

PHYSICS

基础物理 简明教程

李文博 编著

(下册)

清华大学出版社 北京交通大学出版社



基础物理简明教程

下 册

李文博 编著

清华大学出版社
北京交通大学出版社

• 北京 •

目 录

第4篇 热物理学

第 11 章 热力学定律	237
11.1 热力学基本概念和热力学第一定律	237
11.1.1 状态参量 热力学第零定律	237
11.1.2 理想气体的状态方程	238
11.1.3 热力学第一定律	240
11.1.4 热力学第一定律对于理想气体的应用举例	242
11.1.5 循环过程及其效率 卡诺循环	245
11.2 熵 热力学第二定律	247
11.2.1 作为态函数的熵 熵变计算举例	248
11.2.2 熵增加原理 热力学第二定律	251
◇ 习题 11	254
第 12 章 相变 输运现象	256
* 12.1 相变的基本概念	256
12.2 非平衡热力学简介	258
12.2.1 偏离平衡态的过程	258
* 12.2.2 耗散结构	259
第 13 章 统计物理概述	262
13.1 理想气体的麦克斯韦分布	262
13.1.1 理想气体的压强	262
13.1.2 理想气体平衡态的速度分布和速率分布	264
13.1.3 三种统计速率	266
13.2 玻尔兹曼的统计理论	267
13.2.1 麦克斯韦-玻尔兹曼分布	267
13.2.2 玻尔兹曼的统计理论	268
13.2.3 熵的微观本质	273
13.2.4 玻色-爱因斯坦分布	274
13.2.5 费米-狄拉克分布	276
13.2.6 物质的顺磁性	277
13.2.7 爱因斯坦的 AB 系数和黑体辐射公式	278
13.2.8 全同自由粒子体系的能态密度	279
13.3 能均分定理	281

13.3.1 能均分定理和理想气体的定容热容量	281
* 13.3.2 能均分定理的一般性证明	281
13.4 重力场中的理想气体	284
13.5 输运过程的微观解释	284
13.5.1 平均自由程和平均碰撞频率	285
13.5.2 粘滞现象的微观解释	287
13.5.3 热传导现象和扩散现象的微观解释	288
◇ 习题 13	289
* 第 14 章 量子统计大意及其应用举例	292
* 14.1 量子统计大意	292
14.1.1 两种量子统计的微观状态数及其最可几分布	292
* 14.1.2 化学势和热力学势	294
* 14.2 量子统计的几个应用实例	296
14.2.1 量子理想气体的物态方程和简并压	296
14.2.2 简并费米气体和电子气	297
14.2.3 简并玻色气体和光子气体	300
14.2.4 声子气体	301
14.3 超流现象	303
14.3.1 玻色系统的超流动性	303
14.3.2 费米系统的超流动性	304
14.3.3 BCS 理论	305
第 5 篇 波动和光学	
第 15 章 机械波和电磁波的基本规律	309
15.1 波动的基本规律	309
15.1.1 弹性模量	309
15.1.2 波动方程和波函数	310
15.1.3 平面简谐波	311
15.1.4 波函数的表达 波矢	313
15.1.5 三维空间中的波动方程和波函数	314
15.2 能量及其传播	316
15.3 波动的偏振	319
15.4 波动几何光学和费马原理	322
15.4.1 波动几何光学	322
15.4.2 费马原理和光在均匀介质中的传播	323
15.4.3 光在非均匀介质中的传播	325
15.5 多普勒效应	327
15.5.1 声波的多普勒效应	327
15.5.2 电磁波的多普勒效应	329

15.5.3 冲击波	329
15.6 波在不同介质中的传播	330
* 15.6.1 反射定律和折射定律	330
15.6.2 跃变点的反射和折射	331
15.7 惠更斯原理和马吕斯定理	334
15.7.1 基尔霍夫-惠更斯-菲涅耳原理	334
15.7.2 马吕斯定理	335
* 15.7.3 HFK 衍射公式的严格证明	336
15.7.4 衍射的分类	339
15.8 波谱	339
◇ 习题 15	343
第 16 章 光的衍射和光的相干性	345
16.1 光的干涉和衍射	345
16.1.1 相干条件	345
16.1.2 光的干涉	346
16.1.3 多光束干涉	349
16.1.4 单缝衍射	350
16.1.5 光栅衍射	351
16.1.6 迈克耳孙干涉仪和法布里-珀罗干涉仪	353
16.1.7 晶体对 X 射线的衍射	354
16.1.8 半波带法	355
* 16.2 菲涅耳衍射和夫琅禾费衍射	356
16.2.1 HFK 原理在光学信息处理中的常用形式	356
16.2.2 菲涅耳近似	358
16.2.3 夫琅禾费近似	358
16.2.4 一维余弦光栅的夫琅禾费衍射	359
16.3 光学信息处理的基本概念和全息术	361
16.3.1 二维傅里叶变换的光学实现	361
16.3.2 光学 $4f$ 系统和空间滤波	363
16.4 全息照相	364
16.4.1 相位元件和振幅元件	364
16.4.2 全息术的基本知识	365
16.4.3 傅里叶变换的全息存储与显示	367
16.5 光的相干性	367
16.5.1 圆孔的夫琅禾费衍射艾里斑和瑞利判据	368
16.5.2 时间相干性和空间相干性	369
* 16.5.3 光场的相干性的经典理论	374
◇ 习题 16	376
第 17 章 经典概念下的光与物质相互作用	378

17.1	光的反射折射与偏振态	378
17.2	光在各向异性介质中的传播	383
17.2.1	各向异性电介质中电磁场的行为	383
17.2.2	晶体光学的基本理论	386
17.2.3	单轴晶体及其双折射现象	387
*17.3	电磁波在导体表面的反射和透射	389
17.3.1	电磁波在导体中的传播 趋肤效应	389
17.3.2	电磁波在导体表面的反射	392
17.4	光的吸收 色散 散射	393
17.4.1	光的吸收和色散的基本规律	393
17.4.2	吸收和色散与光和物质的相互作用	394
17.4.3	光的散射	396
17.4.4	非线性光学简介	398
◇	习题 17	399
第 18 章	光与物质的相互作用和早期量子概念	400
18.1	黑体辐射	400
18.2	光电效应	405
18.3	氢原子的玻尔模型	407
18.3.1	玻尔模型	407
18.3.2	量子化通则	408
18.3.3	椭圆轨道的氢原子模型	409
18.3.4	角动量的空间取向量子化	411
18.3.5	量子数与测量值及原子磁矩	412
18.3.6	玻尔理论的困难 德布罗意波	414
◇	习题 18	416

第 6 篇 量子力学

第 19 章	微观粒子的运动方程和状态描述	419
19.1	量子力学的基本方程和态函数	419
19.1.1	态函数和薛定谔方程	419
19.1.2	自由粒子	423
19.1.3	一维势阶散射	425
19.2	一维定态的束缚体系	429
19.2.1	一维无限深势阱	429
19.2.2	一维线性谐振子	431
19.3	宇称	436
19.3.1	宇称的概念	436
19.3.2	无限深势阱的宇称问题	437
19.3.3	一维有限深势阱	438

19.4	几种 δ 势体系	439
19.4.1	一维 δ 势垒的散射	440
19.4.2	δ 势阱中的束缚态	442
19.4.3	中心有 δ 势垒的无限深方势阱	443
19.5	Kronig - Penney 模型	444
19.5.1	准自由电子近似模型	444
19.5.2	紧束缚近似模型	449
19.5.3	周期性 δ 势垒的 Kronig - Penney 模型	450
19.6	绝缘体、导体、半导体能带中电子的运动	452
19.6.1	绝缘体、导体、半导体	452
19.6.2	能带中电子的运动	453
◇	习题 19	459
第 20 章	算符表象对称性	462
20.1	厄米算符和物理量的对应	462
20.1.1	厄米算符及其与物理量的对应	462
20.1.2	期望值和不确定度的定义	465
20.1.3	期望值和不确定度的测量意义	466
20.2	厄米算符的性质	468
20.2.1	厄米算符的期望值为实数	468
20.2.2	厄米算符的本征值为实数	468
20.2.3	厄米算符本征函数的正交性	469
20.2.4	本征函数集的完全性	470
20.2.5	关于量子力学中的测量	471
20.3	表象	472
20.3.1	坐标表象和能量表象	472
20.3.2	坐标表象和动量表象	474
20.3.3	坐标表象和动量表象之间的关系	477
20.3.4	表象变换	478
20.4	狄拉克符号	482
20.5	算符的对易关系及其物理意义	484
20.5.1	算符对易式及其基本性质	484
20.5.2	坐标和动量的基本对易关系式	486
20.5.3	对易关系式的物理意义	487
20.5.4	海森伯不等式的精确表达式	492
20.5.5	从笛卡儿表象到球坐标表象和轨道角动量算符	494
20.5.6	泡利矩阵	496
20.6	守恒量和对称性	497
20.6.1	守恒量	497
20.6.2	对称性和守恒量	499

20.7	体系力学量的完全组和简并问题	501
20.8	密度算符	502
20.8.1	纯态的密度算符表示	503
20.8.2	混合态的密度算符表示	505
20.8.3	约化密度算符	509
20.9	态矢量和矩阵的直积运算	512
20.10	全同粒子的特性	518
20.10.1	全同性原理	518
20.10.2	态函数的对称化和泡利不相容原理	519
20.11	一维双电子的线性谐振子	527
20.11.1	一维双电子的线性谐振子的本征值问题及其对称化态	527
20.11.2	一维双电子的线性谐振子的准极坐标解法	528
20.11.3	二体问题的交换对称性和宇称	533
◇	习题 20	535
第 21 章	原子的状态和跃迁	541
21.1	氢原子的能级和跃迁	541
21.1.1	氢原子的量子数和简并	541
21.1.2	电子的自旋角动量和角动量相加	542
21.1.3	考虑电子自旋的氢原子能级图和跃迁选择定则	544
21.1.4	考虑自旋情况的简单赛曼效应	545
21.2	原子的电子组态和元素周期表	546
21.2.1	原子能级的表达符号	546
21.2.2	多电子原子组态	547
21.2.3	原子的壳层结构和元素周期表	548
21.3	激光原理简介	550
21.3.1	产生激光的基本条件	551
21.3.2	光学谐振腔和纵模	552
21.3.3	激光的谱线宽度	552
21.3.4	纵模数和选模	554
◇	习题 21	555
第 22 章	基本粒子和相互作用	556
22.1	原子核物理简介	556
22.2	基本粒子和相互作用	558
22.3	对称性和守恒定律	559
22.4	强子结构和夸克模型	561
22.5	规范场理论和大统一理论	563
◇	习题 22	564

第 11 章

热力学定律

和牛顿力学一样,热力学也是从几个唯象的基本定律出发,构成公理体系的.这些基本定律都是从大量的科学实验和生产实践总结提升形成的,其正确性在于至今尚未出现违背它们的实验.

11.1 热力学基本概念和热力学第一定律

这里我们首先复习中学里就已学过的几个基本概念,并对这些基本概念做深入讨论.

11.1.1 状态参量 热力学第零定律

(1) 体系 环境 热平衡 状态参量

为了研究方便,常常把我们研究、关注的对象,从周围的物质想像地分割出来.把所关注的对象称为系统或体系,把与体系相关联的周围其他物质统称为环境,或称外界.这样的一个体系我们称之为热力学系统.一个不受环境任何影响的系统称为孤立系统.

热力学系统都是由大量的微观元素(分子、原子等)组成的宏观系统.作为对这个系统的整体描写的物理量如体积 V 、质量 M 不难处理.但有的物理量就要有条件了,如温度 T 、压强 p ,要使用这样的物理量必须有前提,这个前提就是要求热力学系统必须整体处于平衡态.当把一个孤立系统搁置起来,不管其初始状态如何,经过足够长的时间,它会最终达到一个不再有任何变化的终态,这个终态称为热平衡状态,简称平衡态;当系统处于平衡态时,它的状态不再随时间变化,描述它的一些物理量将是处处均匀的,如温度、压强、密度等.如果系统与其他系统(如环境)接触中其压强和温度都不改变,则称系统与其他系统相互热平衡;如果把一个系统放在达到热平衡的且足够大的环境中,则最终我们的系统的状态将与环境达到热平衡,系统的状态必与环境相同.体积 V , 压强 p , 温度 T 等称为系统的状态参量.

顺便指出,状态参量或称热力学参量可分为两类:一类称为可加量或广延量,如体积 V , 质量 M 或摩尔数 M/M_{mol} ; 另一类称为强度量,如温度 T , 压强 p , 密度 ρ .

(2) 热力学第零定律和经验温度的定义

热力学第零定律:平衡态存在并具有传递性.即如果三个系统 A、B、C 相互热接触,若经过足够长的时间使 A 与 B 达到了相互平衡,同时 B 与 C 也达到了相互平衡,则 A 与 C

也达到了相互平衡. 这种状态下它们的压强和温度也是相同的.

我们解释一下热接触, 热接触也叫热力学接触, 两个系统之间的热力学接触包括以下三个方面的接触:

(a) 力学相互作用: 指通过机械的和电磁学的相互作用, 通过做功在系统之间有能量转移.

(b) 热相互作用: 系统之间有热传递, 这种热传递是借助于热传导和热辐射实现的. 能够使系统之间隔绝热传递的装置叫作绝热壁.

(c) 物质相互作用: 系统之间有物质交换的相互作用, 这种相互作用在化学反应中是常见的.

一般来说, 这些相互作用比较弱, 即不至于改变系统的性质, 也要有一定的强度, 以便能够观测得到, 不至于被忽略.

不同体系的热接触过程是一个非平衡过程, 最终达到共同的平衡态, 分开以后仍然保持着这种平衡态, 其首要标志就是具有相同的温度. 可以说这就是温度概念的热力学操作定义, 这个定义也给定量的温度描述奠定了可操作的基础.

温度的定量描述方式叫作温标, 显然, 我们平时用温度计(作为系统 B)去量其他系统(例如 A 或 C)的温度的根据就是热力学第零定律. 我们为温度计确定温标也是据此定律. 显然这种定义温度的方式是任意的, 但眼下我们先使用这一温度概念, 称为经验温度定义.

11.1.2 理想气体的状态方程

(1) 阿伏伽德罗定律

阿伏伽德罗(Avogadro)^①定律: 在气体压强趋于零的极限下, 在相同温度和压强下, 1 摩尔(mol)的任何气体所占的体积都相同. 在标准状况下一摩尔的理想气体含有分子数为

$$N_A = 6.022\,136\,7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

这是我们在中学就很熟悉的数字. 可以说, 这是宏观与微观数量级跨度的标志之一.

(2) 理想气体的状态方程

根据玻意耳(R. Boyle)^②-马略特(E. Mariotte)^③定律推出克拉伯龙(Clapeyron)^④方程.

① 阿伏伽德罗(A. Avogadro, 1776—1856)意大利物理学家和化学家. 主要研究分子物理学. 提出分子假设(1811), 奠定了分子说基础. 发现阿伏伽德罗定律(1811), 并研究了测量分子量和原子量的方法. 他的四卷著作《有重量物体的物理学》是第一部关于分子物理学的教程(1837—1841).

② 玻意耳(R. Boyle, 1627—1691)英国化学家、物理学家和哲学家. 改进抽气机用以证明空气的弹性、确定空气比重、测定空气的稀薄程度(1660), 阐明空气稀薄和热水沸腾, 证明毛细现象与大气压无关. 发现玻-马定律(1661). 设计“气压计”并引入这一名词(1662—1663). 最先研究固体弹性、感应起电、把热看作分子运动、白光复杂性. 1663 年发现薄层彩环(牛顿环). 1661 年表述了化学元素的概念, 把实验方法引入化学, 奠定了化学这门科学的基础.

③ 马略特(E. Mariotte, 1620—1684)法国物理学家. 独立地确定玻-马定律(1676), 预言其各种应用, 根据气压计算地方的高度. 实验上证实了托里拆利的射流速度公式. 研究了喷泉上升高度与孔径的关系. 研究了碰撞和摆的振动. (1678)证明了水结冰时体积增大. 1666 年发现了眼睛中的盲点. 研究了颜色, 特别是太阳和月球周围的色环. 研究了虹、光的衍射和热辐射. 指出热辐射与光线的区别. 制成多种物理仪器.

④ 克拉伯龙(P. E. Clapeyron, 1799—1864)法国物理学家和工程师. 1834 年, 把卡诺的思想用数学形式表达出来, 最先认清卡诺著作的科学意义(指表述了热力学第二定律). 把图解法引入热力学中, 特别是提出 $P-V$ 坐标系. 1834 年导出理想气体的状态方程. 还导出确定熔点、沸点与压强关系的方程, 即克拉伯龙-克劳修斯方程.

$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}}RT \text{ 或 } pV = nRT \quad (11-1-1)$$

其中 M 是系统中气体的质量, M_{mol} 是这种气体的摩尔质量, 有时记作 μ , 为了避免可能出现的混淆, 以下我们采用 M_{mol} 的记法. 则 $n = M/\mu$ 为摩尔数. 压强越低, 气体越稀薄, 这个方程就越精确. 克拉伯龙方程也称为理想气体的状态方程, 这个方程实际上也考虑到了气体温标定义和阿伏伽德罗定律.

人们把严格遵从方程(11-1-1)的气体称为理想气体. 方程(11-1-1)中有个常量 R , 是个普适常量, 在国际单位制中

$$R = 8.31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

理想气体的状态方程是热力学中最简单的状态方程, 我们将详细地讨论它, 通过它了解热力学的一些最基本的规律.

(3) 理想气体温标

无论什么气体, 也无论是定压过程还是定容过程, 所建立的温标在气体压强趋于零时都趋于一个共同的极限值, 人们把这个极限值确定为理想气体温标的起点. 按照式(11-1-1)当压强 p 不变时, 温度 T 与体积 V 成正比, 就可以采取一些技术上的办法, 利用 V 的变化来描写 T 的变化, 这个办法叫作理想气体的定压温标. 同样地, 当体积 V 不变时, 温度 T 与压强 p 成正比, 也可以类似地采取一些技术上的办法, 利用 p 的变化来描写 T 的变化, 这个办法叫作理想气体的定容温标. 理论上较为严格的温标是热力学温标, 即所谓开尔文温标, 热力学温标与用来测温物质的性质无关, 在理想气体能够测温的范围内与理想气体温标数值相一致. 开尔文温标, 记为 T , 单位用 K 表示, 选择水的三相点为固定点, 约定该点的温度为 273.16 K . 常用的温标还有摄氏温标 t 和华氏 t_F 温标. 为了温标的统一, 国际计量会议规定从热力学温标导出摄氏温标和华氏温标, 导出关系为

$$t(^{\circ}\text{C}) = T - 273.15(\text{K}), \quad t_F = 32 + \frac{9}{5}t$$

温标并不是一个简单的问题, 这里只是给大家一点初步的印象. 后面我们还会介绍一点关于热力学温标的知识.

(4) 混合理想气体的状态方程

实际问题中常常遇到几种化学组分的气体. 对此有个实验定律: 混合气体的压强等于各组分的分压强之和. 组分的分压强, 即指该组分单独存在时的压强. 即 p_i 为组分的分压强, 则混合压强为

$$p = \sum p_i \quad (11-1-2)$$

这就是道尔顿(J. Dalton)^①分压定律. 由于每种理想气体都独立地服从状态方程(11-1-1)即 $p_i V = M_i RT / (M_{\text{mol}})_i$, 于是得到混合理想气体的状态方程为

$$V \sum p_i = \left[\sum \frac{M_i}{(M_{\text{mol}})_i} \right] RT \quad (11-1-3)$$

^① 道尔顿(J. Dalton, 1766—1844)英国化学家和物理学家. 1800年观察到空气绝热压缩和膨胀时温度的升降. 研究了水蒸气的性质. 1801年, 指出饱和蒸气与过热蒸气的区别, 发现分压定律, 独立发现盖-吕萨克定律. 把原子概念引入化学. 确定元素. 引入原子量概念, 编制第一张元素的原子量表(1803). 提出化学元素的记号. 道尔顿本人是个色盲, 但他把自己的视觉与正常人比较研究, 发表了第一篇关于色盲的科学论文(1794).

11.1.3 热力学第一定律

(1) 热力学第一定律

热力学第一定律的提出标志了人类首次认识了能量守恒定律, 这个定律实际上是能量守恒的一例. 热力学第一定律的微分形式和积分形式我们一并给出为

$$dQ = dE + dA \text{ 或 } \Delta Q = \Delta E + \Delta A \quad (11-1-4)$$

其中 dQ 是体系从外界吸收的热量, dA 是系统对外做的功, dE 是系统内能的增量. 可叙述为: 系统从外界吸收的热量 dQ 等于系统内能增量 dE 与对外做功 dA 之和. 注意这三个量都是代数量. 若 $dQ > 0$ 则表示从外界吸收热量, $dQ < 0$ 时系统放出热量; $dE > 0$ 表示内能增加, $dE < 0$ 表示内能减少; $dA > 0$ 表示体系对外做功, $dA < 0$ 表示外界对系统做功. 对于理想气体, 对外做功表示为

$$dA = p dV \quad (11-1-5)$$

则式(11-1-4)化为

$$dQ = dE + p dV \quad (11-1-6)$$

此外注意式(11-1-4)对于固体、液体、气体都成立, 而式(11-1-5)和式(11-1-6)只对理想气体成立. 首先集中讨论理想气体情况.

关于式(11-1-5)我们稍微详细讨论一下, 如图 11-1-1 所示. 下面是一个汽缸的剖面图, 可把前后面当作透明的; 设活塞截面为 S , 压强为 p 的气体对活塞的作用力为 $F = pS$; 移动元位移 dx 变化的体积元为 $dV = Sdx$, 则气体对外所做的元功为

$$dA = F dx = p S dx = p dV$$

这正是式(11-1-5); dA 也正是图 11-1-1 上面 $p-V$ 图中的曲边梯形的面积, 称为体积功.

做功和热量交换是系统与外界交换能量的两种方式, 它们与过程有关; 而内能 E 则只是状态的函数, 与过程无关. 系统的实际变化过程是十分复杂的. 而使式(11-1-6)成立的过程则为无限小准静态过程, 这是指一种无限缓慢的过程, 以至于任何时刻都可以把系统视为平衡态. 为了简单起见, 以下我们只讨论单位摩尔理想气体情况.

(2) 定体热容

设系统的工作物质(工质)只有一个摩尔, 即只讨论单位摩尔的理想气体, 在与外界既没有做功, 也没有交换能量的情况下, 总有

$$dE = C_V dT \quad (11-1-7)$$

C_V 称为定体摩尔热容. 这个定义是普遍的, 对固体、液体也成立. 这里只讨论理想气体. 于是式(11-1-6)可写成

$$dQ = C_V dT + p dV \quad (11-1-8)$$

在此我们指出式(11-1-6)并不意味着全微分. 由于状态方程(11-1-1), 参量 p , V , T 并不独立. 因此我们可以选两个独立变量, 如 T 和 V , 即 $Q = Q(T, V)$, 于是有

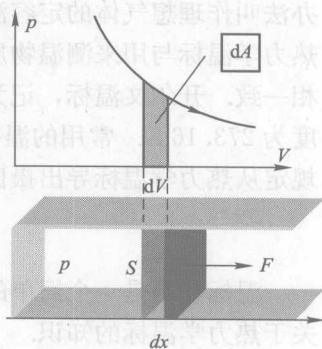


图 11-1-1

$$dQ(T, V) = \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{\partial Q}{\partial V} dV \quad (11-1-9)$$

此式中的两个偏导数的意义是： $\partial Q / \partial T$ 表示在体积不变的情况下热量随温度的变化率，即定体热容量。 $\partial Q / \partial V$ 则表示在温度不变的情况下热量随体积的变化率，即体系的压强。把此式与式(11-1-8)比较立即可得

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_V, \quad \frac{\partial Q}{\partial V} = p \quad (11-1-10)$$

式(11-1-10)第一式的物理意义是：当一个摩尔的理想气体的体积保持不变时， $dV=0$ ， $dA=0$ ，体系与外界没有通过做功实现的能量交换，温度每升高一度需要从外界吸收 C_V 焦耳的热量，这也就是式(11-1-7)的物理意义，有时简称摩尔定容热容或摩尔定容比热。式(11-1-10)第二式的物理意义是：当体系的温度保持不变时， $dT=0$ ， $dE=0$ ，体系的内能不变，从外界吸收的热量直接对外做功，体系每膨胀单位体积需要从外界吸收的热量是 p 焦耳。顺便提一下，对于单原子分子的理想气体，取 $C_V=3R/2$ ，后面我们会进一步讨论这个问题。

(3) 定压热容

其实还可以选择 T 和 p 作为变量，即 $Q=Q(T, p)$ ，由式(11-1-1)取 $n=1$ 得到

$$pdV + Vdp = RdT$$

与式(11-1-8)联立消去 dV 可有

$$dQ = (C_V + R)dT - Vdp \quad (11-1-11)$$

令

$$C_p = C_V + R \quad (11-1-12)$$

C_p 叫作理想气体的定压摩尔比热，它的物理意义下面再讨论。式(11-1-11)可写成

$$dQ = C_p dT - Vdp \quad (11-1-13)$$

按照 $Q=Q(T, p)$ 可写出

$$dQ(T, p) = \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \frac{\partial Q}{\partial p} dp \quad (11-1-14)$$

将此式与式(11-1-11)比较有

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = C_p, \quad \frac{\partial Q}{\partial p} = -V \quad (11-1-15)$$

仿照式(11-1-10)，式(11-1-15)第一式的物理意义是：当 1 摩尔理想气体的压强不变时，温度每升高 1 度需要从外界吸收 C_p 焦耳的热量，这就是定压摩尔热容的物理意义。式(11-1-15)第二式的物理意义请同学们自己叙述。

(4) 热传导与过程有关

我们在力学中已经知道非保守力做功与过程有关，传热和做功在本质上都是转移能量，下面将讨论：热传导与过程有关。作为 1 摩尔理想气体，考虑到 $pV=RT$ 以及 $C_p=C_V+R$ 则可以把式(11-1-13)写成

$$dQ(p, V) = \frac{1}{R} [C_p p dV + C_V V dp] \quad (11-1-16)$$

显然我们这里选择了 p 和 V 作为独立变量，即 $Q=Q(p, V)$ ，以 p 和 V 为自变量的坐标图，如图 11-1-2 所示，通常称为 $p-V$ 图。我们在 $p-V$ 图上任选一个闭合的积分回路 L ，规定

了正方向如图 11-1-2 所示;下面对式(11-1-16)沿 L 积分一周

$$\oint_L dQ(p, V) = \frac{1}{R} \oint_L C_p p dV + C_v V dp$$

按照格林公式有

$$\oint_L C_p p dV + C_v V dp = \iint_D \left[\frac{\partial(C_p p)}{\partial p} - \frac{\partial(C_v V)}{\partial V} \right] dV dp = RD$$

其中 D 是 L 所包围的面积. 于是有

$$\oint_L dQ(p, V) = \frac{1}{R} \oint_L C_p p dV + C_v V dp = D \neq 0 \quad (11-1-17)$$

此式表明: 式(11-1-8)以及与之等价的式(11-1-13)和式(11-1-16)都不是全微分;换言之 dQ 在 $p-V$ 面、 $V-T$ 面、 $T-p$ 面上的积分都与路径有关;从物理上讲, 体系与外界的热传导与过程有关, 尽管这里说的过程都是指准静态过程;很显然对于非准静态过程, 热传导也是与过程有关;体系与外界之间传递的热量与做功一样都是过程量.

我们再从式(11-1-4) $dQ = dE + dA$ 出发讨论一下上述积分

$$\oint_L dQ(p, V) = \oint_L dE + \oint_L dA = 0 + \oint_L dA = D \quad (11-1-18)$$

这里包括了

$$\oint_L dE = 0 \text{ 和 } \oint_L dQ = \oint_L dA = D \quad (11-1-19)$$

我们进一步讨论一下这些表达式的物理意义: 在图上经历一个闭合曲线 L , 叫作体系经历一个循环. 式(11-1-19)的第一式说明体系的内能是状态函数, 与过程无关, 在图上每一点都对应一个内能 E 的值;或者说, 内能是状态量而不是过程量. 式(11-1-19)的第二式说明体系经历一个循环从外界吸收的热量等于体系对外做的功, 其大小正是 L 所包围的面积 D , 在经历一个循环过程中体系的内能没有变.

下面我们具体地讨论理想气体的几个特殊过程的例子, 这些过程都是准静态过程.

11.1.4 热力学第一定律对于理想气体的应用举例

(1) 等体过程和定体摩尔热容

图 11-1-3 为单位理想气体系统从状态 1 到状态 2 的等体过程, 即这个过程中体系的体积保持不变. 等体也叫等容, 因为盛装气体的容器的容积就是所盛气体的体积, 等容即体积不变, 即为 $dV=0$, 于是式(11-1-8)化为 $dQ = dE = C_v dT$, 对这个过程积分得

$$\Delta Q = C_v \Delta T = \Delta E \quad (11-1-20)$$

这是一个最简单的过程, 在这个过程中体系与外界没有做功的交换;体系从外界吸收的热量 ΔQ 全部用来增加自身的内能 ΔE . 若 $\Delta Q > 0$, 则 $\Delta T > 0$, 即若吸热则升温, 若放热则降温.

在 $p-V$ 图上与 p 轴平行的直线叫作等容线, 代表等容过程.

(2) 定压过程和定压摩尔热容

在 $p-V$ 图上与 V 轴平行的直线叫作等压线, 代表等压过程. 我们还是只讨论一个摩尔

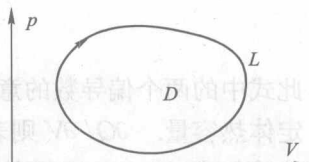


图 11-1-2

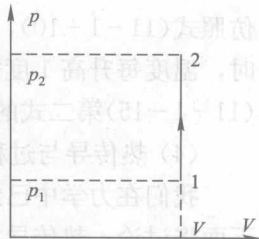


图 11-1-3

的理想气体. 定压过程即等压过程, $dp=0$, 如图 11-1-4 所示, 采用热力学第一定律的式(11-1-16)形式, 立即写出 $dQ=\frac{1}{R}C_p p dV$ 积分得到

$$\Delta Q = \frac{1}{R} C_p p \Delta V = C_p \Delta T \quad (11-1-21)$$

这最后一步已经考虑了状态方程: $p\Delta V=R\Delta T$, 这里的

$$C_p = \frac{dQ}{dT}, \quad C_p = C_v + R$$

为定压摩尔热容. 可算得体系对外所做的功为

$$\Delta A = p\Delta V \quad (11-1-22)$$

在 $p-V$ 图上水平线 1→2 之下的面积为系统对外做功. 在这个过程中, 体系从外界吸收的热量 ΔQ , 一部分用来对外做功 ΔA , 另一部分用来增加体系的内能 $\Delta E = C_v \Delta T$, 显然体系升温.

(3) 等温过程

在 $p-V$ 图上, 若 $dT=0$, 因此 $\Delta E=0$, 称为等温线, 也可以叫作等内能线, 代表等温过程, 如图 11-1-5 所示. 由于这个过程 $\Delta E=0$, 即体系内能不变, 由热力学第一定律得

$$dQ = p dV = dA$$

积分得

$$\Delta Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (11-1-23)$$

这个过程中系统从外界吸收热量, 内能不变, 所吸收的热量全部对外做功.

顺便指出: 在 $p-V$ 图上, T 的增加方向是远离坐标原点的方向, 如图 11-1-5 中的空心箭头所示, 这也是内能增加的方向.

等温线方程可由状态方程直接得到

$$pV = \text{常量} \quad (11-1-24)$$

这是一族双曲线.

(4) 绝热过程

如果体系与外界没有热交换, 称为绝热过程, 即 $dQ=0$, 如图 11-1-6 中的实线所示. 图中的虚线表示同一初态的等温线, 可以比较一下两个过程的不同趋势. 在绝热过程中, 系统与外界无热量交换, 系统对外界所做的功 ΔA 等于体系内能的减少, 因此有

$$\Delta A = \int_1^2 p dV = -C_v (T_2 - T_1) \quad (11-1-25)$$

显然这个过程中, 体积增加温度降低.

下边我们结合状态方程考察一下绝热线, 即图 11-1-6 中的实曲线, 考察一下绝热线上的各点的参量关系. 我们选用热力学第一定律式(11-1-16)的形式

$$dQ(p, V) = \frac{1}{R} [C_p p dV + C_v V dp]$$

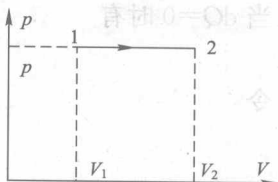


图 11-1-4

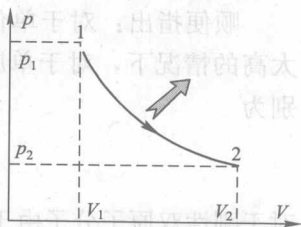


图 11-1-5

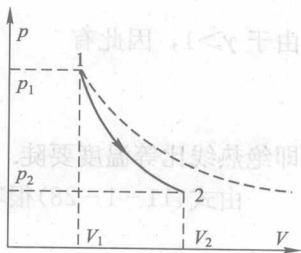


图 11-1-6

当 $dQ=0$ 时有

$$C_p p dV = -C_v V dp \quad (11-1-26)$$

令

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad (11-1-27)$$

于是对式(11-1-26)积分得

$$pV^\gamma = \text{常量} \quad (11-1-28)$$

这是绝热线上的一个重要关系式, 取不同的常量值将对应不同的曲线构成曲线族, 即绝热线族。再利用理想气体的状态方程很容易推得式(11-1-28)的等价形式

$$V^{\gamma-1} T = \text{常量}, \quad \frac{p^{\frac{1}{\gamma}}}{T} = \text{常量} \quad (11-1-29)$$

这样的几个等价的表达式, 可在不同的场合下选择使用; 但是由于它们之间的转化都依赖于状态方程, 所以不必一一记住。

顺便指出: 对于单位摩尔的理想气体, 在温度不太低、密度比较稀薄、测量要求不太高的情况下, 对于单原子分子取摩尔定容比热 C_v 和摩尔定压容比热 C_p 及两者之比 γ 分别为

$$C_v = \frac{3}{2}R, \quad C_p = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{5}{3} \quad (11-1-30)$$

对于刚性双原子分子由于 $C_v = 5R/2$, $C_p = 7R/2$, 因此有

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{7}{5} \quad (11-1-31)$$

其中的道理涉及分子的微观结构, 将在第 13 章说清楚。

例 11.1.1 证明在 $p-V$ 图上绝热线比等温线要陡。

证: 见图 11-1-5。其中实曲线代表绝热线($dQ=0$), 虚曲线代表等温度($dT=0$)。设它们在点 1(p_1, V_1)点相交。两线分别为

$$\text{绝热线: } p_a = p_1 V_1^\gamma V^{-\gamma}, \quad \text{等温线: } p_T = p_1 V_1 V^{-1}$$

计算它们的导数在点 1 的值分别为

$$\left| \frac{dp_a}{dV} \right| = \frac{\gamma p_1}{V_1}, \quad \left| \frac{dp_T}{dV} \right| = \frac{p_1}{V_1}$$

由于 $\gamma > 1$, 因此有

$$\left| \frac{dp_a}{dV} \right| > \left| \frac{dp_T}{dV} \right|$$

即绝热线比等温度要陡。

由式(11-1-28)很容易证明, 绝热过程中从状态 1 到状态 2 系统对外所做的功为

$$\Delta A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (11-1-32)$$

这也是内能减少的量值。

(5) 热容量是过程量

热容量这个概念我们在中学就接触到了, 一般地讲, 一个系统每升高 1 度所需要的热量就叫热容量。这里对于体系或物体的质量没有明确规定。如果体系的质量是单位质量,

例如 1 公斤, 这样的热容量称为比热. 如果体系的质量是单位摩尔, 例如, 1 摩尔的某种气体, 这样的热容量称为摩尔热容量, 也称为摩尔比热. 由于与质量有关, 因此热容也是个可加量.

在此我们想特别指出: 热容量是一个过程量, 它的大小与过程有关. 上面我们已经涉及了等体摩尔热容量 C_V , 和等压摩尔热容量 C_p , 它们都是常量; 事实上, 上面所讨论的等温过程和绝热过程也都有相应的摩尔热容量, 可以分别记作 C_T 和 C_Q , 很容易证明 $C_T = \infty$ 和 $C_Q = 0$; 进而, 任何一个过程都有与该过程相应的摩尔热容量. 在一个过程 L 中我们关注体系中一个摩尔质量的物质, 则摩尔热容量的定义为

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (11-1-33)$$

下面看一个例子.

例 11.1.2 设单位摩尔的理想气体经历的过程是 $p = \alpha V$, α 为非零有限常量, 计算此过程的热容量.

解: 根据式(11-1-33)和热力学第一定律 $dQ = C_V dT + p dV$ 有

$$C = C_V + p \frac{dV}{dT} \quad (11-1-34)$$

这个公式对于计算一般情况下的摩尔热容量是很有用处的. 从题设 $p = \alpha V$ 和气态方程 $pV = RT$ 中消去 p , 可得 $V^2 = (R/\alpha)T$, 代入式(11-1-34)并整理得

$$C = C_V + \frac{1}{2}R$$

这个结果与斜率 α 无关. 还可以研究其逆问题, 即已知摩尔热容量求解过程方程.

11.1.5 循环过程及其效率 卡诺循环

(1) 循环和效率

图 11-1-7 是实际热机示意图, 在图 11-1-2 中, 我们已经提到关于循环过程, 我们规定了循环过程的方向. 在 $p-V$ 图上一个闭合的曲线所围的面积 D 为系统经历沿 D 的周界 L 一周的循环过程对外界所做的功. 然而, 系统经历一个循环过程系统的内能没有变化, 而是把从外界吸收来的热量 Q_1 的一部分 $\Delta Q = \Delta A$ 转移成对外做功. 在循环过程中系统也要放出热量 Q_2 . 于是有

$$Q_1 - Q_2 = \Delta A \quad (11-1-35)$$

定义

$$\eta = \frac{\Delta A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (11-1-36)$$

为这一循环的效率. 实际的热机都是要经历循环完成对外做功的, 只是由于实际上热机都不是准静态过程, 因此实际热机的效率都小于式(11-1-36)定义的效率. 提醒一下: 我们曾经规定体系吸热为正放热为负, 而这里 Q_1 和 Q_2 都是取绝对值, 都为正值.

例 11.1.3 计算如图 11-1-8 所示的循环的效率. 该循环有下列过程组成: $1 \rightarrow 2$ 为绝热过程, $2 \rightarrow 3$ 为定压过程, $3 \rightarrow 1$ 为定体过程. 设体系质量为一个摩尔.

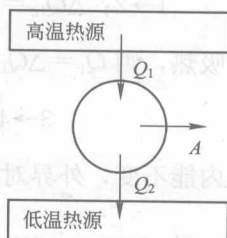


图 11-1-7