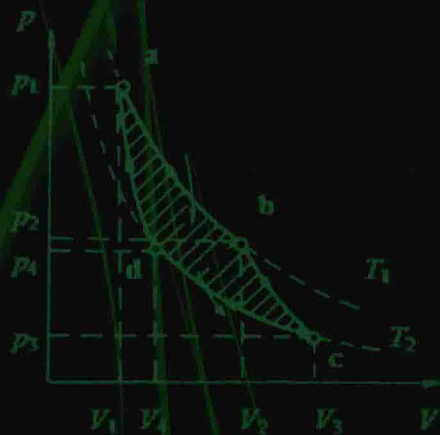




普通高等教育“十三五”规划教材



# 热 学

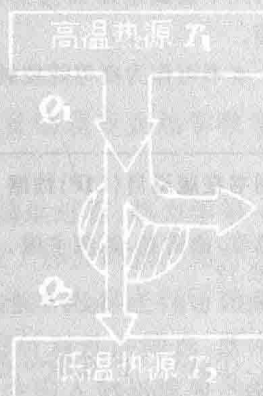
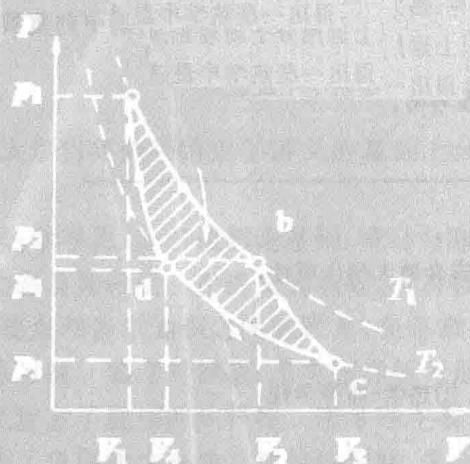
主 编 徐雪春 陈 辉  
副主编 蔡影祥 赵书毅



西安交通大学出版社  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS



普通高等教育“十三五”规划教材



# 热 学

主 编 徐雪春 陈 辉  
副主编 蔡影祥 赵书毅



西安交通大学出版社  
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

### 内容简介

本书主要包括热学导论、分子动理论基础、统计分布律、气体输运过程、热力学第一定律、热力学第二定律和物态及其相变。本书首先从温度相关的热现象出发,在微观上运用分子动理论来解释热现象,并利用统计方法总结宏观量与微观量的关系,得出一些热学中最基本最重要的物理规律。另外重点介绍了热力学的几个宏观定律以及物态的相变,通过一些实例说明热学在实践中的重要运用。

本书可作为高等院校教材或教学参考书。

---

### 图书在版编目(CIP)数据

热学/徐雪春,陈辉主编. —西安:西安交通大学出版社,  
2016.12  
ISBN 978-7-5605-9236-7

I. ①热… II. ①徐… ②陈… III. ①热学-高等学校  
-教材 IV. ①O551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 306995 号

---

书 名 热 学  
主 编 徐雪春 陈 辉  
责任编辑 任振国 李 佳

出版发行 西安交通大学出版社  
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)

网 址 <http://www.xjtupress.com>  
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)  
(029)82668315(总编办)

传 真 (029)82668280  
印 刷 虎彩印艺股份有限公司

---

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 8.625 字数 206 千字  
版次印次 2016 年 12 月第 1 版 2016 年 12 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-5605-9236-7  
定 价 23.00 元

---

读者购书、书店添货、如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82664954

读者信箱:lg\_book@163.com

版权所有 侵权必究

# 前 言

本书是编者在南昌大学历年使用的热学讲义的基础上,按高等教育物理专业热学教学大纲修改完善而成的。

本书主要内容包括热学导论、分子动理论基础、统计分布律、气体输运过程、热力学第一定律、热力学第二定律和物态及其相变。在讲义的基础上,对教学内容做了部分调整。另外为了便于使读者掌握每章的要点和各章知识之间的联系,在每章开始都对本章内容进行了简单说明,章末附有思考题和练习题。编者对例题、思考题和练习题进行了有针对性的筛选,既考虑了涵盖所有的知识点,又注意了题型的多样性。思考题主要是引导学生深入钻研重要的物理概念和规律;练习题是为了巩固学生对热学规律的理解,学会用所学的书本知识来解决简单的实际问题。

编者将多年授课经验和教学研究成果输入到本书编写过程中,阐明了统计规律的重要性,同时也强调了微观本质的必要性。考虑到热学课是学生学习机械运动知识之后接触到的第一门讲述非机械运动的课程,本书强调了热运动与机械运动的区别、统计规律性与力学规律性的区别,以使认识物质运动形态的多样性和各自所遵从的规律的特殊性。在教学顺序上,采取了先讲述微观理论后讲述宏观理论的做法,使学生由原有的用宏观观点处理问题改变到用微观观点分析问题,对宏观现象能应用物理知识探究其微观本质,并养成这一科学研究事物的习惯。

本书第1至第3及第5章由徐雪春编写,第4章由蔡影祥编写,第6、7章由陈辉编写,赵书毅负责习题和审稿。全书由徐雪春统稿。

南昌大学理学院物理系的刘笑兰、胡爱荣、魏昇、辛勇、黄国庆、王洪、王慧琴、姜卫群、何弦、于天宝、王震东等老师在本书编写过程中提出了很多宝贵意见。对于以上各位同仁朋友的热情帮助,编者在此表示衷心的感谢。

另外在本书的编写过程中还参考了多年来本单位物理专业本科生使用过的一些兄弟院校教材以及其他相关书籍和文献,在此对相关作者致以衷心的感谢。

由于受编者水平所限,本书难免有疏漏之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

2016年9月

# 目 录

|                  |      |
|------------------|------|
| 绪论               | (1)  |
| 第 1 章 热学导论       | (3)  |
| 1.1 平衡态和状态参量     | (3)  |
| 1.2 温度与温标        | (4)  |
| 1.3 理想气体状态方程     | (6)  |
| 第 2 章 分子动理论基础    | (11) |
| 2.1 物质的微观结构      | (11) |
| 2.2 理想气体的分子动理论   | (14) |
| 2.3 真实气体的范德瓦耳斯方程 | (19) |
| 第 3 章 统计分布律      | (23) |
| 3.1 能量按自由度均分原理   | (23) |
| 3.2 麦克斯韦速率分布律    | (26) |
| 3.3 玻耳兹曼分布律      | (31) |
| 3.4 量子统计分布律      | (33) |
| 第 4 章 气体输运过程     | (38) |
| 4.1 分子碰撞模型       | (38) |
| 4.2 三种典型输运过程     | (41) |
| 第 5 章 热力学第一定律    | (47) |
| 5.1 热力学系统的能量     | (47) |
| 5.2 热力学第一定律      | (51) |
| 5.3 绝热过程         | (57) |
| 5.4 循环过程及其效率     | (63) |
| 第 6 章 热力学第二定律    | (74) |
| 6.1 热力学第二定律      | (74) |
| 6.2 热力学第二定律的统计意义 | (76) |
| 6.3 卡诺定理         | (80) |
| 6.4 热力学温标        | (81) |
| 6.5 态函数熵         | (85) |
| 6.6 熵增加原理及其应用    | (89) |
| 第 7 章 物态及其相变     | (95) |
| 7.1 固体           | (95) |

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 7.2 液体 .....              | (103) |
| 7.3 单元系一级相变 .....         | (112) |
| 7.4 气液相变 .....            | (113) |
| 7.5 克拉珀龙方程 .....          | (118) |
| 7.6 范德瓦尔斯等温线 对比物态方程 ..... | (121) |
| 7.7 固液相变 固气相变 三相图 .....   | (124) |
| 参考文献 .....                | (131) |
| 附 录 常用物理学常量表 .....        | (132) |

# 绪 论

在日常生活和生产实践中,常用温度来表示物体的冷热程度。当物体的温度发生变化时,物体的许多性质也将发生变化。例如,物体受热后,温度升高,体积膨胀;水在不同的温度下可处于固态、液态和气态;软的钢件经过淬火(烧热后放入水中或油中迅速冷却),可提高硬度;硬的钢件经过退火(烧热后缓慢降温冷却),可以变软;蒸汽机中,加热的蒸汽膨胀可以对外做功,推动机器运转。这些与温度有关的物理性质及状态的变化,称为热现象。而研究热现象的理论就称为热学。

从微观上看,热现象是组成物体的微观粒子(分子、原子)热运动的结果。宏观物体都是由大量的分子(或原子)组成的,而这些微粒都在永不停息地做无规则运动,运动剧烈程度与物体的温度有关,因此这种运动称为分子热运动。每一个分子都有它的体积、质量、速度和能量,这些描述个别分子的量称为微观量。用实验直接测定这些微观量是相当困难的,一般实验能观察的不是个别分子的微观量,而是大量分子的微观量的某种平均值,它表征大量分子集体的特性。这种表征大量分子集体特性的量称为宏观量,如压强、温度、体积、内能等。就物体内部单个分子来看,由于受到其他分子的复杂作用,其运动的状态瞬息万变,显得杂乱无章,具有很大的偶然性。但在整体上,大量分子热运动却遵循确定的规律,这种规律称统计规律。物体的宏观量与分子的微观量之间,存在着必然的联系。

大量实验结果表明,对于分子热运动,虽然个别分子的运动是无规则的,但就大量分子的集体表现来看,却存在着一定的统计规律。统计规律是对大量偶然事件整体起作用的规律,参与的偶然事件的数量越大,则这种规律就越明显。

因此,热学同时从宏观和微观两方面研究热现象。由于出发点和研究方法不同,而形成了两种理论:一种是宏观理论,称为热力学;一种是微观理论,称为统计物理学。热力学是从能量的观点出发,根据由观察和实验所总结出来的热力学定律,用严密的逻辑推理方法,研究宏观物体的热学性质。统计物理学则是从物质的微观结构和分子运动论出发,依据分子运动所遵循的力学规律,用统计的方法研究宏观物体的热学性质。热力学理论具有高度的可靠性,用它可以检验统计物理学理论的正确性;而统计物理学的理论则可以揭示热力学的微观本质。因此,这两种理论对热现象的研究是相辅相成的。

气体分子动理论是统计物理学的基本内容之一。它从气体微观结构的简化模型出发,一方面研究气体的平衡态,另一方面研究气体由非平衡态向平衡态的转化过程。本教程不全面讨论统计物理学,只介绍其中的气体分子动理论的基础知识。

热运动与机械运动、电磁场运动等其他基本运动形式之间存在着紧密的相互联系。特别是在日常实际过程中经常发生着各种运动形式之间的转化。例如,蒸气机使用加热的方法产

生蒸汽,并利用蒸汽膨胀对外做功,推动活塞进行机械运动,从而实现了由热运动向机械运动的转化。又比如,电灯中的灯丝由于电流通过会被加热到炽热状态而发光,这是一个由电磁运动向热运动,并进一步由热运动向光转化的过程。热运动和其他运动形式之间的相互转化具有重要的理论和实际价值,是热学研究内容之一。

热力学的理论,曾经直接推动了欧洲 18 世纪工业革命的进行,目前在现代工程技术中也获得了广泛的应用。如热机、致冷机的制造和发展,原子核反应堆的设计以及气象的预测等,都与热学理论有着极其密切的关系。

# 第 1 章

## 热学导论

众所周知,自然界甚至整个宇宙处处都有物质,而所有物质在微观上都是由各种各样的微粒组成的。微观粒子处于永不停歇的无规则热运动中,而物质的热学性质就取决于这种无规则热运动。热物理学研究对象就是大量微粒(如分子或原子)组成的物体或者物体体系的热运动以及热运动过程中的基本规律。第 1 章导论部分主要介绍热运动相关的一些基本概念和物理量,重点讨论了理想气体的状态方程。

### 1.1 平衡态和状态参量

#### 1.1.1 平衡态

通常,我们把热学中所研究的物体或物体体系(它们都是由大量分子或原子组成的)称为热力学系统(简称系统);而处于系统以外的物质,称为外界。如果一个系统与外界之间既有能量交换,也有物质交换,这样的系统被称为开放系统。如果一个系统与外界之间只有能量交换,而没有物质交换,这样的系统就被称为封闭系统。而如果一个系统与外界之间既无能量交换,也无物质交换,这样的系统被称为孤立系统。

经验表明,一个孤立系统在足够长时间内,必定会趋向一个最终的宏观状态。因孤立系统不受外界影响,宏观性质不再随时间变化,这时我们就说系统达到了平衡态,否则系统就处于非平衡态。

为了更好地说明平衡态,这里举个例子。有一个封闭的容器,用隔板分成 A 和 B 两室,如图 1.1 所示。起初 A 室充满气体, B 室是真空;当把隔板抽走, A 室内的气体就会向 B 室运动。开始的时候, A、B 内各处气体是不均匀的,但是随着时间变化,整个容器中的气体将到处均匀一致。如果没有外界影响,则容器中的气体将始终保持这一状态,不再发生宏观变化。这时容器内的气体所处的状态,就叫做平衡态。

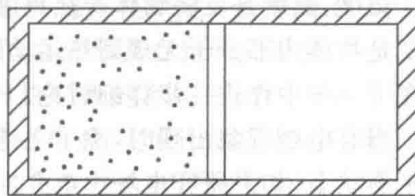


图 1.1 气体的平衡过程

应当指出,平衡态是指系统的宏观性质不随时间变化,而系统在微观上是有运动和变化的。从微观看,平衡态下,组成系统的分子仍在永不停息地作无规则热运动,只不过分子运动的平均效果不随时间变化,而这种平均效果的不变在宏观上表现为系统达到了平衡态。因此热学中的平衡是动态平衡,通常把这种平衡叫做热动平衡。今后若不做特殊说明,系统的状态均指平衡态。

在实际过程中,不受外界影响的孤立系统是不存在的,而系统的宏观性质也难以维持绝对不变,所以平衡态是一个理想化的概念,是在一定条件下对实际情况的概括和抽象。不过在我们将要碰到的许多实际问题中,可以把实际状态近似地当作平衡态来处理,所得到的结论与实际情况比较吻合,而平衡态计算过程要简单很多。

### 1.1.2 状态参量

系统处于平衡态时,可以用一些确定的物理量来表征系统的宏观属性,我们把这些可以独立改变的,并足以确定系统平衡态的一组宏观物理量称为状态参量。如反映气体温度的温度参量,反映气体体积的几何参量,反映压强的力学参量;描述系统化学成份的化学温度参量,反映电磁现象的电磁参量。一般情况下,需用上述五类参量来描述热力学系统的平衡态。究竟需要用哪几个参量才能单值地确定一个系统的状态?这由系统的复杂程度和所研究问题的要求来确定。

这里主要讨论的是气体。对于一定量处于平衡态的气体(质量为  $M$ , 摩尔质量为  $\mu$ ), 有确定的体积  $V$ , 气体内部各处的压强  $p$  和温度  $T$  也都相同, 有确定的数值。气体的状态可以用这三个宏观的物理量来描述, 这三者就称为气体的状态参量。下面对它们的意义和单位作简单介绍。

体积: 气体的体积是指气体分子所能到达的空间, 通常是指盛装它的容器的容积。它是从几何角度描述气体的宏观状态, 属于几何参量。应当注意, 气体的体积和气体所有分子本身体积的总和是不同的, 后者一般仅占气体体积的几千分之一, 这是因为分子之间有一定的间距。在国际单位制中, 气体体积的单位是立方米( $\text{m}^3$ )。

压强: 气体的压强是指气体垂直作用于器壁表面单位面积上的力, 它是大量气体分子与器壁碰撞的宏观表现。压强是从力学的角度描述气体的宏观状态, 属于力学参量。在国际单位制中, 气体压强的单位是帕斯卡(Pa), 即牛顿每平方米( $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ), 有时也用标准大气压(atm) 和厘米汞高(cmHg) 单位等。它们之间的关系是

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

温度: 温度是反映物体冷热程度的一个物理量, 属于热学参量。从统计物理学的观点来看, 温度是物体内部分子无规则热运动剧烈程度的量度。温度是热学最重要的状态参量, 为此我们将在下一节中作进一步详细讨论。

当有电磁现象出现时, 除了上述三类参量外, 还需要加上一些电磁参量才能完整描述系统的平衡状态。如果研究电场中电介质的性质, 需要考虑电场强度和电极化强度; 如果涉及到磁场中的磁介质, 还需要磁感应强度和磁场强度来描述。本书中不涉及这类问题。

## 1.2 温度与温标

### 1.2.1 温度

人们在日常生活中通常使用温度来表示物体的冷热程度。热的物体温度高, 冷的物体温度低, 这是我们每个人都知道的常识。不过要使用温度来研究分析各种热学问题, 我们还需要更进一步对温度进行准确定义。

温度和热量是热学最重要的两个概念,二者容易混淆。由于温度高的物体要热些,它产生热传递时会有热量流出,因而很容易被误解为温度高的物体有较多的热量,温度低的物体有较少的热量。这也导致了“热质说”的产生。热质说认为热质是一种非常细小、没有质量、可以穿越任何物体的物质,热运动就是热质的运动过程。直到19世纪40年代,通过焦耳的热功当量实验,这一错误概念才得以澄清,温度与热量这两个概念才得以区分。相关知识后面将详述。

要对温度这一概念做深入理解,应对温度建立严格的科学定义,因而必须引入热平衡的概念与热力学第零定律。另外,从微观角度来看温度是处于热平衡系统的微观粒子热运动剧烈程度的量度。系统温度越高,组成系统的分子或原子热运动时的平均速度就越大。总之,随着对热运动本质理解的逐步深入,人们对温度概念的理解也会越来越深。

### 1.2.2 热力学第零定律

经验告诉我们,冷热程度不同的物体相互接触时,最后将趋于冷热程度一致的平衡状态,具有相同的温度。由于这种平衡态是两个系统通过传热达到的,因而我们称这种状态为热平衡。

如果两个物体具有相同的状态(温度相等),则它们接触过程中状态不需要改变就能达到热平衡。而这种情况推广到三个热力学系统也是一样的。举个例子,在真空容器中有A、B、C三个物体。首先物体A和B分开。再将互不接触的A和B同时与物体C热接触,经过一段时间,达到热平衡后分开它们。然后让A和B相互热接触。实验表明,只要在整个过程中不受外界影响,而且保证A和B在相互接触前都仍能保持与C相接触的同样状态,则A和B物体相互接触后的状态都不会发生变化。这一实验事实说明:如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡,则它们彼此也必处于热平衡。这一规律被称为热平衡定律。

热平衡定律是英国著名物理学家否勒(Fowler)于1939年提出的,因为它独立于热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律之外,但又不能列在这三个定律之后,故称为热力学第零定律。

热力学第零定律告诉我们,互为热平衡的物体之间必存在一个相同的宏观性质,我们定义这个决定系统热平衡宏观性质的物理量为温度。也可以表述为,温度是决定一个系统是否与其他系统处于热平衡的宏观参量。简而言之,一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。

大量实验也证明,在外界条件不变的情况下把已经达到热平衡的系统中的各个部分相互分开,是绝不会改变每个部分本身的热平衡状态的,这说明热接触为热平衡的建立创造了条件。热力学第零定律不仅给出了温度的概念,而且指出了判别温度是否相同的方法。

根据热力学第零定律,可利用某些物质具有的与冷热状态有关,并且易于测量的某一特性(例如汞的体积)制成温度计。将温度计与待测物体接触,待它们达到热平衡后,观测其温度特性的指示(如汞柱高度),就可测定物体的温度。当然,准确的测量需要得到温度的数值。

### 1.2.3 温标

温度的数值表示法就叫做温标。一般说来,任何物质的任何属性,只要它随冷热程度发生单调的、显著的改变,都可被用来计量温度。例如,固定压强下气体的体积、固定体积下气体的压强、金属丝的电阻和低温下半导体的电阻等都随温度单调地、较显著地变化。这类温标称为经验温标,常见的水银温度计、水银体温计和热电偶温度计都属于此类。

这里以水银温度计为例,说明建立一种经验温标需要的三个必要步骤:

(1) 选择某种测温工作物质,确定它的测温属性(例如水银的体积随温度变化)。

(2) 选定固定点(比如对于水银温度计,若选用摄氏温标,则把冰的正常熔点定为  $0^{\circ}\text{C}$ ,水的正常沸点定为  $100^{\circ}\text{C}$ )。

(3) 进行分度,即对测温属性随温度的变化关系作出规定(摄氏温标规定  $0^{\circ}\text{C}$  到  $100^{\circ}\text{C}$  间等分为 100 小格,每一小格为  $1^{\circ}\text{C}$ )。

必须说明,选择不同测量物质或不同测温属性所确定的经验温标并不严格一致。

还有一种理想气体温标,指的是以气体为测温物质,利用理想气体物态方程中体积(或压强)不变时压强(或体积)与温度呈正比关系所确定的温标。理想气体温标是根据气体在极低压强下所遵从的普遍规律来确定的,是利用气体温度计来定标的,气体温度计分为定体气体温度计和定压气体温度计两种。由于理想气体是不存在的,通常选用性质接近于理想气体的低压氮气或低压氢气作为气体温度计的测温物质。

在物理学中,常用的温标有两种,一种是热力学温标  $T$ ,单位是开尔文(K),这是国际单位制中采用的基本温标;另一种是摄氏温标  $t$ ,单位是摄氏度( $^{\circ}\text{C}$ )。热力学温度  $T(\text{K})$  和摄氏温度  $t(^{\circ}\text{C})$  之间的关系是

$$T = t + 273.15$$

按照这一规定,一个大气压下,水的冰点是  $273.15\text{K}(0^{\circ}\text{C})$ ,三相点是  $273.16\text{K}(0.01^{\circ}\text{C})$ ,汽点是  $373.15\text{K}(100^{\circ}\text{C})$ 。而 1 开尔文等于 1 摄氏度。

在英美等国家还常使用华氏温标(Fahrenheit),单位是华氏度( $^{\circ}\text{F}$ )。华氏温度  $t_{\text{F}}$  与摄氏度  $t$  的换算关系为

$$t_{\text{F}} = 32 + \frac{9}{5}t$$

由此可以确定水的冰点是  $32.0^{\circ}\text{F}(0^{\circ}\text{C})$ ,汽点是  $212.0^{\circ}\text{F}(100^{\circ}\text{C})$ 。1 华氏度等于 1 摄氏度的  $\frac{5}{9}$ 。

在理想气体温标能适用的范围内,热力学温标常以精密的气体温度计作为它的标准温度计。但实际测量中由于精度较低、制备及使用条件苛刻、校正复杂以及高温下失效等因素,限制了其使用价值。为了能更好地统一国际间的温度测量,有必要制定一种国际实用温标。国际实用温标是国际间协议性的温标,它利用一系列固定的平衡点温度、一些基准仪器和几个相应的补插公式来保证国际间的温度标准在相当精确的范围内一致,并尽可能地接近热力学温标,使与热力学温标的误差不会超出精密气体温度计的误差范围。目前国际上广泛通用的是 1990 年国际温标(ITS-90),它选取了从平衡氢三相点( $13.8033\text{K}$ )到铜凝固点( $1357.77\text{K}$ )间 16 个固定的平衡点温度。ITS-90 可分别以热力学温度及摄氏温度表示。

### 1.3 理想气体状态方程

热力学系统处于平衡态时,其状态参量间满足的关系式称为状态方程。为了更好地理解并掌握状态方程,这里首先介绍一下其中最简单的理想气体状态方程。

### 1.3.1 气体状态的实验规律

#### 1. 玻意耳定律

1662年英国科学家玻意耳(Boyle)对一定质量的气体的性质进行实验研究,得到一个规律:在温度不变的情况下,气体体积与压强的乘积为常数,即

$$pV = C \quad (1.1)$$

式中, $C$ 表示常数,下同。这一规律我们称为玻意耳定律。实际上玻意耳定律只适用于理想气体。

#### 2. 盖·吕萨克定律

盖·吕萨克(Gay Lussac)通过实验发现:一定质量的气体在压强不变时,体积将随温度呈线性变化,数学表达式为

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.2)$$

#### 3. 查理定律

查理(Charles)所做的大量气体实验结果表明,一定质量气体保持体积不变时,压强随温度呈线性变化,写成公式为

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.3)$$

和玻意耳定律一样,盖·吕萨克定律和查理定律也只适用于理想气体。

### 1.3.2 理想气体状态方程

一定质量的气体处于平衡态时,它的状态参量体积 $V$ 、压强 $p$ 和温度 $T$ 之间有下列关系式,即状态方程为

$$\frac{pV}{T} = C \quad (1.4)$$

式中,常数 $C$ 随气体种类及气体的质量而定。对于式(1.4),当 $T$ 为常数时得出玻意耳定律;当 $p$ 为常数时,得出盖·吕萨克定律;当 $V$ 为常数时,就变成了查理定律。大量实验结果表明,当温度不太低(与室温比较)且压强不太大(与大气压比较)时,气体遵守上述三条实验定律,也即满足式(1.4)的状态方程。我们把在任何情况下绝对遵守方程式(1.4)的气体称为理想气体。理想气体是气体的一个理想模型。

方程式(1.4)对理想气体的任一平衡态( $p$ 、 $V$ 、 $T$ )都成立。式中的常数 $C$ 可以由气体在标准状态下的 $p_0$ 、 $V_0$ 、 $T_0$ 值来确定,即

$$C = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

在标准状态下( $p_0 = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $T_0 = 273.15 \text{ K}$ ),  $1 \text{ mol}$ 理想气体所占体积均为 $V_{\text{mol}} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所以质量为 $M$ 、摩尔质量为 $\mu$ 的理想气体摩尔数等于

$\nu = \frac{M}{\mu}$ 。在标准状态下的体积 $V_0 = \nu V_{\text{mol}} = \frac{M}{\mu} V_{\text{mol}}$ , 则

$$C = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{M p_0}{\mu} \frac{V_{\text{mol}}}{T_0}$$

定义常数  $R = \frac{p_0 V_{\text{mol}}}{T_0}$ ,  $R$  是与气体种类无关的常量, 通常称为摩尔气体常数, 也被称为普适气体常量。在国际单位制中

$$\begin{aligned} R &= \frac{p_0 V_{\text{mol}}}{T_0} \\ &= \frac{1.013 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{273.15} \\ &= 8.31 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

于是, 对于质量为  $M$ , 摩尔质量为  $\mu$  的理想气体有

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (1.5)$$

上式被称为理想气体状态方程。它给出了理想气体处于平衡态时各状态参量之间的关系。这样就可以从宏观上定义理想气体: 严格满足理想气体状态方程式(1.5)的气体就是理想气体。利用式(1.5)可以计算一定量理想气体状态发生变化时各参量的变化规律。

对一定质量的理想气体来说, 其状态参量  $p$ 、 $V$ 、 $T$  中只有两个是独立的, 所以任意给定两个参量的一组数值, 就确定了气体所处的一个平衡态。在以  $p$  为纵轴,  $V$  为横轴的  $p$ - $V$  图上, 图中的任一点都对应着一个平衡态, 而图中的任一曲线就对应着一系列的平衡态, 代表气体状态变化的过程。关于  $p$ - $V$  图的应用将在后续章节中详细介绍。

### 1.3.3 混合理想气体状态方程

气体的热学实验结果表明: 在压强接近 0 的时候, 各种气体之间的状态差异趋于消失。也就是说, 对于任何气体, 只要它能满足理想气体条件, 不管它是什么化学成分, 式(1.5)总能适用。

若一混合气体由气体 A(物质的量为  $\nu_1$ )、气体 B(物质的量为  $\nu_2$ ) 和气体 C(物质的量为  $\nu_3$ ) 等  $n$  种理想气体组成, 则混合气体总的压强  $p$  与混合气体的体积  $V$ 、温度  $T$  间应有如下关系:

$$pV = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \cdots + \nu_n)RT \quad (1.6)$$

$$p = \nu_1 \frac{RT}{V} + \nu_2 \frac{RT}{V} + \nu_3 \frac{RT}{V} + \cdots + \nu_n \frac{RT}{V} = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_n \quad (1.7)$$

式(1.6)称为混合理想气体状态方程, 揭示了混合理想气体存在时各状态参量需满足的关系。

式(1.7)中的  $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$ 、 $\cdots$ 、 $p_n$  分别是在容器中把其他气体都排走以后, 仅留下第  $i$  ( $i=1, 2, 3, \cdots, n$ ) 种气体时的压强, 称为第  $i$  种气体的分压。式(1.7)称为混合理想气体分压定律。这是英国科学家道尔顿(Dalton)于 1802 年在实验中发现的, 所以式(1.7)也被称为道尔顿分压定律。需要指出, 它与理想气体方程一样, 只有在压强趋于零时才准确地成立。

**例 1.1** 容器里装有氧气 0.10 kg, 压强为 10 atm, 温度为 47 °C, 由于容器漏气, 经过一段时间后, 压强降为原来的 5/8, 温度降到 27 °C, 若把氧气看作理想气体, 求:

- (1) 容器的容积有多大?
- (2) 漏去的氧气有多少?

解(1) 以容器内原有的全部氧气为研究对象, 根据理想气体状态方程

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

容器的容积为

$$V = \frac{MRT}{p\mu} = \frac{0.10 \times 8.31 \times (273 + 47)}{10 \times 1.013 \times 10^5 \times 32 \times 10^{-3}} \\ = 8.20 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

(2) 容器漏气后,压强降为  $p' = 5p/8$ ,温度降为  $T' = 273 + 27 = 300 \text{ K}$ ,以容器中剩余的氧气(质量为  $M'$ ) 为研究对象,由理想气体状态方程,可得

$$M' = \frac{p'\mu V}{RT} \\ = \frac{5/8 \times 10 \times 1.013 \times 10^5 \times 32 \times 10^{-3} \times 8.20 \times 10^{-3}}{8.31 \times 300} \\ = 0.067 \text{ kg}$$

所以漏去的氧气质量为

$$M - M' = 0.1 - 0.067 = 0.033 \text{ kg}$$

## 第1章思考题

1. 什么是热力学系统的平衡态?气体在平衡态时有何特征?当气体处于平衡态时还有分子热运动吗?

2. 金属杆一端与沸水接触,另一端与冰水接触,可以达到杆内各处温度不随时间变化,能否说杆处于平衡态?为什么?

3. 用医用温度计量人的体温时,为什么要等几分钟才读数?用实验室温度计测温时能否像量体温时那样将温度计取出后再读数?为什么?

4. 用同一种标度法但采用不同测温质的同一种测温参量所制成的不同温度计同时测同一物体的某一温度,其结果是否相同?为什么?采用同种测温质的不同测温参量测温时,情况又如何呢?

5. 什么叫理想气体?理想气体状态方程有哪些形式?适用的条件是什么?

6. 一年四季大气压差别一般不大,为什么冬天空气的密度较大?

7. 试根据理想气体状态方程的物理意义,回答在下列情况下其  $\frac{pV}{T}$  的值是否相同:

(1) 物质的量相同但种类不同的气体;

(2) 质量一定,处于不同状态时的同种气体;

(3) 质量不同的同种气体;

(4) 质量相同而摩尔质量不同的气体。

8. 体积不同的两瓶压缩氧气同处于室温下,压强计指出二者压强不同,能否由此判断哪瓶氧气多?能否判断哪瓶氧气密度大?如果大瓶氧气压强较大,能否判断哪瓶氧气多?

## 第1章练习题

1. 一端封闭的空心管长  $l = 70 \text{ cm}$ ,内贮空气,气柱上面有一段高  $h = 20 \text{ cm}$  的水银柱,将

气柱封住,水银面与管口齐,今将玻璃管轻轻倒转,有一部分水银被倒出。问此时留在管内的水银柱是多长?(大气压强约为  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ )

2. 长方体绝热容器的正中间有一导热的活塞,销住活塞,把质量和温度都相同的氢气和氧气分别充入容器的两部分,然后将销子提起,问活塞是否会静止不动?为什么?

3. 为了使潜艇浮起,必须让压缩空气进入充满水的柜中把水排出。设排水孔位于水面下  $15 \text{ m}$  处,水柜内温度为  $30^\circ\text{C}$ ,压缩空气是由温度是  $17^\circ\text{C}$ 、压强是  $118 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体积是  $2.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$  的钢瓶中放出来的,问一瓶压缩空气可以排出多少立方米的水?

4. 容积为  $0.01 \text{ m}^3$  的瓶内盛有氢气,假定在气焊过程中温度保持  $27^\circ\text{C}$  不变,问当瓶内压强由  $49.1 \times 10^5 \text{ Pa}$  降为  $9.81 \times 10^5 \text{ Pa}$  时,共用去多少克氢气?

5. 二氧化碳在管道中流动,其压强为  $3.92 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,温度为  $7^\circ\text{C}$ 。如果在  $10 \text{ min}$  内流过了  $2 \text{ kg}$  的二氧化碳,气体流动的速度是多少?(管的截面积  $S = 5 \text{ cm}^2$ )

6. 现有一气球,体积为  $8.7 \text{ m}^3$ ,充入温度为  $15^\circ\text{C}$  的氢气。当温度升高到  $37^\circ\text{C}$  时,维持其气压  $p$  及体积  $V$  不变,气球中多余的氢气跑掉了,而使其质量减少了  $0.052 \text{ kg}$ ,试求氢气在  $0^\circ\text{C}$ 、压强  $p$  下的密度。

7. 一个打气筒,每打一次可将原来压强为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度为  $-3.0^\circ\text{C}$ 、体积为  $4.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  的空气压缩到容器内。设容器的容积为  $1.5 \text{ m}^3$ ,问需打几次气,才能使容器内(原为真空)的空气温度为  $45^\circ\text{C}$ ,压强为  $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

8. 一抽气机转速为  $400 \text{ r/min}$ ,抽气机每分钟能够抽出气体  $2.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ ,设容器的容积为  $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,问经过多长时间后才能使容器的压强由  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  降为  $1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ 。

9. 压强为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度为  $3^\circ\text{C}$ 、体积为  $8.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  的氢气与压强为  $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度为  $27^\circ\text{C}$ 、体积为  $2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  的空气相混合,混合后的气体的压强为  $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体积为  $1.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ 。求混合气体的温度。

## 第 2 章

# 分子动理论基础

宏观物体是由大量分子或原子组成的,并且这些微观粒子做着永不停息的无规则运动。每个分子或原子都有它的大小、质量、速度、能量等,这些表征单个分子的物理量称为微观量。用实验直接测定这些量是困难的,也是不必要的。一般在实验室中测得的量,是表征大量分子原子集体特性的量,称为宏观量,如气体的温度、压强等。虽然单个分子的运动是无规则的,但是大量分子的运动却存在着一定的统计规律。分子动理论就是从分子运动的观点出发,采用统计的方法,求出大量分子微观量的统计平均值,确立宏观量和微观量之间的关系以解释和揭示物体的宏观现象的微观本质。分子动理论研究的范围极其广泛,它的理论和研究方法对于机械、化学、生命和生物等学科也具有重要的意义。

### 2.1 物质的微观结构

本节从物质的微观结构出发,阐明分子运动的一些基本概念。

#### 2.1.1 微观结构

人们认识物质的微观结构过程可谓非常曲折。古希腊的德谟克里特(Democritus)最早提出物质是由不可分割的微粒“原子”组成的。伽桑迪(Gassendi)进而假设物质内的原子可在空间各方向上不停地运动,从而解释物质的三相状态。1811年意大利科学家阿伏伽德罗(Avogadro)引进分子的概念,并提出了“在同温同压下相同体积的任何气体都含有相同数目的分子”的阿伏伽德罗分子假说。

大量的实验和理论研究表明:自然界中常见的气体、液体、固体等宏观物体都是由大量分子(或原子)组成的。1摩尔任何物质的分子数均为  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $N_A$  称为阿伏伽德罗常数。比如  $1 \text{ cm}^3$  的水中含有  $3.3 \times 10^{22}$  个分子,由此可知即使是一小滴水,里面所包含水分子的数目也是极其可观的。

同时实验还表明,组成物体的微粒之间存在一定的间隙。比如气体极易被压缩,这说明气体分子间存在间隙;同体积的水和酒精混合后总体积减小,说明液体分子间存在间隙;钢表面可以渗入碳,半导体可以掺入杂质等,说明固体分子间也有间隙。目前用高分辨率的电子显微镜已能观察到某些晶体横截面内原子结构的图像,直接证明了宏观物体由分子(或原子)组成,并且分子(或原子)之间存在间隙。

#### 2.1.2 分子热运动

在日常生活中经常发生扩散现象。比如在房间里打开一瓶香水的瓶盖,香味便会传到整个