

热 学 基 础

(上 册)

王锡绂 王志兴 编

东 北 师 范 大 学

一九八二年元旦

热 学 基 础

王锡绂 王志兴 编

东北师范大学

1982.元旦.

前 言

热学是物理学的一个重要组成部份。

通常，热学包括三方面内容：热力学原理；统计物理初阶——分子运动论；物性基本常识（气、液、固及相变等）。热学采用两种相辅相成的研究方法——宏观唯象的方法：它是通过大量的实践总结出基本原理，从而研究热学的基本规律；微观统计的方法：它是依据实践建立起分子运动模型，再应用数学统计的方法得到宏观规律，在这里宏观量是微观量的统计平均值。后一种方法，即分子运动论是学生在大学基础课程中首次接触到的物理理论。

〈热学基础〉是在王锡绂主编的〈分子物理〉基础上，按着1980年部颁热学大纲的要求修编而成。在修编过程中，我系及兄弟院校一些教师曾提出宝贵意见并给予支持，在此深表谢意。鉴于热学时数有限，书中打号的章节和小字部份可供参考使用。限于编者水平，其中错误、缺欠之处在所难免，敬希兄弟院校教师及同学们指正。

王锡绂 王志兴

1982.元旦.

热 学 基 础

目 录

引论

- § 1 什么是热学，它的研究方法以及在技术科学中的应用..... 1
- § 2 原子和分子..... 4
- § 3 热运动与热平衡态.....12
- § 4 温度与温标.....15
- 小结 典型题例 思考题 习题 选作题.....

第一章 热力学第一原理

- § 5 准平衡过程.....37
- § 6 理想气体状态方程.....39
- § 7 热力学第一原理.....45
- § 8 热容·焓.....55
- § 9 热力学第一原理的一些应用.....60
- * § 10 勒夏忒列原理.....
- 小结 典型题例 思考题 习题 选作题.....

第二章 气体分子运动论基础 (平衡态)

- § 11 分布函数的概念.....91
- § 12 理想气体的压强与温度.....95

§ 13	能量均分假设与气体热容	99
§ 14	在外力场中的理想气体	105
§ 15	麦克斯韦速度分布律	108
§ 16	麦氏速率分布的实验	114
§ 17	麦氏速率分布函数的一些应用	116
	小结 典型题例 思考题 习题 选作题	

第三章 气体分子运动论基础 (非衡平态)

§ 18	迁移现象的宏观规律	131
* § 19	弛予时间	140
§ 20	分子的平均自由程	142
§ 21	气体的迁移系数	146
* § 22	极稀薄气体的性质	157
* § 23	真空的获得及测量	162
	小结 典型题例 思考题 习题 选作题	

第四章 热力学第二原理

§ 24	可逆过程和不可逆过程	183
§ 25	热力学第二原理	188
§ 26	卡诺循环及其热效率	194
§ 27	克劳修斯不等式和卡诺定理	198
§ 28	热力学温标	204
§ 29	熵	207
§ 30	孤立系的熵增原理	212
§ 31	熵差的计算及其在技术上的应用	215
§ 32	热力学第二原理的统计特性及意义	223
	小结 典型题例 思考题 习题 选作题	

热 学 基 础

§ 1. 引 论

§ 1 什么是热学，它的研究方法以及它在技术科学中的应用

热学是物理学的一个重要分支，它是研究热运动规律的科学。我们知道，所有宏观物体是由大量的单个粒子（原子、分子）所构成的，分子●在物体内部进行不间断的混乱的运动，这种运动叫做热运动。它在本质上不同于机械运动。那么，什么是热运动的本质呢？从构成宏观物体的每个分子来看，它们受到大量其他分子的复杂作用。因此，每个分子的具体运动变化多端，具有很大的偶然性（所谓混乱性）。但是在大量分子的总体上，运动却体现出确定的规律。以气体为例，就个别分子来看，它们极频繁地跟其他的分子进行碰撞（每秒钟几十亿次）。因此，分子速度时时在改变，运动轨迹是一条条无规则的复杂折线。但是总体来看，气体的温度越高，分子混乱运动就越剧烈。分子的速率虽然有大有小，但是各个速率间隔的分子数在分子总数中所占的比例都是确定的。方向也各不相同。正是这种大量微观粒子具有极大偶然性的运动在总体上所产生的确定规律性（即必然性），就使热运动成为区别于其他物质运动形态的

●分子——应理解为各种微粒，如分子、原子、离子、电子等等，为了方便，我们统称为分子。

一种基本运动形态。

热运动所概括的范围是极为广阔的。不但与温度有关的状态变化过程（如熔化、蒸发、凝结、凝固等）是热运动；就是物质结构受外力或加工时的变化，以及它们的电磁性质的变化也与热运动分不开；还有化学反应以及热辐射等等都必需有分子（原子）的热运动参与下才能进行。尤其重要的是，物质不同的运动形态之间的相互转化。这不但在实践中给我们提供了最好的能源，而且使人类对物质世界的认识产生了一个巨大的飞跃。而热运动和其它运动形态的相互转化，是人类应用最早、最为广泛的转化。

在热学中应用两种相辅相成的研究方法：

一个是分子运动论（或统计物理）的方法：它把实验测定的物理量（温度、压强等等）解释为分子的集体效应。分子运动论从简化模型出发来描述大量分子的混乱运动，并从平均值中找出宏观的测定值。

热力学的方法与这不同，它不引入分子运动的模型，也不讨论微观的过程。它从人类的实践中归纳出几条普遍性的基本规律——所谓热力学原理，并从这些原理出发研究各种热过程。

实践证明，分子运动论和热力学得出的结论都有可靠性的一面，因此可以利用它们为实践服务；但是也有局限性的一面。热力学有它概括不了的运动规律，如它回答不了的宏观结论与物质内部结构的关系。分子运动论虽然从微观结构模型出发，能够解释宏观规律。然而，由于认识的限制，模型不可能与微客体完全一致，因而得出的平均结果往往跟宏观测定值有一定的误差。当然，分子物理的结论对绝大多数实际问题还是足够精确的。由此可见，分子运动论和热力学都

是相对真理。热学在生产实践和技术科学中有着广泛的应用。

我们知道，测量温度和压强是生产中的一个重要问题。热学对宏观物质性质的研究，为测温、测压提供了理论基础，并对设计与改善温度计、压强计都有指导意义。

热力学是热工学的基础。一切热机（包括制冷机）的设计和热效率的提高，都要以热力学的规律为根据。在热工机械的设计中，对工质的基本热性质，如比热、焓、熵等必须有充足的数据，这些数据都需要用热力学和统计物理学进行计算。热力学对各实际过程的分析可以更好地帮助我们理解各种热机的动作原理。

属于非平衡过程的迁移现象在现代技术中有重要的作用，如同位素的分离、半导体元件的制备都离不开迁移现象。

为国民经济各部门选择和制备各种性能的固体材料是摆在今天物理学面前的迫切任务。分子物理学将讨论晶体结构以及晶体的力学、热学性能跟结构的关系，以便为这方面的应用提供基础。

液体结构是分子物理学遇到的最困难的问题之一。然而液体性质方面的一些实验规律（如毛细现象）却在工农业生产中有着广泛的应用。

还有相变规律在气体液化方面以及合金的制备方面也有重要的指导作用。

现代完整的热学理论体系是在19世纪开始建立起来的，这与当时生产的发展以及科学技术在广阔领域内的发展是分不开的。20世纪以来，生产技术进一步发展需要创建新的物质条件：高温、高压、超高真空、极低温度、电磁辐

射场；还需要新性质的物质材料：电介质、半导体、磁性材料、发光材料、激光材料，合金材料以及原子能技术所需要的各种材料等等。要解决这些问题都离不开了解微粒子（原子、分子、离子等）的基本性质及其运动规律。随着量子力学的建立，已经把量子力学和统计物理结合起来，从而使我们对宏观物体的性质的认识有了飞跃的进展。生产给科学提出任务并为后者提供现代化的设备；科学的进展反过来又推动生产进一步革新。

总之，热学是同生产实际有着多方面的联系的。

热学是一门重要的基础课，掌握它的基本理论和研究方法，将为后续课的学习打下必要的基础。

§ 2. 原子和分子

在讲述热学之前，我们简要介绍一下组成宏观物体的原子和分子的基本性质，为建立宏观体系的微观模型打下基础。

一、原子

大家知道，自然界一切物体都由为数不多的一些化学元素构成，每种元素最小的粒子叫做它的原子。

原子的直径可以由很多不同的方法测定。例如，由晶体的晶格常数测得金属的原子直径为铜 $\sim 2.25 \times 10^{-10} \text{m}$ ，银 $\sim 2.88 \times 10^{-10} \text{m}$ 或由惰性气体的粘度测得其直径为 $2.2 \times 10^{-10} \sim 4.8 \times 10^{-10} \text{m}$ 。另外，由分子光谱亦可测定原子的直径。一般而言，被称为“原子”的基本单元具有的直径约为 10^{-10}m 。

原子的质量也是非常小的，如氢原子的质量为 $m_{\text{OH}} = 1.6732 \times 1.0^{-27} \text{kg}$ 。因此，通常是用相对单位来计量的。相

对单位选取 ${}_{6}\text{C}^{12}$ 原子质量的 $1/12$ 做为原子质量单位 (国际代号为 u)，简称原子单位。已测得碳同位素 ${}_{6}\text{C}^{12}$ 的质量为 $m_{{}_{6}\text{C}^{12}} = 19.9260 \times 10^{-27} \text{kg}$ ，因此，

$$1 \text{ 原子单位}(u) = \frac{m_{{}_{6}\text{C}^{12}}}{12} = 1.66057 \times 10^{-27} \text{kg}.$$

以此单位量度的元素质量叫做它的原子量，并用 A 表示。这样，氢 H 的原子量为 $1.0079u$ ，氧 O 的原子量为 $15.9994u$ 。

虽然，原子是元素的最小的粒子，但是原子本身也有复杂的结构。原子有一个比较重的带正电的原子核，外边是一些较轻的电子绕核转动，形成电子云。不同原子的原子核各异，然而核外的每个电子却是相同的。原子核的质量虽然占原子质量的绝大部分，但它的体积却占原子体积很小一部分。实验已经证明，原子核的直径随原子量的三次方根而增加。如一个原子的原子量为 A ，则其原子核半径可由下列关系式表示：

$$r = r_0 \sqrt[3]{A}$$

式中 r_0 为实验值，一般约为 10^{-13} 。因此，原子核的线度 (即直径的平均值) 为 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{m}$ 。

电子的质量特别小，其静质量为

$$\begin{aligned} m_e &= 9.1095 \times 10^{-31} \text{kg} \\ &= 5.4858 \times 10^{-4} u. \end{aligned}$$

电子电荷的绝对量值为 $e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{C}$ 。

原子整体是不带电的，即原子核的电量与电子云的电量正相等而反号。就是说，原子核的电量是电子电荷的整数倍 (符号相反)。电子电荷可以认为是自然界内的基本电荷，

其他一切物体测得的电量都是电子电荷的整数倍。

以电子电荷为单位表示原子核的电量叫做元素的原子序数 Z ，当然 Z 也代表电子云内的电子数。原子在普通情况下的一切性质（譬如化学和光学性质）都决定于电子云内的电子壳层（即电子分布情况）。由此可见，原子序数乃是原子的基本特征量。门捷列夫周期系内元素的位置就是按原子序数递增顺序排列的，因此，原子序数就是周期系内元素位置的序数。

原子结构的相互作用力基本上是原子核跟电子以及电子之间的电相互作用力；电子之间相互排斥，电子跟核相互吸引，而磁力是属于第二位的。决定原子核电场强度的（电子就在这个电场中运动）还是原子序数，在这里我们再次看到原子序数在原子中所起的基本作用。

在原子内万有引力（即重力）是不起任何作用的。事实上，距离为 r 的两个电子的电相互作用能为 $\frac{e^2}{r}$ ，而重力相互作用能为 $G \frac{m^2}{r}$ （ G 为重力常数）。这两种相互作用之比

$$\frac{Gm^2}{e^2} = 2.3 \times 10^{-43}$$

这比值是非常非常小的，所以在原子内根本无需考虑重力相互作用。

原子的性质原则上不能用经典力学来描述。不但原子结构本身，甚至原子做为稳定结构的存在，经典力学也不能做任何解释。经典力学在讨论诸如电子质量、原子线度这样一些微观运动的特征量时已经失去了作用，只有根据量子力学的规律才能理解原子现象。

原子核是由质子和中子组成的，质子就是氢的原子核，而中子几乎跟质子有相同的质量但是不带电，原子核内质子和中子的总数叫做质量数，因为原子

核的电荷只决定于质子，那末，核内的质子数等于原子序数，质量数减去原子序数就等于核内的中子数，核内的粒子靠着强大的核力相互吸引，（粒子在核内的束缚能，即粒子脱离原子核所需能量可达 10^7 eV）。

上面我们已经指出，原子性质主要决定于原子核的电荷，原子核的质量只起次要的作用，原子序数相同而质量数不同的原子有相同的化学性质就是这一点的证明。

每种化学元素的原子并不完全一样，这是因为，它们有着相同的电子数，而原子核的质量数不同。换句话说，它们的原子核核内质子数相同而中子数不同。同一种元素不同的原子叫做该元素不同的同位素，如 H^1 , H^2 , H^3 ，是氢的三种不同的同位素，它们的质子数都是1而中子数分别是0, 1, 2。又如碳有6种同位素： C^{10} , C^{11} , C^{12} , C^{13} , C^{14} , C^{15} ，它们的质子数都是6。一个元素的各种同位素具有相同的化学性质和非常相近的物理性质，天然形态的元素由各种同位素混合而成，混合比例各不相同。因此，各种元素的原子量不准确地等于一种为主的同位素的质量数（当然电子的质量对原子量也有微弱的贡献）。组成一种元素的各种同位素由于化学性质相同，不能用化学方法进行分离，既使用物理方法它们也是不易分离的。

原子在外界作用下可以从电子壳层中失去一个或几个电子，这个现象叫做电离。原子电离后就不再是电中性的，而是带正电的离子了。电离原子最外层第一个电子所需要的能量叫做原子的电离势。

测量原子过程的能量用尔格 (erg) 已嫌过大，因此引用一个特殊单位——电子伏 (eV)。一个电子通过电位差为1伏 (V) 的电场所获得的能量叫做1eV，即

$$1\text{eV} \approx 1.6022 \times 10^{-19} \text{J}$$

原子的电离势以 eV 量度，电离势分布在 3.89eV (对于铯) 和 24.6eV (对于氦) 之间，氢原子的电离势为 13.6eV。

电离势表示原子外层电子的束缚能（即负的势能），内层电子束缚能的绝对值就更大一些。例如打掉重原子最内层的电子需要 10^4 — 10^5 eV 量级的能量。

除去上面谈到的正离子，还能实现负离子，即原子俘获多余的电子。然而，并不是所有的孤立原子都能形成稳定的负离子，能形成负离子的只有卤族元素（氟 F，氯 Cl，溴 Br，碘 I）的原子、氢原子和氧族元素（氧 O，硫 S，硒 Se，碲 Te）的原子。这些元素俘获多余电子的能力也不相同，最强的是卤族元素，最弱的是氢，氢的负离子内的束缚能只有 0.1eV。

二、分子

各种元素的原子可以组成分子。原子在分子内部的相互作用力，也和原子内部的相互作用力一样，主要起源于电。但是，不论原子结构还是分子结构都属于量子现象的范畴，不能用经典力学来解释。下面我们只叙述这种相互作用的一些基本性质而不涉及相互作用的本质。

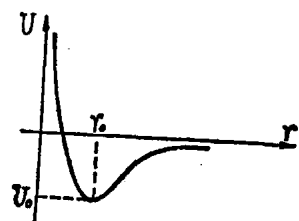


图 2-1

最简单的分子是双原子分子，这种分子是由两个相同的或不同的原子组成。分子内两个原子之间的相互作用势能，用曲线表示（图 2-1）。横轴 r 表示两个原子核间的距离，纵轴表示相互作用势。势函数 $U = U(r)$ 在 $r = r_0$ 处有一个相当深而尖的极小值（叫做势阱）。 $r < r_0$ 处 U 急速上升，这个区域对应原子间巨大的排斥作用（主要由两个靠近的原子核间的库仑排斥造成）；在 $r > r_0$ 区域两个原子相互吸引。两个原子间的作用力 $F = -\frac{dU}{dr}$ 。

$r = r_0$ 对应两个原子在分子内的稳定平衡位置。实际上，这时两个原子核并不准确相距 r_0 ，而在 r_0 附近进行微振动。势阱深度 U_0 代表原子在分子内被束缚的程度， $|U_0|$ 越大，分子越不易解离成原子（严格说来，由于原子核振动能的存在，分子解离成原子所需的能量——束缚能与 U_0 略有不同）。

下表内列出某些双原子分子的 r_0 和 U_0 。

双原子分子具有哑铃形状，多原子分子形状更要复杂。

图 2-2 是几个三原子分子内原子的位形图。其中有三

角形的，有棒形的，至于更复杂形状分子我们以后再讲。

一些双原子分子的 r_0 和 U_0 表 2—1

分 子	$r_0(\text{Å}=10^{-10}\text{m})$	$U_0(\text{eV})$
H_2	0.75	4.5
O_2	1.2	5.1
Cl_2	2.0	2.5
N_2	1.1	7.4

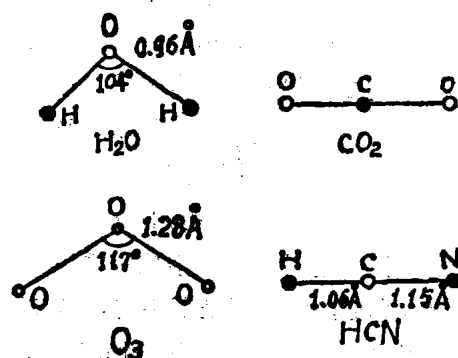


图 2—2

分子内原子核相距 10^{-10}m ，亦即和原子线度同属一个量级。换句话说，原子在分子内是“紧密”组合的。严格说来，在分子里分不开各个原子单独的电子壳层。几个原子化合之后，电子壳层内部层次很少变化，外层区域内的电子被各原子所公有，它们的运动却有显著变化。

某些分子外层电子壳层相互交叉。以致平均说来，几个原子核周围的电子比正常情况下少些，而另几个原子核周围的电子多些。这类分子就象由离子组成的（如 KCl 分子由正离子 K^+ 和负离子 Cl^- 组成），另一类分子（如 H_2 ， O_2 ， HCl ）其中的原子平均说来仍保持中性。这两种极端情况只

具有定量的性质，在这之间还有一系列的中间过渡情况。

原子之间的相互作用（所谓化学作用）具有饱和的特性。就是说，几个原子一旦因相互作用化合到一起，就失去了跟另一些原子的化合作用。

分子之间也有相互作用，它不同于原子形成分子的化学作用。这种叫做范德瓦耳斯相互作用的分子相互作用，一般说来，不能描绘成图 2—1 形的 $U = U(r)$ 曲线，因分子相互作用有着更多的参数：除了分子相互距离 r ，还有它们之间的相互取向（即相互间的夹角关系）。但是，将分子相互作用对各种取向求平均之后就只与 r 有关了。在这种情况下还可以用图 2—1 的形式定性描述分子间的平均相互作用。即距离大于平衡距离时，分子相互吸引；距离小于平衡距离时分子相互排斥。分子距离过大时，即不相作用；距离过小时，斥力激增。于是分子相互接近时，有如刚球一样呈现不可入性。范德瓦耳斯作用极小值的绝对值是很小的，只有 $10^{-1} - 10^{-2} \text{eV}$ ；而原子相互作用势阱深度却可达到几个 eV 。范德瓦耳斯相互作用的另一显著特点是不具备饱和性。就是说，如果两个分子之间已有范德瓦耳斯相互作用，它们仍然“不拒绝”跟更多的分子相互作用。因此，分子力不能构成比分子更高一层的物质结构——“超分子”，只能使分子有相互接近的趋势。这种趋势在物质向凝聚态（液态、固态）过渡时就显现出来了。

三、物质的量

在热学中，为了描述物质质量的多少，引入一个物理量

——物质的量 ν 。物质的量 (ν) 的单位叫做摩尔 mol ，其定义为

“系统中所含的基本单元数与 0.012 千克碳—12 的原子数目相等时，该系统的物质的量为 1 摩尔”

经过精确的测定，1 摩尔物质中含有的基本单元数为

$$N_A = (6.022045 \pm 0.000031) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

N_A 称为阿佛伽德罗 (Avogadro) 常数 mol^{-1} 。

这里需要指出，在使用摩尔时，基本单元应予指明，它可以是原子、分子、离子、电子或其它粒子，或是这些粒子的特定组合。

从摩尔的定义可以看出，物质的量为 1 mol 的物质具有的质量，在数值上正好是该物质的原子量 (或分子量) 而单位则为克 (克是质量单位千克的分数单位，1 克 = 10^{-3} 千克)。例如：

1 摩尔碳—12 具有质量为 $0.012 \text{ kg} = 12 \text{ g}$ 。

1 摩尔氢 H 具有质量为 $1.0079 \times 10^{-3} \text{ kg} = 1.0079 \text{ g}$ 。

1 摩尔氧 O 具有质量为 $15.9994 \times 10^{-3} \text{ kg} = 15.9994 \text{ g}$ 。

我们还可定义，1 摩尔物质的质量为摩尔质量 μ ，则

氢 H 的摩尔质量 $\mu_H = 1.0079 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

氧 O 的摩尔质量 $\mu_O = 15.9994 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

●摩尔是 Ostwald 提出的，它定义为“摩尔等于以克表示的分子量”。这样，是把物质的量理解为质量的一种了，现在看来，它们是有区别的，物质的量和质量的关系为：

$$M = \nu \mu$$

式中 M 为质量 (单位为千克——kg)， ν 为物质的量 (单位为摩尔——mol)， μ 为摩尔质量 (单位为千克/摩尔——kg/mol)。

●见中华人民共和国国家标准“物理量符号” GB1434—78。本书采用的物理常数数值不特别指明，皆采用此标准记载的数值。

现在，物质的量已被确定为国际单位制(SI)七个基本量之一；物质的量的单位——摩尔，也是国际单位制的基本单位之一。因此，按国际单位制的规定，过去沿用的“克原子”“克分子”“克当量”等等含义不清的单位，今后将不再使用。

§ 3. 热运动与热平衡态

一、热运动

自然界一切物体内部的粒子都在永恒不断地运动。分子在运动，分子里的原子也在运动。运动时每个粒子的速度都在不断地变化，而变化又具有很大的偶然性。就是说，这种运动的混乱性是它的特点，混乱的程度随情况的不同也在不断地变化。我们把这种普遍性的运动叫做热运动。一切热现象都归之于物质的热运动，热运动是物质存在的基本形式之一。

通常讲的热运动是发生在微观领域内（即原子和分子尺度内）。事实上，大一些的所谓宏观粒子也在进行热运动。

以后将要证明，热运动的平均速度（指绝对值） $\sim \sqrt{\frac{T}{m}}$ ，式中 m 为粒子质量， T 为粒子所在物体的温度。从这里可以看出，只要温度不为零，粒子质量越小，其热运动速度就越大。热运动著名的例子是布朗运动。

1827年，英国植物学家布朗（R. Brownian）用显微镜观察悬浮在水中的花粉，看到小花粉颗粒在不断混乱运动（图3-1）。起初，人们以为这是一种生命形式，但很快发现，所有很小的粒子（如腾黄、碳粒等等）都作布朗运动。爱因斯坦（A. Einstein）在1905年提出了关于布朗运动的