

高等学校教学参考书

热 学 教 程

(修 订 本)

顾 建 中 编

高等 教 育 出 版 社

高等学校教学参考书

热 学 教 程

(修 本 订)

顾 建 中 编

高等数学

内 容 提 要

本书是编者在前编《普通物理学(分子物理学部分)》基础上修改而成的，新增内容主要有熵和液晶，各章都编有思考题和习题，书末附有习题答案。修订时注意到加强一些基本概念，克服了原书的“文言味”，并将书名改为《热学教程》。

本书可作为综合大学及高等师范院校物理系的教学参考书，估计约需55学时，打星号*的部分为选学内容。

本书原由人民教育出版社出版。1983年3月9日，上级同意恢复“高等教育出版社”；本书今后改用高等教育出版社名义继续印行。

热学教程目录

绪论

第一章 理想气体定律和气体分子动力论的基本方程式 8

§ 1.1	玻意耳-马略特定律·查理定律和盖吕萨克定律	8
§ 1.2	理想气体和理想气体温标	14
§ 1.3	理想气体状态方程式	18
§ 1.4	理想气体动力论的基本方程式	25
§ 1.5	分子的平均平动能和温度的关系	30
§ 1.6	基本方程式的一些推论	32
思考题		35
习题		37

第二章 分子运动的统计规律 40

§ 2.1	统计概念	40
§ 2.2	分子射线实验——气体分子速率测定法	41
§ 2.3	麦克斯韦分子按速率分布定律	43
§ 2.4	麦克斯韦分子按速度分布定律	51
§ 2.5	玻耳兹曼分子按能量分布定律和在重力场中 微粒按高度的分布	55
§ 2.6	布朗运动和阿伏伽德罗常数的测定	59
§ 2.7	气体的内能、热量和自由度	61
§ 2.8	能量按自由度均匀分布定律·理想气体的内能	66
§ 2.9	理想气体热容量的经典理论	68
§ 2.10	能均分定律的适用范围	72
思考题		74
习题		77

第三章 气体的输运过程 81

§ 3.1	输运过程的宏观规律	81
§ 3.2	气体分子的相互碰撞和平均自由程 $\bar{\lambda}$	85

§ 3.3 气体输运过程的分子动力论	92
§ 3.4 低压气体的输运过程	101
§ 3.5* 低压气体的获得和测量	107
思考题	112
习题	114
第四章 热力学第一定律	117
§ 4.1 热量和系统的内能	117
§ 4.2 热力学第一定律	120
§ 4.3 热力学系统的状态和过程	122
§ 4.4 热力学第一定律对理想气体的应用	127
§ 4.5 循环过程和热机的效率	136
§ 4.6* 热机	141
思考题	148
习题	150
第五章 热力学第二定律	153
§ 5.1 卡诺循环和它的效率	153
§ 5.2 热力学第二定律	157
§ 5.3 可逆过程和不可逆过程	160
§ 5.4 卡诺定理——热力学第二定律对热机的应用	163
§ 5.5 提高热机效率的方向	168
§ 5.6 热力学温标	169
§ 5.7 克拉珀龙-克劳修斯公式及其应用	172
§ 5.8 熵	176
§ 5.9* 熵增加原理	183
§ 5.10 再论可逆过程和不可逆过程	185
§ 5.11 热力学第二定律的统计意义	187
思考题	192
习题	195
第六章 实在气体和气液互变	200
§ 6.1 实在气体的等温线	201
§ 6.2 范德瓦耳斯方程式	203

§ 6.3 物质的临界现象	212
§ 6.4 在实气体的内能·焦耳-汤姆孙效应	217
§ 6.5 液体的汽化·气体的液化·低温的获得	224
思考题	228
习题	230
第七章 液体和固体	232
§ 7.1 表面张力现象和表面张力系数	232
§ 7.2 液体的微观结构·液晶·分子力	235
§ 7.3 弯曲液面下的附加压力	241
§ 7.4 液体和固体、气体接触处的现象·毛细现象	246
§ 7.5 晶体和非晶体	251
§ 7.6 空间点阵	255
§ 7.7 晶体中微粒的热运动·杜隆-珀替定律	260
§ 7.8 固体的熔解和升华·三相点	264
思考题	270
习题	273

绪 论

(一) 热学的研究对象

力学是物理学的一个组成部分，它的研究对象是物体的机械运动所遵循的客观规律。而热学是物理学的第二个组成部分，它的研究对象是热现象的规律和理论，也就是物质的热运动和热运动与其他运动形式之间相互转化所遵循的客观规律。那么，什么是热现象和热运动呢？

在力学中研究机械运动时，只需要长度、质量和时间这三个基本量就够了，其他力学量都可以由这三个基本量导出来，但热现象超出了力学的范围，要描述它们，必须引入第四个基本量，那就是温度；温度是描述物体冷暖程度的物理量，凡与温度有关的物理现象都叫热现象。例如物体受热，温度升高，体积膨胀；冰在冰点受热，就会融化成水；……等等。

经过研究，认识到物体由大数微观粒子（分子、原子）所组成，这些粒子处在永恒的杂乱运动之中，这种运动称为热运动。正是由于这种微观的热运动才导致宏观的热现象，可以说热运动是热现象的微观实质，热现象是分子热运动的宏观表现。个别粒子的运动属于机械运动，适用力学的基本概念，服从力学的基本规律；大数粒子的热运动虽然包含着机械运动，但是由于量变到质变，已不能归结为机械运动，它是一种更复杂、更高级的运动形式，必须引入新的概念才能加以描述，它也遵循着新的基本规律。

在自然现象和生产过程中，热运动和其他运动形式（如机械运动、电磁运动等）常密切联系和相互转化。例如热机将热运动转化为机械运动；电炉将电磁运动转化为热运动；物体灼热发光，将热

运动转化为光这种电磁运动形式等。这些运动形式的相互转化遵循一定的基本规律。这些规律正是热学所要研究的基本内容。下面先介绍物质由分子、原子组成这一基本观点。

(二) 物质由分子、原子组成——分子动力论的第一个根本观点

约在 2300 年前，古希腊哲学家已提出物质结构的原子假说，认为各种物质都由最小的质点——原子所构成；但这仅是哲学概念，缺乏实验依据。科学的原子、分子论，直到十七、八世纪才逐渐形成。1658 年伽森第提出物质由分子构成的假设，认为分子是很硬的粒子，能向各方向运动，而且由此解释了物质的固、液、气三态。廿年后胡克进一步认识到气体的压力是气体分子与器壁相碰撞的结果。1738 年伯努利由气体分子与器壁相碰撞的概念导出了玻意耳定律。1744—1748 洛蒙诺索夫明确地提出“热是分子运动的表现”、“气体分子的运动是无规则的”等重要思想。

物质结构的原子分子理论，是近代化学的重大成就。十九世纪初，化学家们发现了定比定律、倍比定律等化学规律，在这些基础上，建立了原子、分子理论。按这种理论，一切物质都由一百种左右、称为元素的单纯物质所构成；每一种元素则由大数相同的粒子（暂不考虑同位素）所构成，这些粒子，称为该元素的原子；不同元素的原子并不相同。若干原子结合成的稳定结构，称为分子，分子是一切物质的最小组成单位。换句话说，一切物质，无论是固体、液体或气体，都由大数分子所组成，分子又由一些同类的或不同类的原子所组成。实体物质的结构是不连续的（加“实体”二字，是为了和另一类称为“场”的物质相区别，以下简称物质）。例如水的最小单位是水分子，说它是最小，因为作为水来说，它已不能再分，再分就不是水了。每个水分子由两个氢原子和一个氧原子所组成，在这一意义上说，分子还可再分。原子是构成元素的最小单位，作为

该元素来说，它的原子已不能再分，再分就不是该元素了。当然，原子内部还有构造，它由原子核和若干电子构成，而原子核则由质子、中子等粒子所构成，……以上结论在近代化学和物理学中，有极为坚实的实验基础。

（三）关于原子、分子的几个基本量

(i) 原子量 A 由化学定律可以确定原子的相对质量(也叫重量)，即一原子的质量比另一元素的一个原子的质量大多少倍，取某一元素的原子质量作为标准，可以表出其他元素原子的相对质量。化学中取氧原子质量的 $1/16$ 作为标准，计得的某元素原子的相对质量称为该元素的原子量，用 A 表示。如氢的原子量为 1.0078，说明一个氢原子的质量，是一个氧原子质量的 $1/16$ 的 1.0078 倍。1961 年起，国际上取同位素碳-12 原子质量的 $1/12$ 作为标准，称为碳单位，用以计算各元素的原子量。

(ii) 分子量 以碳-12 原子质量的 $1/12$ 作为质量单位、计得的某种物质分子的相对质量，称为该物质的分子量。因为几个原子构成一个分子时，质量基本上没有发生改变，单位也相同，所以分子量等于构成该分子的那些原子的原子量的总和。例如水的分子量为

$$16 + 2 \times 1.0078 = 18.0156,$$

氢的分子量为 2.0156。

(iii) 克原子和克分子 一定量的某元素，若以克为单位，数值恰等于该元素的原子量，称为 1 克原子的该元素，可用为度量该元素质量的一个单位，如 16 克的氧是 1 克原子的氧，1.0078 克的氢是 1 克原子的氢。同样道理，一定量的某物质，以克作单位计得质量的数值，恰等于该物质的分子量，称为 1 克分子的该物质。如 18.0156 克的水就是 1 克分子的水。

(iv) 阿伏伽德罗常数和摩尔质量 设有二元素，原子量各

为 A_1 、 A_2 ，各取一个原子，它们的质量比应为 A_1/A_2 ，如果各取 n 个原子，它们的质量比将仍为 A_1/A_2 ；设以 m_1 、 m_2 各表二元素 n 个原子的质量，则

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

可见，对各种不同元素，取它们的质量比恰等于原子量的比，那么这些质量的各种元素中，将含有相同数目的原子。两种元素的克原子的比，正好等于它们原子量的比，所以一切元素的一克原子中都含有相同数目的原子，这个数目称为阿伏伽德罗常数，用 N 表示，由实验测得

$$N = 6.022 \times 10^{23} [\text{克原子}]^{-1}$$

一克分子水 (18.0156 克)，有 16 克氧和 2.0156 克氢，其中有 N 个氧原子和 $2N$ 个氢原子，两个氢原子和一个氧原子构成一个水分子，因而 $2N$ 个氢原子和 N 个氧原子构成 N 个水分子，所以一克分子水中，有 N 个水分子。把这种计算推广到一切物质，可以得到一个结论：1 克分子的任何物质中所含有的分子数，仍等于阿伏伽德罗常数。不言而喻，一克分子的任何物质，都含有同数分子，所以 N 的单位也可以写成 [克分子] $^{-1}$ 。

0.012 千克碳-12 中有 N 个碳原子，若一定量的某物质中所含有的粒子（可以是分子、原子、离子、电子或其他粒子）数和 0.012 千克的碳-12 中的原子数相等，则这些物质的量称为一摩尔。1 摩尔物质的质量，叫摩尔质量，常用 μ 表示。在 SI 单位制中， $\mu = (\text{分子量} \times 10^{-3}) \text{ kg/mol}$ ；在 CGS 制中， $\mu = (\text{分子量}) \text{ g/mol}$ 。若粒子是分子，那么一摩尔就是 1 克分子；若粒子是原子，那么一摩尔就是一克原子。

由阿伏伽德罗常数，可以计算一个分子的绝对质量（简称质量）。若某物质的摩尔质量为 μ ，即 N 个分子的质量，则一个分子

的质量为：

$$m = \frac{\mu}{N} = \frac{\text{分子量} \times 10^{-3}}{6.022 \times 10^{23}} \text{ 千克} = \text{分子量} \times 1.661 \times 10^{-27} \text{ 千克.}$$

以原子量代分子量，则 m 表一个原子的质量。

(四) 分子运动——分子动力论的第二个根本观点

一系列的实验证明，组成物质的分子在不断地运动着，这种运动是杂乱的、内在的、永不停止的。举两个例说明如下：

(i) 如图 0.1, A 容器中盛氢, B 容器中盛二氧化碳, 开启活门经一段时间后, 二容器中的两种气体均匀混合, 达到平衡, 这个过程, 称为气体的扩散。氢比二氧化碳轻 22 倍, 在重力作用下不可能向下运动, 这个现象只有假定气体分子作杂乱的、内在的、永不停息的运动, 才能得到解释; 反过来, 这个现象证明了分子运动的存在。这个系统达到平衡状态后, 它的宏观性质不随时间而改变, 但分子运动仍不断地进行, 这种平衡称为热动平衡。

(ii) 1827 年, 布朗在显微镜下观察悬浮在液体中的非常小的微粒(花粉或藤黄乳状液, 微粒大小约为 1 微米), 发现它们在杂乱地运动着, 粒子越小, 动得越厉害; 这种运动永不停止, 也不依赖任何外界原因, 是物质内在运动的表现, 称为布郎运动。对在液体中的较大粒子, 从四面八方撞击它的液体分子为数极多, 在任一瞬时, 这些撞击作用互相抵消, 粒子不会运动。但对很小的微粒, 在任一瞬时和它撞击的液体分子为数较少, 某一方向的撞击, 可能较其他方向占优势, 因而给微粒以净动量, 使它发生运动, 在另一瞬时可能另一方向的撞击占优势, 因而在另一方向运动。可见布郎运动是在分子的杂乱撞击下发生的。虽然布郎运动还不是分子运动,



图 0.1

但它是分子运动引起的最直接的结果，从而证明分子运动的存在，和分子运动的杂乱性、内在性和永恒性。

个别粒子是微观粒子；它的运动遵循机械运动的规律，称为微观运动。由大数分子组成的物质系统，叫宏观物体；由内部分子运动所引起的宏观物体的运动（或变化），称为宏观运动，如物质温度、压力的变化、三态互变、扩散、传热等热现象都属于宏观运动，它们的实质都是分子热运动，因此宏观运动也叫热运动。

（五）热学的研究方法

研究热学的方法有两种：一种是通过分子的微观运动和宏观运动的联系，来深入认识这些宏观运动的规律，这种方法称为分子动力论方法。用这种方法研究的热学部分，称为分子运动论或分子动力论。本书的最初三章，将分别以理想气体定律、分子速度分布定律和能量均分定律、气体的输运过程为中心进行研究，主要用分子动力论方法。另一种方法，是根据直接由观察实验总结得到的热力学定律，不考虑分子的微观运动，从能量观点直接研究系统的宏观运动，这种方法称为热力学方法。用这种方法研究的热学部分，称为热力学。本书的第四、五章将分别以热力学第一、第二定律为中心，进行研究。必须指出，热学的这两个部分，并不是完全孤立、截然分开的，对同一问题，往往要从两方面去分析它，它们是相辅相成互补不足的。因此前三章中也会涉及一些热力学概念，后二章中也会用到分子动力论的概念。最后两章，算是热学的第三个部分，介绍实在气体、液体、固体的性质和相变的规律，两种方法都会用到。这只是为了方便所作的划分，物质三态是互相区别又互相联系的，不应孤立看待。

思 考 题

0.1 热学的研究对象是什么？

- 0.2 什么叫热现象？什么叫热运动？
- 0.3 人类如何认识到物质是由分子、原子组成的？
- 0.4 怎么知道分子在不断运动中？什么叫分子运动的杂乱性、内在性、和永恒性？
- 0.5 热学有几种研究方法？其特点各如何？

习 题

- 0.1 有原子量为 1 的假想元素，它的一个原子的绝对质量等于多少？
- 0.2 电子的质量为 9.110×10^{-31} 千克。求 1 摩尔的电子云等于多少千克？
- 0.3 华氏温标和摄氏温标在什么温度两者的读数相等？在华氏温标中，温度表为 $^{\circ}\text{F}$ ，并规定冰点为 32°F ，汽点为 212°F 。

第一章 理想气体定律和气体分子 动力论的基本方程式

我们从物质最简单的聚集态——气体谈起。首先由实验总结出它的宏观规律，然后根据实践提出理论的基本观点，从微观角度研究气体分子的运动，通过统计方法求平均，得出气体分子动力论的基本方程式，然后把基本方程和宏观规律联系起来，这样便能深入认识宏观概念和规律的实质，同时更具体地了解分子的微观运动。下面从气体的实验定律开始。

§ 1.1 玻意耳-马略特定律·查理 定律和盖吕萨克定律

我们从关于气体的几个实验定律开始。密闭容器中的气体，当外界温度恒定时，终将达到热动平衡；它的平衡状态，可用体积、压力、温度这三个参量来描述。

(一) 压力 气体有充满容器，并垂直施力于器壁的性质；作用于受力面单位面积上的力，称为**压力**。压力是描述气体状态的一个重要参量，它的宏观性质和液体中的压力基本相同；但气体的密度很小，所以高差不大的两点的压力可看为相等。压力的常用单位有 Pa、atm、torr(托，即毫米汞)，其间关系为： $1\text{atm} = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$, $1 \text{ torr} = 133.3 \text{Pa}$ 。

(二) 温度 温度是热学中最重要、最基本的概念(热现象所特有的纯热学量)，表引起冷暖感觉的客观属性。引起暖的感觉，则物体的温度高，引起冷的感觉，则温度低。但人的感觉不能

定量地表出温度，而且有时还会引起错觉。如两手先分别放入冷、热水中，然后同时举起并放入同一温水盆中，虽后者的冷热程度一定，但一手觉热，另一手觉冷。因此需要一个严格的科学的定义。

我们知道，在一些简单系统中，随着冷热程度的变化，表征系统状态的某个量也相应改变。如毛细玻璃管下、玻璃泡内的水银或酒精，就是一个简单的系统；表征它的冷热状态的量，是由管下部某定点 O 量起的液柱长度 L ，可称为状态坐标，如图 1. 1a。又如体积一定的容器内的气体，它是另一个简单系统，表征它的冷热

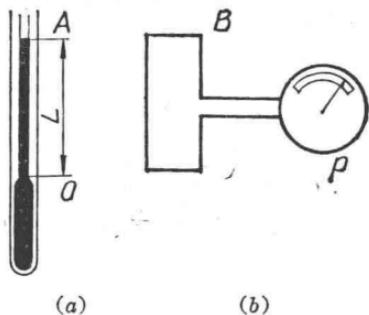
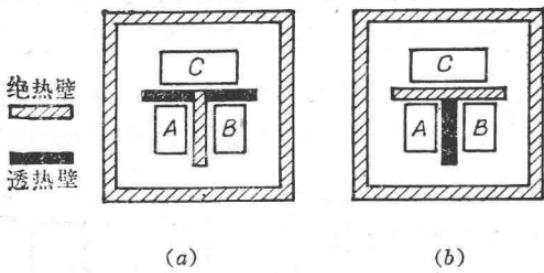


图 1.1

状态的状态坐标是气体的压力 p ，如图 1. 1b。设前者叫系统 A ，后者叫系统 B 。若用一块石棉板将 A 和 B 隔开，将见两系统的状态坐标可在很大范围内各自独立地变化，这种隔板称为绝热壁。若用一薄金属板将 A 和 B 隔开，将见一个系统的状态坐标会影响到另一个系统的状态坐标，这种隔板叫透热壁；不管它们如何影响，最后总会达到 A 和 B 的状态坐标都不再发生改变的状态，这时两个系统的共同状态，称为热平衡态，或者说二系统达到热平衡。

若用绝热壁将系统 A 和 B 隔开，再通过透热壁让它们与第三系统 C 热接触，并用绝热壁把整个系统包围起来，如图 1. 2a。结果 A 和 B 将分别与 C 达到热平衡。然后将 A 、 B 与 C 之间的透热壁换成绝热壁， A 、 B 之间的绝热壁换成透热壁，如图 1. 2b，将见 A 、 B 的状态坐标并不发生任何变化，说明 A 、 B 两系统仍处于热平衡状态。由这个实验，可得出如下结论：和第三个系统分别处于热平衡的两个系统，它们彼此也处于热平衡。这个结论称为热力学第零定律。



二系统 A 、 B 通过透热壁接触时, 可能立即达到热平衡; 也可能状态坐标发生改变, 需要经过一段时间才能达到热平衡. 那么是 A 、 B 的什么性质决定它们接触时能否立即达到热平衡呢? 这种重要性质我们用温度这个概念来表示. 一个系统的温度, 就是决定该系统能否与其他系统处于热平衡的性质. 当两个或更多系统处于热平衡时, 就说它们具有相同的温度. 处于热平衡的某一系统的温度, 可以用一个数字来表示, 温度的数值表示法, 称为温标.

温度改变时,物质(测温质)的许多性质(测温特性)随着改变,如体积膨胀、电阻变化、产生不同的热电动势等,利用任一性质都可以建立温标,测量温度,于是有各种温度计出现。最普通的是水银温度计,它是根据水银对玻璃的视膨胀与温度的升高成正比这一假定(在一定实践基础上提出的)制成的。它的构造、定点、分度,中学教本已详细介绍,此处不再重复。用不同的测温质或不同的测温特性,对同一对象量得的温度,一般并不完全一致。图1.3给出几种摄氏温度计在 0°C 和 100°C 之间的实验结果,横坐标 t 表定容氢温度计的读数,纵坐标 Δt 表其他温度计与定容氢温度计读数的差值。这是因为不同物质或同一物质的不同属性随温度变化的规律不完全相同,规定某一物质的某一属性随温度作线性变化,从而建立温标,其他测温特性一般就不再与温度成严格的线性关

系。因为这个原因，需要建立一个标准的温标。

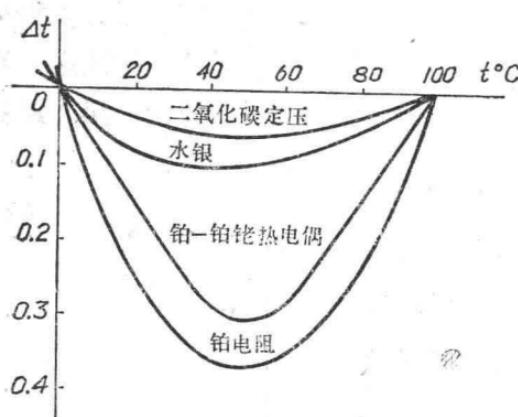


图 1.3

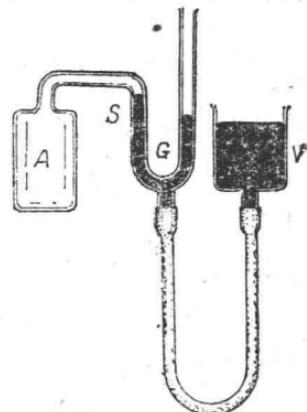


图 1.4

1887年国际度量衡委员会，选取定容氢温度计作为标准，所用测温质就是氢，所用测温特性是：“一定质量的氢占有一定容积时，它的压力变化与温度变化成正比，与冰点时的压力成正比”，这是一个以实验为基础作出的假定。定容氢温度计的结构示意如图1.4， A 为盛氢的容器，和压力计 G 相通连，压力计通过橡皮管和容器 V 相连，其中装入水银。升降 V ，可以调节 G 左枝里的水银面，使它和玻管上的刻痕 S 相齐，这样就保证了氢占有一定的容积；由 G 左右两枝中水银面的高差和大气压，可以量氢的压力。设 A 的温度为 0°C 时，氢的压力为 p_0 ，温度升到 $t^{\circ}\text{C}$ 时，压力增加为 p_t ，按上假定

$$p_t - p_0 = \alpha p_0 t,$$

或

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t). \quad (1)$$

α 称为氢的压力系数，其值为 $\frac{1}{273.13} = 0.0036613 \text{ 度}^{-1}$ 。(1)式可作为摄氏温标的定义。

(三) 玻意耳-马略特定律 1660年玻意耳、1676年马略特先后独立进行实验，归纳得到一条定律：“一定质量的气体，若保持此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com”