能量. A_0 离子与 A_3 离子的静电相互作用能量为

$$\phi_3 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot 3r} = \frac{1}{3}\phi_1.$$

同理，A_0 离子与 A_{-3} 离子的静电相互作用能量也为 $\phi_3 = \frac{1}{3}\phi_1$. 用同样的方法考虑其余离子与 A_0 离子的静电相互作用能量，可见

$$\phi_4 = -\frac{1}{4}\phi_1,$$

$$\phi_5 = \frac{1}{5}\phi_1,$$

$$\cdots\cdots$$

最后求得 A_0 离子与所有其余离子的静电相互作用能量为

$$\phi = 2\phi_1 + 2\phi_2 + 2\phi_3 + 2\phi_4 + 2\phi_5 + \cdots$$

$$= 2\phi_1\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \cdots\right).$$

因为当 $-1 < x \leqslant 1$ 时，

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots$$

所以

$$1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots = \ln 2.$$

因此

$$\phi = 2\phi_1 \ln 2 = \alpha\phi_1 = -\alpha\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

式中用 α 表示常数 $2\ln 2$.

一个由 N 个正离子和 N 个负离子所组成的一维点阵共有 $2N$ 个离子，每个离子与所有其余的离子的静电相互作用能量都是 ϕ（点阵两端少数离子除外），但总的静电相互作用能量并不是 $2N\phi$ 而是 $N\phi$，因为我们只能把每一对相互作用计算一次. 所以，一维点阵的静电相互作用能量应为

$$E''_{\mathrm{p}} = N\phi = -\alpha\frac{Ne^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

一般情况下，单价离子晶体的静电相互作用能量仍可以写成上面的形式，不同的只是，α 不等于 $2\ln 2$，而由晶体的结构所决定. 例如，对 NaCl 来说，α 等于 1.75，对 CsCl 来说，α 等于 1.76，对二价离子晶体来说，这时，两相邻离子的静电相互作用能量为

$$\phi_1 = -\frac{(2e)^2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

而 $\phi = \alpha\phi_1$ 和 $E''_{\mathrm{p}} = N\phi$ 仍成立. 因而

$$E''_{\mathrm{p}} = -\alpha\frac{N(2e)^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

例如，对 ZnS 说，Zn^{2+} 和 S^{2-} 都是二价离子，这时，$\alpha = 1.64$. 由晶体结构所决定的常数 α 称为马德隆常数. 一般情况下，对离子晶体说，吸引能部分应为

$$E''_{\mathrm{p}} = -\frac{A_n}{r^n} = -N\alpha\frac{e_1 e_2}{4\pi\varepsilon_0 r},$$

式中 e_1、e_2 分别为两种离子所带电荷的绝对值. 排斥能部分 E'_{p} 也与 N 成正比，因此可以写成

$$E'_{\mathrm{p}} = \frac{A_m}{r^m} = N\frac{a_m}{r^m}.$$

所以，对离子晶体来说，相互作用能为

$$E_{\mathrm{p}} = \frac{A_m}{r^m} - \frac{A_n}{r^n} = N\left(\frac{a_m}{r^m} - \frac{\alpha e_1 c_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right),$$

式中 r 为离子晶体中相邻两离子间的距离.

[例题 3] NaCl 晶体在平衡状态时相邻两离子间距离为 $r_0 = 2.81 \times 10^{-10}$ m，求 NaCl 晶体的结合能 $E_{\mathrm{p}0}$.

[解] 因为在 $r = r_0$ 时，相互作用能 E_{p} 的值为极小，所以

$$\left(\frac{\mathrm{d}E_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0} = 0,$$

因而

$$N\left(-\frac{ma_m}{r_0^{m+1}}+\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}\right)=0,$$

于是有

$$a_m=\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 m}r_0^{m-1}.$$

所以结合能

$$E_{p0}=-N\left(\frac{a_m}{r_0^m}-\frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right)=\frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1-\frac{1}{m}\right).$$

对 NaCl 晶体说，$m=9.4$，因而对 1 mol NaCl 来说，

$$E_{p0}=-\frac{6.023\times10^{23}\times1.75\times(1.6\times10^{-19})^2}{4\pi\times8.9\times10^{-12}\times2.81\times10^{-10}}\left(1-\frac{1}{9.4}\right)\text{ J/mol}$$
$$=-7.5\times10^4\text{ J/mol}.$$

*[例题 4] 由绝热压缩率 $\kappa_S=-\frac{1}{V}\frac{dV}{dp}$ 的观测值

$$3.3\times10^{-11}\text{m}^2/\text{N},$$

确定 NaCl 晶体排斥能的幂指数 m.

[解] 因为在绝热过程中

$$dE_p=-pdV,$$

（内能中动能部分的变化很小，可略去不计）所以

$$\frac{dp}{dV}=-\frac{d^2E_p}{dV^2},$$

而

$$\frac{1}{\kappa_S}=V\frac{d^2E_p}{dV^2}.$$

对于 NaCl 晶体，体积

$$V=2Nr^3,$$

式中 N 是总的分子数，r 是 Na^+ 和最邻近 Cl^- 之间的距离. 从而

$$\frac{dE_p}{dV}=\frac{dE_p}{dr}\frac{dr}{dV};$$

$$\frac{d^2E_p}{dV^2}=\frac{dE_p}{dr}\frac{d^2r}{dV^2}+\frac{d^2E_p}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2.$$

在平衡状态时，$r=r_0$，$\frac{dE_p}{dr}=0$，而且

$$\left(\frac{dr}{dV}\right)^2=\frac{1}{36N^2r^4}=\frac{1}{36N^2r_0^4},$$

因此

$$\frac{1}{\kappa_S} = \frac{1}{18Nr_0}\left(\frac{\mathrm{d}^2E_\mathrm{p}}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r=r_0}.$$

因为对 NaCl 晶体说,相互作用能

$$E_\mathrm{p} = N\left(\frac{a_m}{r^m} - \frac{\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)$$

$$= \frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{r_0^{m-1}}{m}\cdot\frac{1}{r^m} - \frac{1}{r}\right),$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}E_\mathrm{p}}{\mathrm{d}r} = \frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{-r_0^{m-1}}{r^{m+1}} + \frac{1}{r^2}\right),$$

$$\frac{\mathrm{d}^2E_\mathrm{p}}{\mathrm{d}r^2} = \frac{N\alpha e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{(m+1)r_0^{m-1}}{r^{m+2}} - \frac{2}{r^3}\right].$$

因此

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2E_\mathrm{p}}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r=r_0} = \frac{N\alpha e^2(m-1)}{4\pi\varepsilon_0 r_0^3},$$

而

$$\frac{1}{\kappa_S} = \frac{(m-1)\alpha}{18r_0^2}\cdot\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}.$$

因而得到

$$m = 1 + \frac{18r_0^2}{\kappa_S\alpha}\cdot\frac{4\pi\varepsilon_0 r_0^2}{e^2}$$

$$= 1 + \frac{18\times(2.81\times10^{-10})^2}{3.3\times10^{-11}\times1.75}\cdot\frac{4\pi\times8.9\times10^{-12}\times(2.81\times10^{-10})^2}{(1.6\times10^{-19})^2}$$

$$= 9.4.$$

三、 晶体弹性的微观解释

根据结合力的共同特点,很容易说明晶体的弹性. 例如,在立方点阵的情况下[图 7-18(a)],当晶体沿 αδ 方向被拉伸时,粒子 α 和粒子 δ,粒子 β 与粒子 γ 之间的距离增大使吸引力大于排斥力,结果出现一总的吸引力,以反抗外力的作用. 外力去掉后,在引力的作用下,粒子回到自己的平衡位置,点阵也恢复原来的形状,因此晶体形变消失而呈现弹性. 与此相反,当晶体沿着 αδ 方向被压缩时,粒子间因距离减小而出现一总的排斥力,当外力撤除后,在斥力的作用下,粒子回到自己的平衡位置,从而使晶体的形变消失而呈现弹性. 在切变的情形下,立方点阵中每一个原胞都由立方体变成斜方体[图 7-18(b)],α 与 γ 之间的距离因缩短而呈现斥力,β 与 δ 之间的距离因增大而出现引力,在形变不大时,粒

子 β 与粒子 δ 之间的引力，和粒子 α 与粒子 γ 之间的斥力可以认为是相等的，并由于它们的方向对于外力所作用的平面是对称的，因而总的相互作用力是切向力，这就是切应力的来源.

胡克定律也很容易从微观上得到说明. 不受外力时粒子之间的平均距离是图 7－19 中的 r_0. 在受外力而发生形变时，如形变在相当于图上 E_1 和 E_2 两点的范围内，粒子间的作用力是与粒子间距离的变化 $r-r_0$ 成正比的，这在宏观上就表现为应力与应变成正比.

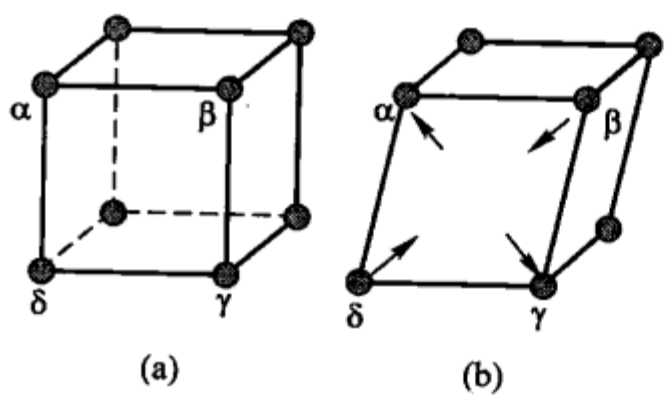


图 7－18

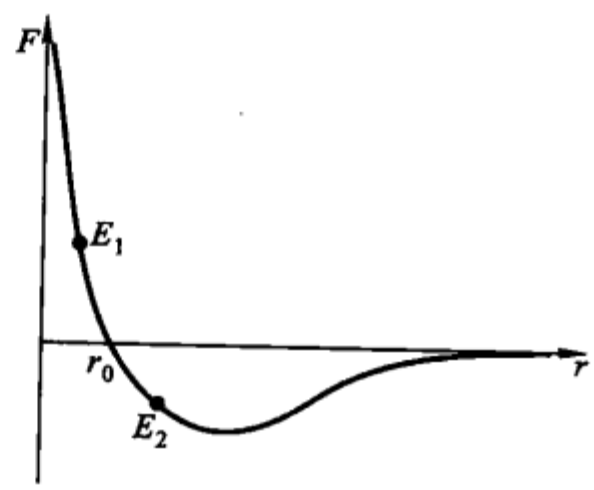


图 7－19

§3. 晶体中粒子的热运动

决定物质热学性质的内因是分子力和分子的热运动. 在气体的很多问题中，分子热运动占主要地位，分子力是比较次要的，从能量的观点来看，粒子间相互作用能比每一自由度平均热运动动能$\frac{1}{2}kT$小得多. 相反地，在晶体的情形下，粒子间相互作用是强烈的，相互作用能比每一自由度平均热运动动能$\frac{1}{2}kT$大得多. 因此，一般说来，晶体中粒子的热运动并不能破坏粒子之间的结合，只是使粒子在它的平衡位置附近做微小的振动. 晶体中粒子这种在平衡位置附近的微振动常称为热振动. 热振动是晶体中粒子热运动的基本形式，热膨胀、热传导等现象都直接决定于热振动. 由于热振动的能量随温度而变，因而热振动也直接决定了晶体的热容. 另一种比较剧烈的热运动是少数粒子脱离结点的运动，从而使粒子由一个地方移到另一个地方，也正是这种运动，才引起扩散和离子导电（靠离子的移动来实现导电）等现象. 粒子之所以能从晶体中一个地方移到另一个地方，与晶体中空位和填隙粒子这两种热缺陷是密切相关的（图 7－20）.

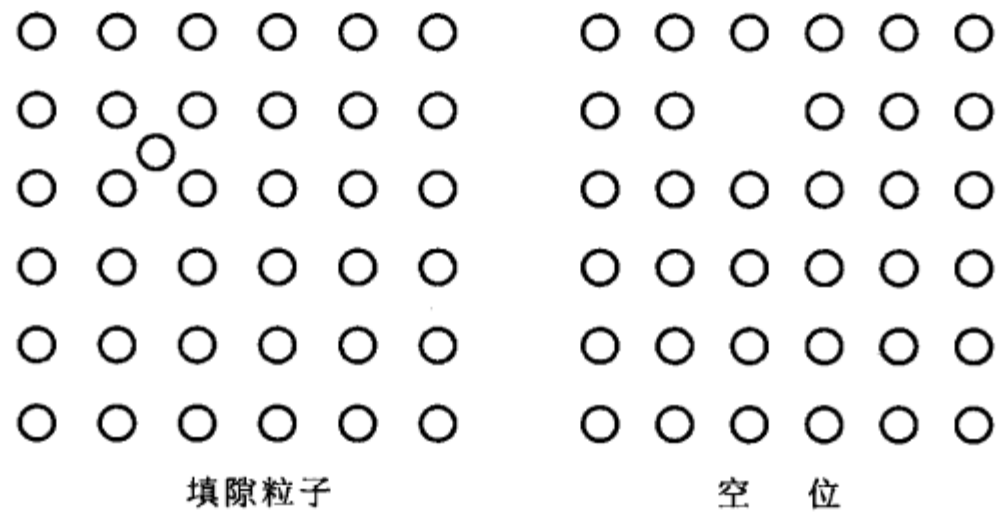


图 7 - 20

一、 热振动

由于粒子间相互作用能比平均热运动动能大得多,因此,在一般温度下,大多数粒子只能做热振动,只有少数粒子能够脱离结点形成空格点和填隙粒子. 在室温时,对大多数晶体说,热振动振幅的数量级为 0.1 Å(1 Å = 10^{-10} m),还不到粒子间距离(1.5 ~ 2 Å)的十分之一. 由于粒子离开平衡位置时受到周围各个粒子的作用力,因此,振动是十分复杂的,粒子在平衡位置附近描绘出一条复杂的轨迹. 虽然如此,但总可以将粒子的振动分解为三个互相垂直的方向上的振动,因而每一个粒子的振动具有三个自由度. 根据能均分定理,每一振动自由度的平均动能和平均势能都等于$\frac{1}{2}kT$,因此,每一振动自由度的平均能量为 kT,而每一粒子的平均振动能量为 $3kT$. 对于一切由元素结晶成的固体说来,1 mol 晶体中有 N_A 个粒子,因此,1 mol 固体总的振动能量为

$$U_0 = N_A \cdot 3kT = 3RT,$$

式中 R 是普适气体常量. 由于固体的热膨胀系数很小,因膨胀而对外做的功可以忽略不计,因此,可以不必区分定压热容和定容热容,而笼统地称为热容. 对固体来说,摩尔热容 C_m 就是升高(或降低)1 ℃时每 1 mol 质量的固体所增加(或减少)的振动能量,即

$$C_m = \frac{dU_0}{dT} = 3R = 25\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}.$$

这个论断只有在充分高的温度下才为实验所确证,称为杜隆 - 珀蒂定律. 某一温度是否可以认为充分高,得对具体晶体作具体分析后才可以确定. 对大多数晶体说,例如,Al、Cu、Cd、Au 等金属,室温已可以认为充分高了,而对金刚石来说,

1 000 ℃的温度才能被认为充分高. 在室温下,某些固体的摩尔热容如表 7 – 2 所示.

表 7 – 2 几种固态元素的摩尔热容

物质		摩尔热容/($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	物质		摩尔热容/($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
铝	Al	25.7	铜	Cu	24.7
金刚石	C	5.65	锡	Sn	27.8
铁	Fe	26.6	铂	Pt	26.3
金	Au	26.6	银	Ag	25.7
镉	Cd	25.6	锌	Zn	25.5
硅	Si	19.6	硼	B	10.5

非金属中的热传导,是由粒子热振动之间相互联系所引起的. 在温度较高的区域,粒子的振动能量较大,因振动相互关联,热运动能量就要传给邻近的粒子而逐次地传递出去.

热振动时粒子间的平均距离发生变化,温度越高,距离越大,这就是热膨胀现象. 当温度改变不大时,固体单位长度的改变量$\frac{\Delta l}{l}$近似地和温度改变量 Δt 成正比,即

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta t,$$

式中 α 称为线胀系数. 在单晶体中,由于各向异性,不同方向上的线胀系数可能是不同的,例如,石英晶体沿着对称轴方向的线胀系数是 $7.8 \times 10^{-6}\ K^{-1}$,而沿垂直方向的线膨胀系数是 $14.2 \times 10^{-6}\ K^{-1}$. 表 7 – 3 中列出一些各向同性固体材料在室温附近的 α 值.

表 7 – 3 室温附近固体的线胀系数 α (单位为 $10^{-6}\ K^{-1}$)

熔凝石英	殷钢 (Ni36% Fe64%)	硬玻璃	钨	铂	普通玻璃
0.4	0.9	3	4.3	8.9	9
纯铁	钢	镍	金	铜	黄铜
12	11	13	14	17	19
银	锡	铝	软焊锡	铅	冰
19	20	24	25	29	51

从表 7 – 3 可以看出,固体的膨胀是十分微小的. 但由于使固体发生很小形变时需要很大的应力,所以热膨胀虽不很大却可以引起很大的应力. 我们可以由相互作用能曲线的形状,一般地说明热膨胀的原因. 在一定温度下,由于粒子在

平衡位置附近振动，因而具有动能 E_k，总能量为 E_k 与相互作用能 E_p 之和，在整个运动过程中是守恒的. 由图 7－21 中可以看出，粒子间最接近的距离是 r'，最远的距离是 r''. 由于距离减小所引起的斥力增长比由于距离增大所引起的引力快得多，因而粒子间接近的距离 $r_0 - r'$ 比粒子间远离的距离 $r'' - r_0$ 来得小，因此平均距离 $\bar{r} = \frac{r + r''}{2}$ 增大了，随着温度的升高，E_k 增大，平均距离也随之增大. 图 7－21 中曲线 OO' 表示点阵常量 $\bar{r}$ 随 E_k 而变的情形. 由此可见，根据相互作用能曲线的不对称性，可以说明晶体受热后要膨胀的原因. 不仅如此，由相互作用能函数还可以定量地计算出热膨胀系数，结果和实验符合一致.

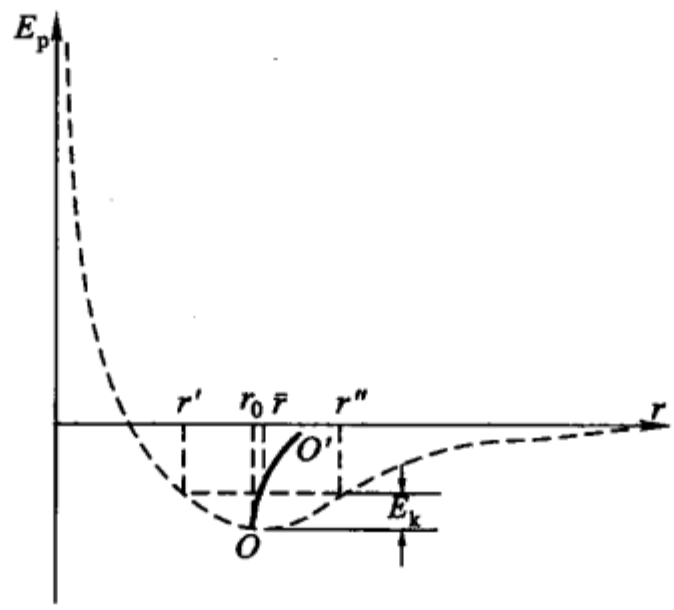


图 7－21

在晶体点阵的结点上，各粒子的热振动并不是彼此独立的. 事实上，由于固体中粒子之间有很强的结合力，彼此连接在一起，某一粒子的运动，必然会引起其他粒子的运动，好像一环扣一环的铁链一样，动其一环，就会使整个链子动起来. 因此，热振动必然以波的形式在晶体中传播. 这样，在有限大小的晶体内，由于界面处波的反射，就会形成各种波长和各种频率的驻波. 如晶体有 N 个原胞，每个原胞内有 n 个原子，则由于每个原子有三个自由度，原子的总数为 nN，晶体内各个原子自由度的总和就是 $3nN$. 因为晶体中驻波的数目应等于晶体的自由度数，也就是晶体内所有原子自由度的总和，所以晶体内驻波的数目就是 $3nN$. 晶体中各种可能发生的热振动，都可以看作这 $3nN$ 个驻波的合成结果. 频率在 ν 和 $\nu + d\nu$ 之间的驻波数可以用分布函数 $\rho(\nu)$ 表示为 $\rho(\nu)d\nu$. 对于真正的晶体，频率分布函数 $\rho(\nu)$ 的计算是非常复杂的. 例如，单原子简单立方点阵的计算结果如图 7－22 所示. 根据量子理论，驻波的能量是量子化的，频率为 ν 的驻波的能量发生变化时，其改

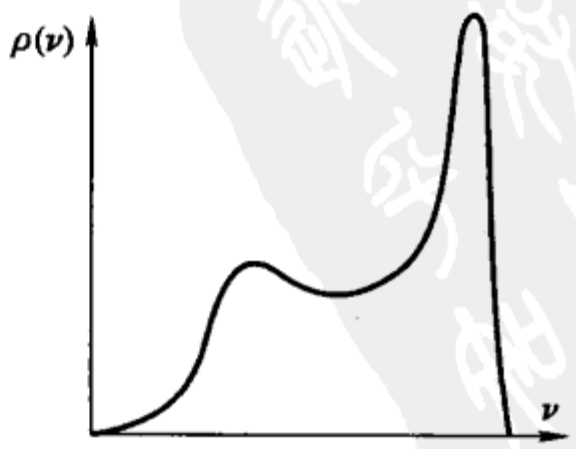


图 7－22

变量只能是 $h\nu$ 的整数倍，而不能是 $h\nu$ 的分数倍，h 为普朗克常量. 从而可以引入声子的概念，认为驻波是由声子组成的，声子的能量为 $h\nu$. 温度升高时，热振动的能量增大，声子数就增多. 可以证明，温度为 T 时，频率为 ν 的热振动的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

当 $kT >> h\nu$ 时，$e^{\frac{h\nu}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$，因而 $\bar{E} = kT$. 可见，只有在温度高到 $T >> \frac{h\nu}{k}$ 时，能均分定理才能使用.

在气体分子动理论中，曾证明导热系数

$$\kappa = \frac{1}{3}\rho c_V \bar{v}\lambda,$$

它也可以用来说明非金属的导热系数，只要将 ρc_V 看作单位体积声子的热容，将 $\bar{v}$ 看作声子的平均速度，将 λ 看作声子的平均自由程. 也就是说，在非金属中声子对导热起决定作用. 对金属说，声子引起的热传导是次要的，导热是靠大量的自由电子进行的.

二、热缺陷的产生和运动　扩散

晶体中粒子的热运动能量和气体中一样，也有一定的统计分布. 在一定温度下，总有一些粒子具有足够的能量脱离平衡位置而形成缺陷，这种由于粒子热运动而产生的缺陷，称为热缺陷. 热缺陷可分为填隙粒子和空位这两种. 填隙粒子形成的机制如图7－23所示. 表面上的两个粒子 α 和 β 通过填隙的方式移动到图(b)所示的位置. 空位形成的机制如图 7－24 所示. 开始时，表面上有一粒子 α

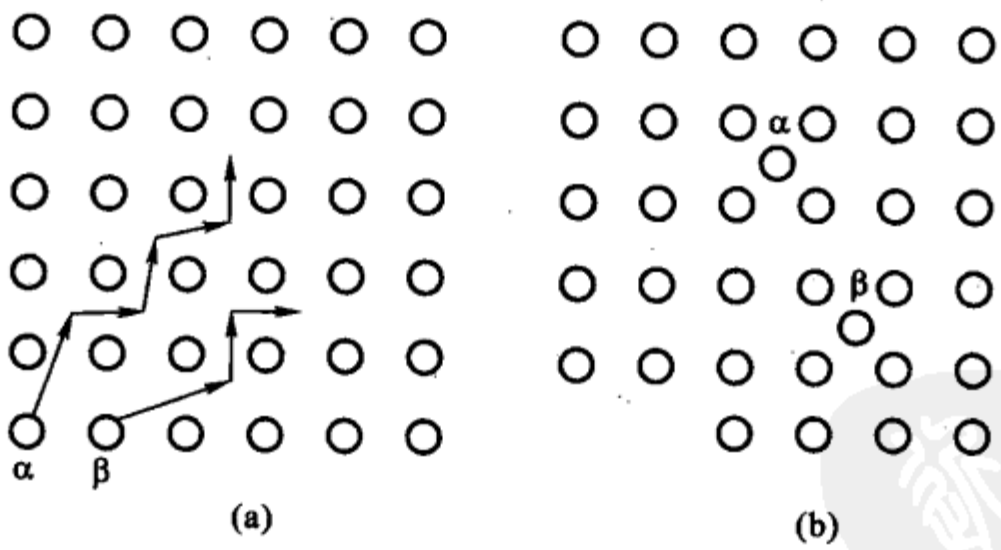


图 7－23

移到表面上另一正规位置，使在表面上产生一个空位，因而附近粒子就可以跑到这空位上去而使空位往里移动. 图 7－24 上所标数字 1,2,3,4,5,6 表示粒子跳动的先后次序. 1′,2′,3′,4′,5′，表示另一空位形成时粒子跳动的先后次序. 通过上述方式，空位和填隙粒子这两种热缺陷就可以出现在晶体中的任何地方. 如粒

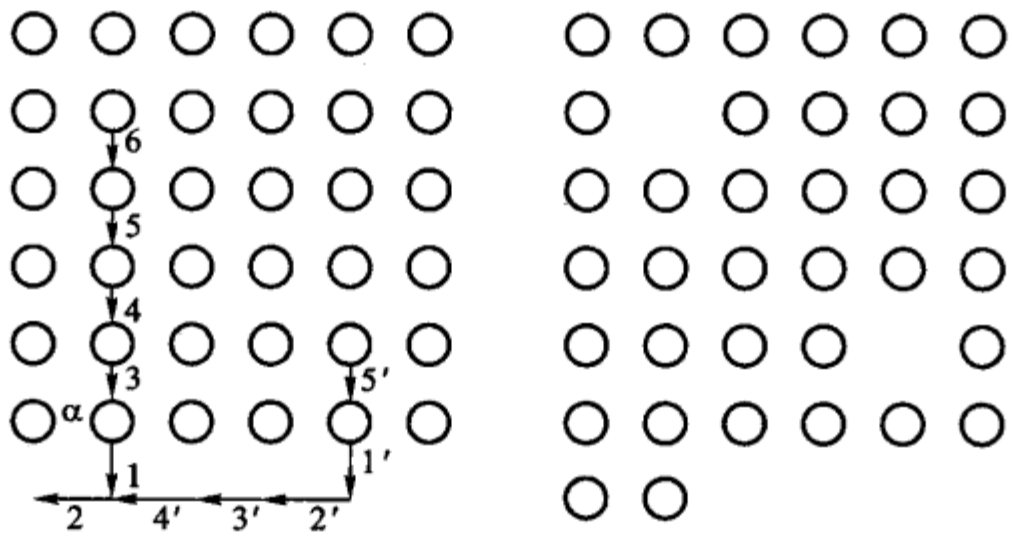


图 7－24

子的半径比较小，就可以以填隙的方式从一处移到另一处；如粒子的半径比较大，则在周围出现空位后，也就可以跳到周围的空位上去，待附近出现另一空位时再行跳动，因此也可以从一处移到另一处. 总之，由于热缺陷的存在，及其在晶体中能够运动，就可以使晶体中的粒子由一个地方移到另一个地方. 固体中扩散的机制就是如此. 在有电场时离子晶体之所以能够导电，也是由于热缺陷的存在和运动，使离子晶体中的离子能够在电场作用下移动的缘故.

在一定温度下，总有一部分粒子具有足够的能量脱离原位而形成热缺陷. 对一定的晶体说，能脱离原位的粒子数目完全由温度所决定. 实际晶体中的缺陷是多种多样的，有在表面上的，有在晶体之间的界面上的，有在晶体内部的. 首先，实际上一般晶体的晶粒就不是完全规则的点阵，而是由很多微小的晶块组成，小晶块彼此间以微小的角度（在几秒或几分的范围内）排列着，晶块的线度在 $10^{-6}\sim10^{-4}$ cm的范围内，晶粒的这种结构称为嵌镶结构. 晶体内部粒子排列上的一种特殊结构——位错，也是一种很重要的缺陷. 位错对晶体的强度和范性可以说起着决定性的作用. 此外，由于杂质的存在可以使点阵发生畸变，这种因杂质而引起的缺陷在半导体中十分重要，每十亿原子中有一个杂质原子，就足以使物体的电学性质发生变化.

根据统计理论，在一定的温度下，热缺陷的数目为

$$n' = Ne^{-\frac{u'}{kT}}; \tag{7.1}$$

$$n'' = Ne^{-\frac{u''}{kT}}. \tag{7.2}$$

(7.1)式表示空位数 n' 与温度 T 的关系，其中 N 表示点阵中结点的总数，u' 表示将粒子由结点移到表面所需要的能量. (7.2)式表示填隙粒子数 n'' 与温度 T 的关系，其中 u'' 表示将粒子由表面移到间隙中去所需的能量. 因而温度越高，热缺陷的数目越大，而且是一指数关系. 上述结果可以这样理解：在某一温度下，结点

上的粒子能脱离原位的概率，决定于玻耳兹曼分布定律，即 $e^{-\frac{u'}{kT}}$ 或 $e^{-\frac{u''}{kT}}$，因而热缺陷的数目应如上两式所示. 必须指出，热缺陷的数目比起处在正常位置上的粒子的数目来是小得很多的.

[**例题 5**] 假设把一个钠原子从钠晶体的内部移到边界上，所需要的能量为 1 eV，计算 1 000 K 下空位数目占粒子总数的百分比.

[**解**] 由题知

$$u' = 1\ \text{eV} = 1.6 \times 10^{-19}\ \text{J},$$

$$kT = 1.38 \times 10^{-23} \times 1\ 000\ \text{J} = 1.38 \times 10^{-20}\ \text{J}.$$

由(7.1)式求得

$$\frac{n'}{N} = e^{-\frac{u'}{kT}} = e^{-\frac{1.6}{1.38}\times 10} \approx e^{-12} \approx 10^{-5}.$$

因此，即使在 1 000 K 这样高的温度下，空位数目还只占粒子总数的 0.001%.

现在我们来研究热缺陷在晶体中的运动规律. 要使空位附近的粒子跳到空位上去也需要有一定的能量 $\Delta u'$，$\Delta u'$称为空位移动的激活能，粒子具有足够的能量跳到邻近空位上去的概率为 $e^{-\frac{\Delta u'}{kT}}$. 设靠近空位的粒子的振动周期为 τ_0'，则粒子每秒振动次数为$\frac{1}{\tau_0'}$，在这些振动次数中，有$\frac{1}{\tau_0'}e^{-\frac{\Delta u'}{kT}}$多次具有足够的能量能跳到空位上去. 因此，空位移动一次平均所需的时间，即邻近空位的粒子跳到空位上去平均所需的时间为

$$\tau' = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0'}e^{-\frac{\Delta u'}{kT}}} = \tau_0' e^{\frac{\Delta u'}{kT}}. \tag{7.3}$$

根据同样的道理，使填隙粒子移动一次平均所需的时间为

$$\tau'' = \tau_0'' e^{\frac{\Delta u''}{kT}}, \tag{7.4}$$

式中 τ_0'' 为填隙粒子振动周期，$\Delta u''$为填隙粒子移动的激活能. 从上两式可见，温度越高，热缺陷移到相邻位置所需的时间就越短，也就越容易从一处移向另一处.

固体中的扩散过程在室温下进行得很缓慢，但在温度升高后就可以变得很显著. 例如，将底面磨得很好的锌筒放在另一个铜筒上，加热到 220 ℃时，在 12 小时内就可以焊接起来而形成厚约 0.3 mm 的中间层. 固体中的扩散在制造金属材料或半导体材料中起着十分重要的作用. 例如，钢的表面渗碳，就是将碳扩散入钢中，使表面的含碳量增大，以增加钢的表面硬度，工业上广泛应用的渗铝法，就是将铝扩散到钢中去，使钢件具有高的耐热性. 又如，半导体中化学成分微

小的变化，甚至 $10^{-5}\%$，也会对半导体的电学、光学及光电性质有显著的影响. 因此，在半导体中常常用扩散的方法渗入一定量所需要的杂质，以达到控制半导体性质的目的. 研究扩散对于研究耐热合金强度减低的机制有很大的意义，从而对解决高温材料起重大的推动作用. 此外，扩散在金属的热处理、粉末冶金、固体中发生的相变过程等方面，都起着重要的作用.

研究扩散时，最常用的方法是在试样上敷一层扩散元素，在一定的温度下加热一定的时间后，就可以根据扩散原子按试样深度的分布情况测定扩散系数的值. 图 7－25 是试样加热到 220 ℃（曲线 A）和 285 ℃（曲线 B）时银在铅中扩散一小时后银原子浓度 C 按试样深度的分布曲线. C_0 表示表面处银原子的浓度. 从图中可以清楚看出，扩散系数是随温度升高而急剧增大的.

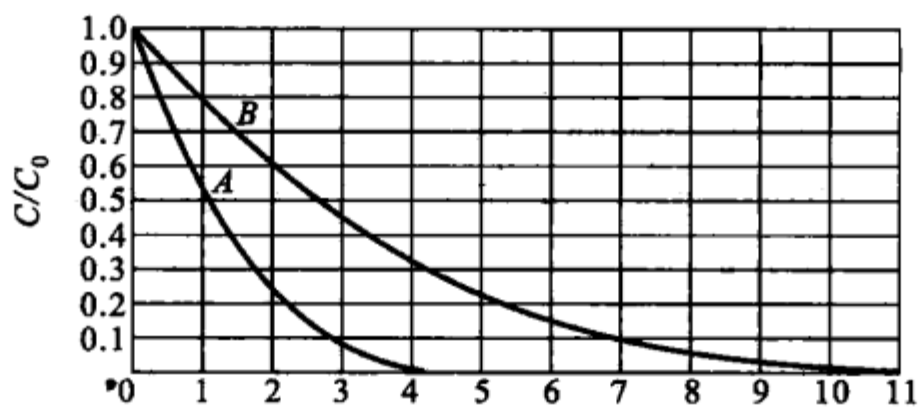


图 7－25

根据扩散粒子是否与点阵中的粒子相同，可以将固体中的扩散分为两大类：一类是自扩散，即同种粒子在点阵中的扩散，如铜原子在铜晶体中的扩散，铁原子在铁晶体中的扩散等等；另一类是异扩散，例如碳在铁晶体中的扩散，铜在铅晶体中的扩散等等. 应当指出，在研究自扩散时，必须利用放射性同位素，使被研究的粒子带上“标记”. 例如，在研究铅的自扩散时，就要在铅的表面上敷一层放射性铅，以观察具有放射性的铅原子在铅晶体中的扩散.

无论是自扩散还是异扩散，扩散的宏观规律在形式上都和气体扩散的宏观规律相似. 单位时间内通过单位面积输运的粒子数与浓度梯度成正比，不同的只是扩散系数的值，即

$$\mathrm{d}n = -D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z}\mathrm{d}S\mathrm{d}t, \tag{7.5}$$

式中 $\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z}$ 为浓度 C（单位体积中粒子的数目）沿方向 z 变化的浓度梯度，$\mathrm{d}n$ 即为 $\mathrm{d}t$ 时间内通过 $\mathrm{d}S$ 面的粒子数.

和气体一样,固体中的扩散也是热运动所引起的.由于热缺陷的存在和热缺陷的运动,使固体中的粒子能从一处移向另一处,因而就使扩散过程得以进行.在气体情况下,前面已讨论过,扩散系数

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda.$$

在固体情形下,通过完全类似的分析,可以证明,自扩散系数

$$D = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau} \tag{7.6}$$

式中 δ 是两相邻结点的距离,τ 是粒子移动一次(移动距离 δ)平均所需的时间,因此 $\frac{\delta}{\tau}$ 相当于气体情形下热运动的平均速度 $\bar{v}$.在气体情形下,我们考虑相隔 2λ 的两层气体交换分子,而现在考虑相隔 δ 的两层固体交换粒子,因此 δ 相当于 2λ.在表示气体的扩散系数公式中,以 $\frac{\delta}{\tau}$ 代替 $\bar{v}$,以 $\frac{\delta}{2}$ 代替 λ,就得到固体情形下表示扩散系数的(7.6)式.

如果粒子是靠空位的移动而移动的,则只有当近邻是一个空位时,它才能移动.因为粒子旁有空位的概率为 n'/N,所以粒子移动一次平均所需的时间应是 $\frac{N}{n'}$ 乘以 τ'(邻近空位的粒子跳到空位上去平均所需时间),即

$$\tau = \frac{N}{n'}\tau' = e^{\frac{u'}{kT}} \cdot \tau_0' e^{\frac{\Delta u'}{kT}} = \tau_0' e^{\frac{u'+\Delta u'}{kT}} = \tau_0' e^{\frac{\varepsilon'}{kT}}.$$

如果粒子是靠填隙粒子的移动而移动的,则只有当结点上的粒子进入填隙位置时,它才能移动,这时粒子移动一次平均所需的时间应为

$$\tau = \frac{N}{n''}\tau'' = e^{\frac{u''}{kT}} \cdot \tau_0'' e^{\frac{\Delta u''}{kT}} = \tau_0'' e^{\frac{u''+\Delta u''}{kT}} = \tau_0'' e^{\frac{\varepsilon''}{kT}}.$$

所以,无论哪一种扩散机制,τ 都可表示为

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$$

在空位机制的情形下,τ_0 为 τ_0',ε 为 ε';在填隙机制的情形下,τ_0 为 τ_0'',ε 为 ε''.将上式代入(7.6)式,即得

$$D = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau_0} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau_0} e^{\frac{-N_A\varepsilon}{RT}} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \tag{7.7}$$

式中 N_A 是阿伏伽得罗常量,R 是普适气体常量.由此得到结论,自扩散系数应随

温度 T 的增高而指数地增高. 自扩散系数与温度的这种关系,已很好地为实验所证实. 在铋的自扩散情形下,以实验数据画出 $\ln D$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系,结果为一条直线,如图 7 -26 所示,这与理论结果

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R}\frac{1}{T}$$

符合. 根据此直线的斜率 $-\frac{Q}{R}$,可定出扩散激活能 $Q = N_A\varepsilon$ 的值. 而根据这直线在横轴上的截距 $\ln D_0$可定出 D_0 的值,几种元素的自扩散激活能 $Q = N_A\varepsilon$和 D_0 的实验结果如表7 -4所示.

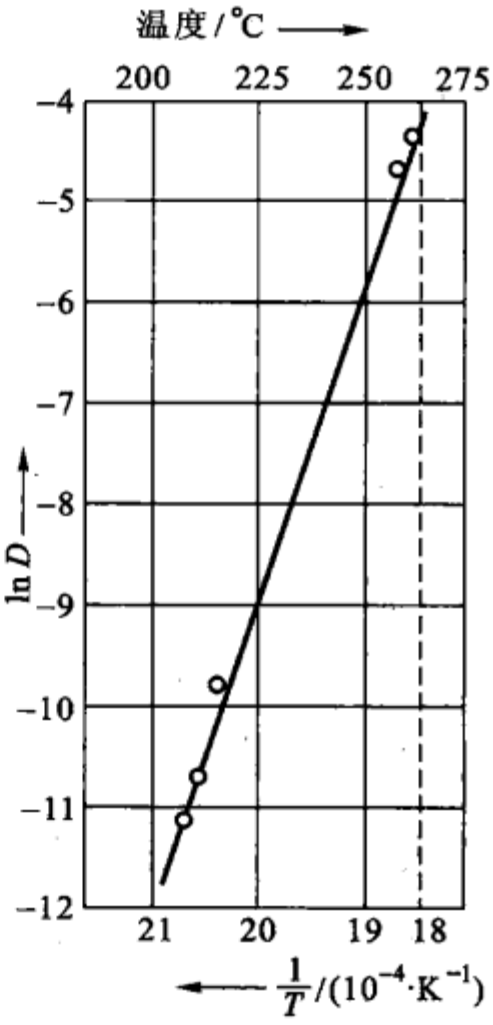


图 7 -26

扩散系数与温度密切有关. 在低的温度下,扩散进行得非常缓慢. 随着温度的升高,扩散过程大大加快. 在进行钢的热处理时,将钢加热到足够高的温度进行退火或回火时,扩散过程就使点阵的形变得以恢复,并使化学成分均匀一致;而将加热到高温的钢突然冷却到室温进行淬火时,由于扩散的缓慢使碳不能从钢中析出而成渗碳体(Fe_3C),使硬度大大提高. 高温时发生的蠕变也是与扩散过程分不开的,由于扩散的加速,就使晶体中粒子易于向外力的方向流动而发生范性形变. 因为扩散激活能与结合能密切有关,所以确定扩散系数还能够更好地鉴定金属结合的性质.

表 7 -4 几种元素的自扩散激活能 Q 和 D_0 之实验值

	一氧化碳	铜	铅	金	银	钨
$D_0/(10^{-4}\ m^2\cdot s^{-1})$	0.367	0.18	4.0	0.157	0.9	11.5
$Q/(10^5\ J\cdot mol^{-1})$	2.81	1.95	1.15	2.22	1.92	5.95

异扩散的情形与自扩散的情形相似,但异扩散激活能都较自扩散激活能小,因而异扩散系数总是大于自扩散系数. 表 7 -5 中列举了几种元素在铅中扩散激活能 Q 的值. 这是由于异原子在其周围引起了点阵畸变,而点阵畸变降低了扩散激活能. 由此可见,异原子与点阵中的粒子差异越大,畸变越大,扩散也就越容易进行.

表 7 -5 几种元素在铅中扩散时扩散激活能 Q 之实验值

扩散元素	铅	铊	锡	金	银	铋	汞	镉
$Q/(10^5\ J\cdot mol^{-1})$	1.15	0.879	0.896	0.544	0.636	0.799	0.796	0.754

[例题 6] 金的空间点阵为面心立方，最邻近粒子间的距离为 $\delta = 2.88$ Å. 根据自扩散系数的实验值，测得 $D_0 = 1.57 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$，和 $Q = 221.8 \times 10^3\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$ 根据这些数据，估算靠近空位的粒子振动周期 τ_0'，并估算粒子由结点移到表面所需的能量 u' 和粒子跳到邻近空位上去所需的能量 $\Delta u'$ 这两者之和 ε'.

[解] 由(7.7)式知

$$D_0 = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau_0'},$$

因而求得

$$\tau_0' = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{D_0} = \frac{1}{6}\frac{(2.88 \times 10^{-10}\mathrm{m})^2}{1.57 \times 10^{-5}\mathrm{m^2/s}}$$
$$= 8.8 \times 10^{-16}\mathrm{s}.$$

由(7.7)式还知

$$Q = N_A\varepsilon' = N_A(u' + \Delta u')$$

因而求得

$$\varepsilon' = u' + \Delta u' = \frac{Q}{N_A}$$
$$= \frac{221.8 \times 10^3}{6.02 \times 10^{23} \times 1.6 \times 10^{-19}}\ \mathrm{eV} = 2.3\ \mathrm{eV}.$$

* §4. 晶体的范性形变和位错

一般的金属材料都是多晶体，在外力的作用下，金属尽可能地保持这个具有最低能量的晶体结构，材料的外形可能有很大的变化，但是材料的晶体结构保持不变.

弹性形变的特征是外力撤除后形变就消失，即它不是永久的变形. 范性形变的特征是外力撤除后形变不消失，即它是永久的变形，但这种变形并不破坏材料的晶体结构. 实际的固体材料都不是理想的完整晶体，内部存在着杂质和缺陷，它们对材料性能的影响极大. 固体的力学性质，在很大程度上，是由缺陷的性质、数量和分布所控制的. 例如，晶粒间界的成分和结构与晶粒的成分和结构不同，往往使材料有新的性能. 非晶态金属中的原子排列和主要缺陷与晶态金属中的原子排列和主要缺陷有本质上的差别. 一种观点认为非晶态金属的高强度来源于材料中没有晶粒间界；另一种观点则认为一块非晶态金属相当于一个没有晶粒的晶粒间界.

物体在外力拉伸下开始发生形变直到断裂为止的整个过程如图 7 - 27 所示. 在 Oa 段应力与应变成比例,这是胡克定律适用的弹性范围. a 点所对应的应力称为比例极限. ab 段仍是弹性形变,但应力与应变已不成比例. b 点所对应的应力称为弹性极限. 当应力超过 b 再继续增加时就将引起范性形变,如达到图中 c 点后撤除外力,物体将沿 cO' 变化,最后留下一定的剩余应变 OO'. 应力大到图中的 d 点时,物体发生断裂,d 点的应力称为强度极限. 金属材料的强度极限是对缺陷敏感的一种性能. 用同一种材料的不同样品测得的强度极限值,往往差异很大,而且和根据理想完整晶体理论的计算值有显著的分歧. 因此,长期以来,晶体缺陷的主攻目标是金属的范性和强度问题. 金属中存在着一种称为位错的缺陷,一般将晶体的缺陷分为点缺陷和线缺陷,点缺陷指空位和填隙原子,线缺陷就是指位错,位错先是为了解释实际金属的范性和强度,作为一种假设提出来的. 在金属和高分子材料中,这个假设在 20 世纪 50 年代已为实验所证实. 从此,以位错和其他缺陷为基础的固体强度理论有所发展,但是离实用阶段还很远.

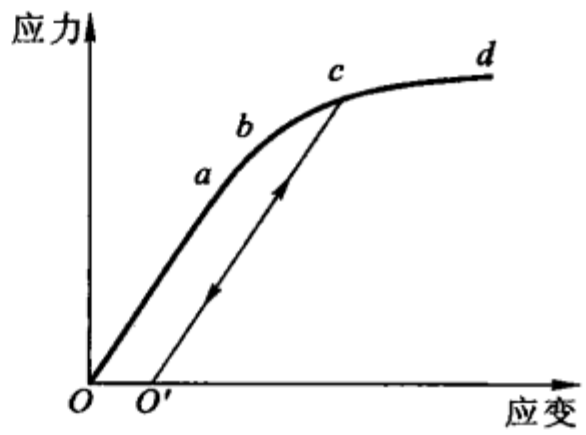


图 7 - 27

在发生范性形变后,如再加工,这时发现硬度增加,即再使它发生范性形变较前困难了. 这是由于,当已有剩余应变 OO' 后,再加工时,应力与应变将沿 $O'c$ 发生变化,这时只有达到和 c 点相当的应力才会发生范性形变. 这种加工后硬度增大的现象称为加工硬化.

物质在范性形变后的硬化现象有各种各样的应用. 例如,工程上将预先加工过的钢筋制成预应力钢筋混凝土,用锤锤打刀口可以使刀口更加锋利,碾压过的物质要比没有碾压过的物质更硬等等.

加工后的金属变硬变脆,同时电导率、磁导率、抵抗侵蚀的能力都减小. 为了恢复金属原来的性能,将金属加热到适当高的温度,然后再缓慢而均匀地冷却,可以使加工引起的变化得到恢复. 这种热处理称为退火.

为了掌握范性的规律,从而达到利用和控制范性的目的,就需要了解形成范性的微观机构.

以单晶体做拉伸实验,当应力超过弹性极限时,范性形变开始发生,用高倍显微镜观察,发现表面上出现条痕,随着应力的增大,表面上各处都出现条痕,图 7 - 28(a)中照片所示为 300 ℃时锌单晶体的滑移. 分析实验结果可得出这样的结论:条痕的出现是由于晶体的一部分相对于另一部分,沿着一定的平面(滑移面)和一定的方向(滑移方向)发生了滑动. 这种现象称为滑移,滑移的模型如图

7－28(b)所示. 滑移层在晶体表面上表现出不均匀的阶梯形带,这也就是用显

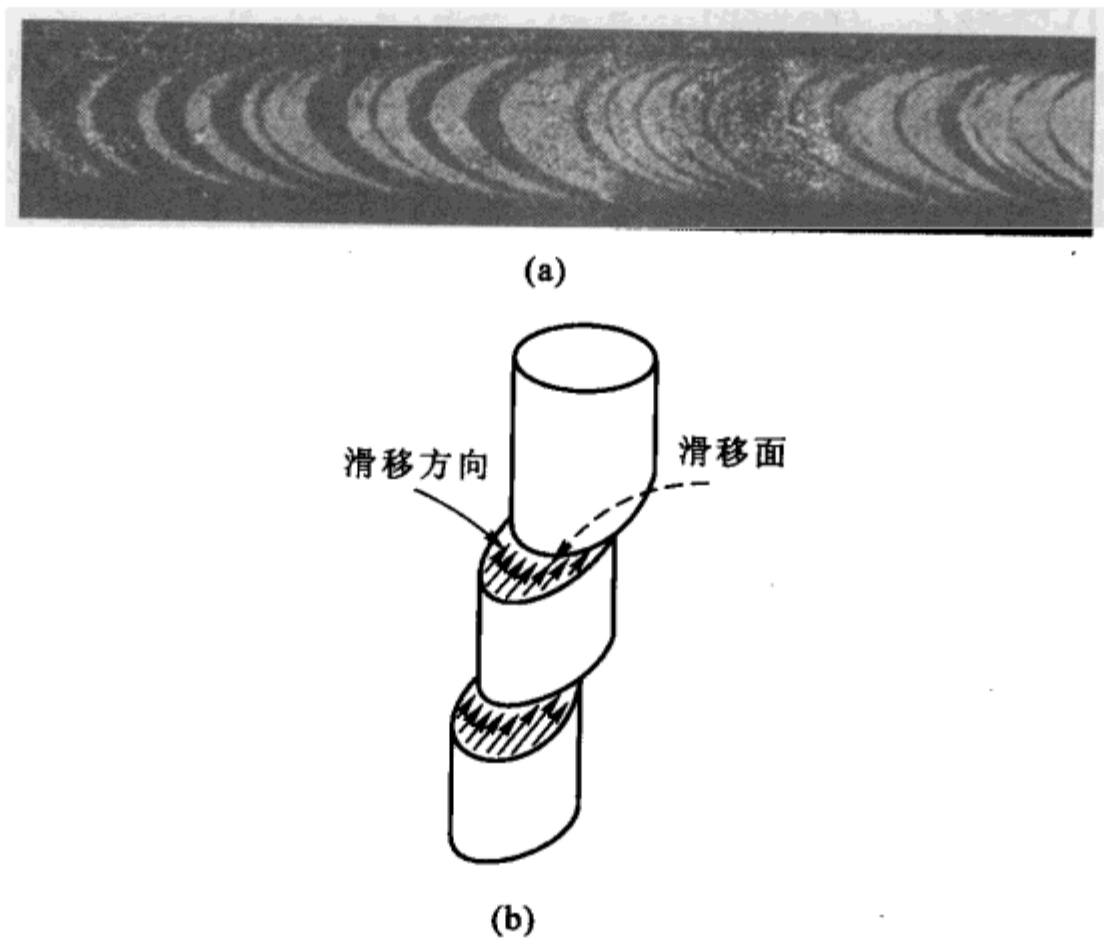


图 7－28

微镜观察到的条痕. 滑移面和滑移方向对于一定晶体来说是一定的,它们是最易发生滑移的平面和方向. 例如,空间点阵为六方体的锌单晶体,在室温下它的滑移面为六方体的底面,它的滑移方向为六角形的对角线,即有三个互成 120°角的滑移方向,至于到底沿哪一个滑移方向滑移,要看滑移面上的切应力在各个方向投影的大小而定,那一个方向最大就沿那一方向滑移. 图7－29中(a)表示这种晶体滑移前的情形,(b)表示滑移后的情形,切应力的方向是 OA,它在 OC、OD、OE 这三个滑移方向上的投影,以 OD 为最大,结果就沿 OD 方向发生滑移. 一般地说,在金属单晶体中,滑移面通常与解理面重合,即与原子排列紧密而彼此间距离最远的晶面重合.

如果对没有缺陷的理想晶体计算晶体开始滑移时需要的力,则可发现理论值比实验值大数百倍,甚至数千倍. 从理想晶体的角度来考虑,滑移的微观机制,如图 7－30 所示. 在滑移过程中,两相邻晶面 A 与 A'中对应的粒子 α、α',β、β',γ、γ',…各个错开而形成新的对应局面如 β、α',γ、β',δ、γ',…. 要将所有晶面 A' 上的粒子相对于晶面 A 都移动一个粒子间的距离,所需要的力可以根据理论计算出来. 由于理论值与实验值的巨大差别,因此不得不放弃理想晶体的滑移模型.

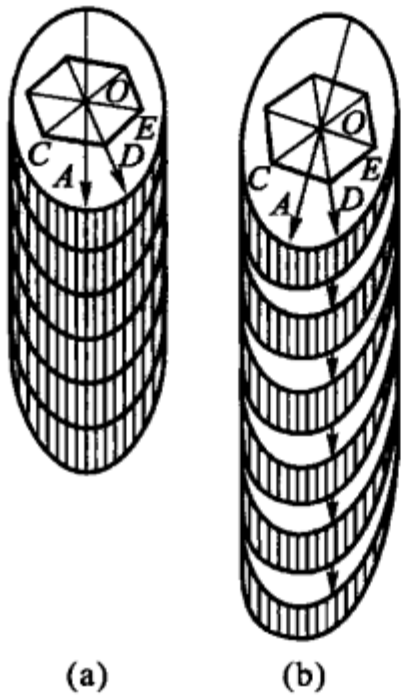


图 7 – 29

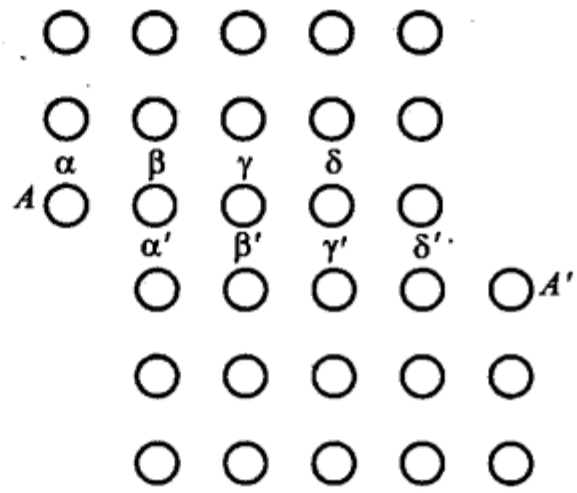


图 7 – 30

现在认为滑移是位错这一种缺陷在晶体中传播运动后的结果. 图 7 – 31 是位错的一种形式,即直线位错. 图中 *AB* 表示滑移方向,滑移面的上半部比下半部多一个铅直的粒子面,在图中圆形区域滑移面上的铅直层和滑移面下的铅直层是不对齐的,在中心处错开最多,用符号 ⊥ 表示图上直线位错的中心. 这种直线位错与游标尺上的游标很相似,位错中心上方的晶体处在被两侧压缩的状态中,下方的晶体则处在被拉伸的状态中. 当位错跑出晶体达到晶体表面时,就相当于晶体上方相对于下方滑出一个粒子间距离,也就是发生了滑移. 由于位错的运动而产生滑移的过程如图7 – 32所示.

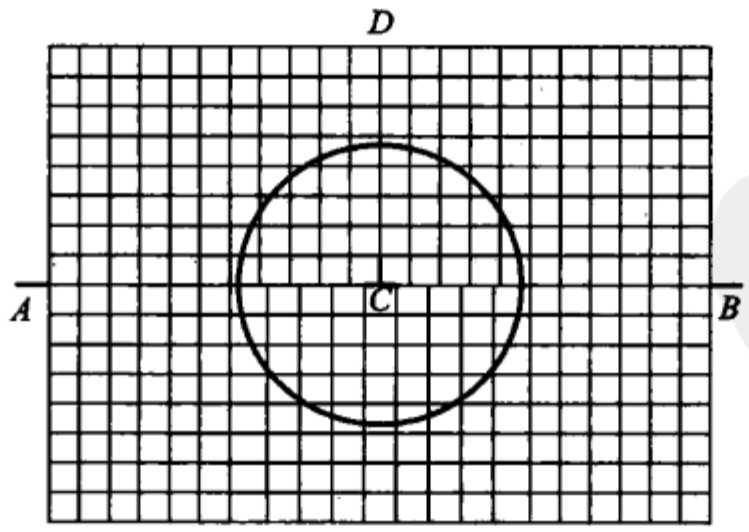


图 7 – 31

因为在切应力作用下,位错是从内部逐步移向表面的,在移动时,只是位错

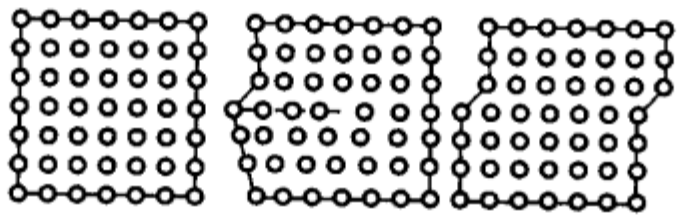


图 7－32

中心附近的原子重新排列. 因此每做一次移动所需的外力很小，所以发生滑移时的切应力很小，这说明了真实晶体弹性极限很低（即很容易滑移）的现象. 加工后，位错增多，由于位错之间能够相互阻碍运动，使范性形变难于发生，因而表现为硬度增大，即加工硬化现象. 除了直线位错以外还有螺旋位错等，这里不再讨论. 总之，位错理论成功地说明了晶体的滑移过程，说明了滑移时切应力小的原因. 此外，在晶体的成长、固体状态在高温下发生的许多重要变化过程中，位错也有十分重要的作用. 现在用电子显微镜已经可以直接看到晶体中的位错.

多晶体的范性形变一方面决定于晶体固有的性质，另一方面还决定于晶粒之间的相互作用. 实验指出，在室温时晶粒之间的结合要比晶粒本身的结合强，因此范性形变和断裂都发生在晶粒内部. 晶粒的大小对于多晶体的范性形变有很大作用，由于晶体间界有阻碍晶粒内发生范性形变的性质，因而晶粒较小的多晶体比晶粒较大的多晶体不易发生范性形变.

除了以滑移方式发生范性形变以外，还有另一种称为孪生的方式. 孪生在对称性比较低的金属里发生得比较普遍，如锌和锡一般都以这种方式发生形变. 在孪生过程中，晶体受到外力的作用，可以使各层粒子相对于某一晶面移动到镜面对称的位置. 图7－33（a）中的 *ABCD* 部分，在所受外力不大时发生切变，移动到图（b）所示的位置，如所受外力比较大，则发生图（b）中的切变后立刻转到一个

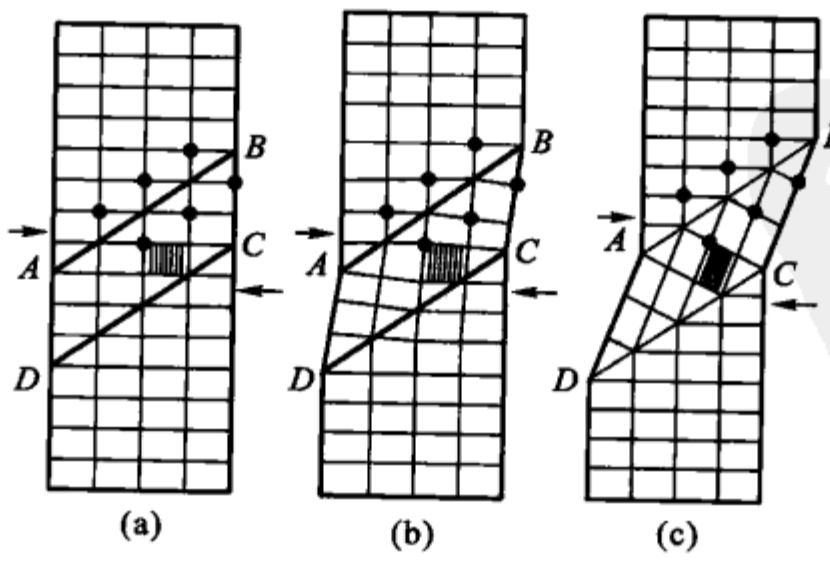


图 7－33

新的平衡位置，如图(c)所示. 形变部分粒子的排列和上面未形变的部分对 AB 面是镜面对称的，即一个是另一个在镜面 AB 中成的像. 形变部分和下面未形变部分对 CD 面也是镜面对称的. 由于镜面对称位置是平衡位置，因此外力撤去后形变仍将保留，即发生的是范性形变.

第七章思考题

1. 何谓晶面、晶棱与顶点？

2. NaCl 晶体的外形可以是立方体，也可以是八面体或立方和八面混合体，这些不同的外形有什么共同的特点？

3. 晶体有哪些宏观特性？

4. 说明单晶体、多晶体和非晶体的主要区别.

5. 说明下列物理量的意义：

(1) 平移周期；

(2) 原胞；

(3) 点阵常量.

6. 根据什么原则去选择原胞？以体心立方和面心立方为例说明这一点.

7. 说明七个晶系和十四种空间点阵的特点.

8. 化学键主要有那五种类型？说明这五种化学键的特点.

9. 结合力有什么普遍特征？

10. 相互作用能 E_p 可以写成什么形式？

11. 何谓结合能？怎样由相互作用能 E_p 求结合能的数值？

12. 对离子晶体来说，说明吸引能的幂指数 n 等于 1.

13. 何谓马德隆常数？以一维点阵为例说明求它的方法.

*14. 怎样由绝热压缩率的观测值，求离子晶体排斥能的幂指数 m？

15. 从微观上定性说明晶体的弹性.

16. 何谓杜隆－珀蒂定律？它的适用范围如何？

17. 热缺陷有哪几种基本类型？热缺陷的数目与温度有什么样的关系？

18. 如何从微观上说明固体中扩散的宏观规律？扩散系数和温度有什么关系？怎样说明？

19. 说明下列名词的物理意义：

(1) 比例极限；

(2) 弹性极限；

(3) 强度极限.

20. 何谓加工硬化？用应力应变曲线加以说明.

21. 晶体的范性形变有几种主要形式？说明与这些主要形式有关的理论.

第七章习题

1. 立方点阵的点阵常量为 a，在体心立方点阵情况下，求：

(1) 原胞的体积；

(2) 原胞的结点数；

(3) 最邻近结点间距离；

(4) 最邻近结点的数目；

(5) 以顶点到体心连线为边所形成的菱面体[图 7-8(b)]作为原胞，此原胞的体积和包含的结点数.

*2. n 重旋转对称指的是，晶体绕旋转轴转动 $2\pi/n$ 后晶体与自身完全重合这种对称性. 证明一个晶体不可能有五重旋转对称.

(提示：设 a 为点阵最小的平移周期，A、B、C 为三个相邻结点，如图7-34所示. 使晶体绕通过结点 B 并垂直于纸面的旋转轴逆时针方向转过 $2\times\frac{2\pi}{5}$ 角度，这时 C 点转到 C' 点的位置. 如晶体有五重旋转对称，因要使晶体经旋转 $\frac{4\pi}{5}$ 后能与自身完全重合，那么 C' 点必须是结点，证明 $AC'<a$.)

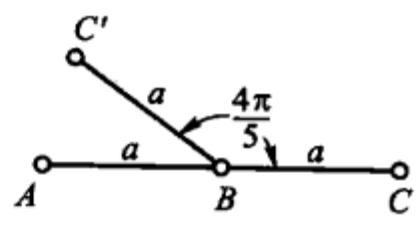


图 7-34

*3. 证明一个晶体不可能有七重旋转对称.

4. 由例题 2 中讨论，知离子晶体的相互作用能为

$$E_p=\frac{A_m}{r^m}-\frac{A_n}{r^n}=N\left(\frac{a_m}{r^m}-\frac{\alpha e_1 e_2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right),$$

已知对 NaCl 来说，$m=9.4$，$\alpha=1.75$，$e_1=e_2=e$，并知平衡状态时相邻离子间距离为 $r_0=2.81$ Å，求常量 a_m 的值.

5. 已知 NaBr 晶体在平衡状态时相邻两离子间距离为 $r_0=2.98$ Å，马德隆常数 $\alpha=1.75$，排斥能幂指数 $m=9.6$，求 NaBr 的结合能.

*6. 已知 KCl 晶体在平衡状态时相邻两离子间距为 $r_0=3.14$ Å，马德隆常数 $\alpha=1.75$，等熵压缩率为 $\kappa_S=4.8\times10^{-11}\ \mathrm{m^2/N}$，求 KCl 晶体排斥能的幂指数 m.

7. 在排斥势不变的情形下，使离子的电荷加倍，问

(1) 点阵常量发生什么变化？

(2) 绝热压缩系数发生什么变化？

(3) 结合能发生什么变化？

*8. 由于平衡位置附近相互作用能曲线的不对称性，可以设相对于平衡位置

(在这位置时 $E_p = -E_{p0}$)的势能为

$$V(x) = E_p - (-E_{p0}) = E_p + E_{p0} = cx^2 - gx^3 - fx^4,$$

式中 x 表示离开平衡位置的位移.利用玻耳兹曼分布律,在小位移的情形下,证明位移 x 的平均值 $\bar{x}$ 为

$$\bar{x} = \frac{3kTg}{4c^2},$$

从而说明 $\bar{x}$ 与温度 T 成正比,即说明了热膨胀现象.

提示:

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-V(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-V(x)/kT} dx},$$

求积分时可以将指数函数用幂级数展开,在考虑小位移的情况下只取前几项就可以了.

9. 已知将一个钠原子从钠晶体的内部移到表面上所需要的能量为 $u' = 1\ \text{eV}$,

(1) 计算室温(300 K)下空位的数目占粒子总数的百分比;

(2) 如邻近空位的钠原子跳到空位上去所需要的能量为

$$\Delta u' = 0.5\ \text{eV},$$

原子的振动频率为 $10^{12}\ \text{s}^{-1}$ 相邻两钠原子之间距离为 3.71 Å,计算室温下钠的自扩散系数.

第八章　液　　体

§1. 液体的微观结构　液晶

一、液体的微观结构

液体的性质介于气体与固体之间. 一方面,它像固体那样具有一定的体积,不易压缩;另一方面,它又像气体那样,没有一定的形状,具有流动性,而且,在物理性质上也是各向同性的. 液体的这种宏观特征是由它的微观结构所决定的.

1. 液体分子的排列情况　在熔化及结晶时,大多数物质的体积只改变10%左右,因此分子间平均距离只改变3%左右. 这说明,液体中的分子,和固体中的分子一样,也是密集在一起的,相互作用力的数量级也是相同的. 用伦琴射线研究熔化与结晶过程时发现,液体分子在很小范围内(线度与分子距离同一个数量级),在一个短暂时间中排列保持一定的规则性,具有近程有序的特点,而不像晶体那样,在很大范围内排列都是有规则的,即液体不具有远程有序的特点. 液体中这种能近似保持规则排列的微小区域是由诸分子暂时形成的,边界和大小随时都在改变,有时这种区域会完全瓦解,有时新的区域又会形成. 在区域内部,液体分子的排列是近程有序的. 因此,液体是由许多彼此之间方位完全无序的这种微小区域构成的,在宏观上就表现为各向同性. 液体的这种结构和非晶体完全相同. 例如,对非晶体金属说,原子排列不具有远程有序的特点,较为无序,约在小于15 Å的范围内具有近程有序的特点. 因此,非晶体可以认为是"冷冻了"的液态金属.

2. 液体分子热运动的情况　由于液体分子间的距离很小,分子间的相互作用力很大,因此液体分子的热运动与固体相近,主要是在平衡位置附近做微小振动. 但是与固体相比,液体的结构毕竟松散些,分子间空隙大一些,因此液体分子不会长时间在一个固定的平衡位置上振动,仅仅能保持一个短暂的时间. 在某一平衡位置上振动一段时间后,就转到另一个平衡位置上去振动,经过一段时间后,又转到第三个平衡位置上去振动,从而液体分子可以在整个体积中移动. 液体分子在各个平衡位置振动的时间长短不一,但在一定的温度及压强下,各种液体都有其一定的平均值,称为定居时间. 对于液态金属,其数量级为10^{-10} s. 为了

形象化,可以把液体分子的热运动譬喻为游牧生活,短时间的搬迁和比较长期的定居生活交替进行.定居时间比起分子在平衡位置附近振动的周期来,还是很大的,所以分子的排列虽然不断变化着,但就一个分子附近的情况说,在分子排列有较大变化之前,已经振动过千百次以上,定居时间 τ 的大小既体现了分子力的作用,又体现了热运动的作用.分子排列得越紧密,分子间的相互作用就越大,分子也就越不容易移动,因而 τ 就越大.温度升高时,分子热运动的能量增大,定居时间 τ 就减小.在通常情况下,外力作用在液体上的时间总比定居时间 τ 大得很多,在这时间内,分子已可以有很大的移动,因而液体将在外力作用下流动,这就是流动性.如果外力的作用时间小于 τ,这时就能发生弹性形变、脆性断裂等一系列典型的固体所特有的力学现象.在非常强的冲击力作用下,液体会像玻璃似的裂成碎块.

二、液晶

某些有机化合物(目前已知的约有 3 000 余种)在加热时,并不直接由固态变为液态,而是要经过一个(或几个)介于固态与液态之间的过渡状态,这种处在过渡状态的物质称为液晶.液晶的力学性质像是液体,它具有液体的流动性,液晶的光学性质像是晶体,它具有晶体的有序性.从某个方向看来,液晶的分子排列比较整齐,具有远程有序特点,但从另一个方向看时,分子是杂乱排列的,只是有近程有序特点,没有不可改变的固定结构.因此,它既具有液体的流动性,又具有晶体的光学各向异性等性质.液晶只能存在于一定的温度范围内,这个温度范围的下限 T_1 称为熔点,其上限 T_2 称为清亮点.温度 $T < T_1$ 时为普通的晶体,温度 $T > T_2$ 时为各向同性的液体.只在这个温度范围内,物质才处于液晶态,才具有种种奇特的性质和许多特殊的用途.

根据分子的不同排列情况,液晶可分为下列三种类型:

1. 向列型液晶 如图 8-1(a)所示,分子呈棒状,分子的质心没有长程的有序性,分子排列方式很像一大把筷子,分子沿上下方向排列比较整齐,但沿前后左右方向排列可以变动,并不规则.具有不易变形的棒状分子这种形态的化合物都能形成向列型液晶.向列型液晶材料一般是人工合成的有机物质,目前常用的是一类叫做甲亚胺族的化合物.在两块镀有透明的导电电极的玻璃间夹有一薄层向列型液晶(厚度在 10 μm 左右),如图 8-2(a)和图 8-2(b)所示.当电极间未加电压时,液晶的分子呈平行排列,液晶盒是透明的,如图 8-2(a)所示,当外加电压超过某一值时(约几十伏),液晶中产生了湍流,液晶盒就变成混浊的了,就像磨砂玻璃一般,如图 8-2(b)所示,图中液这个字看不见了.去掉外电压,盒子又立刻恢复透明,这种现象称为动态散射.利用这一效应可以制作各种显示器件,如仪器上数码文字和图像的显示,电控亮度玻璃窗等等.用作数码显

示时，因为观察的是反射光，而不是透射光，情形正好和观察透射光时相反. 图 8－2(c)是在数码上不加电压时情形，这时数码 8 这一个字看不见，而在数码上加电压时，数码 8 这一个字就显示出来了，如图 8－2(d)所示.

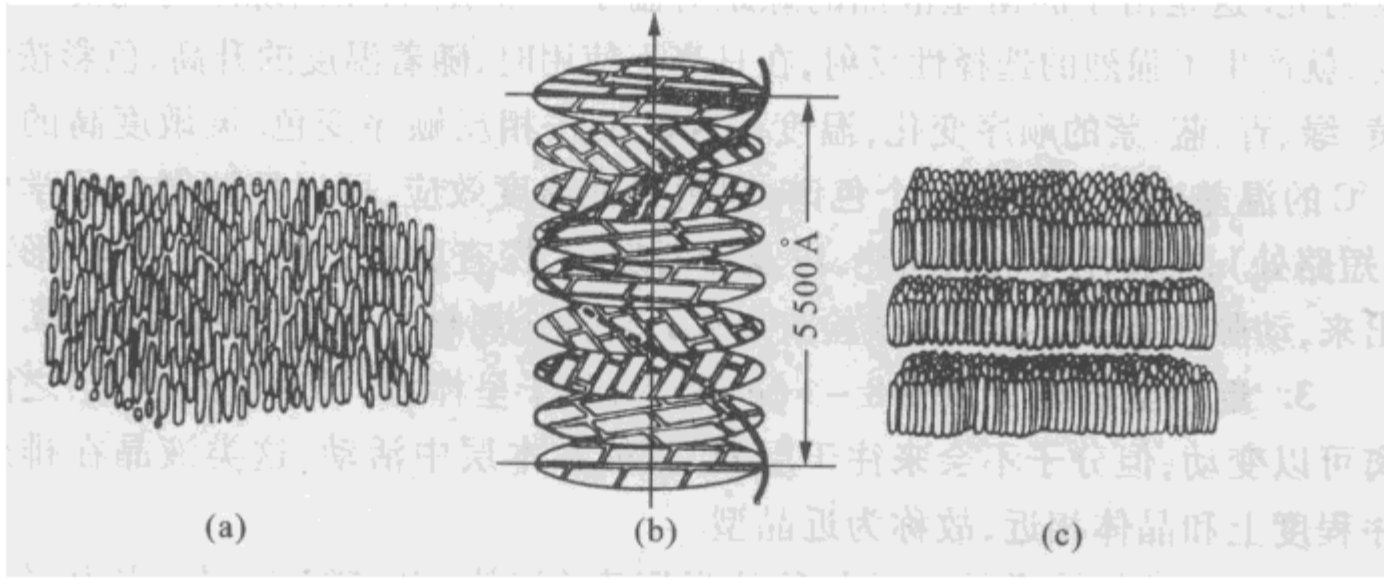


图 8－1

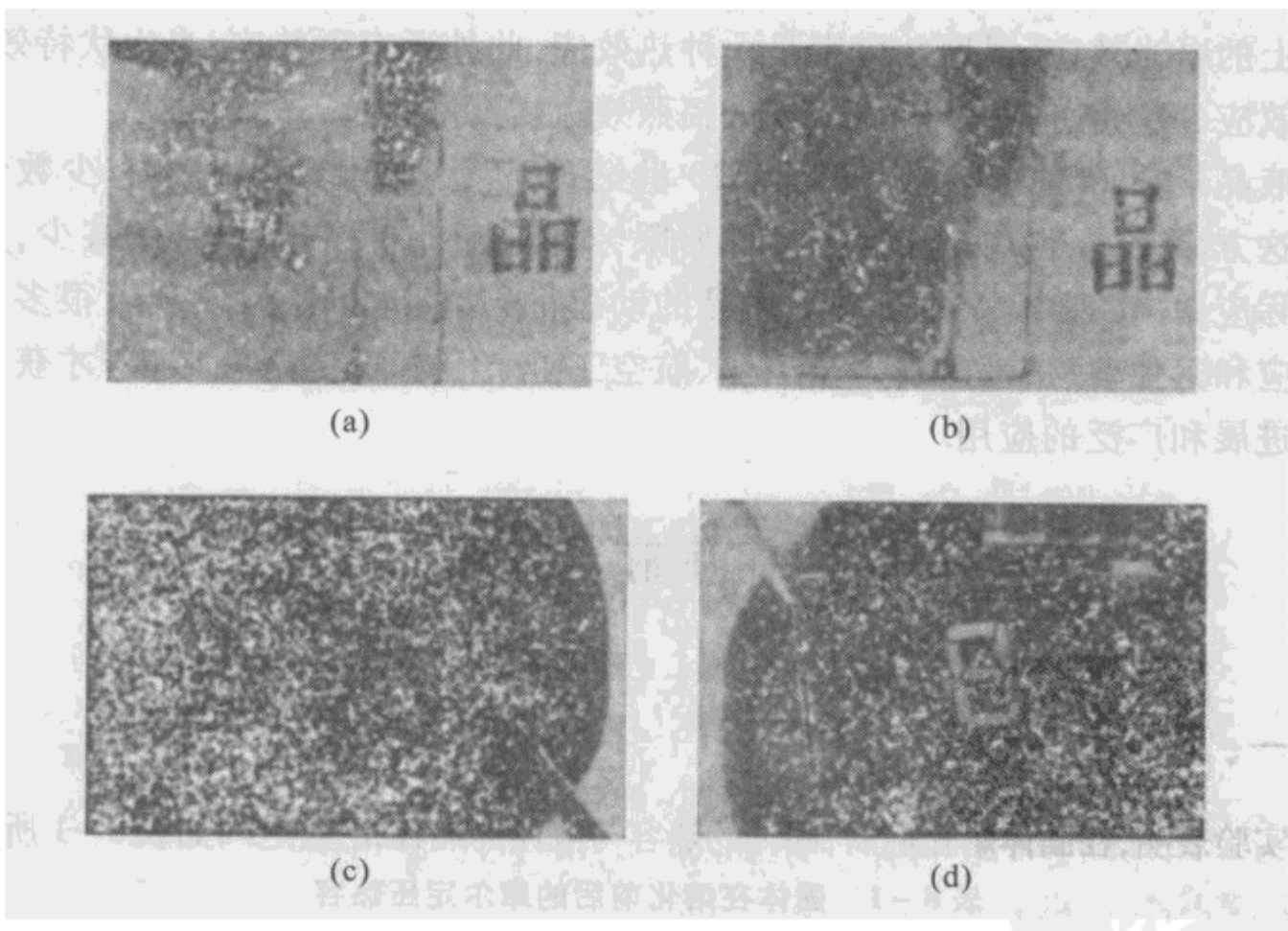


图 8－2

2. 胆甾型液晶　如图 8－1(b)所示，它包含着许多层分子，每层分子的排列方向相同，但相邻两层分子排列方向稍有旋转，夹角约为 15′，这样层层地叠起来形成螺旋结构. 当分子层的排列旋转了 360°时就又回到原来方向，这种分

子层排列完全相同的两层间的距离称为胆甾型液晶的螺距. 胆甾型液晶一般是用胆固醇作主要原料再与某些有机酸(例如壬酸、油酸、苯甲酸等)反应所成的酯类化合物. 胆甾型液晶具有引人注目的温度效应,随着温度的变化,有选择地反射光. 这是由于胆甾型液晶的螺距对温度非常敏感,而当螺距与光的波长一致时,就产生了强烈的选择性反射,在日光下使用时,随着温度的升高,色彩按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的顺序变化,温度下降时又按相反顺序变色. 灵敏度高的在不到 1 ℃的温差内就可显出整个色谱. 利用这种温度效应,可以探测微电子学中热点(短路处),检查制冷机的漏热,以及诊断疾病,探查肿瘤(如癌可以热点形式检查出来,动脉梗塞可以冷点形式检查出来),探知金属材料和零件的缺陷等等.

3. 近晶型液晶 如图 8-1(c)所示,分子呈棒状,排列成层,各层之间的距离可以变动,但分子不会来往于层间,只能在本层中活动. 这类液晶在排列的有序程度上和晶体相近,故称为近晶型.

液晶的独特性质是它对各种外界因素(如热、电、磁、光、声、应力、气氛、辐射等)的微小变化都很敏感,很小的外界能量就能使它的结构发生变化,从而使相应的功能发生变化. 前面已提到的动态散射是一种电光效应,现已发现有 15 种以上的电光效应. 温度效应则是一种热效应,此外还有磁效应、光生伏特效应、超声效应、应力效应、物理化学效应、辐照效应,等等.

液晶早在 1881 年就已发现,从 20 世纪 30 年代到 50 年代一直有少数学者从事这方面工作,但由于当时的条件所限,对液晶的结构和性质了解甚少,亦缺乏实际应用. 直到 1968 年发现了液晶的动态散射现象,继之又发现了很多的电光效应和其他效应,液晶在电子工业、航空工业、生物、医学等领域内,才获得重要的进展和广泛的应用.

§2. 液体的物体性质

一、 热容

实验表明,在固体熔化前后,固体的热容与液体的热容相差很少,如表 8-1 所示.

表 8-1 固体在熔化前后的摩尔定压热容

物 质	钠 Na	汞 Hg	铅 Pb	锌 Zn	铝 Al	氯化氢 HCl	甲烷 CH_4
$C_{p,m}$(固态)/ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	31.82	28.05	30.14	30.14	25.71	51.37	41.87
$C_{p,m}$(液态)/ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	33.50	28.05	32.24	33.08	26.17	61.81	56.52

但气态物质的热容和液态物质的热容相差较大. 例如,气态汞的摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 约为 20.9 J·mol^{-1}·K^{-1},而液态汞的摩尔定容热容为 25.1 J·mol^{-1}·K^{-1}. 这些数据说明液体和固体内部热运动的情况相近,而液体和气体内部热运动的情况则差别较大. 气体分子的热运动包括平动、振动和转动,固体分子的热运动主要是热振动. 因此,从液体的热容和固体的热容相近这一事实说明,液体中分子热运动的主要形式也是热振动. 由于液体的热膨胀系数比固体的热膨胀系数大得多,因此,对液体来说,定压热容和定容热容相差较大,如表 8 -2 所示.

表 8 -2 液体的摩尔定压热容与摩尔定容热容

物 质	氢 H_2	氩 Ar		汞 Hg		钾 K	水 H_2O	
	20K	93.9K	140.4K	273K	373K	347K	298K	330K
$C_{p,m}$(J·mol^{-1}·K^{-1})	18.42	44.46	64.52	28.14	27.51	33.33	75.41	75.78
$C_{V,m}$(J·mol^{-1}·K^{-1})	11.72	23.06	19.47	25.00	22.82	30.35	74.64	73.90

二、 热膨胀

温度升高时液体体积增大的现象称为热膨胀. 热膨胀的原因之一,是分子间引力及斥力的不对称性,这和固体热膨胀的原因相同;原因之二是液体内部孔隙的出现,这种孔隙使液体具备海绵的特点. 在温度改变量 Δt 不大时,体积的相对增量$\frac{\Delta V}{V}$是和 Δt 成正比的,即

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta t, \tag{8.1}$$

β 就是液体的体膨胀系数. 液体的体膨胀系数比气体要小,并随着温度的升高而增大,随着压强的增大而减小,如表 8 -3 和表 8 -4 所示.

表 8 -3 液体的体膨胀系数和温度的关系

物 质	CO_2			酒 精			乙 醚		
温度/℃	-37	-20	0	-90	-50	-10	0	60	100
压强/atm	42	42	42	1	1	1	1.2	1.2	1.2
β/K^{-1}	0.00230	0.00244	0.00270	0.00124	0.00131	0.00147	0.00152	0.00214	0.00279

表 8－4 液体的体膨胀系数和压强的关系

物　　质	甲　　醇	乙　　醇	二硫化碳
$\frac{\beta_1}{\beta_{12\,000}}$	4.29	4.50	5.47
$\beta_{12\,000}/K^{-1}$	2.89×10^{-4}	2.68×10^{-4}	2.62×10^{-4}

表中 β_1 和 $\beta_{12\,000}$ 分别表示 1 大气压和 12 000 大气压下的体膨胀系数.

三、 热传导

液体中热传导的机制和固体相似，也是靠热振动之间的相互联系，将热运动能量逐层传递的. 由于热传导系数很小，所以由这种机制所传递的热量是很小的. 例如，如果将水倒入试管中，并用酒精灯的火焰将试管的上端加热以避免发生对流，就可以发现水的导热系数是很小的(图 8－3). 这时很容易使试管中上部的水沸腾，下部的水仍是冷的. 如果水温原来是 0 ℃，用一个砝码把一些冰块坠到管底，则将发现冰块不会熔化. 因液体的导热系数很小，所以，在需要加速热交换时，总是要利用对流现象. 熔化的金属因有电子气导热，所以导热系数很大，而且和电导率是成正比的. 表 8－5 列出了几种液体的导热系数的值. 表中导热系数 κ 的单位为 $J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$.

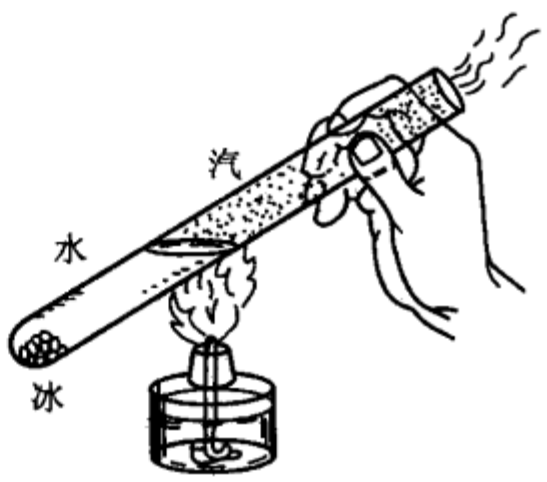


图 8－3

表 8－5 液体的导热系数

物　　质	水(20 ℃)	乙　醇(250 ℃)	甘　　油
$\kappa/(J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1})$	5.97×10^{-1}	1.80×10^{-1}	2.85×10^{-1}

四、 扩散

实验的结果表明，液体中物质的扩散系数比固体中稍大，而气体中物质的扩散系数要比固体和液体中物质的扩散系数大十万倍. 这说明液体分子的热运动情况和固体粒子热运动情况相似，扩散的机制也相似. 自扩散系数为

$$D=\frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau}, \tag{8.2}$$

式中 τ 为定居时间，δ 为两相邻平衡位置间平均距离(数量级为液体分子之间的平均距离). 因为定居时间 τ 和温度 T 之间的关系近似为

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta W}{kT}}, \tag{8.3}$$

式中 k 为玻耳兹曼常量，ΔW 是分子从一个平衡位置转向另一个平衡位置时的激活能，τ_0 是分子在平衡位置振动的周期. 所以，扩散系数

$$D = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta W}{kT}} = D_0 e^{-\frac{\Delta W}{kT}}, \tag{8.4}$$

式中 D_0 是一个和温度关系不大的系数. 可见扩散系数随着温度的增高增加得很快，这一点和实验结果是完全符合的. 由于液体的扩散系数很小(表 8－6)，扩散过程缓慢，因而没有搅动或对流时，液体浓度不容易趋向均匀. 当对流不存在时，气体浓度趋于均匀的过程可以在几秒钟或几分钟内完成，而在液体中则可能延长到几天或几个月.

表 8－6　液体中物质的扩散系数

扩散物质	扩散于	温度/℃	扩散系数/($m^2 \cdot s^{-1}$)
食　盐	水	10	9.3×10^{-10}
糖	水	18	3.7×10^{-10}
金	铅熔液	490	4.6×10^{-12}

例如，对水来说，水分子在平衡位置的振动周期为

$$\tau_0 \approx 10^{-13}\ \text{s}, \Delta W \approx 1.3 \times 10^4\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

因而在室温下 $T \approx 300$ K 时，

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta W}{kT}} \approx 10^{-11}\ \text{s}.$$

这一数字表明，平均说来，水分子在平衡位置振动 100 次以后，即经过 10^{-11} s 的时间，才从一个平衡位置转向另一个平衡位置. 两相邻平衡位置的平均距离为 $\delta \approx 3 \times 10^{-10}$ m. 所以，水的自扩散系数为

$$D = \frac{1}{6}\frac{\delta^2}{\tau} \approx 1.5 \times 10^{-9}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

五、 黏性

液体的黏性系数比气体大得多，不仅如此，黏性系数与温度的关系也截然不同. 在气体的情况下，温度越低，黏性系数越小，黏性系数 η 与绝对温度 T 的平方根成正比. 在液体的情形下，温度越低，黏性系数越大，而且随着温度的降低黏性系数 η 是近似地按指数规律增大的. 表 8－7 中列举了几种不同温度下水的黏性系数的值. 液体的黏性系数的这种特点是由液体中热运动的特点所引起的. 液

体分子的热运动，主要是在平衡位置附近做微小的振动. 平均说来，每隔一段时间 τ（即 §1. 中所讲的定居时间）就变换一次平衡位置. 分子改变平衡位置的次数越少，液体的流动性就越小，而黏性也就越大，可见，定居时间 τ 越大，液体的黏性系数 η 也就越大，因而，液体中黏性系数 η 是和定居时间 τ 成正比的. 由于定居时间 τ 近似地为 $\tau=\tau_0 e^{\frac{\Delta W}{kT}}$，所以

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{\Delta W}{kT}}, \tag{8.5}$$

式中 η_0 是一个和温度关系不大的系数. 对于液体的黏性系数，有一经验公式：

表 8-7 水的黏性系数与温度的关系

温 度/℃	黏性系数/(N·s·m^{-2})
0	0.001 793
20	0.001 006
40	0.000 675
80	0.000 356
100	0.000 284

$$\eta=\frac{c}{(a+t)^n}, \tag{8.6}$$

式中常数 a、c 和 n 对于各种液体有不同的数值，如表 8-8 所示. 计算结果和实验数据符合得还算不错.

表 8-8 几种液体的常数 a、c 和 n 的数值

物 质	c	a	n
水(5.47~100℃)	5.984 9	43.252	1.542 3
戊 烷	19.459 0	165.950	1.729 5
三 氯 甲 烷	20.424 4	168.330	1.619 6
乙 醇	251 908 000	209.630	4.373 1

§3. 液体的表面性质

一、 表面张力

很多现象说明，液体的表面有如紧张的弹性薄膜，有收缩的趋势. 例如，钢针

放在水面上不会下沉，仅仅将液面压下，略见弯形；荷叶上的小水珠和焊接金属时熔化后的小滴焊锡是呈球形的. 既然液体表面像紧张的弹性薄膜，则表面内一定存在着张力. 在表面上想象地画一根直线，直线两旁的液膜之间一定存在着相互作用的拉力，拉力的方向和所画的线段垂直，液体表面上出现的这种张力，称为表面张力. 表面张力类似于固体内部的拉伸应力，只不过这种应力存在于极薄的表面层内，而且不是由于弹性形变所引起的，是表面内分子力作用的结果.

表面张力的大小可以用表面张力系数 α 来描述. 设想在液面上作一长为 L 的线段，则张力的作用表现在，线段两边液面以一定的拉力 F 相互作用，而且力的方向恒与线段垂直，大小与线段长 L 成正比，即

$$F = \alpha L, \tag{8.7}$$

比例系数 α 就是液体的表面张力系数，它表示单位长度直线两旁液面的相互拉力.

下面我们从外力做功的角度给出表面张力系数 α 的另一定义. 液面因存在表面张力而有收缩的趋势，要加大液体表面，就得做功. 设想一沾有液膜的铁丝框 $ABCD$（图 8－4），其中长为 L 的 BC 边是可以滑动的. 由于液膜有上下两个表面，所以，按(8.7)式，有力 $2\alpha L$ 作用在 BC 边上. 要使 BC 边保持不动，必须加一个力 F'，方向和液膜给 BC 的力相反，大小则和它相等，即

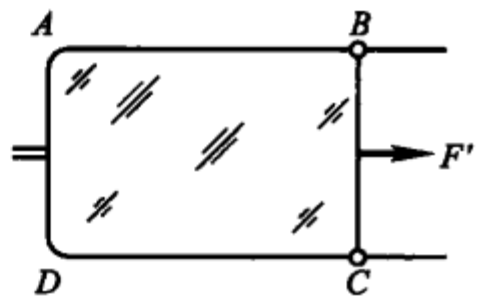


图 8－4

$$F' = 2\alpha L.$$

设想 BC 边移动一距离 Δx，则在这个过程中，外力 F' 所做的功为

$$\Delta A = F'\Delta x = 2\alpha L \cdot \Delta x = \alpha \Delta S,$$

式中 $\Delta S = 2L\Delta x$ 是在 BC 边移动过程中所增加的液面面积. 由此可见，表面张力系数 α 等于增加单位表面积时，外力所需做的功. 这就是表面张力系数 α 的另一个定义. 还可以从能量的角度给出表面张力系数 α 的定义. 由于在移动过程中，外力 F' 始终与液面给 BC 边的力大小相等，方向相反，因而外力 F' 所做的功 ΔA 完全用于克服表面张力，从而转变为液膜的所谓表面能 E. 液膜所增加的表面能 ΔE，即为外力 F' 所做的功 ΔA，所以

$$\Delta E = \Delta A = \alpha \Delta S,$$

因而

$$\alpha = \frac{\Delta E}{\Delta S}. \tag{8.8}$$

这就说明，表面张力系数 α 在数值上等于增加单位表面积时所增加的表面能. 严格说来，表面能是在等温条件下能转化为机械能的表面内能部分，在热力学中

称为表面自由能. 所以,从能量角度看,表面张力系数 α 就是增加单位表面时所增加的表面自由能,这是表面张力系数的第三个定义. 或者说,表面张力系数 α 就是单位表面的表面自由能.

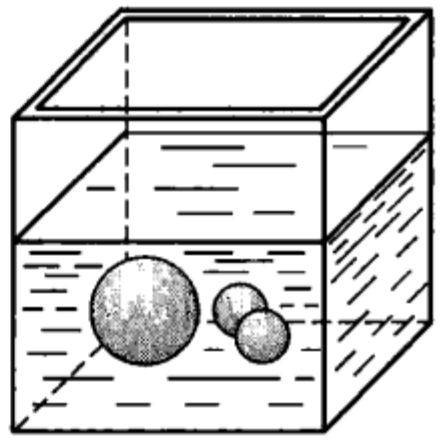


图 8-5

不受任何合外力作用的液体,即液体所受的重力和其他外力的合力为零时,在表面张力的作用下应使表面自由能为极小. 因表面自由能与表面面积成正比,所以液体应取表面积为最小的球体形状. 这一论断可以用实验来验证. 使水和酒精混合物的密度等于橄榄油的密度,混合物中的橄榄油就因重力与浮力抵消而所受合外力为零,这时橄榄油在水和酒精的混合物中呈球形(图 8-5).

表 8-9 几种液体的表面张力系数

物 质	t/℃	α/(10^{-3} N·m^{-1})
水	18	73
液体空气	-190	12
酒 精	18	22.9
苯	18	29
醚	20	16.5
汞	18	490
铅	335	473
铂	2 000	1 819
水-苯	20	33.6
水-醚	20	12.2
汞-水	20	472

各种液体表面张力系数 α 的数值是很不相同的,如表 8-9 所示. 从表中可以看出,表面张力系数首先与液体的成分有关,密度小的、容易蒸发的液体的表面张力系数较小,特别是液氢和液氦的表面张力系数很小,而熔化金属的表面张力系数则很大. 其次,表面张力系数与温度有关,温度升高,α 就减小,实验表明,α 与温度的关系近似地为一线性关系. 再者,α 的大小还与相邻物质的化学性质有关. 例如,20 ℃ 时,在水与苯为界的情形,水的表面张力系数为 33.6×10^{-3} N/m,在与醚为界的情况下,则为 12.2×10^{-3} N/m. 最后,表面张力系数还

与杂质有关,加入杂质能显著改变液体的表面张力系数,有的杂质能使表面张力的系数减小,而有的杂质却能使表面张力的系数增大. 能使表面张力系数减小的物质称为表面活性物质. 肥皂就是最常见的,能使水的表面张力系数显著减小的表面活性物质. 肥皂水的表面张力系数(约为 40×10^{-3} N/m) 比水的表面张力系数小得多. 一般说来,醇、酸、醛、酮等有机物质大都是表面活性物质. 在冶金工业上,为了促使液态金属结晶速度加快,就在其中加入表面活性物质. 在钢液结晶时,加入少量的硼就是为了这个目的. 硼的浓度在 0.1% 以下时,能使钢的表面张力系数大大减小,如表 8 - 10 所示.

表 8 - 10　钢的表面张力系数和硼的含量的关系

硼的含量/%	0.00	0.01	0.02	0.06	0.12
$\alpha/(\mathrm{N\cdot m^{-1}})$	1 380	1 280	1 240	1 180	1 200

[**例题 1**]　水和油边界的表面张力系数 $\alpha=1.8\times10^{-2}$ N/m,为了使 1.0×10^{-3} kg 质量的油在水内散布成半径 $r=10^{-6}$ m 的小油滴,需要做多少功? 散布过程可以认为是等温的,油的密度为

$$\rho = 90\ \mathrm{kg/m^3}.$$

[**解**]　一个大油滴在等温地散布成大量的小油滴时,能量仅仅消耗在形成增加的表面积上,因而所需做的功为

$$A = \alpha\Delta S,$$

式中 ΔS 是增加的表面积. 设 N 是小油滴的数目,R 是大油滴的半径,则

$$\Delta S = 4\pi(Nr^2 - R^2),$$

因油的质量 m 不变,所以

$$m = \frac{4}{3}\pi R^3\rho = N\cdot\frac{4}{3}\pi r^3\rho.$$

由此得到

$$N^{\frac{1}{3}} = \frac{R}{r}.$$

因而

$$\Delta S = 4\pi N^{\frac{2}{3}}r^2(N^{\frac{1}{3}} - 1).$$

小油滴的数目 N 可由

$$m = N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

求得,其值为

$$N = 3m/4\pi r^3 \rho.$$

因 1 与 $N^{\frac{1}{3}}$ 比较可以忽略,最后求得

$$A = \frac{3m\alpha}{r\rho} = 6.0 \times 10^{-2}\ \text{J}.$$

功 A 与 r 成反比可以这样理解,即小油滴的数目 $N \propto \frac{1}{r^3}$,小油滴总面积 $S \propto r^2 N$,因而 $S \propto \frac{1}{r}$,在小油滴总数 N 很大时 $\Delta S \approx S$,所以做的功 A 就与 r 成反比.

二、 表面层内分子力的作用

从微观的角度看来,液体的表面并不是一个几何面,而是有一定厚度的薄层,称为表面层. 表面层的厚度等于分子引力的有效作用距离 s. 由于表面层内分子力的作用,表面层内出现了张力,这种张力就是表面张力. 事实上,由于分子力是吸引力和排斥力两部分组成的,所以,因液体分子间相互作用而引起的应力,也可以分为吸引力所引起的引应力和排斥力所引起的斥应力这两部分. 在液体内部,引应力和斥应力的大小都和所取截面的方位无关. 在表面层内则不然. 排斥力的有效作用距离很短,可以认为是分子在接触时才起作用,因而除液体的极表面以外,表面层中其他各点处的斥应力,其大小仍与所取截面的方位无关. 对引应力来说,情况就不同了. 考虑表面层中任一点 O(图 8-6),因球心为 O,半径为 s 的球内所有分子都能与 O 点处分子有引力相互作用,所以图中箭头所指的方向情况就各不相同. 因此,表面层内引应力的大小应与所取截面的方位有关,方向也不一定与截面垂直. 表面张力就是由表面层中引应力的这种各向异性所引起的.

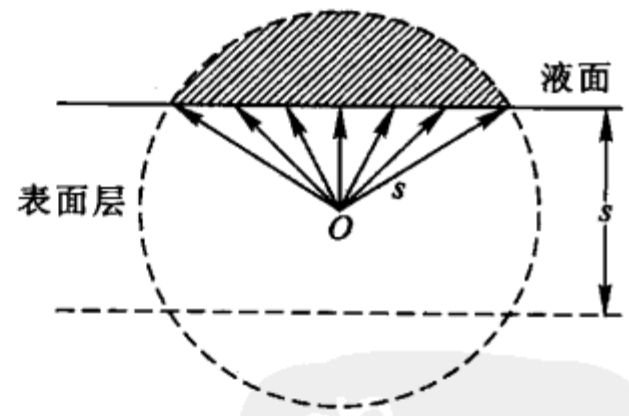


图 8-6

首先,我们简单地从能量的观点,说明表面层中存在着张力. 表面层中分子,和内部分子相比,缺少了一些能吸引它的分子(图 8-6 中画斜线的部分),因此,由引力所引起的负势能少了一些,也就是势能高了一些. 表面越大,在表面层中的分子数就越多,整个表面层的势能就越大. 液体表面增大时,表面层的势能就要增大,反之则要减小. 因为势能总是有减小的倾向,因此表面就有收缩的趋

势，从而说明表面上存在有张力. 从微观看来，表面自由能就是在等温的条件下表面层中所有分子的势能.

其次，在表面层中作一垂直于液面的截面 dA（图 8－7），我们将从微观上证明，截面 dA 两边分子间的引力 $F_{引}$ 大于斥力 $F_{斥}$，从而直接说明表面层中存在有张力. 为此，我们在表面层内再作一个平行于液面的截面 dA'，大小与 dA 相等，其中心在表面层中高度与 dA 相同. 截面 dA' 两边分子间引力和斥力分别用 $F'_{引}$ 和 $F'_{斥}$ 来表示. 设想在表面层中作一圆柱体，下底面在 dA' 上，上底面在液体表面上. 由于作用在液柱四周的力都垂直于柱面，又由于轴对称，因此液柱所受的水平方向各力的合力为零，所以，考虑液柱的平衡条件时，只需要考虑垂直方向的三个力，即只需考虑通过上底面作用在液柱上的力，通过下底面作用在液柱上的力，以及液柱所受的重力. 由于 $F'_{引}$ 和 $F'_{斥}$ 都很大，约为 10^4 大气压力，所以，通过上底面作用在液柱上的大气压力，和液柱所受的重力，都可以忽略不计. 因而，由液柱的平衡条件得到

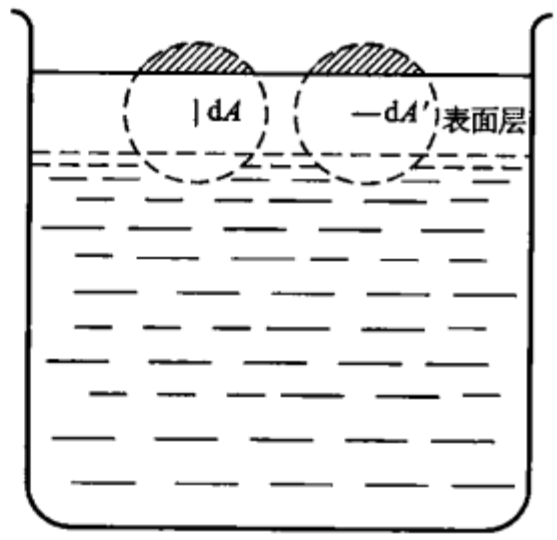


图 8－7

$$F'_{引} = F'_{斥}. \tag{8.9}$$

因为斥力的有效作用距离 s' 比引力的有效作用距离 s 小得多，即 $s' << s$，因而除了液体的极表面以外，在厚为 s 的表面层中其他各处，单位截面两旁液体之间的斥力，与所取截面的方位无关，也就是说

$$F_{斥} = F'_{斥}. \tag{8.10}$$

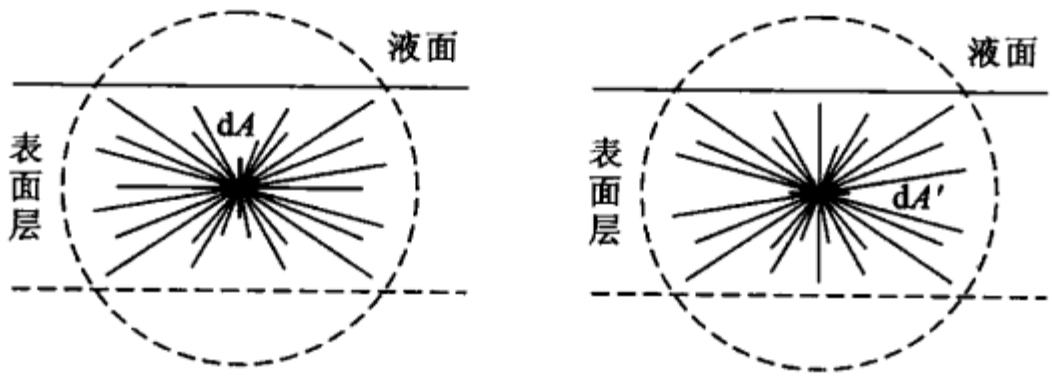


图 8－8

但是，表面层中各处引力的大小却是与截面的方位有关的. 例如，以 dA 和 dA' 来说，$F_{引} > F'_{引}$. 这一点可以从两个方面说明. 图 8－8 中每一条连线表示可能在截面 dA 或 dA' 上产生引力的分子对. 由图可见，参与产生 $F_{引}$ 的分子对数目，比参与产生 $F'_{引}$ 的分子对数目要多. 这是由于参与产生引力的分子对数目，在垂直于截面的方向最多，对 dA 说，液体外没有分子的结果，减少的只是原来与 dA 方向平行的数目很少的连线，而对 dA' 说，减少的却是与 dA' 方向垂直的原来很密集的连线. 另一方面，由于 $F_{引}$ 和 $F'_{引}$ 都分别垂直于 dA 和 dA'，因此，计算每一分子对对引力的贡献时，只需要考虑它在垂直于截面方向的分力. 所以，同样的吸引力，越靠近垂直于截面的方向，对引力的贡献也越大. 对 dA 说，缺少的分子对是对引力贡献小的部分，而对 dA' 来说，缺少的分子对是对引力贡献大的部分. 由此可见，参与产生 $F_{引}$ 的分子对数目既多，

又密集在靠近于与 dA 垂直的方向，这两种因素都使 $F_{引}$ 大于 $F'_{引}$. 结果得到

$$F_{引} > F'_{引}.$$

将(8.9)与(8.10)两式代入上式，最后得到

$$F_{引} > F_{斥}.$$

从而直接地说明了表面层中存在张力.

[例题 2] 水的表面张力系数 $\alpha = 7.3 \times 10^{-2}$ N/m，表面层厚度 $d = 1.0 \times 10^{-9}$ m，用应力(单位面积上的作用力)表示表面张力，计算表面应力的大小.

[解] 在液面上作一长度为 l 的线段，线段两边液面以一定的拉力 f 相互作用，

$$F = \alpha l.$$

因为表面层的厚度为 d，所以，长度为 l 的表面层的截面积为 ld. 表面应力为

$$\frac{F}{ld} = \frac{\alpha}{d} = 7.3 \times 10^{7} \text{ N/m}^2.$$

三、 球形液面内外的压强差

在肥皂泡、水中的气泡、液滴以及固体与液体接触的地方，液面都是弯曲的. 在某些情况下可能是凸液面(如液滴、水银温度计中水银面)，在另一种情况下，则可能是凹液面(如水中的气泡、细玻璃管中水面). 这时，由于表面张力的存在，液面内和液面外有一压强差，称为附加压强. 在凸面的情形下，附加压强是正的，即液面内部的压强大于液面外部的压强(如大气压强)；在凹面的情况下，附加压强是负的，即液面内部的压强小于液面外部的压强.

我们来研究半径为 R 的球形液面下的附加压强. 如图 8-9 所示，设在液面处隔离出一个球帽状的小液块，分析它的受力情况，可以看出，这小液块受三部分力的作用，一部分是通过小液块的边线作用在液块上的表面张力；第二部分是由附加压强 p 引起的，通过底面(面积为 πr^2)作用于液块的力 $p\pi r^2$，实际上下部液体通过底面 πr^2 有压力作用于液块，外部介质(如大气)通过球形液面也有压力作用于液块，这个力就是两个压力之差；第三部分就是小液块所受的重力，它比起前两部分力来，小得很多，可以忽略不计. 下面我们根据小液块平衡时，所受合力为零这一条件，去求球形液面下的附加压强.

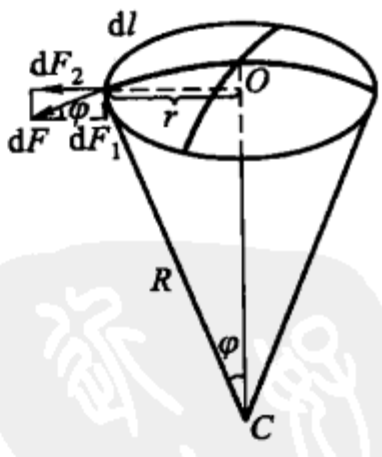


图 8-9

通过边线上每一微段 dl 作用在液块上的表面张力 $dF = \alpha dl$，可以分成垂直于底面的分力

$$dF_1 = dF\sin\varphi = \alpha dl\sin\varphi,$$

和平行于底面的分力

$$dF_2 = dF\cos\varphi = \alpha dl\cos\varphi$$

这两部分. 通过整个边线各个微段作用在液块上的表面张力,其平行于底面方向的各个分力 dF_2,因方向都垂直于轴线 OC 并具有轴对称性,合力为零;其垂直于底面方向的各个分力 df_1,因方向都相同,合力为

$$F_1 = \int dF_1 = \int \alpha dl\sin\varphi$$

$$= \alpha\sin\varphi\int dl = \alpha\sin\varphi \cdot 2\pi r.$$

将 $\sin\varphi = \frac{r}{R}$,代入上式,得到

$$F_1 = \frac{2\pi r^2\alpha}{R}.$$

根据平衡条件,f_1 应等于 $p\pi r^2$,因而得到

$$p = \frac{2\alpha}{R}. \tag{8.11}$$

由此可见,表面张力系数越大,球面的半径越小,附加压强 p 也就越大. 上式适用于凸液面. 如果是凹液面,则液体内部压强小于液体外部压强,附加压强是负的,即

$$p = -\frac{2\alpha}{R}. \tag{8.12}$$

对于一个球形液膜(如肥皂泡)来说,液膜具有内外两个表面,因液膜很薄,内外表面的半径可看作相等,所以球形液膜内 C 点和液膜外 A 点(图 8 - 10)的压强差可以计算如下. 在液膜中取一点 B,A、B、C 三点的压强分别用 p_A、p_B、p_C 表示. 液膜外表面是一个凸液面,所以

$$p_B - p_A = \frac{2\alpha}{R}.$$

液膜的内表面是一个凹液面,凹液面的附加压强是负的,因而

$$p_B - p_C = -\frac{2\alpha}{R}.$$

从上两式中消去 p_B,最后得到

$$p_C - p_A = \frac{4\alpha}{R}. \tag{8.13}$$

为了验证这个结论,可以做一个实验. 图 8 - 11 所示为一连通管,装有开关 C_1、C_2 和 C_3. 首先关闭 C_3,打开 C_1、C_2,在 A 端吹出一个大肥皂泡. 然后关闭 C_2,打开 C_1、C_3,在 B 端吹出一个小肥皂泡. 最后,关闭 C_1,打开 C_2、C_3. 这时,我们会看到一个有趣的现象,小肥皂泡不断缩小,大肥皂泡不断增大,这就是由于小肥皂泡中空气的压强比大肥皂泡中空气的压强大,因而空气不断地从小肥皂泡流入大肥皂泡,而这正是(8.13)式的结论. 这一结论在吹制玻璃器件时要用到,开始

吹时,压强要比较大,吹大后要减小压强.

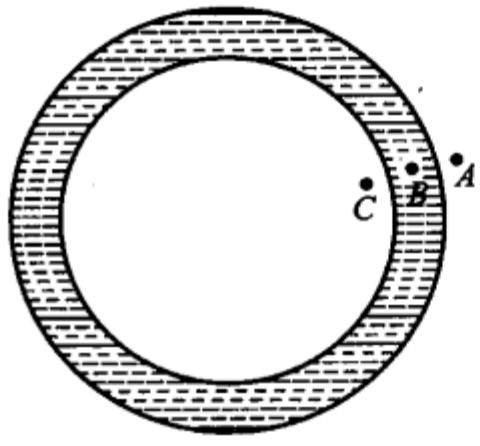


图 8-10

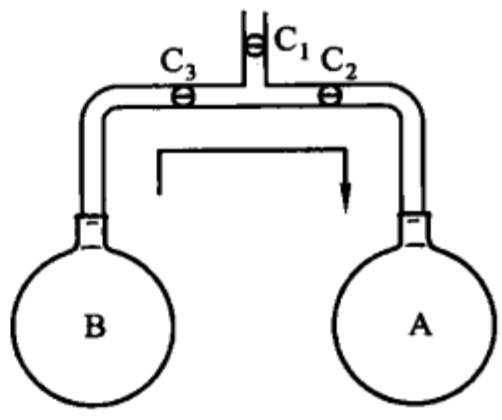


图 8-11

[例题 3] 将压强为 $p_0 = 1.0$ atm 的空气等温地压缩进肥皂泡内,最后吹成半径为 $r = 2.5$ cm 的肥皂泡. 设肥皂泡的胀大过程是等温的,求吹成这肥皂泡所需做的总功. 设肥皂水的表面张力系数 $\alpha = 4.5 \times 10^{-2}$ N/m.

[解] 设 p 表示泡内空气的压强,p_0 表示泡外的大气压强,α 表示表面张力系数,则

$$p = p_0 + \frac{4\alpha}{r}.$$

用于增大肥皂泡内外表面的面积所需做的功为

$$A_1 = \alpha \cdot 8\pi r^2.$$

因为肥皂泡的膨胀是等温进行的,所以压强为 p_0 的空气是等温地压缩到压强为 p 的状态的,而压缩过程所需做的功为

$$A_2 = pV\ln\frac{p}{p_0}$$

$$= p_0\left(1 + \frac{4\alpha}{rp_0}\right) \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \ln\left(1 + \frac{4\alpha}{rp_0}\right).$$

由于 $\frac{4\alpha}{rp_0} << 1$,所以

$$\ln\left(1 + \frac{4\alpha}{rp_0}\right) \approx \frac{4\alpha}{rp_0},$$

而

$$A_2 \approx \frac{2}{3} \cdot 8\pi r^2\alpha = \frac{2}{3}A_1,$$

因此,吹成此肥皂泡所需做的总的功为

$$A = A_1 + A_2 = 8\pi r^2\alpha\left(1 + \frac{2}{3}\right)$$

$$=\frac{40}{3}\pi r^2\alpha = 1.2\times10^{-3}\ \text{J}.$$

*四、 任意弯曲液面内外的压强差

现在我们来研究任意弯曲液面下的附加压强. 图 8－12 中 O 点是曲面上的任意一点，过 O 点作曲面的法线 ON，包含 ON 的平面 P_1 在曲面上截出的曲线 A_1B_1 称为正截口. 对任意的球面来说，正截口都是一个圆，半径即为球的半径. 对任意曲面来说，通过同一点 O 的各个不同的正截口，是不同的几何曲线，因而也有不同的曲率半径. 图中画出由平面 P_2 截出的另一个正截口 A_2B_2，平面 P_2 与平面 P_1 垂直，正截口 A_2B_2 的曲率半径 R_2，一般说来，与正截口 A_1B_1 的曲率半径 R_1 不同. 微分几何中证明，任意一对相互垂直的正截口的曲率之和 $C=\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}$ 都是相同的，量 C 称为曲面在 O 点的平均曲率，曲率中心在液面内时，R_1 和 R_2 取正值，在液面外时则取负值.

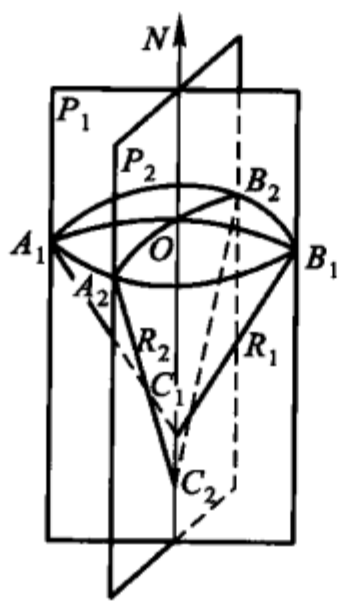


图 8－12

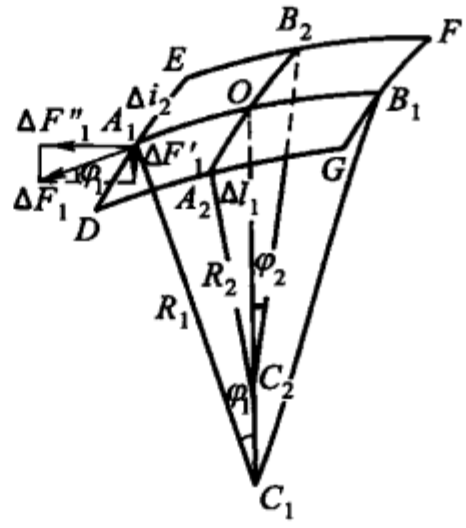


图 8－13

在任意弯曲的液面上取一点 O，通过这一点作两个互相垂直的正截口 A_1B_1 和 A_2B_2，曲率半径各为 R_1 和 R_2，并在 O 点附近的曲面上，作一微小的曲线四边形 $DEFG$（图 8－13）. 以 Δl_1 表示 $\overset{\frown}{A_1B_1}=\overset{\frown}{DG}=\overset{\frown}{EF}$ 之长，以 Δl_2 表示 $\overset{\frown}{A_2B_2}=\overset{\frown}{DE}=\overset{\frown}{GF}$ 之长，则曲线四边形的面积 ΔS 近似地等于 $\Delta l_1\cdot\Delta l_2$.

以下的讨论和球面的情况完全相似. 弯曲液面的这一部分受的力有三种：通过边线 $\overset{\frown}{DE}$、$\overset{\frown}{EF}$、$\overset{\frown}{DG}$ 和 $\overset{\frown}{GF}$ 作用在小液块上的表面张力；由附加压强 p 所引起的垂直于底面的力 $p\Delta S$，ΔS 为底面的面积；重力. 重力比其他两种力小得多，可以忽略不计. 根据小液块平衡时各力的合力为零这一条件，就可以求出附加压强 p.

通过边线$\overset{\frown}{DE}$作用在小液块上的表面张力为 $\Delta F_1 = \alpha \Delta l_2$，可以分成平行于 OC_1 的分力 $\Delta F_1'$ 和垂直于 OC_1 的分力 $\Delta F_1''$. 由图 8 - 13 可知

$$\Delta F_1' = \Delta F_1 \sin \varphi_1 \approx \Delta F_1 \cdot \varphi_1 = \alpha \Delta l_2 \cdot \frac{OA_1}{OC_1}$$

$$= \frac{\alpha}{2R_1} \Delta l_1 \Delta l_2 = \frac{\alpha}{2R_1} \Delta S.$$

通过边线$\overset{\frown}{FG}$作用在小液块上的表面张力 ΔF_2，也可以分成与 OC_1 平行的分力 $\Delta F_2'$和垂直于 OC_1 的分力 $\Delta F_2''$. $\Delta F_2'$ 与 $\Delta F_1'$ 的大小和方向都相同，$\Delta F_2''$ 与 $\Delta F_1''$ 的大小相同方向相反，因而互相抵消. 由此可见，通过边线$\overset{\frown}{DE}$和$\overset{\frown}{FG}$作用在小液块上的表面张力的合力，方向和 OC_1 平行，大小等于

$$\Delta F_1' + \Delta F_2' = \frac{\alpha}{R_1} \Delta S.$$

同理，可以证明通过边线$\overset{\frown}{DG}$和$\overset{\frown}{EF}$作用于小液块上的表面张力的合力，方向也和 OC_1 平行，大小则等于$\frac{\alpha}{R_2}\Delta S$. 因此，作用在小液块上的表面张力的合力为

$$\frac{\alpha}{R_1} \Delta S + \frac{\alpha}{R_2} \Delta S = \alpha \Delta S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

这力应与附加压强所产生的力 $p\Delta S$ 相平衡，即

$$p \Delta S = \alpha \Delta S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

因而

$$p = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \tag{8.14}$$

(8.14)式称为拉普拉斯公式，它可以确定任意弯曲液面下的附加压强. 对球形液面说，$R_1 = R_2$，即得表示球形液面附加压强的公式$p = \frac{2\alpha}{R}$. 对柱形液面说，$R_1 = R$，$R_2 = \infty$，附加压强为 $p = \frac{\alpha}{R}$.

如液膜两边压强相等，即附加压强 $p = 0$，则由(8.14)式得到

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0,$$

因而

$$R_1 = -R_2.$$

这说明，曲面上任意一点的两正截口，曲率半径的大小相等而符号相反. 用两相同的漏斗得到的薄膜，就是这种形状的曲面(图 8 - 14). 图中 C 为曲弧 EF 的中

点，CO 与 CQ 为曲面在 C 点处的两正截口的曲率半径，曲率中心 O 与曲率中心 Q 在薄膜的两方，Q 点在对称轴 AB 上.

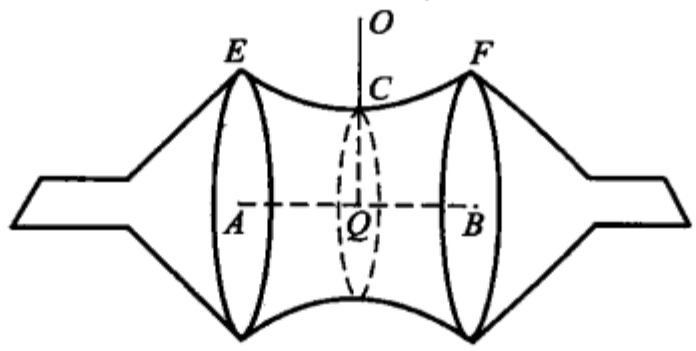


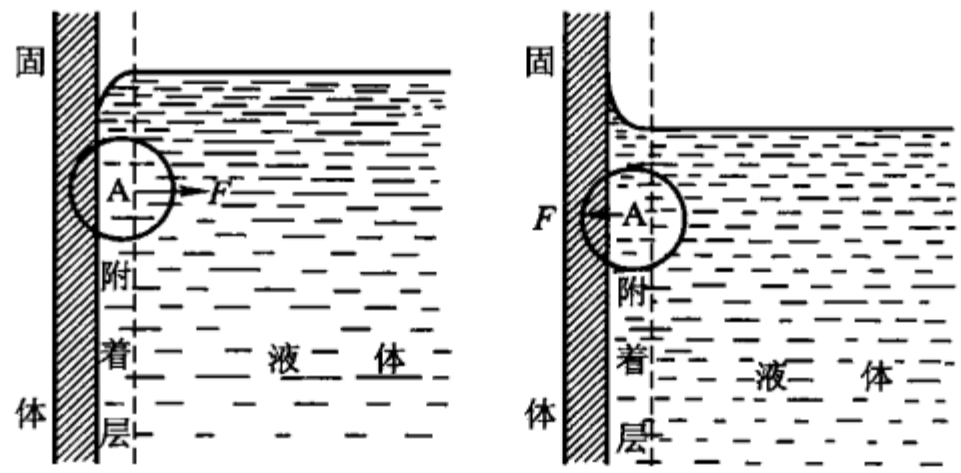
图 8－14

五、 液面与固体接触处的表面现象

在玻璃板上放一小滴水银，它总是近似呈球形的，能在玻璃上滚动而不附着在上面，这时我们说水银不润湿玻璃. 在无油脂的玻璃板上放一滴水，水不仅不收缩成球形，而且要沿着玻璃面向外扩展，附着在玻璃上，形成薄层，这时我们说水润湿玻璃. 润湿和不润湿现象就是液体和固体接触处的表面现象. 润湿和不润湿决定于液体和固体的性质. 同一种液体，能润湿某些固体的表面，但不能润湿另一些固体的表面. 例如，水能润湿玻璃，但不能润湿石蜡；水银不能润湿玻璃，却能润湿干净的锌板、铜板、铁板.

润湿和不润湿是由固、液分子间的相互吸引力（称为附着力），大于或小于液、液分子间相互吸引力（称为内聚力）这种因素决定的. 设固体分子与液体分子间引力的有效作用距离为 l，液体分子间引力的有效作用距离为 d，则在液体与固体接触处有一层液体，其厚度为 d 和 l 中的大者，称为附着层，和表面层分子一样，其中分子也处于特殊的状态. 只有在附着层内各处，液体分子才受到接触面的影响.

我们先简单地从能量的观点，说明润湿和不润湿现象. 考虑附着层中任一分子 A 的受力情况. 在内聚力大于附着力的情况下［图 8－15(a)］，A 分子受到的合力 f 垂直于附着层指向液体内部. 这时，要将一个分子从液体内部移到附着层，必须反抗合力 F 做功，结果使附着层中势能增大. 因为势能总是有减小的倾向，因此附着层就有缩小的趋势，从而使液体不能润湿固体. 反之，在附着力大于内聚力的情况下［图 8－15(b)］，A 分子所受的合力垂直于附着层，但指向固体. 这时，分子在附着层内比在液体内部具有较小的势能，液体分子要尽量挤入附着层，结果使附着层扩展，从而使液体润湿固体. 在液体与固体接触处，作液体表面的切线与固体表面的切线，这两切线通过液体内部所成的角度 θ（图 8－16），称



(a) 不润湿　　(b) 润湿

图 8 – 15

为接触角. θ 为锐角时,液体润湿固体;$\theta = 0$ 时,液体将展延在全部固体表面上,这时液体完全润湿固体;θ 为钝角时,液体不润湿固体;$\theta = \pi$ 时,液体完全不润湿固体.

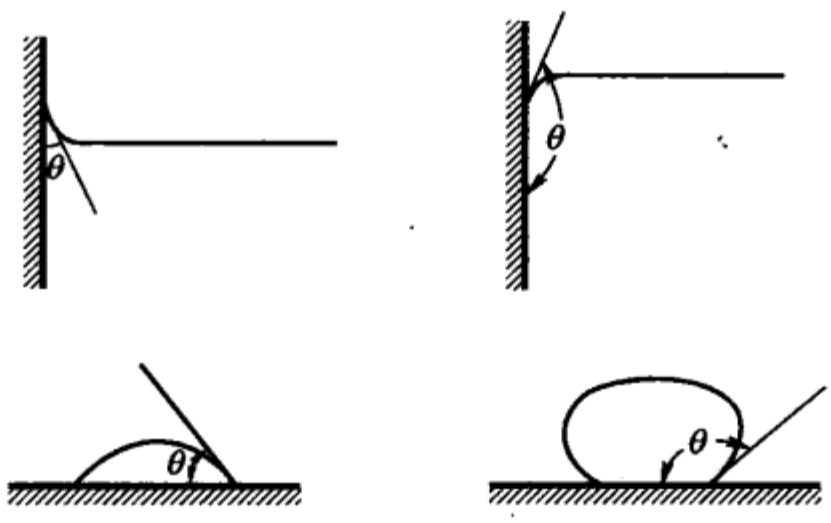


图 8 – 16

为了说明决定接触角的因素,我们来分析图 8 – 17 中用虚线截出的三角形小液块(具有一定厚度)的平衡条件. 将重力忽略,则小液块受到的力可以分为两部分. 一部分是固体给小液块的力 A. 由于整个固体给任一液体分子的力都垂直于固体表面,所以力 A 也垂直于固体表面,而且指向固体内部. 另一部分是虚线下面的液体给小液块的力. 这一部分决定于小液块底面处的应力. 底面可分为附着层内部Ⅰ、液体内部Ⅱ和表面层内部Ⅲ这三个区域. 设通过区域Ⅰ作用在小液块上的力是使液体沿固体表面展延的压力 C,通过区域Ⅲ作用在小液块上的力是张力

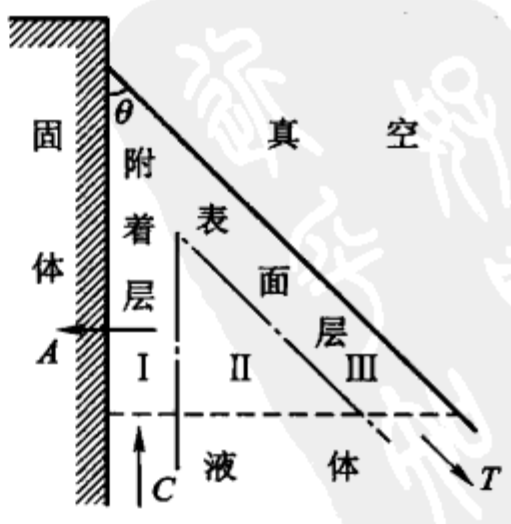


图 8 – 17

T,通过区域Ⅱ作用在小液块上的力,与 C 和 T 比较,可以忽略不计. 因此,小液块受的力为 A、C 和 T 这三个力. 由小液块的平衡条件得到

$$T\cos\theta = C,$$

$$T\sin\theta = A.$$

因为 A、C 和 T 决定于液体和固体的性质,所以对于一定的液体和一定的固体,接触角 θ 具有完全确定的值. $C>0$ 时,$\theta<\frac{\pi}{2}$,这时液体润湿固体;$C=T$ 时,$\theta=0$,这时液体完全润湿固体;$C>T$ 时,小液块不能保持平衡,θ 也为零;$C<0$ 时,$\theta>\frac{\pi}{2}$,这时液体不润湿固体;$C=-T$ 时,$\theta=\pi$,这时液体完全润湿固体;最后,$C<-T$ 时,小液块不能保持平衡,θ 也为 π.

润湿和不润湿现象在工业上有很重要的应用. 例如,在浮选矿石时,把矿物细末与一定的液体混成泥浆,然后加入一定量的酸使之与砂石反应生成气泡,矿粒与气泡相接触时,由于矿粒与液体不润湿,矿粒就黏附在气泡上而为气泡带到表面上去,砂石因与液体润湿仍留在槽底,就这样将矿粒与砂石分离开来. 在制备金属陶瓷时,液体金属是否能将陶瓷颗粒黏结起来,以及金属陶瓷在烧结后的组织结构及性能,都在很大程度上取决于液体金属与陶瓷颗粒间的润湿程度,在 $\theta<\frac{\pi}{2}$ 时,液体金属才有可能流到陶瓷颗粒间并将它们黏结起来. 接触角越小,黏结情况越好. 往往利用合金化来改变金属与陶瓷间润湿情况. 例如,纯镍与 TiC 间接触角是 30°,当镍中含有 10% 的钼时,接触角就降为零. 液体金属中加入微量的钛(0.1%)后,与氧化物间的接触角就有可能由大于 90°转而为小于 90°.

六、 毛细现象

将极细的玻璃管插入水中时,可以看到,管子里的水面会升高,而且管的内径越小,水面升得越高. 如果将这些玻璃管插入水银中,情形正好相反,管子里的水银面会降低,而且管的内径越小,水银面降得越低. 这种润湿管壁的液体在细管里升高,而不润湿管壁的液体在细管里降低的现象,称为毛细现象. 能够发生毛细现象的管子叫做毛细管,如纸张、灯芯、纱布、土壤以及植物的根、茎等等都是. 这种重要现象是由表面张力和接触角所决定的.

我们先来研究液体润湿管壁的情形. 这时,当毛细管刚插入液体中时,由于接触角为锐角,液面就变为凹面,使液面下方 B 点的压强比液面上方的大气压小,而在平液面处与 B 点同高的 C 点的压强仍与液面上方的大气压相等. 根据流体静力学的基本原理,流体静止时同高两点的压强应相等,因此,液体不能平

衡而要在管子中上升,一直升到 B 点和 C 点的压强相等为止(图 8 - 18).

设细管截面为圆形,则凹面可以近似地看作半径为 R 的球面,因此 A 点的压强比大气压 p_0 小一量 $\frac{2\alpha}{R}$,即

$$p_A = p_0 - \frac{2\alpha}{R},$$

式中 α 是液体表面张力系数. 因 B 点与 A 点的高度差为 h,所以,根据流体静力学的基本原理,B 点的压强为

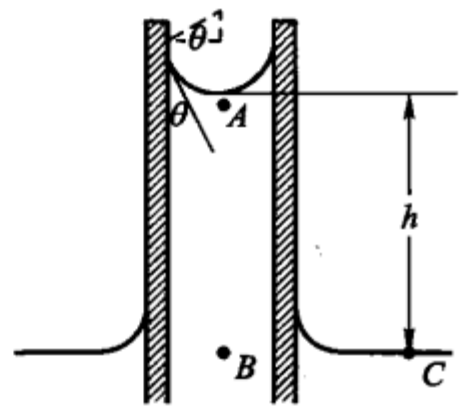


图 8 - 18

$$p_B = p_A + \rho gh = p_0 - \frac{2\alpha}{R} + \rho gh.$$

B 点与 C 点高度相同,压强也应相同,而 C 点的压强即为大气压强 p_0,所以

$$p_B = p_0 - \frac{2\alpha}{R} + \rho gh = p_0.$$

因而

$$\frac{2\alpha}{R} = \rho gh.$$

由图 8 - 18 可知

$$R = \frac{r}{\cos\theta},$$

式中 r 为毛细管的半径,θ 为接触角. 将上式代入前式后得到

$$h = \frac{2\alpha\cos\theta}{\rho gr}. \tag{8.15}$$

这说明毛细管中液面的上升高度与表面张力系数成正比,与毛细管的半径成反比. 因而,管子越细,液面上升就越高. 这关系可以用来准确测定液体的表面张力系数.

在液体不润湿管壁的情形下,管中液面为凸面,附加压强是正的,因此液面要下降一段距离 h,直到同高的两点 A 与 B 压强相等为止(图 8 - 19). 用同样的方法可以证明,这时(8.15)式仍适用. 由于接触角 θ 是钝角,因此(8.15)式得出的 h 是负的,而负号就表示这时管中液体不是上升,而是下降.

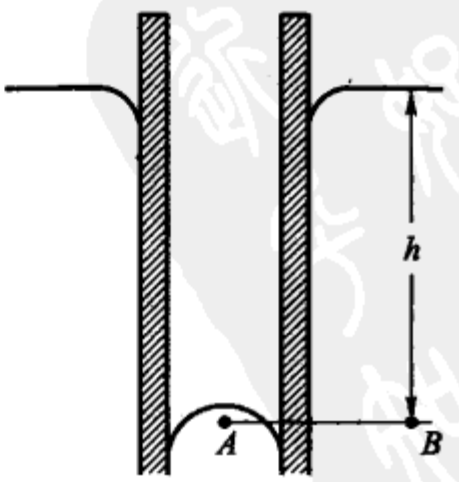


图 8 - 19

石油和地层水、天然气一起贮存在地层的多孔砂岩中. 这些多孔砂岩的孔道都是极细小的毛细管,在这些毛细管中,石油与水在和天然气的接触处形

成弯曲液面. 这些弯曲液面所产生的附加压强阻碍石油在地层中的流动,降低石油流动的速度,使产量降低,情况严重时甚至使油井作废. 因此在石油开采工业中,控制和克服毛细管压力是一个重要问题. 现在人们正在试用各种方法,按表面张力随温度升高而减小的原理,将加入表面活性物质的热水或热泥浆打入岩层,使石油的表面张力变小,从而减小由弯曲液面而产生的附加压强,使石油易于流动. 有时还同时加入稀盐酸,一方面降低表面张力,另一方面又可以腐蚀砂岩中的毛细管使其变大,油就容易流出,有时这种石油竟占全部储量的 50% 以上,加表面活性物质降低油与岩石的润湿的程度后就可大大提高石油的开采量.

保持土壤中的水分是农业增产的一个极重要的问题. 土壤中的水分根据储存情况的不同,分为重水,吸附水和毛细水三种. 重水在土壤中不能长久保持,很快就会渗到地层深处,被吸附在土壤颗粒上的吸附水,不能被植物吸收,所以这两种水对植物的生长来说效用较低. 毛细水不仅能被植物吸收,而且能很好保存,所以毛细水是植物吸收水分的主要来源. 对于一般植物(水稻、茭白之类除外),土壤的含水量为 60% 左右最为适合. 过多则毛细管全部为水分充满,空气不能流通,过少则植物得不到充足的水分,这对植物的生长都不利. 灌溉时必须适量的原因就在于此. 有的土壤毛细管结构不好,植物不能很好生长. 增加腐殖质不仅增加肥料,还可以改变土壤的毛细结构,增加毛细水的贮量. 旱天播种后常常把地面压紧,这样可以使土壤颗粒构成很好的毛细管,水分沿管上升到地面,浸润种子使其发芽. 而冬耕的主要目的之一就是破坏土壤的毛细管,使水分不易上升至地面蒸发掉.

毛细现象在生理学中有很大作用,因为植物和动物的大部分组织,都是以各种各样的管道连通起来的.

[**例题 4**] 如图 8 – 20 所示两铅垂玻璃平板部分浸入水中,设其间距为 $d = 0.50$ mm,问两板间水上升高度 h 为多少? 水的表面张力系数 $\alpha = 7.3 \times 10^{-2}$ N/m,接触角 θ 可视为零.

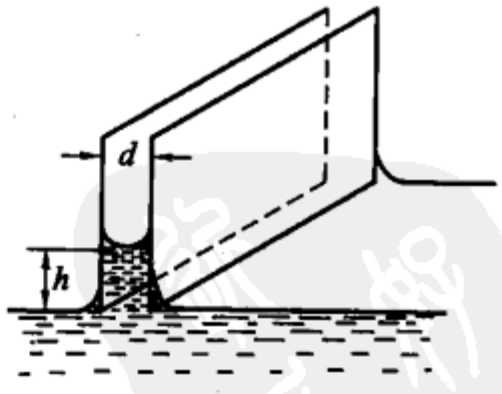


图 8 – 20

[**解**] 两玻璃平板间水面是柱面,考虑到接触角 θ 等于零,两相互垂直的正截口的曲率半径分别为

$$R_1 = \frac{d}{2}, R_2 = \infty .$$

根据拉普拉斯公式,附加压强为

$$p = \alpha\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \frac{2\alpha}{d}.$$

因而,根据流体静力学的基本原理,水上升高度为

$$h = \frac{p}{\rho g} = \frac{2\alpha}{\rho g d} = 3.0 \times 10^{-2}\ \text{m}.$$

[例题 5] 如图 8 - 21 所示在内半径 $r = 0.30$ mm 的毛细管中注水，一部分水在管的下端形成一水滴，其形状可以认为是半径为 $R = 3$ mm 的球的一部分，求管中水柱的长度 h. 水的表面张力系数 $\alpha = 7.3 \times 10^{-2}$ N/m.

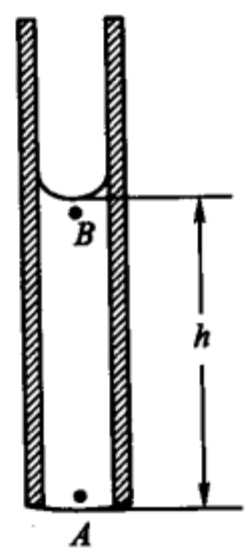


图 8 - 21

[解] A 点的压强 p_A 等于大气压强 p_0 与附加压强 $\frac{2\alpha}{R}$ 两者之和，即

$$p_A = p_0 + \frac{2\alpha}{R}.$$

B 点的压强 p_B 等于 p_0 与附加压强 $\frac{2\alpha}{r}$ 之差，即

$$p_B = p_0 - \frac{2\alpha}{r}.$$

根据流体静力学的基本原理

$$p_A - p_B = \rho g h,$$

因而

$$h = \frac{p_A - p_B}{\rho g} = \frac{\frac{2\alpha}{R} + \frac{2\alpha}{r}}{\rho g} = \frac{2\alpha}{\rho g}\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r}\right) = 5.5 \times 10^{-3}\ \text{m}.$$

第八章思考题

1. 说明液体分子的排列情况和热运动情况.

2. 为什么说定居时间 τ 的大小既体现了分子力的作用，又体现了热运动的作用？

3. 液晶的特点是什么？它存在于什么温度范围内？它有哪三种类型？各有什么特点和应用？

4. 在熔化前后，固体热容与液体热容相差很少这一事实说明什么问题？

5. 液体的热膨胀系数与温度有什么关系？与压强有什么关系？

6. 说明液体中热传导的机制.

7. 为什么液体中物质的扩散系数随着温度的升高增加得很快？

8. 为什么液体的黏性系数和温度的关系与气体截然不同？

9. 扩大液面要做多少功？所做的功转化为什么能量？

10. 一滴较大的水银掉到地面上，分成许多小的水银滴，需要供给多大的能

量?

11. 吹肥皂泡时,当管的一端不继续吹气时,为什么在管的另一端所吹出的肥皂泡要慢慢缩小?

12. 大小两个肥皂泡,用玻璃管连通着,其中哪一个肥皂泡要缩小,缩小到什么程度为止?

13. 何谓接触角?何谓湿润与不湿润?从微观上加以说明.

14. 为什么毛细管插入水中时,管子里的水面会升高,插入水银中时,管子里的水银面会降低?

15. 一半径为 r 的毛细管插入水中,如图 8-22 所示.问图中 A、B、C、D、E 各点的压强多大?

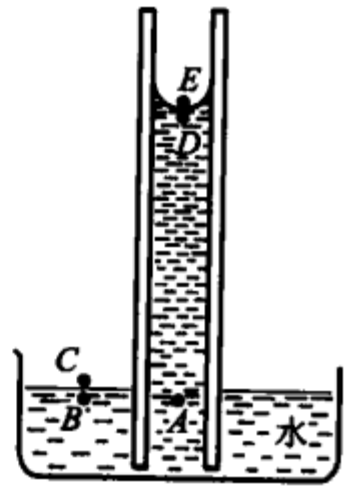


图 8-22

第八章习题

1. 在 20 km^2 的湖面上,下了一场 50 mm 的大雨,雨滴半径

$$r = 1.0\ mm.$$

设温度不变,求释放出来的能量.

2. 图 8-23 是测表面张力系数的一种装置,先将薄铜片放入待测液体中,慢慢提起铜片,使它绝大部分都露出液面,刚要离开但还没有离开液面,测得此时所用的上提力 F,即可测得表面张力系数.设待测液体与铜片的接触角 $\theta=0$,铜片的质量 $m=5.0\times10^{-4}$ kg,铜片的宽度 $l=3.977\times10^{-2}$ m,厚度 $d=2.3\times10^{-4}$ m,$F=1.07\times10^{-2}$ N,求液体的表面张力系数.

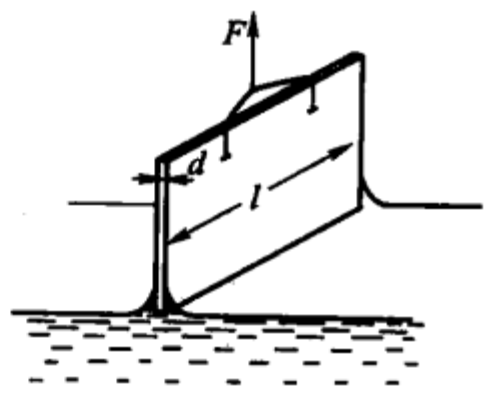


图 8-23

3. 一球形泡,直径等于 1.0×10^{-5} m,刚处在水面下,如水面上的气压为 1.0×10^{5} N/m^2,求泡内压强.已知水的表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m.

4. 一个半径为 1.0×10^{-2} m 的球形泡,在压强为 $1.013\,6\times10^{5}$ N/m^2 的大气中吹成.如泡膜的表面张力系数 $\alpha=5.0\times10^{-2}$ N/m,问周围的大气压强多大,才可使泡的半径增为 2.0×10^{-2} m?设这种变化是在等温情况下进行的.

5. 在深为 $h=2.0$ m 的水池底部产生许多直径为 $d=5.0\times10^{-5}$ m 的气泡,当它们等温地上升到水面上时,这些气泡的直径多大?水的表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m.

6. 将少量水银放在两块水平的平玻璃板间. 问什么负荷加在上板时,能使两板间的水银厚度处处都等于 1.0×10^{-4} m,并且每板和水银的接触面积都为 4.0×10^{-3} m^2? 设水银的表面张力系数 $\alpha=0.45$ N/m,水银与玻璃的接触角 $\theta=135°$.

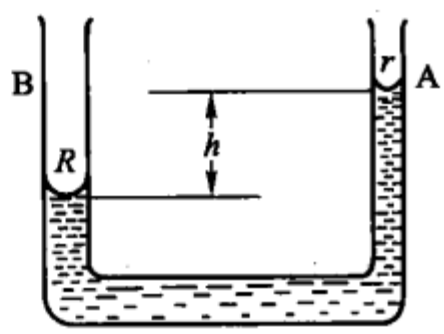


图 8-24

7. 在图 8-24 所示的 U 形管中注以水. 设半径较小的毛细管 A 的内径为 $r=5.0\times10^{-5}$ m,半径较大的毛细管 B 的内径为 $R=2.0\times10^{-4}$ m,求两管水面的高度差 h. 水的表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m.

8. 在内径为 $R_1=2.0\times10^{-3}$ m 的玻璃管中,插入一半径为 $R_2=1.5\times10^{-3}$ m的玻璃棒,棒与管壁间的距离是到处一样的,求水在管中上升的高度. 已知水的密度 $\rho=1.00\times10^3$ kg/m^3,表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m 与玻璃的接触角 $\theta=0$.

9. 玻璃管的内直径 $d=2.0\times10^{-5}$ m,长为 $l=0.20$ m,垂直插入水中,管的上端是封闭的. 问插入水面下的那一段的长度应为多少,才能使管内外水面一样高? 已知大气压 $p_0=1.013\times10^5$ N/m^2,水的表面张力系数 $\alpha=7.3\times10^{-2}$ N/m,水与玻璃的接触角 $\theta=0$.

10. 将一充满水银的气压计下端浸在一个广阔的盛水银的容器中,读数为 $p=0.950\times10^5$ N/m^2.

(1) 求水银柱高度.

(2) 考虑到毛细现象后,真正的大气压强多大? 已知毛细管的直径 $d=2.0\times10^{-3}$ m,接触角 $\theta=\pi$,水银的表面张力系数 $\alpha=0.49$ N/m.

(3) 若允许误差 0.1%,求毛细管直径所能允许的极小值.

11. 一均匀玻璃管的内径为 $d=4.0\times10^{-4}$ m,长为 $l_0=0.20$ m,水平地浸在水银中,其中空气全部留在管中,如果管子浸在深度为 $h=0.15$ m 处,问管中空气柱的长度 l 等于多少? 已知大气压强 $p_0=76$ cmHg,水银的表面张力系数 $\alpha=0.49$ N/m,与玻璃的接触角 $\theta=\pi$.

第九章　相　变

自然界中许多物质都是以固、液、气三种聚集态存在着的，它们在一定的条件下可以平衡共存，也可以互相转变. 例如，在一大气压下，在 0 ℃时，冰与水可以平衡共存，这时，在加热时冰可以熔化为水，在提取热量时水可以凝结成冰，即冰与水可以互相转化. 所谓相，指的是系统中物理性质均匀的部分，它和其他部分之间有一定的分界面隔离开来. 因此，在冰和水的组成系统中，冰是一个相，水也是一个相，共有两个相. 又如，酒精可以溶解于水，因而水和酒精的混合物只是一个相. 冰和水组成的系统虽然有两个相，但只有一种化学成分不同的物质，这种系统称为单元复相系. 单元指的是单一物质，复相指的是有两个以上的相. 纯金属是单元系，合金是多元系. 上面说的水和酒精的混合物是一个二元系. 对固体说，不同的点阵结构对应于不同的物理性质，因此，固体可以有多种不同的相. 例如，金刚石和石墨是碳的两个固相；α 铁、β 铁、γ 铁和 δ 铁是铁的四个固相；冰有七个固相. 一些棒状的高分子材料，由固相转变为液相时，在中间还会形成一些中介相，即液晶，液晶也可以有几种不同的相. 不同相之间的相互转变称为相变. 相变是十分普遍的物理过程，在生产和科学技术的各个部门中（如热力工程、冶金工程、化学工业、气象学等等）都广泛地涉及各种相变过程.

§1. 单元系一级相变的普遍特征

物质的相变通常是由温度变化引起的. 在一定压强下，当温度升高到或降低到某一值时，相变就会发生. 也就是说，在一定压强下，相变是在一定的温度下发生的. 众所周知，在一大气压下，冰在 0 ℃时熔化为水，水在 100 ℃时沸腾而变为蒸汽. 由于相变时，固、液、气三相每一摩尔物质所占体积不同，所以，对于单元系固、液、气三相的相互转变来说，相变时体积要发生变化. 其次，在单元系固、液、气三相的相互转变过程中，还要吸收或放出大量的热量，这种热量称为相变潜热. 例如，0 ℃和一大气压下，1kg 冰要吸收 79.6 kcal 的热量才能转化为同温度时的水，100 ℃和一大气压下，1 kg 水要吸收 539 kcal 的热量才能转化为同温度的水蒸气. 可见，单元系固、液、气三相的相互转变过程，具有两个特点，即相变时体积要发生变化，并伴有相变潜热. 在有几个固相时，固相之间相互转变也具有这两个特点. 凡具有这两个特点的相变都称为一级相变. 另有一类相变，在相变时体积不发生变化，也没有相变潜热，只是热容、体膨胀系数、等温压缩率这些物理量发生突变. 这

类相变称为二级相变. 例如,铁磁性物质在温度升高时转变为顺磁性物质,氦在温度降低时由正常氦转变为超流性氦,在无外磁场的情况下,温度降低时超导物质由正常态转变为超导态等等,这类相变都是二级相变. 顺便提及,相变的分类所依据的是,相变时吉布斯自由能($G = U + pV - TS$)及其导数的连续性. 一级相变时,G 本身连续,但它对温度的一阶导数不连续. 二级相变时,G 及其一阶导数都连续,但二阶导数不连续. 推而广之,$n(n \geqslant 2)$级相变时,G 及其从一到 $n-1$ 阶导数都连续,但 n 阶导数不连续. 二级和二级以上相变统称为连续相变. 目前,自然界中只观察到一级相变和二级相变. 本章只讨论单元系的一级相变.

一、 相变时体积变化

在液相转变为气相时,气相的体积总是大于液相的体积的. 例如,在一个大气压下,水的沸点为 373.15 K,此时水的比体积为 $1.043\ 46 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/kg}$,水蒸气的比体积为 $1.673\ 0\ \mathrm{m^3/kg}$. 在固相转变为液相时,对大多数的物质说,熔化时体积要增大,但也有少数物质,如水、铋、灰铸铁等,在熔化时体积反而要缩小. 所以在浇铸钢锭时,锭模的顶部要加帽口,以便使浇铸的钢水体积稍多一点,来补偿凝固时的收缩. 由于灰铸铁凝固时体积反而要膨胀,使铸件的形状直到细微部分都和模型很好地符合. 铸造印刷用的铅字时,要在铅中加入锑、铋等金属,也是利用这种合金在凝固时体积膨胀的性质,以保证字形细微部分的清晰. 冬季露在外面的水管,要采取妥善的保温措施(例如包扎稻草),不然因为结冰时体积膨胀,有可能将水管冻裂.

二、 相变潜热

设 u_1 和 u_2 分别表示 1 相和 2 相单位质量的内能,v_1 和 v_2 分别表示 1 相和 2 相的比体积,即单位质量的体积,则根据热力学第一定律,单位质量物质由 1 相转变为 2 相时,所吸收的相变潜热 l 应等于内能的增量 $u_2 - u_1$ 加上克服恒定的外部压强 p 所做的功 $p(v_2 - v_1)$,即

$$l = (u_2 - u_1) + p(v_2 - v_1). \tag{9.1}$$

因此,潜热 l 可以分为两部分:一部分是 $u_2 - u_1$,它表示两相的内能之差,称为内潜热;另一部分是 $p(v_2 - v_1)$,它表示相变时克服外部压强所做的功,称为外潜热. 如用 h_1 和 h_2 分别表示 1 相和 2 相单位质量的焓,则由

$$h_1 = u_1 + pv_1,$$
$$h_2 = u_2 + pv_2,$$

可将(9.1)式写成

$$l = h_2 - h_1. \tag{9.2}$$

(9.2)式就是用焓表示相变潜热的公式. 表 9-1 列出了一些物质的摩尔汽化热

和沸点.

表 9-1 一些物质的摩尔汽化热和沸点

物质		摩尔汽化热 $l_v/(10^3 \mathrm{J \cdot mol^{-1}})$	沸点/K
氖	Ne	1.740	27.2
氩	Ar	6.531	87.3
氟	F_2	6.540	85.0
氯	Cl_2	20.42	239
氯化氢	HCl	16.16	188
氮	N_2	5.569	77.3
氧	O_2	6.825	90.2
水	H_2O	40.68	373
二氧化硫	SO_2	24.54	263
氨	NH_3	23.36	240
甲烷	CH_4	8.166	112
四氟化碳	CF_4	12.60	145
乙烷	C_2H_6	14.72	185
钠	Na	91.28	1 156
汞	Hg	59.03	630
锌	Zn	116.1	1 180
铅	Pb	192.6	1 887

表 9-2 列出了一些物质的摩尔熔化热和熔点.

表 9-2 一些物质的摩尔熔化热和熔点

物质		摩尔熔化热 $l_m/(\mathrm{J \cdot mol^{-1}})$	熔点 T_m/K
钠	Na	2 550	370.7
钾	K	2 300	336.1
铷	Rb	2 180	312
铜	Cu	11 300	1 356
银	Ag	11 300	1 235
锌	Zn	7 500	692.5
镉	Cd	6 300	594.0
铊	Tl	6 150	563
汞	Hg	2 340	234.1
氖	Ne	335	24.5
氩	Ar	1 120	83.8
氪	Kr	1.630	116

[例题 1] 在外界压强 $p = 1$ atm 时,水的沸点为 100 ℃,这时汽化热为 $l = 2.26 \times 10^6$ J/kg. 已知这时水蒸气的比体积 $v_2 = 1.673$ m^3/kg,水的比体积为

1.04×10^{-3} m^3/kg,求内潜热和外潜热.

[解] 外潜热为

$$p(v_2 - v_1) = 1.013 \times 10^5 \times (1.673 - 0.001)\ J/kg$$
$$= 1.69 \times 10^5\ J/kg.$$

内潜热为

$$u_2 - u_1 = l - p(v_2 - v_1)$$
$$= 2.09 \times 10^6\ J/kg.$$

[例题 2] (1) 求温度为 250 ℃时水的汽化热;

(2) 求压强为 15 atm 时水的沸点和汽化热.

[解] (1) 由“水蒸气热力特性表”①书中的表 I 可以查得,250 ℃时水和水蒸气的焓分别为

$$h_1 = 259.4\ kcal/kg,$$
$$h_2 = 669.0\ kcal/kg.$$

因而由公式(9.2)求得汽化热为

$$l = h_2 - h_1 = 409.6\ kcal/kg.$$

(2) 由“水蒸气热力特性表”一书中的表 II,查得压强 $p = 15$ atm时水的沸点为

$$t_b = 197.36\ ℃.$$

在这温度下,水和水蒸气的焓分别为

$$h_1 = 200.7\ kcal/kg,$$
$$h_2 = 666.7\ kcal/kg.$$

由此求得汽化热为

$$l = h_2 - h_1 = 466.0\ kcal/kg$$
$$= 1.95 \times 10^6\ J/kg.$$

§2. 气液相变

一、蒸发与凝结 饱和蒸气压

物质由气相转变为液相的过程叫做凝结,相反的过程叫做汽化. 1 kg 液体汽化时所需吸收的热量,称为汽化热. 汽化热与汽化时温度有关. 温度升高时汽化热减小. 这是由于,随着温度的升高,气相与液相之间的差别逐渐减小的缘故.

液体的汽化有蒸发和沸腾这两种不同的形式. 蒸发是发生在液体表面的汽化过程,任何温度下都在进行. 沸腾是在整个液体内部发生的汽化过程,只在沸

① 水利电力出版社 1972 年出版.

点下才能进行. 虽然如此,但从相变的机制看,两者并无根本区别. 在沸腾时相变仍在气液分界面上以蒸发的方式进行,只是液体内部大量涌现小气泡,因而大大增加了气液之间的分界面.

从微观上看,蒸发就是液体分子从液面跑出的过程. 因为分子从液面跑出时,需要在表面层中克服液体分子的引力做功,所以能跑出去的只是那些热运动动能较大的分子. 这样,如果不从外界补充能量,蒸发的结果将使留在液体中的分子的平均热运动动能变小,从而使液体变冷. 例如,身上沾水后会感到凉快就是这个缘故. 另一方面,蒸气分子还不断地返回液体中去,凝结成液体. 因此,液体蒸发的数量,实际上是上述两种相反过程相抵消后的剩余部分,也就是液体分子跑出液面的数目,减去蒸气分子进入液面的数目.

对于同一种液体,影响蒸发的因素很多,主要有以下几种:① 表面积:由于蒸发过程发生在液体的表面,所以表面积越大,蒸发就越快,例如,晾开的湿衣服要比团在一起的湿衣服干得快;② 温度:温度越高,液体分子热运动的平均动能越大,能够跑出液体表面的分子数就越多,因而蒸发也就越快,用太阳晒或火烤使物体干燥,就是根据这个道理;③ 通风:液面上通风情况好,可以促使液体中跑出来的分子更快地向外扩散,减少它们重新返回液体的机会,因而蒸发就会加快,有风时湿衣服干得快就是这个原因.

前面谈到的是液面敞开时的蒸发现象. 这时蒸气分子向远处扩散,返回液体的分子数总是小于跑出液面的分子数,因此液体不断蒸发,直到液体全部转变为蒸气时,蒸发过程才停止. 在密闭的容器里,情况就不是如此. 这时随着蒸发过程的进行,容器内蒸气的密度不断增大,因而返回液体的分子数也不断增多,直到单位时间内跑出液体的分子数,等于单位时间内返回液体的分子数时,宏观上看来蒸发现象就停止了. 这种与液体保持动态平衡的蒸气叫做饱和蒸气,它的压强叫做饱和蒸气压,容易蒸发的液体饱和蒸气压大,不易蒸发的液体饱和蒸气压小. 例如,乙醚在 20 ℃时饱和蒸气压为437 mmHg,水在 20 ℃时饱和蒸气压为 17.5 mmHg,酒精在 20 ℃时的饱和蒸气压为 44.5 mmHg. 温度越高,具有足够速度能跑出液面的分子数就越多,因此,与液体保持动态平衡的饱和蒸气的密度也应越大. 这说明饱和蒸气压随温度的升高而增大. 由于在一定温度下,单位时间内返回液体的分子数,只决定于蒸气的密度,因此,当两相达到平衡时,蒸气的密度具有恒定的值,这就使得饱和蒸气压与蒸气所占的体积无关,也和这体积中有无其他气体没有关系.

饱和蒸气压的大小还与液面的形状密切有关. 由图 9－1(a)可见,在凹液面情形下,分子逸出液面所需做的功比平液面时大,因要多克服图中画斜线部分液体分子的引力而做功. 因此,单位时间内逸出凹液面的分子数比平液面时少,从而使饱和蒸气压比平液面时小. 同理可知,分子逸出凸液面所需做的功,要比平液面时小,因不必克服图 9－1(b)中画斜线部分液体分子的引力而做功,从而使

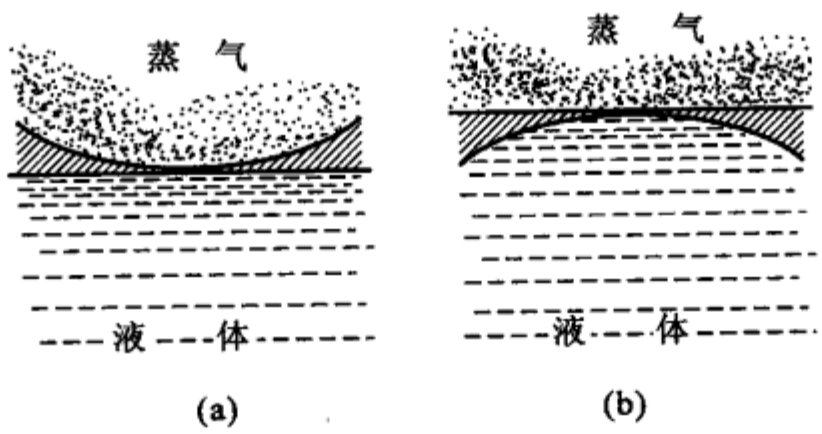


图 9－1

凸液面上方饱和蒸气压比平液面时大. 需要指出的是,由于引力的有效作用距离很短(数量级为 10^{-9} m),所以弯曲液面与平液面上方饱和蒸气压之间的差别,只有当气液分界面的曲率半径很小时,如形成小液滴或小气泡,才会显示出来.

在蒸气凝结的初阶段,形成的液滴很小,相应的饱和蒸气压就很大. 因此,有时蒸气压超过平面上饱和蒸气压几倍以上也不凝结,这种现象叫过饱和,这种蒸气叫做过饱和蒸气. 但在通常条件下,凝结很易发生,这是由于蒸气中充满了尘埃和杂质等小微粒,它们起着凝结核的作用. 当这些微粒表面凝上一层液体后,便形成半径相当大的液滴,凝结就易于发生. 在有凝结核时,蒸气压只需超过饱和蒸气压 1%,液滴便可形成.

带电的粒子和离子都是很好的凝结核,静电吸引力使蒸气分子聚集在它的周围而形成液滴. 原子核物理中所用的云室就是根据这现象设计的. 高能量的带电基本粒子在其运动途径中会形成离子,这些离子就成为凝结核,使云室中的过饱和水蒸气凝结在它上面,形成雾状踪迹,因而就可以观察到粒子的轨迹.

由水滴构成的云称为暖云,在暖云中有大小水滴共存时,由于各水滴上的饱和蒸气压不同,平衡不能维持,小的水滴将蒸发,蒸汽将在大的水滴上凝结,大水滴不断长大,最后落到云外成雨. 温度低于 0 ℃时云中水滴形成冰晶,这种云称为冷云,但往往有一部分水滴不凝固而与冰晶共存,这种云称为混合云. 在冷云和混合云中,由于冰晶大小不同,或由于冰晶上的饱和蒸气压小于水滴上的饱和蒸气压,有些冰晶不断长大,最后落到云外就成为雪和雨.

在不降水的冷云或混合云中,水滴、蒸汽、冰晶呈相对的稳定状态. 如用人工的方法使在云中产生大量冰晶,就可以破坏这种状态而达到人工降水的目的. 常用的方法有降温和引入凝结核两种. 例如,将干冰(固态 CO_2)引入云中,就可以用降温的方法在云中形成大量冰晶,而将碘化银粉末引入云中时就可以作为凝结核而产生大量冰晶.

对于不降水的暖云来说，要人工降水，常用小水滴或饱和食盐水作为凝结核.

二、 沸腾

在一定压强下，加热液体达某一温度时，液体内部和器壁上涌现出大量的气泡，整个液体上下翻滚剧烈汽化，这种现象称为沸腾，相应的温度称为沸点. 例如，在一大气压下水的沸点是 100 ℃. 沸点与液面上的压强有关，压强越大，沸点越高. 沸点与液体的种类有关，各种液体具有不同的沸点. 化工上就是利用这一点去分馏各种混合液体的. 沸腾时由于汽化的剧烈进行，外界供给的热量全部用于液体的汽化上，所以沸腾的温度不再升高，直到液体全部变成气体为止.

首先，我们定性地说明液体沸腾的条件. 一般液体的内部和器壁上，都有很多小的气泡. 气泡内部的蒸气，由于液体的不断蒸发，总是处在饱和状态，其压强为饱和蒸气压 p_0. 随着温度的升高，p_0 不断增大，从而使气泡不断地胀大，但只要气泡内部饱和蒸气压 p_0 小于外界的压强 p，气泡还能维持平衡. 一当气泡内部饱和蒸气压 p_0 等于外界压强 p 时，气泡无论怎样胀大也不能维持平衡，此时气泡将骤然胀大，并在浮力的作用下迅速上升，到液面时破裂开来，放出里面的蒸气，整个液体都在翻滚而温度保持不变，从而出现沸腾现象. 由此可见，液体沸腾的条件就是饱和蒸气压和外界压强相等. 由于沸腾时液体内部大量涌现小气泡，而且小气泡迅速胀大，从而大大地增加了气液之间的分界面，使汽化过程在整个液体内部都在进行，这和蒸发情形下的汽化方式很不相同，蒸发时汽化仅在液体表面上才能发生. 需要指出的是，蒸发和沸腾只是汽化的方式不同而已，相变的机制是相同的，都是在气液分界面处以蒸发的形式进行.

现在，我们来定量地分析小气泡的平衡条件. 泡内的压强就是泡内气体的压强 $\frac{mRT}{MV}$ 和这温度下的饱和蒸气压 p_0 这两部分之和，式中 $\frac{m}{M}$ 是泡内气体的物质的量（ν），泡外的压强就是气泡处的外加压强 p. 在平衡时，泡内外的压强差应等于由表面张力所引起的附加压强

$$\Delta p = \frac{2\alpha}{r} = 2\alpha\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3}\frac{1}{V^{1/3}} = \frac{\beta}{V^{1/3}},$$

式中的 α 是液体的表面张力系数，r 是气泡的半径，V 是气泡的体积，$\beta = 2\alpha\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3}$. 所以平衡条件为

$$\left(p_0 + \frac{\nu RT}{V}\right) - p = \frac{\beta}{V^{1/3}},$$

即

$$p + \frac{\beta}{V^{1/3}} = p_0 + \frac{\nu RT}{V}.$$

温度升高时，饱和蒸气压增大，这时必须增大体积 V 才能保持平衡. 体积增大时，$\frac{\nu RT}{V}$ 比 $\frac{\beta}{V^{1/3}}$ 减少得快些，因此可以达到新的平衡. 随着温度的升高，气泡不断胀大. 当饱和蒸气压 p_0 增大到外界压强 p 时，就不能再靠气泡的胀大维持平衡，这时附在器壁上和杂质微粒上的气泡便急剧地胀大，到气泡所受的浮力能挣脱器壁或杂质微粒上的吸力时便从液体中涌现出来. 这时汽化不仅在液面上发生，在小气泡急剧胀大的过程中，液体也在小气泡内部急剧地汽化，因此随着大量气泡的冒出，液体就急剧汽化. 可见，沸点就是饱和蒸气压等于外界压强的温度. 因为饱和蒸气压必须增大到和外界压强相等时才能沸腾，所以沸点随外界压强的增大而升高.

在密闭容器中，由于液面上的压强至少等于饱和蒸气压（因可能还有其他气体存在），所以液体内气泡永远形不成. 因此，密闭容器中的液体不能沸腾，如果我们用在容器上方浇冷水等方法降低液面上气体的温度，使液面上的蒸气压低于这时液体的饱和蒸气压，则沸腾仍能发生.

沸腾时，液体内部和器壁上的小气泡起着所谓汽化核的作用，它使液体在其周围汽化. 久经煮沸的液体，因缺乏气泡，即缺少汽化核，可以加热到沸点以上还不沸腾，这种液体称为过热液体. 过热液体中虽缺少小气泡，但由于涨落，有些地方的分子具有足够的能量可以彼此推开而形成极小的气泡. 这种气泡的线度只数倍于液体分子间的距离，因此内部的饱和蒸气压很微小. 当过热液体继续加热而使温度大大高于沸点时，极小气泡中的饱和蒸气压就能超过外界的压强，这时气泡胀大，而同时饱和蒸气压也迅速增大，使气泡膨胀得非常之快，甚至发生爆炸而将容器打破. 这种现象称为暴沸. 为了避免暴沸，锅炉中的水在加热前，要加进一些溶有空气的新水或放进一些附有空气的细玻璃管的碎片和无釉的陶瓷块等等.

前面提到过，在云室中观察带电粒子轨迹的原理是，带电粒子通过过饱和蒸气时会产生凝结核. 与这类似，带电粒子通过过热液体时，会在其轨迹附近产生汽化核，因而形成气泡，从而显示出带电粒子的轨迹. 在基本粒子研究中用到的气泡室，就是根据这个原理制成的. 在气泡室中的液体（丙烷、液体氢等）处于高度的过热状态，这时，如有带电粒子通过液体，就可用闪光照相摄取所形成的无数小气泡，从而显示出带电粒子的轨迹.

三、 等温相变

使气体液化有各种不同的方法. 为了便于掌握气液相变过程的规律，我们先以二氧化碳气体为例，讨论用等温压缩方法使气体液化的过程.

将一定量的 CO_2 气体等温压缩，压缩的过程中压强和体积的关系曲线称为等

温线，实验结果如图 9－2 中 $ABCD$ 所示. 图中 AB 段是液化以前气体的等温压缩过程，压强随体积的减小而增大，继续压缩时就出现液体. 在液化过程 BC 中，压强保持 p_0 不变，气液两相的总体积则由于气体数量的减小而减小. BC 过程中每一状态都是气液两相平衡共存的状态，因此压强 p_0 就是这一温度下的饱和蒸气压. 图中 C 点相当于气体全部液化时的状态，而 CD 段就是液体的等温压缩过程.

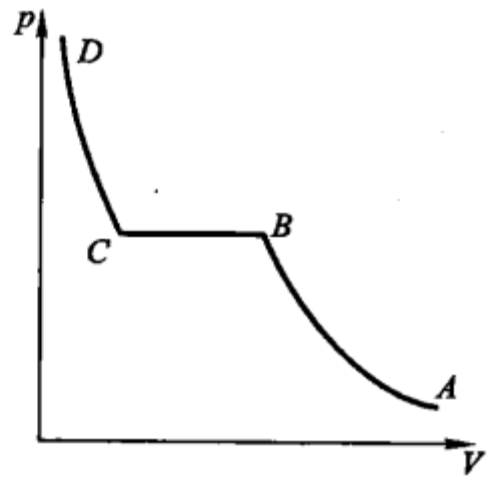


图 9－2

图 9－3 画出了实验测得的各种不同温度的等温线. 温度越高，饱和蒸气压越大，因而图中气液相变的水平线就越往上移. 同时，随着温度的升高，液体的比体积（单位质量物质的体积）越接近气体的比体积，因而图中水平线也越短，B、C 两点越加靠拢. 当温度到达某一值 T_k 时水平线消失，B、C 两点重合于 K 点. T_k 称为临界温度，相应的等温线称为临界等温线. 温度高于临界温度 T_k 时，等温线上不出现水平部分，即等温压缩的过程中不会出现气液两相平衡共存的状态，这时无论压强多大，气体也不会液化.

所以，要用压缩的方法使气体液化，首先需使气体的温度降到临界温度以下. 表 9－3 列出几种物质的临界温度.

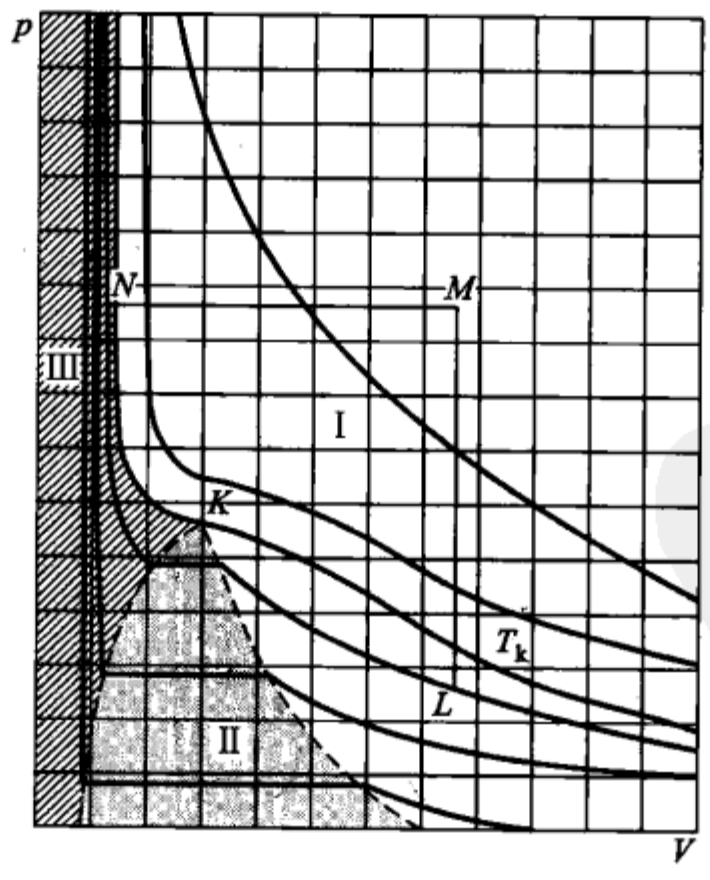


图 9－3

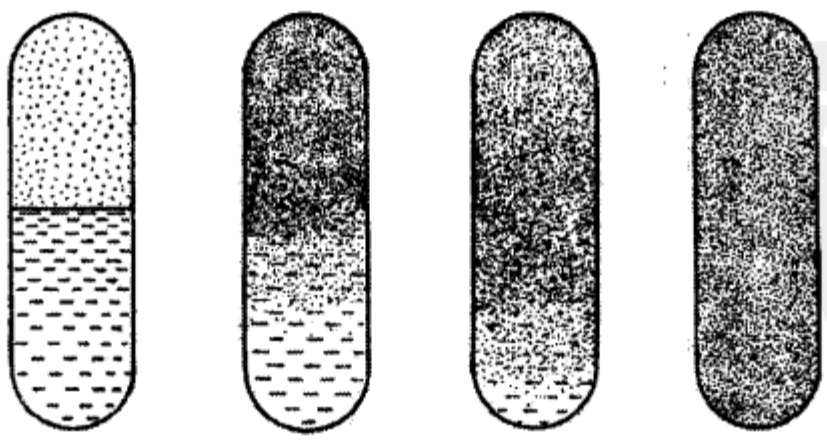
表 9 -3 临界温度

物　质	水	乙醚	氨	二氧化碳	氧	氮	氢	氦
临界温度/℃	374.2	193.4	135.2	31.10	-118.8	-147.16	-239.95	-268.12

从表中可以看出,许多物质(如氨、二氧化碳)的临界温度高于或接近于室温,在常温下压缩就可使之液化.但有些物质(如氧、氮、氢、氦等)的临界温度却很低,所以在 19 世纪上半叶时还没有办法使它们液化.当时人们曾称这些气体为“永久气体”或“真正气体”.在认识到物质具有临界温度这一事实以后,人们就努力提高低温技术,结果在 19 世纪的后半叶到 20 世纪初所有的气体都液化了.在进一步提高低温技术后,又做到使所有的液体都凝成固体.最后一个被液化的气体是氦,它在 1908 年被液化,并在 1928 年被进一步凝成固体.

我们知道,$p-V$ 图上的每一个点代表物质的一个状态.图9 -3中的虚线把 $p-V$图分成三个区域.虚线下面的区域Ⅱ中每一点都是气液两相共存的状态,其中气相是饱和蒸气.虚线左侧和临界等温线左下侧的区域Ⅲ中每一点都是单一的液态.虚线右侧和上方的区域Ⅰ中的每一点都是单一的气态.

在临界等温线上的拐点 K 叫做临界点.在 K 点液体及其饱和蒸气间的一切差别都消失了,如表面张力系数等于零,汽化热等于零等等,气液之间的分界面也不见了.在临界等温线上 K 点以左的各点都是气液不分的状态.这种现象可用图 9 -4 所示的实验显示出来.在一个坚固的玻璃管内封入适量的乙醚,加热使其温度升高,当达到一定的温度即临界温度时,液面就消失了.需要指出的是,从实验中观察到的现象并不是液面逐渐下降,液态乙醚逐渐汽化,以至最后全部汽化,而是当液面还很高时,液面就逐渐模糊进而消失.这就是由于上面提到的,在临界点,液体和饱和蒸气的比体积相等,两者之间的一切差别都消灭,因而液面消失.



达到一定温度即临界温度时,液面就消失了

图 9 -4

临界点的压强和体积分别称为临界压强和临界体积. 在临界点时液体具有最大的比体积,因而一定质量液体的体积,最大不能超过临界体积. 临界压强是饱和蒸气压的最高限度.

如前面提到的,气体液化的方法是多种多样的,等温压缩只是一种可能的方法. 我们还可以设想物质原来处于气态 L(图 9 - 3),通过等体加热到达状态 M,然后再在定压下冷却到液态 N,在这个转变过程中物质始终以单相存在. 因此,只要绕过临界点 K,就可以不经过两相平衡共存的阶段,而由气相连续地转变为液相.

[**例题 3**] 将 1.0 kg 温度为 250 ℃ 的水蒸气等温压缩,问

(1) 能否全部液化?

(2) 在压强多大时开始液化?

(3) 从开始液化到全部液化外界做的功有多大?

[**解**] (1) 由表 9 - 3 知水的临界温度为 374.0 ℃,250 ℃ 在临界温度以下,所以,可以用等温压缩的方法将水蒸气全部液化.

(2) 由"水蒸气热力特性表"的表 I 查得,$t = 250$ ℃ 时的饱和蒸气压为

$$p_0 = 4.0 \times 10^6 \text{ N/m}^2.$$

所以当压强增大到 p_0 时水蒸气开始液化.

(3) 由"水蒸气热力特性表"的表 I 还可查得,$t = 250$ ℃ 时 1.0 kg 水和 1.0 kg 水蒸气的体积分别为

$$v_1 = 0.001\,251\,2 \text{ m}^3,$$
$$v_2 = 0.050\,05 \text{ m}^3.$$

所以,从开始液化到全部液化,外界做的功为

$$A = p_0(v_2 - v_1) = 4.0 \times 10^6 \times 0.049 \text{ J}$$
$$= 2.0 \times 10^5 \text{ J}.$$

四、气液二相图

以 $p - T$ 图表示气液两相存在的区域比 $p - V$ 图更为方便. 图 9 - 2 中的等温压缩过程在 $p - T$ 图中表示出来即为一铅直线,如图 9 - 5 所示. 图 9 - 2 中水平线 BC 所表示的状态,温度和压强都相同,因此,在图 9 - 5 中以同一点表示. 不同的温度具有不同的饱和蒸气压,因此 $p - V$ 图中整个两相平衡共存的区域在 $p - T$ 图中就对应着一条曲线 OK,称为汽化曲线. 汽化曲线的左方表示液相存在的区域,汽化曲线的右方表示气相存在的区域,而汽化曲线上的点就是两相

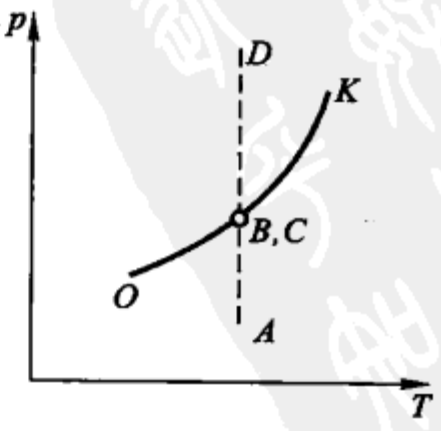


图 9 - 5

平衡共存的区域. 所以,汽化曲线也可以说是液态和气态的分界线. 这种表示气液两相存在区域的 $p-T$ 图称为气液二相图.

汽化曲线的终点就是临界点 K,K 点以上不存在气液两相平衡共存的状态,汽化曲线的始点是 O,在 O 点以下,气相只能与固相平衡共存.

汽化曲线上一点的压强,就是两相平衡共存时的压强,即饱和蒸气压. 因此,汽化曲线还可以表示饱和蒸气压与温度的关系. 因为沸腾时,外界的压强就等于饱和蒸气压,对应的温度就是沸点,所以汽化曲线也能表示出沸点与外界压强的关系.

§3. 克拉珀龙方程

一、方程的推导

大家知道,沸点随压强而变,例如,压强小于 1 atm 时,水的沸点低于100 ℃;压强大于 1 atm 时,水的沸点高于 100 ℃. 熔点也随压强而变,例如,当压强为 130 atm 时,冰的熔点为 -1 ℃. 这说明,两相平衡时的温度 T 和压强 p 有函数关系. 这个函数关系可以在 $p-T$ 图上用曲线表示出来,如图9-6中相平衡曲线 AB 所示. 相平衡曲线 AB 上的点 M 所对应的压强 p 和温度 T 表示两相平衡共存时的压强和温度. 在汽化情况下,p 和 T 就是气相和液相平衡共存时的压强和温度,AB 就是汽化曲线,AB 上的每一点的温度 T 和该点压强 p 下的沸点相对应. 温度低于沸点时,只存在液相,因此 AB 左方的区域表示液相单独存在的状态;AB 右方的区域表示气相单独存在的状态. 这样的 $p-T$ 图也就是上一节中讨论的气液二相图. 在熔化情况下,相平衡曲线上每一点的温度 T 和该点压强 p 下熔点相对应,相平衡曲线左方的区域表示固相单独存在的状态,相平衡曲线右方的区域则表示液相单独存在的状态. 这时,曲线 AB 就表示熔化曲线. 熔化曲线上任一点对应于固液平衡共存的状态,其左方为纯固态,其右方为纯液态. 所以,熔化曲线也可以说是固态和液态在 $p-T$ 图上的分界线. 这样的 $p-T$ 图就是固液二相图. 一般说来,设相平衡曲线右方为 1 相,相平衡曲线左方为 2 相,则在相平衡曲线 AB 上 1 相和 2 相平衡共存,而相平衡曲线 AB 就是 1 相和 2 相的分界线.

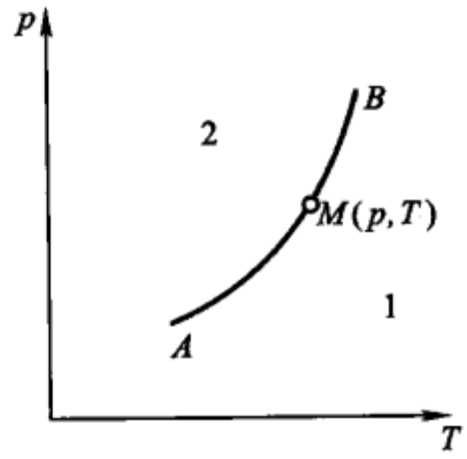


图 9-6

由热力学第二定律可以求出相平衡曲线的斜率 $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$. 为此,设想一定量的物质

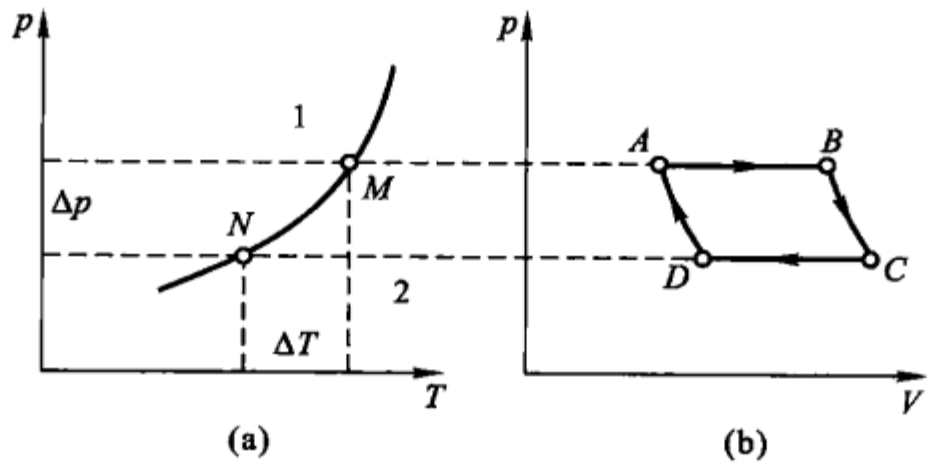


图 9－7

做微小的可逆卡诺循环. 在压强 p 和温度 T 时，设有质量为 m 的物质由 1 相转变为 2 相，相变过程在 $p-V$ 图上由过程曲线 AB 表示(见图 9－7). 然后再经过一绝热过程 BC，使温度由 T 减小到 $T-\Delta T$，压强由 p 减小到 $p-\Delta p$，相应地，两相平衡共存的状态由 $p-T$ 图上的 M 点移到 N 点. 这时使质量为 m 的物质由 2 相转变为 1 相，相变过程在 $p-V$ 图上由过程曲线 CD 表示. 最后再经过一绝热过程 DA 使温度回到 T，压强回到 p，即由 $p-T$ 图上的 N 点回到 M 点. 设单位质量的相变潜热为 l，则在这一微小的可逆卡诺循环中，由高温热源(温度为 T)吸取的热量为

$$Q_1 = ml.$$

设 1 相的比体积为 v_1，2 相的比体积为 v_2，则在相变过程 AB 中所增加的体积为 $m(v_2-v_1)$，即 $p-V$ 图中 AB 的长度为 $m(v_2-v_1)$. 当 ΔT 很小时，CD 与 AB 的长度差别很小，$ABCD$ 可看作平行四边形. 循环过程中对外界所做的功 A，就是平行四边形 $ABCD$ 的面积，即

$$A = m(v_2-v_1)\cdot\Delta p.$$

循环的效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{m(v_2-v_1)\cdot\Delta p}{ml} = \frac{(v_2-v_1)\cdot\Delta p}{l}.$$

根据卡诺定理

$$\eta = 1-\frac{T-\Delta T}{T} = \frac{\Delta T}{T},$$

因而得到

$$\frac{(v_2-v_1)\cdot\Delta p}{l} = \frac{\Delta T}{T}.$$

在 ΔT 无限小时，即得

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{l}{T(v_2-v_1)}. \tag{9.3}$$

这个式子称为克拉珀龙方程. 它是热力学第二定律的直接推论，它将相平衡曲线

的斜率$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$,和相变潜热 l、相变温度 T,以及相变时体积的变化 $v_2 - v_1$ 联系起来了.(9.3)式中各个量都是可以直接测量的,因此,(9.3)式是否成立,可以用实验来确证,从而可以验证热力学第二定律的正确性.

二、沸点与压强的关系

首先,我们利用(9.3)式来考察沸点随压强的变化关系.令 1 相为液相,2 相为气相.由于液相变为气相时要吸热,所以 $l>0$,又由于气相的比体积 v_2 总是大于液相的比体积 v_1,即 $v_2 > v_1$,因此由(9.3)式可知,对于液气相变

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} > 0.$$

这说明,沸点随压强的增加而升高,随压强的减小而降低.例如,在 $p = 1$ atm 时,水的沸点是 $T = 373.15$ K,由实验测得此时水蒸气和水的比体积分别为 $v_2 = 1.673\ 0\ \mathrm{m^3/kg}$和 $v_1 = 1.043\ 46 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/kg}$,水的汽化热为 $l_v = 5.391\ 4 \times 10^2$ kcal/kg.因此

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{l_v}{T(v_2 - v_1)} = 0.864\ 1\ \mathrm{kcal/(m^3 \cdot K)}.$$

因为

$$1\ \mathrm{kcal/m^3} = 4.185\ 8 \times 10^3\ \mathrm{N/m^2}$$

$$= \frac{4.185\ 8 \times 10^3}{1.013\ 25 \times 10^5}\ \mathrm{atm} = 4.131\ 1 \times 10^{-2}\ \mathrm{atm},$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = 0.864\ 1 \times 4.131\ 1 \times 10^{-2}\ \mathrm{atm/K}$$

$$= 0.035\ 70\ \mathrm{atm/K}.$$

实验测得的值为 0.035 6 atm/K.可见,计算结果与实验测得的值很相符合.

大气压是随高度的增加而减小的,所以水的沸点也随着海拔高度的增加而降低.在高原地区,水的沸点低于 100 ℃,食物常不易煮熟,因而要使用压力锅来煮食物.压力锅盖可以旋紧而不漏气,因而锅内压力升高,水温可升到 100 ℃以上,食物能较快地煮熟.

利用 $p - T$ 图上的相平衡曲线,可以从测量水的沸点来测得当地的大气压,再根据大气压随高度的变化规律,还可间接地测量当地的海拔高度.

在一定压强下,任何一种液体都在一定的温度下沸腾,这个温度就是该种液体的沸点.利用各种液体沸点不同的特点,可以在不同温度下使液体汽化,使混在一起的各种成分分开来,这就是分馏法.从原油中提取汽油、柴油等,从液态空气中提取氮、氧等就是采用的分馏法.

三、熔点与压强的关系

其次，我们利用(9.3)式来考察熔点随压强的变化关系. 令 1 相为固相，2 相为液相. 由于固相转变为液相时要吸热，所以 $l>0$.

$$\text{如 } v_2 > v_1, \qquad \text{则} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} > 0;$$

$$\text{如 } v_2 < v_1, \qquad \text{则} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} < 0.$$

也就是说，如熔化时体积膨胀，则熔点随压强的增加而升高，反之，如熔化时体积缩小，则熔点随压强的增加而降低. 例如，冰在1 atm下的熔点是 $T=273.15$ K，实验测得，在此情况下，冰和水的比体积分别是 $v_1=1.090\ 8\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/kg}$ 和 $v_2=1.000\ 21\times10^{-3}\ \mathrm{m^3/kg}$，熔化热 $l_\mathrm{m}=79.72\ \mathrm{kcal/kg}$，由(9.3)式求得

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}=\frac{T(v_2-v_1)}{l_\mathrm{m}}=-\frac{273.15\times0.090\ 6\times10^{-3}\ \mathrm{K}}{79.72\ \mathrm{kcal/m^3}}$$

$$=\frac{-273.15\times0.090\ 6\ \mathrm{K}}{79.72\times41.311\ \mathrm{atm}}$$

$$=-0.007\ 52\ \mathrm{K/atm}.$$

这结果和实验测得的值 $-0.007\ 52$ K/atm 符合得很好. 由这个结果可见，每增加 1 atm，冰的熔点才降低 0.007 5 K，即熔点随压强的变化是很不显著的.

冰的熔点随压强的增大而降低的现象，可以由图 9－8 所示的实验显示出来. 将一根钢丝跨在冰块上，下面挂一重物. 我们就可以看到，钢丝会逐渐嵌入冰块，不断下陷，最后钢丝穿过冰块，而冰块并未被切割成两半. 这是因为在钢丝下面的冰受到较大的压力，熔点降低，熔化为水，使钢丝下陷；但已熔化的水在钢丝上面不再受到它的压力，又复凝结成冰.

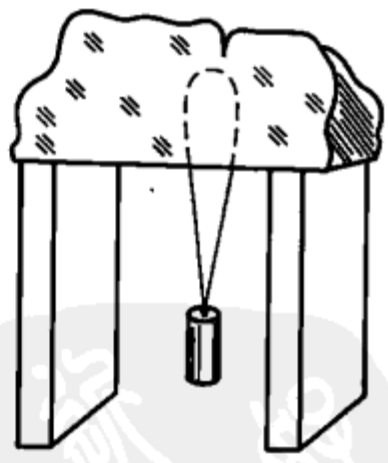


图 9－8

[例题 4] 水从温度 99 ℃升高到 101 ℃时，饱和蒸气压从 733.7 mmHg 增大到 788.0 mmHg. 假定这时水蒸气可看作理想气体，求 100 ℃时水的汽化热.

[解] 由克拉珀龙方程得到

$$l=T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}(v_2-v_1).$$

因为 100 ℃比水的临界温度 374 ℃小很多，所以

$$v_2 \gg v_1,$$

因而近似地

$$l=T\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}v_2.$$

因将水蒸气看作理想气体,所以

$$v_2 = \frac{RT}{Mp}.$$

于是得到

$$l = \frac{RT^2}{Mp}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$$

$$= \frac{8.32 \times 373^2}{18 \times 10^{-3} \times 760} \times \frac{(788.0 - 737.7)}{(101 - 99)} \text{ J/kg}$$

$$= 2.29 \times 10^6 \text{ J/kg}.$$

[例题 5] 在 700 ~ 739 K 温度范围内,镁的蒸气压 p 与温度 T 的关系为

$$\log p = -\frac{7527}{T} + 8.589,$$

式中 p 是用 mmHg 单位表达的蒸气压. 将镁的饱和蒸气看作理想气体,求镁的升华热(l_s)(即由固相转变为气相所需吸收的热量).

[解] 因为气相的体积总是比固相的体积大很多,所以

$$v_2 >> v_1.$$

将镁的蒸气看作理想气体,所以

$$v_2 = \frac{RT}{Mp}.$$

由克拉珀龙方程得到

$$l_s = \frac{RT^2}{Mp}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{R}{M}\frac{\mathrm{d}p/p}{\mathrm{d}T/T^2} = -\frac{R}{M}\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}(1/T)}$$

$$= -2.30\frac{R}{M}\frac{\mathrm{d}\log p}{\mathrm{d}(1/T)}.$$

由所给蒸气压方程求得

$$\frac{\mathrm{d}\log p}{\mathrm{d}(1/T)} = -7\,527.$$

因而求得升华热为

$$l_s = \frac{2.30R}{M} \times 7\,527 = 5.99 \times 10^6 \text{ J/kg}.$$

* §4. 临界温度很低的气体的液化 低温的获得

如上所述,只有降低到临界温度 T_k 以下才能将气体液化. 利用焦耳 - 汤姆孙效应使气体液化,是一种常用的方法. 要使节流膨胀后的气体变冷,即要得到焦耳 - 汤姆孙正效应,必须使膨胀前的气体预冷至上转换温度(温度降低时,焦汤系数由负开始转变为正的温度)以下. 大部分气体的上转换温度都在室温以

上,不必预冷;氢和氦等气体是例外,在 150 atm 以下,氢的上转换温度约为 193 K,氦的上转换温度约为 40 K. 因此,在高压下节流膨胀时,氢、氦等气体必须设法预冷才能用林德机液化.

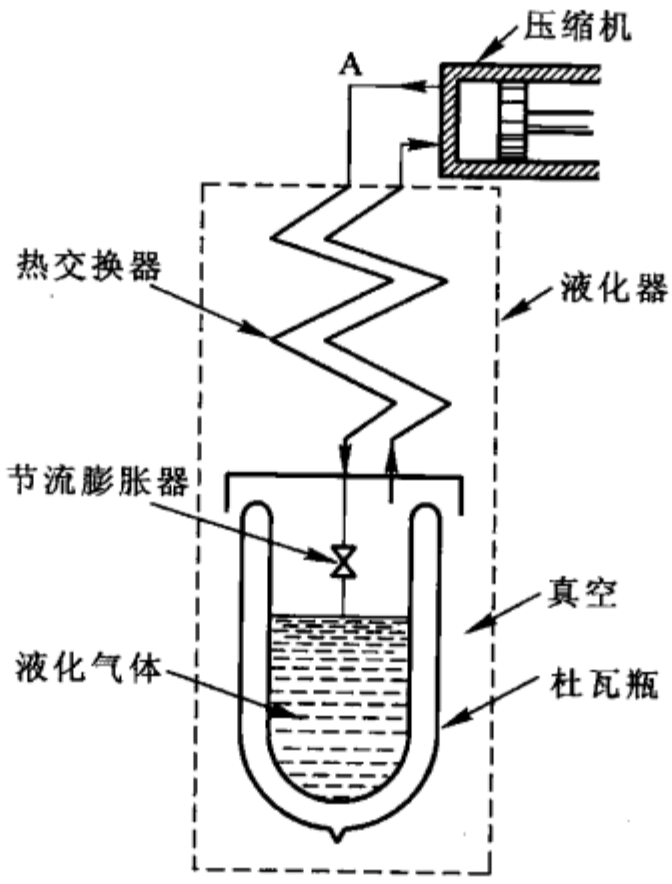


图 9 - 9

图 9 - 9 是林德机的示意图. 事先用水冷却的气体经压缩机高压压缩,沿 A 管经节流阀膨胀. 每次节流膨胀时,温度的降低一般并不大. 为将冷却效应积累起来,机器使用热交换器. 最简单的热交换器是两根并排地焊接在一起的铜管(图 9 - 10). 较热的高压气体由一管流入液化器,节流膨胀后的较冷气体沿另一管流出液化器,这样就使节流膨胀前的高压气体得到了预冷. 如此反复进行,就可使气体的温度降到临界温度以下而液化. 对于氢、氦等上转换温度低的气体,还必须设置另外的预冷设备.



图 9 - 10

除节流膨胀法外,还常用绝热膨胀法使气体液化. 在热力学部分曾提到,当物质进行绝热膨胀而对外做功时,内能要减少,这就导致温度和压强的降低. 因此,利用绝热膨胀过程,可以起到降低温度的作用. 实现绝热膨胀制冷的机器称为膨胀机. 膨胀机可以分为活塞式和轮机式这两种基本形式.

液态气体在一大气压下的沸点如表 9 - 4 所示. 因此,将空气、氢、氦等液态气体置于一大气压下,就可以获得很低的温度. 液态空气在一大气压下的沸点

为 80 K.

表 9-4 液态气体在一大气压下的沸点

液态气体	氮	氩	氨	氢	空气	氦	氧	氖	氯
一大气压下的沸点/℃	-195	-185.8	-33.5	-252.8	-193	-268.8	-183	-245.9	-34.5

在这温度以下的温度范围,称为低温.4 K 以上的低温可用液化气体的方法得到.空气的上转换温度在室温以上,可以用林德机直接得到液态空气,因而获得 80 K 的低温.用液态空气使氢预冷至它的上转换温度以下,再经节流膨胀可得液态氢.一大气压下液态氢的沸点为 20 K,因此可以得到 20 K 的低温.用液态氢使氦预冷至它的上转换温度以下,就可以获得液态氦.一大气压下液态氦的沸点为 4 K,因此可以获得 4 K 的低温.

利用绝热膨胀的氦制冷机,设备比较庞大,而且需要用液氮或液氢预冷,还得另外配备液化机.在需要的制冷量(由低温热源吸取的热量)较小的情况下,例如,现代电子技术要求高灵敏度、低噪声,需要将一些小型的电子设备冷却到 20 K 以下的超低温,这时有一种微型氦制冷机,不需要用液氮或液氢预冷,也能得到低温.这种小型制冷机的工作原理就是逆向斯特林循环(见第五章§8 例 3),其优点是结构紧凑,不需要用液氮或液氢预冷,并且还可以用来在实验室中制备少量液氦.

1~4 K 之间的低温可以用降低蒸气压方法获得.在装有液态气体的杜瓦瓶上加一个盖,盖上留有与抽气机相通的口子(图 9-11).当抽气机工作时,就可以将蒸气抽走而将蒸气压降低,蒸发速度因而增大,使温度降低到它的沸点以下.这种方法用在氦上,能降到 0.71 K,用在氦的同位素 ^3He 上,能降低到 0.2 K.

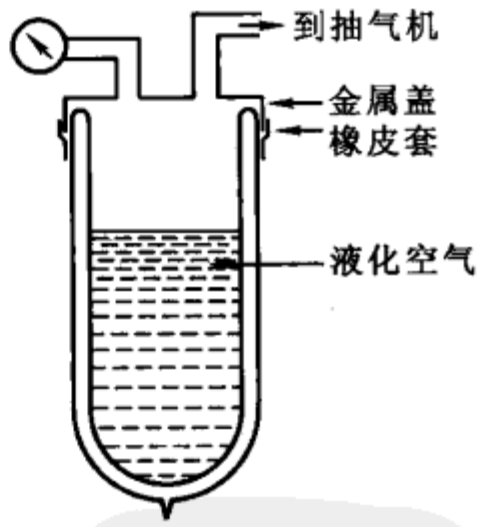


图 9-11

1 K 以下的低温一般用绝热去磁法获得.铬钒等顺磁性物质,在绝热时撤除外磁场,温度会降低.这种效应可以用来获得极低的温度 10^{-3} K .如使原子核去磁,则可达到 10^{-6} ~ 10^{-5} K 的低温.20 世纪 80 年代以来,物理学家发明了用激光冷却中性原子的方法获得低温.1995 年用这种方法获得了 2×10^{-8} K 的极低温度.

物质在低温条件下能显示出某些在常温下所不能显示的特点和规律,如超导电性和超流动性等等.研究这些现象可以使我们深刻地认识和掌握物质运动的规律,这对于研究物质的性质和基本物理规律是十分重要的.低温在工业上有一系列的应用,如钢铁用液化空气冷却后可提高硬度,在低温下可以制造塑料机

器,分馏液化空气可大量制造氧气,液态氢可作为火箭燃料等等,近30年来发展很快的超导电技术,要求将设备维持在4.2 K的低温.此外,在物理、化学、医学、现代电子技术等各个方面低温也都有广泛的应用.正因为低温的研究具有重大的理论意义和实际意义,所以低温物理已经形成一门新的学科.

§5. 范德瓦耳斯等温线　对比物态方程

一、范德瓦耳斯等温线

考虑分子力作用的范德瓦耳斯方程,不仅能比理想气体物态方程更好地描述实际气体的状态,还能在一定程度上描述液体的状态和气液相变的某些特点.

根据范德瓦耳斯方程得到一条等温线如图9-12所示.与这温度时的实验等温线比较,可以看到*AB*部分相当于未饱和的蒸气,*CD*部分则相当于液体.因此,范德瓦耳斯方程能在一定程度上描述液体的状态.

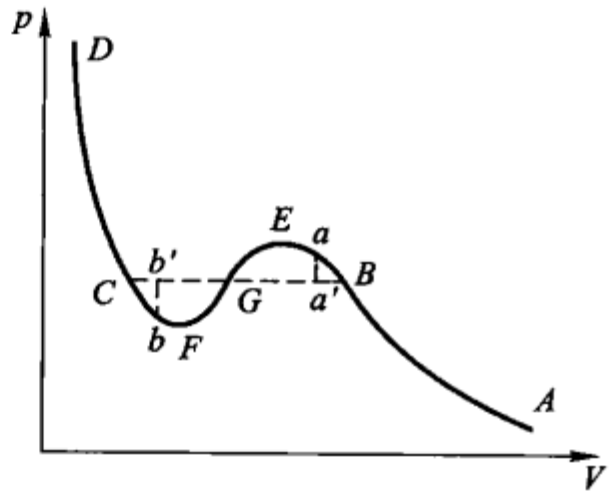


图9-12

与实际等温线不同的是,弯曲部分*BEGFC*代替了直线部分*BC*.弯曲部分*BEGFC*段表示气体以单相存在的方式连续地转变为液体.*EGF*段中任一状态,体积增大时压强反而增大,体积减小时压强反而减小,因而内外压强稍有偏差,就会使偏差越来越厉害,情况正如平衡于针尖上的物体一样.因此,这种状态实际上是不能实现的,而单相转变*BEGFC*实际上也是不可能的.所以,实际上转变只能以双相存在的方式进行.在转变过程中,处于状态*B*的气体,只能一部分一部分地转变为状态*C*的液体,其余部分不发生任何变化.

图中*BE*段相当于过饱和蒸气,*CF*段相当于过热液体,在凝结核和汽化核不存在时,实际上都是可以达到的.过饱和蒸气和过热液体比双相共存的状态稳定性差,扰动稍大时,单相状态*a*与*b*就将分别转变为双相状态*a'*和*b'*(图9-12).这种对小的扰动稳定对较大的扰动就不稳定的状态称为亚稳态.因此,范德瓦耳斯方程能够说明亚稳态的存在.

用热力学第二定律可以求出双相共存时的压强,即饱和蒸气压.设想一定量的物质做可逆循环*BEGFCGB*(图9-13),循环过程中对外界做的功为面积*CGBMNC*与面积*CFGEBMNC*之差,即面积*CGFC*与面积*GEBG*之差.这时物质只和温度为*T*的热源交换热量,因此,根据热力学第二定律,物质在循环过程中

不可能对外做正功，即面积 *CGFC* 不能大于面积 *GEBG*. 考虑循环过程 *BGCF-GEB*，同理可得面积 *GEBG* 不能大于面积 *CGFC* 的结论. 所以，决定饱和蒸气压的平线 *BC*，应划得使面积 *GEBG* 等于面积 *CGFC*，这称为等面积法则.

如图 9－14 所示，随着温度的升高，等温线上极大 *E* 与极小 *F* 之间的距离就接近起来，到某一温度 T_k 时，*E* 与 *F* 合而为一，等温线上出现拐点 *K*，温度再高时，等温线上就没有弯曲部分了. 有拐点 *K* 的等温线就是临界等温线，T_k 就是临界温度，*K* 点就是临界点.

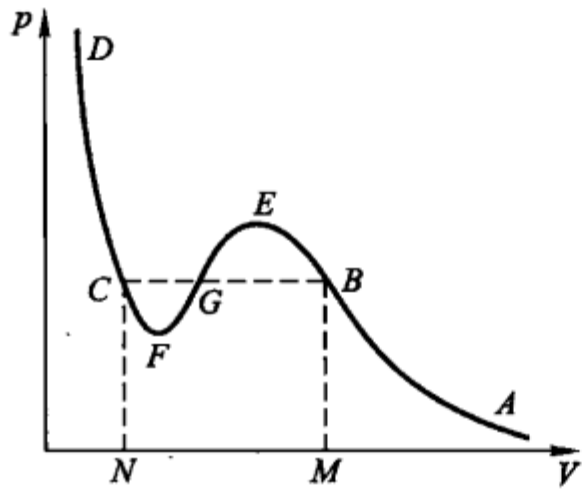


图 9－13

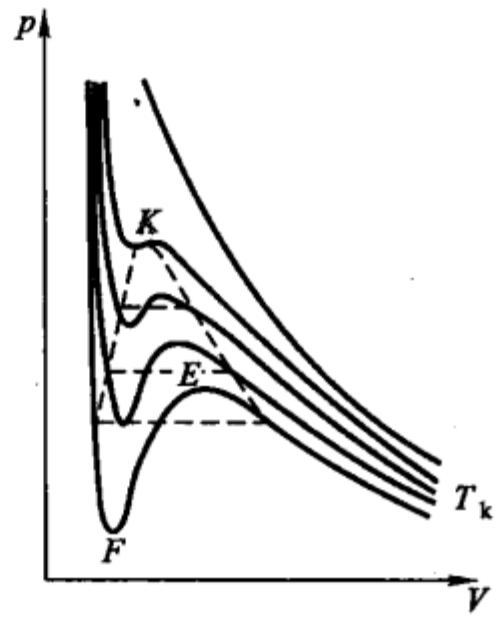


图 9－14

我们可以根据拐点处 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T=T_k}=0$ 和 $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_k}=0$ 的条件，求出临界点 *K* 处的温度 T_k、压强 p_k 和体积 V_{mk}. 1 mol 气体的范德瓦耳斯方程为

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

即

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

式中 V_m 表示 1 mol 气体的体积. 在某一温度 *T* 时

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T=-\frac{RT}{(V_m-b)^2}+\frac{2a}{V_m^3},$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T=\frac{2RT}{(V_m-b)^3}-\frac{6a}{V_m^4}.$$

在临界点 *K* 处，$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T=T_k}=0$，$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_k}=0$. 将 *K* 点的状态参量代入后，得到

$$-\frac{RT_k}{(V_{mk}-b)^2}+\frac{2a}{V_{mk}^3}=0,$$

$$\frac{2RT_k}{(V_{mk}-b)^3}-\frac{6a}{V_{mk}^4}=0.$$

由上两式得到

$$T_k=\frac{2a(V_{mk}-b)^2}{RV_{mk}^3},$$

$$T_k=\frac{3a(V_{mk}-b)^3}{RV_{mk}^4}.$$

将上两式相除后得到

$$3(V_{mk}-b)=2V_{mk},$$

即

$$V_{mk}=3b.$$

因而

$$T_k=\frac{2a(V_{mk}-b)^2}{RV_{mk}^3}=\frac{8a}{27Rb},$$

$$p_k=\frac{RT_k}{V_{mk}-b}-\frac{a}{V_{mk}^2}=\frac{a}{27b^2}.$$

因此求得临界点的状态参量为

$$\left.\begin{aligned}T_k&=\frac{8a}{27bR},\\V_{mk}&=3b,\\p_k&=\frac{a}{27b^2}.\end{aligned}\right\}\tag{9.4}$$

由此可见，由范德瓦耳斯方程中的常量 a 与 b 可以确定临界点 K 的状态参量. 实际上，往往反过来去求常量 a 与 b.

由(9.4)式可见，p_k，V_{mk}，T_k 之间有下列简单的关系：

$$\frac{RT_k}{p_kV_{mk}}=\frac{8}{3}=2.667.\tag{9.5}$$

$K_k=\dfrac{RT_k}{p_kV_{mk}}$这一无量纲的比值，称为临界系数. 因此，根据范德瓦耳斯方程，这系数对于一切物质都相同，而且等于 2.667. 但实际上，如表 9－5 所示，不同物质的 K_k 具有不同的值，而且与 2.667 相差甚大，只有像氦和氢等最难液化的气体才比较接近. 由此可以看出范德瓦耳斯方程的近似性.

表 9－5　几种气体的临界系数

气　体	He	H_2	N_2	O_2	CO_2	H_2O	SO_2	C_6H_6
K_k	3.13	3.03	3.42	3.42	3.49	4.46	3.60	3.76

[例题 6]　氦的临界温度为 $T_k=5.3$ K，临界压强为 $p_k=2.25$ atm，计算 1 mol 的氦气体的范德瓦耳斯方程中常量 a 与常量 b.

[解]　由(9.4)式求得

$$a = \frac{27R^2}{64}\frac{T_k^2}{p_k},$$

$$b = \frac{R}{8}\frac{T_k}{p_k}.$$

所以

$$a = \frac{27 \times [8.2 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^3 \cdot atm/(mol \cdot K)}]^2}{64} \times \frac{(5.3\ \mathrm{K})^2}{2.25\ \mathrm{atm}}$$

$$= 2.8 \times 10^{-8}\ \mathrm{m^6 \cdot atm/mol^2},$$

$$b = \frac{8.2 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot atm/(mol \cdot K)}}{8} \times \frac{5.3\ \mathrm{K}}{2.25\ \mathrm{atm}}$$

$$= 24 \times 10^{-6}\ \mathrm{m^3/mol}.$$

二、对比物态方程

状态参量与临界点状态参量的比值 $\pi = \frac{p}{p_k}, \omega = \frac{V_m}{V_{mk}}, \tau = \frac{T}{T_k}$ 分别称为对比压强，对比体积和对比温度. 将 p、v、T 以 π、ω、τ 表示以后代入范德瓦耳斯方程中，得到

$$\left(\pi p_k + \frac{a}{\omega^2 V_{mk}^2}\right)(\omega V_{mk} - b) = R\tau T_k.$$

将(9.4)式中 p_k、V_{mk}、T_k 的值代入上式得到

$$\left(\pi \frac{a}{27b^2} + \frac{a}{\omega^2 9b^2}\right)(\omega \cdot 3b - b) = R\tau \frac{8a}{27bR},$$

化简后即得

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\tau, \tag{9.6}$$

(9.6)式称为对比物态方程. (9.6)式中除 π、ω、τ 之外都是数字，不出现任何气体特性常数. 因此，它是适用于任何气体的普遍方程.

由(9.6)式可见，一切物质在相同的对比压强 π 和对比温度 τ 下，就有相同的对比体积，这个结论称为对应态定理. 实验证明，只有对于化学性质相似而临界温度相差也不很大的物质，对应态定理才具有很高的精确度，一般情况下，与实际情形是有偏离的.

不同物质 π、ω 和 τ 都相同的状态，称为对应态. 处于对应态的各种物质，许多性质(如压缩模量、热膨胀系数、黏性系数、折射率等等)都具有简单的关系，因此可以不用实验而能相当精确地确定物质的某些性质. 这种方法在物理化学中广泛应用.

§6. 固 液 相 变

一、熔化

物质从固相转变为液相的过程称为熔化;从液相转变为固相的过程称为结晶或凝固.

在一定的压强下,晶体要升高到一定的温度才熔化,这温度称为熔点. 在熔化过程中温度保持不变,但要吸收热量,熔化 1 kg 的晶体所需的热量称为熔化热. 表 9 -6 中列举了几种物质的熔点与熔化热.

表 9 -6 几种物质的熔点与熔化热

物　质	铝	钨	铁	钢	铜	镍	锡	铅
熔点/℃	659	3 357	1 528	1 300 ~ 1 400	1 083	1 452	232	328
熔化热/(10^3 J · kg^{-1})	387	—	207	—	174	285	61.1	26.4

对晶体来说,熔化是粒子由规则排列转向不规则排列的过程,实质上就是由远程有序转为远程无序的过程. 熔化热是破坏点阵结构所需的能量,因此熔化热可以用来衡量晶体中结合能的大小.

熔化时,物质的物理性质要发生显著的变化,其中最重要的是体积变化、饱和蒸气压(和固相或液相平衡共存的气相的压强)的变化、电阻率的变化以及溶解气体的能力所发生的变化.

在熔点时固液两相平衡共存,低于熔点时物质以固相存在,高于熔点时则以液相存在. 因此,在 $p-T$ 图中画出熔点与压强的关系曲线 OL,就可以表示固液两相存在的区域(图9 -15). 曲线 OL 称为熔化曲线. OL 的左方是固相存在的区域,OL 与汽化曲线 OK(气相与液相平衡共存的相平衡曲线)之间是液相存在的区域. OL 与 OK 的交点 O,称为三相点,它既在熔化曲线上,又在汽化曲线上,因此三相可以平衡共存. 例如,对水来说,t = 273.16 K,p = 4.581 mmHg时,蒸汽、水、冰三相可以平衡共存.

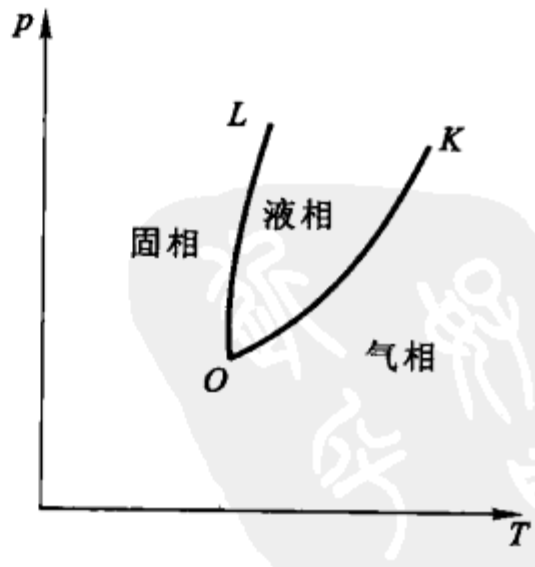


图 9 -15

熔化曲线的斜率和汽化曲线一样,也决定于克拉珀龙方程:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{l}{T(v_2-v_1)},$$

这时 l 表示熔化热，T 表示熔点，v_2 表示液体的比体积，v_1 表示固体的比体积. 因为液体的比体积与固体的比体积差别不大，因此曲线的斜率一般都很大，即熔点随压强的改变是不显著的. 例如，要想使冰的熔点改变 1 ℃，就必须使压强改变 132 个大气压.

对大多数物质说，熔化时体积要膨胀，v_2 大于 v_1，因此熔化曲线的斜率$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$是正的，即熔点随着压强的增大而升高. 水和铋等物质是例外，它们在熔化时体积要收缩，v_2 小于 v_1，因此熔化曲线的斜率$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$是负的，这时熔点随着压强的增大而降低.

二、结晶

晶体的熔液凝固时形成晶体，这个过程称为结晶. 结晶过程对科研和生产有重大的意义. 因为几乎所有的金属材料，还有很多的固体材料，在未制成一定形状并具有一定性能的零件以前，都曾处于熔液状态并经过结晶这一过程，而且金属材料的性能在很多方面都与结晶过程有着密切关系. 结晶过程是无规则排列的原子形成空间点阵的过程. 在这个过程中，总是先有少数原子按一定的规律排列起来，形成所谓晶核，然后再围绕这些晶核生长成为一个个晶粒. 因此，结晶过程就是生核和晶体生长的过程，而且这两个过程是同时并进的. 生核是指在液体内部产生一些晶核，这些晶核可以由液体中本身原子聚集起来而自发形成，也可以由外来杂质的质点为基础而非自发形成，还可以人为地加入一小块单晶体作为晶核，晶体生长指的是，围绕着晶核的原子继续按一定规律排列在上面，使晶体点阵得以发展长大. 由于不同的晶面具有不同的单位表面能量，因此显露在晶体外表面的，总是单位表面能量小的晶面. 实际上，沿晶面法线方向晶体的生长速度是和单位表面能量成正比的，单位表面能量小的晶面，其法向生长速度小，在生长过程中容易显露出来. 一般情形下，熔液中往往同时有大量晶核出现，所以到结晶完成约 50% 时，生长着的晶粒之间就要互相接触，使晶粒只能朝着尚存有液体的方向生长，从而使晶粒具有不规则的外形，最后凝成的是多晶体.

设在一定压强下，固、液两相平衡共存的温度为 T_0，T_0 称为平衡结晶温度. 实际上，要使熔液结晶，必须有一定程度的“过冷”，才能进行结晶过程. 所谓过冷，就是指实际结晶温度 T_n 低于平衡结晶温度 T_0 这种情形. $n=T_0-T_n$ 称为过冷度. 生长速度与过冷度 n 之间的关系，以及生核率（单位时间内晶粒生成的数目）与 n 之间的关系，分别如图 9－16 中曲线（1）和（2）所示. 尽管这

种关系对于实际液体金属结晶过程的意义并不很大，但对于分析研究结晶过程还有一定的参考价值. 由图 9－16 可见，在平衡结晶温度 T_0 时，即过冷度 n 为零时，曲线(1)和曲线(2)都为零，结晶不进行. 随着 n 的增加，(1)、(2)逐渐增至最大值，而后又趋于下降. 如果过冷度很大时，则(1)、(2)趋近于零，这意味着液体强烈过冷而不发生结晶. 由于硅酸盐和有机物极易过冷，因此凝固为非晶体. 液体金属一般不易强烈过冷，所以不易形成非晶态金属，只有在急冷(冷却速度为 $10^6 \sim 10^{10}$ K/s)过程中才能形成这种高度无序结构的非晶态金属. 对各种金属说，n 通常只要几摄氏度，最多不过几十摄氏度，就能开始结晶. 例如，锑的平衡结晶温度为 631 ℃，而锑的熔液要过冷到590 ℃才开始结晶，过冷度 n 为 41 ℃. 过冷度对于由自发晶核所形成的晶粒的大小起很大的作用. 例如，冷却速度小时，结晶时的过冷度也小，而对金属说，这时生核率不大，因而在一定的结晶生长速度下，获得较大的晶粒. 在提高冷却速度时，过冷度增大，金属中晶核出现的数目激增，而结晶生长速度却变化不厉害，因而形成的晶粒较小. 晶粒的大小与金属的机械性能有密切关系. 晶粒越小，晶粒间界越多. 因为晶粒间界抗拒形变的能力强，所以晶粒减小可以使金属的强度有所提高. 需要指出的是，在结晶过程中，靠控制冷却速度去控制过冷度，从而控制晶粒的大小，其范围是十分有限的. 实践证明，人工加入各种杂质产生晶核的方法是最先进的、最有效的方法.

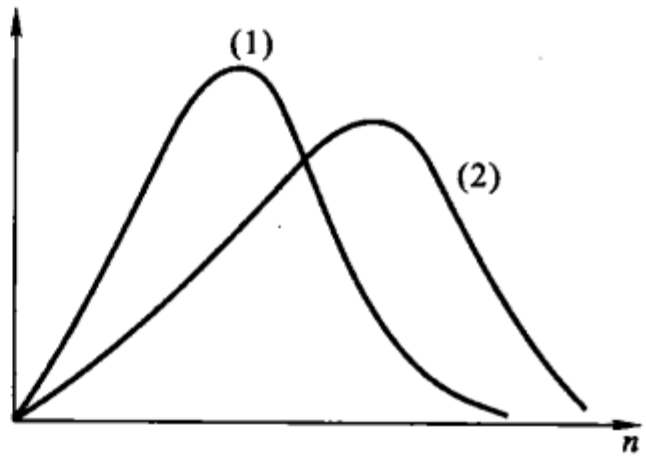


图 9－16

液态金属和合金中的不熔杂质，是使液体沿之结晶成长的现成晶核. 晶核的自发形成比较困难，因而这种由杂质形成的非自发晶核往往在数量上大大超过自发晶核. 实践证明，人工加入杂质以产生晶核的方法，是最有效的控制晶粒大小的方法，因而也是最有效的控制金属性能的方法.

人工控制晶粒的大小及形状的方法称为变质处理，所加入的物质称为变质剂. 例如，在钢结晶之前加入 0.05% ～0.07% 的铝，铝和钢中的氧化合而成的 Al_2O_3 固体微粒就分布于整个体积之内，起着晶核的作用而使晶粒细化，提高了钢的机械性能. 又例如，工程上广泛地用作铸件的灰口铁中，极大部分的碳呈石墨状态以片状析出，夹杂的石墨片好像充填着石墨的裂缝，大大降低灰口铁的强度使其变脆. 在灰口铁中加入少量的铝(0.1% ～0.2%)或硅铁、铜甚至碎的石墨，都可以达到使夹杂的石墨细化的目的. 用镁作变质剂加入灰口铁中时，石墨片呈球状，这种灰口铁称为球墨铸铁，它的机械性能可与普通碳

钢相比拟,但它的成本却比钢低得多,因此,可以在一定情形下代替铸钢制成各种重要零件.

单晶体的制备具有很大的科学价值和重大的实际意义,在半导体物理、金属物理等科研领域里,常常需要用单晶体做实验.特别是半导体工业的发展,要求有很高纯度的单晶锗和单晶硅等单晶体,以便用扩散方法和离子注入法把某些元素的原子加进去,从而获得所需要的制作各种半导体器件的基本材料.图 9 - 17 所示,是一种人工制造单晶的设备.在拉晶轴的下端放一小块单晶体,称为籽晶.用电阻或高频感应加热器将坩埚里的锗或硅熔化,再使籽晶与液面接触,拉晶轴不断转动并徐徐提起.控制熔液各部分温度,使熔液内部不形成新的晶核,只使晶体在单一的籽晶下部不断生长.拉晶轴向上提拉的速度应和单晶体晶面法向生长速度相等.为了防止氧化,拉单晶要在氢气或真空中进行.

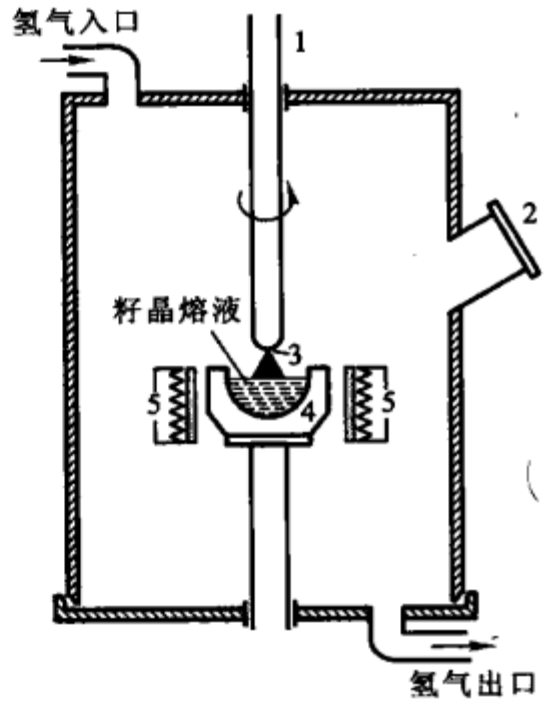


图 9 - 17

1. 拉晶轴;2. 窗口;3. 籽晶;
4. 坩埚;5. 加热器

§7. 固气相变 三相图

一、固气相变

物质从固相直接转变为气相的过程称为升华,从气相直接转变为固相的过程称为凝华.实际上,在压强比三相点压强低时,将固体加热,就能使固体直接转变成气体,发生升华现象.在常温和常压下,碘化钾、干冰、硫、磷、樟脑等物质都有很显著的升华现象.衣箱里的樟脑丸重量会减轻,冬天晾在室外的结了冰的衣服会变干,就是这个原因.

前面提到,在不降水的冷云中撒布干冰就能进行人工降水.实际过程是,干冰是一种制冷剂,它的熔点为 -78 ℃,它一进入云体,很快升华,升华时吸收大量的热,使周围空气的温度急剧地下降,从而使云中的水汽凝华成冰晶,还使过冷水滴(温度低于 0 ℃仍不结冰的水滴)冻结成冰晶,并使这些冰晶继续长大.当冰晶增大到一定大小后下降,一路上把水汽和过冷水滴吞并进去,形成更大的冰晶,在下降到近地层中遇到较暖的空气层后,便化为雨降落到地面.

升华时粒子直接由点阵结构转变成气体分子，因此，一方面要克服粒子间的结合力做功，另一方面还要克服外界的压强做功. 使 1 kg 的物质升华时所吸收的热量称为升华热，它等于熔化热与汽化热之和. 由于升华时要吸收大量热量，因此固体的升华可用来制冷，例如干冰就是一种用途广泛的制冷剂. 由于它在制造、运输和使用等方面都很简便，并且没有副作用，因此在食品冷藏和科学研究中都有广泛的应用.

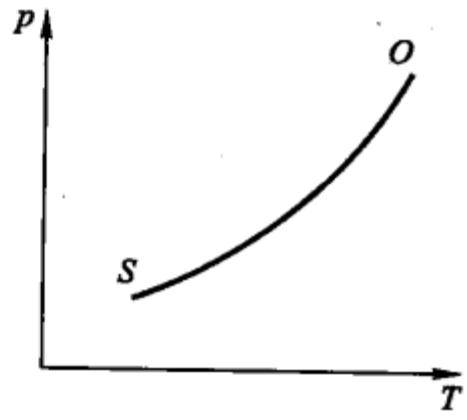


图 9－18

在升华情况下，和固体平衡的蒸气的压强即为固体上方的饱和蒸气压，它与温度的关系在 $p-T$ 图上为升华曲线 OS 所表示(图 9－18). O 点为三相点，升华曲线是固相与气相的分界线，曲线上的点是固气两相平衡共存的状态. 而且升华曲线的斜率也同样由克拉珀龙方程所决定.

表 9－7 列出了冰的饱和蒸气压 p_0 与温度 t 的关系.

表 9－7　冰的饱和蒸气压 p_0 与温度 t 的关系

t/℃	p_0/mmHg	t/℃	p_0/mmHg	t/℃	p_0/mmHg	t/℃	p_0/mmHg	t/℃	p_0/mmHg
－60	0.008 08	－19	0.854	－14	1.361	－9	2.131	－4	3.280
－50	0.029 55	－18	0.939	－13	1.490	－8	2.326	－3	3.568
－40	0.096 6	－17	1.031	－12	1.632	－7	2.537	－2	3.880
－30	0.285 9	－16	1.132	－11	1.785	－6	2.765	－1	4.217
－20	0.776	－15	1.241	－10	1.950	－5	3.013	0	4.579

[例题 7]　在三相点 O 处，水的汽化热为 $l_v = 607$ kcal/kg，升华热为 $l_s = 687$ kcal/kg，气相的比体积为 $v_g = 2.1 \times 10^2$ m^3/kg，液相的比体积 v_l 与固相的比体积 v_s 比起 v_g 来都可以忽略不计. 证明在三相点处，汽化曲线 OK 和升华曲线 OS 的斜率是不同的.

[解]　汽化曲线 OK 在 O 点的斜率为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T(v_g - v_l)} = \frac{607\ \text{kcal/kg}}{273\ \text{K} \times 2.1 \times 10^2\ \text{m}^3/\text{kg}}$$

$$= \frac{607 \times 4.18 \times 10^3 \times 760}{273 \times 2.1 \times 10^2 \times 1.013 \times 10^5}\ \text{mmHg/K}$$

$$= 0.337\ \text{mmHg/K}.$$

升华曲线 OS 在 O 点的斜率为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_s}{T(v_g - v_s)}$$

$$= \frac{687 \times 4.18 \times 10^3 \times 760}{273 \times 2.1 \times 10^2 \times 1.013 \times 10^5}\ \text{mmHg/K} = 0.376\ \text{mmHg/K}.$$

因此,在三相点 O 处,汽化曲线 OK 的斜率和升华曲线 OS 的斜率是不同的.

二、三相图

如果我们在图 9-15 中画上升华曲线,则得到的图如 9-19 所示. 这样,我们就可以在 $p-T$ 图上标出固、液、气三相存在的区域,并可由汽化曲线、熔化曲线和升华曲线这三条曲线,知道固、液、气三相中任意两相平衡共存和相互转变的条件,以及三相平衡共存的条件. 图9-19 称为三相图.

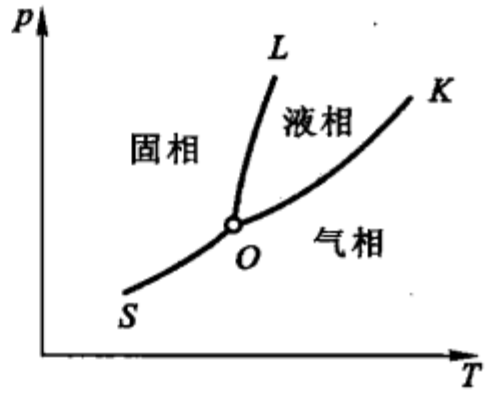


图 9-19

因为汽化曲线 OK 是液、气两相的分界线,熔化曲线 OL 是固、液两相的分界线,升华曲线 OS 是固、气两相的分界线,所以在 OL 与 OS 之间是固相存在的区域,OL 与 OK 之间是液相存在的区域,OS 与 OK 之间是气相存在的区域. 图 9-20 和图 9-21 分别给出了 CO_2 和 H_2O 的三相图,图中 p 和 T 坐标的标度是不均匀的.

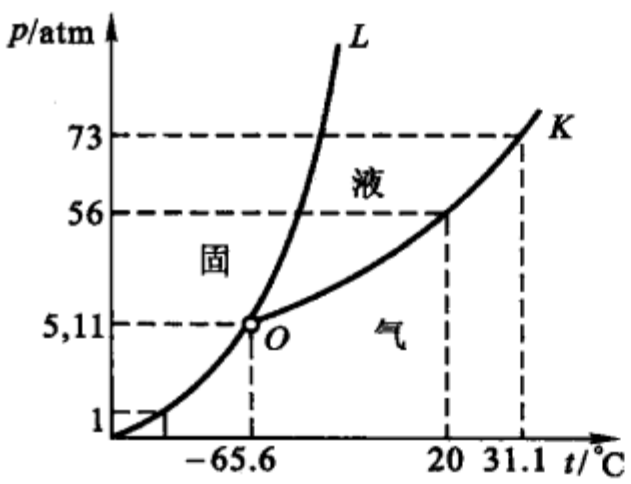


图 9-20

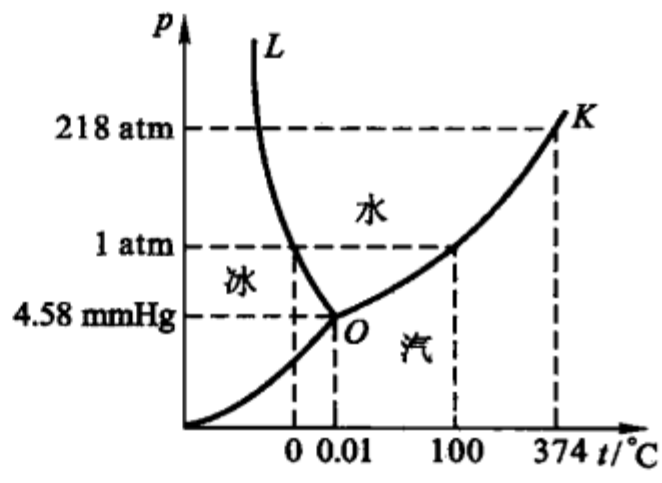


图 9-21

三条曲线共同的交点 O,即三相点,它对应于一个确定不变的温度,和一个确定不变的压强,它是固、液、气三相平衡共存的唯一状态. 水的三相点的温度是 0.01 ℃(即 273.16 K),压强是 4.581 mmHg. 水的三相点温度是国际温标中最基本的一个固定参考点. 选三相点温度作温标的固定点比选沸点、熔点优越之处,在于它的确立不依赖于压强的测量. 只要在没有空气的密闭容器内使水的三相达到平衡共存,那么其温度就是三相点的温度.

三相图还可以帮助我们分析一种物质在某一压强或温度下的状态,以及它将朝什么方向变化. 以常用的冷却剂干冰为例. 通常在室温下干冰是贮存在高压的钢筒内的,这时它处在气液两相平衡共存的状态. 例如在 20 ℃时,钢筒内气压

约为 56 atm(见图 9－20). 使用时,把钢筒的阀门打开,喷出的液态 CO_2 的气压由 56 atm 骤然减到 1 atm. 从图 9－20 可以看出,在此压强下,二氧化碳不可能处于液态,在室温下只能处于气态. 所以喷出的液态二氧化碳就迅速汽化,在汽化的过程中吸收大量的汽化热. 这样,一部分二氧化碳的汽化导致另一部分冷却而凝固成干冰,其温度低达 －78 ℃左右. 用容器收集起来,便可充当冷却剂用.

* §8. 同素异晶转变

许多固体在不同温度和压强下能有各种不同的相,相应于各种不同的点阵结构. 例如,铁有体心结构的 α 铁和面心结构的 γ 铁,碳可以生成石墨和金刚石,硫有正交晶硫和单斜晶硫等. 固体从一种固相转变为另一种固相的过程,即从一种点阵结构变为另一种点阵结构的过程,称为同素异晶转变.

对于能发生同素异晶转变的物质,相图上出现的就不只三个相. 例如,由于固态硫有单斜晶硫与正交晶硫两种,因此相图上就出现四个相,如图 9－22 所示. 这时有六种两相共存的曲线和三个三相共存的状态. 从这相图就可以了解硫在不同压强下加热或冷却时相变的规律.

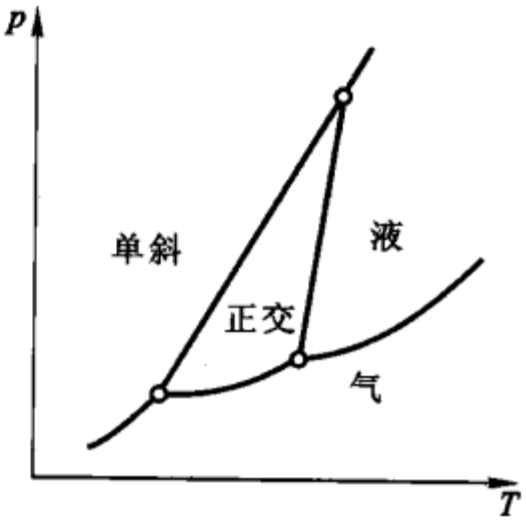


图 9－22

同素异晶转变也是一级相变,相变时也要发生体积变化,这是在热加工时发生内应力的原因,同时还要吸收或放出相变潜热. 例如,在 1 atm和 910 ℃时 α 铁转变为 γ 铁,这时每摩尔要吸收 1 600 J 的热量.

同素异晶转变的特点在于容易形成亚稳态. 蒸气或液体的过冷或过热,只在细心处理时才能实现,而同素异晶转变的推迟却是常有的现象. 这是由于固相之间的转变比较困难. 这时,如果引进新的晶核,就可使相变易于进行. 例如,四方晶系结构的白锡转变为立方晶系结构的粉末状灰锡就是这样. 在大气压强下,这两种固相于 18 ℃时保持平衡,白锡高于 18 ℃时稳定,灰锡低于 18 ℃时稳定. 但是,当温度低于 18 ℃时,用锡焊接起来的物体以及锡制的器皿,可以保持很长的时间,即可以存在于亚稳态. 只有当温度低到 0 ℃左右,而且要经过比较长的时间,当白锡上出现了灰斑(即灰锡的晶核)后,相变过程才较快地开始. 但是向白锡上投些灰锡,就会使相变过程大大加速.

研究铁的同素异晶转变具有极重要的实际意义. 纯铁由高温冷凝到 1 390 ℃时,就从具有体心立方点阵的结构转变为面心立方点阵的结构. 温度继续下降到 910 ℃时,又从面心立方点阵的结构转变为体心立方点阵的结构. 正是

由于铁能发生同素异晶转变,才能用热处理使钢铁改变组织结构,从而大大提高机械性能.例如,奥氏体是钢在高温时的组织,铁具有面心立方点阵的结构,碳则以填隙的方式位于点阵间隙中,在温度降低时应转变为含碳量较少的铁素体(铁具有体心立方点阵的结构),其余的碳以渗碳体的形式析出,但在快速冷却至室温时,虽然铁的点阵结构由面心转变为体心,但多余的碳原子因扩散困难并未析出,而使铁的点阵具有体心正方结构,晶胞内两轴之比 $c/a>1$(图 9-23),具有这种组织的钢称为马氏体.淬火热处理的目的就是使奥氏体转变为马氏体.由于马氏体具有很高的硬度,因此作切削工具等用的工具钢,淬火后可以保证很高的切削性能和耐磨性.

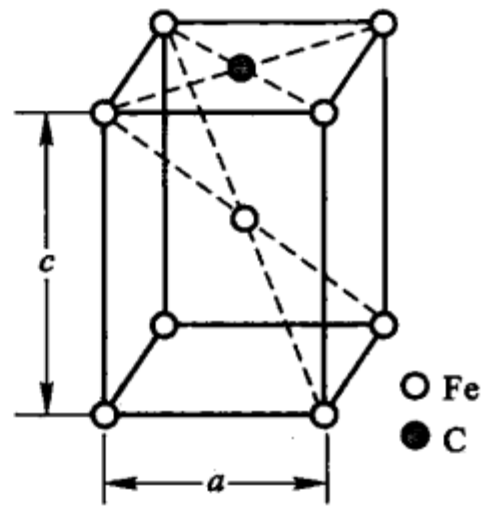


图 9-23

前面所讲的事实上都是纯物质的相变,即单元系的相变,控制相变的基本因素只有温度和压强,对于两种或两种以上物质组成的系统(如铁与碳形成的合金),即多元系,还可以从成分这一方面去控制相变过程.这时,相变的规律不能简单地用 $p-T$ 图表示出来,而必须将成分考虑进去.通常,在一定的压强下,用图表示不同成分不同温度下形成的各种相,这种相图对冶金、化工等部门有重大的实际意义.

第九章思考题

1. 何谓单元复相系?举例说明.

2. 单元系一级相变有什么普遍特征?

3. 何谓内潜热与外潜热?怎样由态函数焓计算潜热?

4. 为什么从克拉珀龙方程是否成立,可以验证热力学第二定律的正确性?

5. 用克拉珀龙方程说明:

(1) 液体沸点和压强的关系;

(2) 固体熔点和压强的关系.

6. 在夏天时,为什么池塘、湖和海等处水的温度,总是比周围空气的温度低?

7. 要使湿衣服变干,可以采取哪些措施?说明理由.

8. 何谓饱和蒸气压?它和温度有什么关系?它与蒸气所占体积有什么关系?如蒸气中还存在其他气体,饱和蒸气压会不会变化?为什么?

9. 饱和蒸气压和液面的形状有什么关系?为什么?

10. 说明蒸发和沸腾的异同,和发生沸腾的条件.

11. 要用等温压缩的方式使气体液化，需要满足什么条件？

12. 何谓临界温度、临界压强和临界体积？

13. 何谓气液二相图？汽化曲线有什么特点？

14. 设在温度 $T(T<T_k)$ 时将气体等温压缩，当压缩到部分气体转变成液体时，即当物质处在 $p-V$ 图中区域Ⅱ所示的状态（见图 9-3）时，然后升高温度，但始终处在区域Ⅱ中，一直升高到临界温度 T_k，以后又继续升高温度，使处于区域Ⅰ所示的状态. 将这整个过程用 $p-T$ 图表示出来.

15. 说明获得低温的几种主要方法及其原理.

16. 用范德瓦耳斯等温线可以说明实际气体哪些性质？

17. 某种物质如果熔化时体积增大，用哪些方法可使它重新凝固？

18. 用什么方法可以使纯净的冰在 0 ℃以下才熔化？

19. 结晶过程是由哪两种过程组成的？为什么一般情形下熔液凝成多晶体？

20. 晶体生长速度和过冷度有什么关系？生核率与过冷度有什么关系？在什么条件下液态金属才能凝成非晶态金属？

21. 说明拉单晶的基本原理.

22. 当水处在三相点时，在下列情形下物态将如何变化？

（1）增大压强；

（2）降低压强；

（3）升高温度；

（4）降低温度.

23. 在水的三相共存的系统中，经过绝热压缩后，系统将发生什么变化？冰很多时情况如何，冰很少时情况又如何？如经过绝热膨胀，则系统又将发生什么变化？

24. 由 CO_2 的三相图（图 9-20），回答下列问题：

（1）5 atm 和 -80 ℃时 CO_2 处在什么状态？

（2）1 000 atm 和 40 ℃时 CO_2 处在什么状态？

（3）10 atm 下缓慢冷却至 -100 ℃，能获得干冰吗？

第九章习题

1. 在大气压强 $p_0=1.013\times10^5\ \mathrm{N/m^2}$ 下，$4.0\times10^{-3}\ \mathrm{kg}$ 酒精沸腾化为蒸气. 已知酒精蒸气比体积为 $0.607\ \mathrm{m^3/kg}$，酒精的汽化热为 $l=8.63\times10^5\ \mathrm{J/kg}$，酒精的比体积 v_1 与酒精蒸气比体积 v_2 相比可以忽略不计，求酒精内能的变化.

2. 质量为 $m=0.027\ \mathrm{kg}$ 的气体占有体积为 $1.0\times10^{-2}\ \mathrm{m^3}$，温度为 300 K. 已知

在此温度下液体的密度为 $\rho_l = 1.8 \times 10^3\ \mathrm{kg/m^3}$，饱和蒸气的密度为 $\rho_g = 4\ \mathrm{kg/m^3}$. 设用等温压缩的方法可将此气体全部压缩成液体，问：

（1）在什么体积时开始液化？

（2）在什么体积时液化终了？

（3）当体积为 $1.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}$ 时，液气各占多大体积？

3. 一密封容器的体积为 $V = 6.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3}$，其中水的温度为 $T_1 = 393\ \mathrm{K}$，相应的饱和蒸气压为 $p_1 = 1.96 \times 10^5\ \mathrm{N/m^2}$. 如在其中喷进 10 ℃的水，则水的温度降为 $T_2 = 373\ \mathrm{K}$，相应的饱和蒸气压为 $p_2 = 9.81 \times 10^4\ \mathrm{N/m^2}$，求喷进去的水的质量. 已知水的比热容为 $4.186 \times 10^3\ \mathrm{J/kg}$，汽化热为 $2.26 \times 10^6\ \mathrm{J/kg}$，水蒸气的摩尔定容热容 $C_{V,\mathrm{m}} = 3R$，R 为普适气体常量.

4. 压强为 760 mmHg 时水在 100 ℃沸腾，此时水的汽化热为 $2.26 \times 10^6\ \mathrm{J/kg}$，比体积为 $1.671\ \mathrm{m^3/kg}$. 求压强为 770 mmHg 时水的沸点.

5. 接近 100 ℃时，水的沸点每当压强增大 3 mmHg 时升高 0.11 ℃，求水的汽化热.

6. 要使冰的熔点降低 1 ℃，需要加多大的压力？已知冰的熔化热为 $l = 3.34 \times 10^5\ \mathrm{J/kg}$，冰的比体积为 $1.090\,5 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/kg}$，水的比体积为 $1.000 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3/kg}$.

7. 证明相变时内能的变化为

$$u_2 - u_1 = l\left(1 - \frac{\mathrm{d}\ln T}{\mathrm{d}\ln p}\right).$$

8. 假定饱和蒸气为理想气体，并假定蒸气的比体积 v_2 比 v_1 大很多，在汽化热 l 看作常量的条件下，证明蒸气压方程为

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \text{const.}$$

9. 已知在 100 ℃时水的饱和蒸气压为 $9.81 \times 10^4\ \mathrm{N/m^2}$，由习题 8 中的蒸气压方程求 15 ℃时水的饱和蒸气压.

10. 假定蒸汽可看作理想气体，由下表所列数据计算 −20 ℃时冰的升华热.

温　　度/℃	−19.5	−20.0	−20.5
蒸气压/mmHg	0.808	0.770	0.734

11. 假定蒸汽可看作理想气体，由下表所列数据计算 27 ℃时水的汽化热.

温　　度/℃	27.1	27.0	26.9
蒸气压/mmHg	26.905	26.747	26.590

12. 已知范德瓦耳斯方程中的常量，对氧来说为 $a = 1.35 \times 10^{-6}$

atm · m^6/mol^2, $b = 3.1 \times 10^{-5}$ m^3/mol, 求氧临界压强 p_k 和临界温度 T_k.

13. 固态氨的蒸气压方程和液态氨的蒸气压方程分别为

$$\ln p = 23.3 - \frac{3\,754}{T},$$

和

$$\ln p = 19.49 - \frac{3\,063}{T},$$

式中 p 是以 mmHg 表示的蒸气压. 求:

(1) 三相点的压强和温度;

(2) 三相点处汽化热、熔化热和升华热.

常用物理学常量表

常量名称	符号	数值	单位
真空中的光速	c	2.997 924 58	$10^{8}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$
元电荷	e	1.602 176 487(40)	$10^{-19}\ \mathrm{C}$
电子静止质量	m_e	9.109 382 15(45)	$10^{-31}\ \mathrm{kg}$
普朗克常量	h	6.626 068 96(33)	$10^{-34}\ \mathrm{J \cdot s}$
阿伏伽德罗常量	N_A	6.022 141 79(30)	$10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
理想气体在标准状态下的摩尔体积	V_m	22.413 996(39)	$10^{-3}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$
摩尔气体常量	R	8.314 472(15)	$\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$
玻耳兹曼常量,R/N_A	k	1.380 650 4(24)	$10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$

注： 表中的数据采用国际科技数据委员会(CODATA)2006 年的推荐值.

数值栏中圆括弧内的数字是所引数值最后位数中的标准不确定度(即方均根误差).

物理量的单位

一、 国际单位制（SI）的基本单位

物　理　量	名　　称	符　　号
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
电流	安培	A
热力学温度	开尔文	K
物质的量	摩尔	mol
发光强度	坎德拉	cd

二、 本书主要物理量的国际单位制单位名称及符号

物　理　量	名　　称	符　　号
面积	平方米	m^2
体积	立方米	m^3
摩尔体积	立方米每摩尔	m^3/mol
比体积	立方米每千克	m^3/kg
频率	赫兹	Hz(1/s)
密度	千克每立方米	kg/m^3
摩尔质量	千克每摩尔	kg/mol
速度	米每秒	m/s
角速度	弧度每秒	rad/s
力	牛顿	N
压强	帕斯卡	Pa(N/m^2)
表面张力	牛顿每米	N/m
冲量、动量	牛顿秒	N·s
功、能量、热量、焓	焦耳	J(N·m)
摩尔内能、摩尔焓	焦耳每摩尔	J/mol
功率	瓦特	W(J/s)

续表

物　理　量	名　　称	符　　号
热容、熵	焦耳每开尔文	J/K
摩尔热容、摩尔熵	焦耳每摩尔开尔文	J/(mol · K)
比热容	焦耳每千克开尔文	J/(kg · K)
黏性系数	牛顿秒每平方米	$N \cdot s/m^2$
导热系数	瓦特每米开尔文	W/(m · K)
扩散系数	平方米每秒	m^2/s
电荷量	库仑	C(A · s)
电压、电动势	伏特	V(W/A)
电阻	欧姆	Ω(V/A)

三、本书用到的其他单位

物　理　量	名　　称	符　号	换算关系
长度	厘米	cm	$1\ cm = 10^{-2}\ m$
	埃	Å	$1\ Å = 10^{-10}\ m$
质量	克	g	$1\ g = 10^{-3}\ kg$
温度	摄氏度	℃	1 ℃ = 1 K
面积	平方厘米	cm^2	$1\ cm^2 = 10^{-4}\ m^2$
体积	立方厘米	cm^3	$1\ cm^3 = 10^{-6}\ m^3$
	升	L	$1\ L = 10^{-3}\ m^3$
密度	克每立方厘米	g/cm^3	$1\ g/cm^3 = 10^3\ kg/m^3$
速度	厘米每秒	cm/s	$1\ cm/s = 10^{-2}\ m/s$
压强	标准大气压	atm	1 atm = 101 325 Pa
	巴	bar	$1\ bar = 10^5\ Pa$
	厘米汞	cmHg	1 cmHg = (101 325/76) Pa
	毫米汞	mmHg	1 mmHg = (101 325/760) Pa
能量、热量	电子伏特	eV	$1\ eV = 1.602\ 189\ 2 \times 10^{-19}\ J$
	卡(热化学卡)	cal	1 cal = 4.184 0 J

参考书目

[1] 顾建中. 普通物理学. 分子物理学部分. 北京:人民教育出版社,1961.

[2] 福里斯 C. Э,季莫列娃 A. B. 普通物理学. 第 1 卷. 梁宝洪,译. 北京:高等教育出版社,1954.

[3] Halliday D, Resnick R. Physics. Part I. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1977.

[4] 史特劳夫 E. A. 分子物理学. 戈革,等译. 北京:高等教育出版社,1959.

[5] Sears F. W. An Introduction to Thermodynamics, The Kinetic Theory of Gases, and Statistical Mechanics. Redwood City: Addison – Wesley Publishing Co., 1956.

[6] King A. L. Thermodynamics. New York: W. H. Freeman & Co., 1962.

[7] Keenan J. H., Keys F. G. The Thermodynamic Properties of Steam. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1936.

[8] Vergaftik N. B. Tables on The Thermophysical Properties of Liquids and Gases. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1975.

[9] Lawrence N. C, et al. Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases. Houston: Gulf Publishing Co., 1967.

[10] Din F. Thermodynamic Functions of Gases. Vol. 1, 2. London: Butterworths Scientific Publications, 1956.

[11] Groot S R De. 不可逆过程热力学. 第 1 章,第 10 章. 詹励宾,译. 北京:科学出版社,1960.

[12] Kleidon A, Lorenz R D. Non – equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy. Berlin: Springer – Verlag, 2005.

[13] Linder Bruno. Thermodynamics and Introductory Statistical Mechanics. 6th chapter. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[14] 王竹溪. 热力学. 第 8 章. 北京:高等教育出版社,1983.

[15] 李洪芳. 热学. 2 版. 北京:高等教育出版社,2001.

[16] 范宏昌. 热学. 北京:科学出版社,2003.