

大 专

理 科

教 材

热

学

REXUE

河南大学出版社

高等学校试用教材

基础热学

温储基 李鸿寅 焦恩滋 编
古杰 陶静

河南大学出版社

基础热学

责任编辑 朱自强

*

河南大学出版社出版

河南省新华书店发行

山东东明印刷厂印刷

*

开本: 350 × 1168 1/32 印张: 10.25 字数: 257千字

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

印数: 1—2500册

统一书号: 13435 005 定价: 1.80元

前 言

本书是由河南省教育委员会组织河南大学、郑州大学、周口师专、许昌师专和河南财经学院等五所院校从事《热学》教学的同志，根据原教育部二、三年制师范专科学校物理专业《热学》教学大纲，集体编写而成。其中第六章由温储基同志执笔；第二、三、四章由焦恩滋同志执笔；第七、九章由古杰一同志执笔；第八章由陶静同志执笔；绪论和第一、五章由李鸿寅同志执笔。全书由李鸿寅同志整理、定稿。

编写本书时，吸收了兄弟院校的经验，注意了师范专业的特点。本书可作为师范专科学校和教育学院物理专业《热学》课程的教材，职工大学和工科院校相近专业也可作为主要参考书。

本书由气体分子运动论、热力学基础和物性学基础三部分内容组成，讲授72学时。

由于编者水平所限，书中的缺点和错误在所难免，恳请广大教师和读者批评、指正。

编 者

1986年10月

目 录

绪 论.....	1
第一章 温度	7
§ 1.1 系统 平衡态 状态参量	7
§ 1.2 温度	11
§ 1.3 摄氏温标 常用温度计	13
§ 1.4 理想气体温标	20
§ 1.5 理想气体物态方程	26
第一章 作业	31
第二章 气体分子运动论的基本概念	36
§ 2.1 物质的分子运动论	36
§ 2.2 理想气体的压强	41
§ 2.3 温度的微观解释	45
§ 2.4 气体分子速度的估算及气体经验定律的解释	48
§ 2.5 分子间的相互作用	52
第二章 作业	56
第三章 分子运动的统计规律	59
§ 3.1 几率的基本概念	59
§ 3.2 统计分布规律	61
§ 3.3 气体分子速率分布律	64
§ 3.4 气体分子速度分布律	74
§ 3.5 麦克斯韦速率分布律的实验验证	81
§ 3.6 玻尔兹曼分布律和重力场中分子按高度的分布	82
§ 3.7 能量均分定理及其应用	86
§ 3.8 统计规律与涨落现象	92

第三章 作业	93
第四章 气体内的输运过程	101
§ 4.1 气体分子的碰撞频率和平均自由程	101
§ 4.2 输运过程	105
§ 4.3 真空的获得和测量	118
第四章 作业	124
第五章 热力学第一定律	127
§ 5.1 准静态过程	127
§ 5.2 准静态过程的功	129
§ 5.3 内能	132
§ 5.4 热量	135
§ 5.5 热力学第一定律	138
§ 5.6 热容量 焓	141
§ 5.7 热力学第一定律对理想气体的应用	145
§ 5.8 循环过程 卡诺循环	166
§ 5.9 内燃机的循环	172
第五章 作业	177
第六章 热力学第二定律	186
§ 6.1 热力学第二定律的表述	186
§ 6.2 宏观实际过程的不可逆性	190
§ 6.3 卡诺定理	194
§ 6.4 热力学温标	197
§ 6.5 熵 热力学第二定律的数学表述	200
§ 6.6 自由能	211
第六章 作业	212
第七章 实际气体	215
§ 7.1 实际气体的等温线 物质的临界状态	215
§ 7.2 范德瓦耳斯方程	219
§ 7.3 范德瓦耳斯等温线	227
§ 7.4 实际气体的内能 焦耳——汤姆孙实验	234

第七章 作业	240
第八章 固体和液体	242
§ 8.1 晶体 晶体的空间点阵	242
§ 8.2 晶体中粒子的结合力和结合能	248
§ 8.3 晶结中粒子的热运动 固体的热容量 热膨胀	253
§ 8.4 液体的微观结构和一般性质	259
§ 8.5 液体的表面性质	268
§ 8.6 弯曲液面内外的压强差	272
§ 8.7 毛细现象	277
第八章 作业	281
第九章 相变	283
§ 9.1 单元系一级相变的普遍特征	283
§ 9.2 蒸发与沸腾 饱和蒸气压	288
§ 9.3 克拉珀龙方程	295
§ 9.4 固液相变	302
§ 9.5 固气相变 三相图	309
第九章 作业	314
附录	
I、本书主要物理量的国际单位制名称及代号	317
II、热学常用单位换算	318
习题参考答案	319
参考书目	324

绪 论

一、热学的研究对象和方法

我们日常生活中所接触的宏观物体是由大量微观粒子(分子或其它粒子)构成,这些微观粒子不停地进行无规则运动。人们把这种大量微观粒子的无规则运动称为物质的热运动,热运动有固有的规律性。

热运动的存在必然影响到物质的各种宏观性质,例如,物质的力学性质、电磁性质、聚集状态,乃至化学反应进行的方向和限度等都与热运动的状态有关。

热学是物理学的重要组成部分,热学理论分为宏观理论(称为热力学)和微观理论(称为统计物理学)。它们研究的对象都是由大量微观粒子组成的有限的宏观物质系统,它们的任务都是研究热运动的规律及其对物质宏观性质的影响。

虽然热力学和统计物理学的研究对象是一致的,但是两者的出发点以及采用的方法却不相同。热力学不涉及到物质的微观结构,只是根据由观察和实验所归纳总结出来的热力学第零定律、第一定律、第二定律和第三定律,结合具体现象中的经验规律,用严格的推理方法来研究过程中各种物性变化之间的联系。因而热力学方法得到的结果是可靠的,由它得到的各种物性变化之间的关系常具有普遍的意义。尽管从十九世纪五十年代起,人们就开始用分子运动论的观点研究宏观的热现象,而且随着科学技术的发展,实验手段越来越完善,对各种物理量测量的精度也越来越

高，但是，热力学的一般结论并不因此而发生任何动摇，可靠性和普遍性是热力学方法的优点。然而，由于在热力学中不考虑物质的微观结构，把研究对象看成连续体，用连续函数表达物质的性质，因此不能解释宏观性质的统计性涨落。这是热力学的局限性。

统计物理学从一开始就承认研究对象是由许许多多微粒组成，每个微粒又不断地进行热运动，系统对外所表现的物性，是全部粒子的集体行为。在这种研究方法中，粒子运动的差别是明显的，这种差别反映在用几率分布来描述粒子的各个状态，因而物性不具有确定值，确定值仅仅是它的平均值。这种平均值在统计物理学中可以直接计算，而在热力学中则是待测的量。由于统计物理学的方法触及到了热运动的本质，因而它能够把热力学的几个相互独立的基本定律归结于一个基本的统计原理，并阐明这几个定律的统计意义，解释涨落现象。但是，在统计物理学中，由于对物质的微观模型作了很多简化假设，因而所得的理论结果往往是近似的，当然，随着对物质结构认识的深入和研究方法的发展，由统计物理学所得到的理论结果必将更加接近于实际。

本书不全面讨论统计物理学，只介绍其中的气体分子运动论部分。气体分子运动论从气体微观结构的一些简化模型出发，研究气体处于平衡态下的某些性质，也简单介绍气体由非平衡态向平衡态的转变过程。

在学习了热学课程的具体内容以后，我们将会认识到热力学研究方法和统计物理学研究方法的区别。在对热现象的研究上，它们能起相辅相成的作用。热力学对热现象给出的普遍而可靠的结果，可以用来检验微观理论的正确性；统计物理学则深入到热现象的本质，使热力学的理论获得更深刻的意义；也可找出宏观可测量的微观决定因素，从而为控制材料性质在理论上起指导作用。

二、热学发展简史

恩格斯在《自然辩证法》中指出：“在实践上发现机械运动可以转化为热是很古的事情，甚至可以把这种发现看作人类历史的开端。即使是工具和动物驯养的发明在先，但是人们只是在学会了摩擦取火以后，才第一次迫使某种无生命的自然力替自己服务。”（引自《自然辩证法》1971年8月人民出版社版第91页）。“机械运动产生热”，是人类控制自然力发展进程的一个方面。另一方面，是“把热转化为机械运动”，1705年纽康门（Thomas Newcomen 1663—1729）制造成功了活塞式蒸汽机，为英国煤矿抽水使用了半个世纪。到1763年瓦特（James watt 1736—1819）改进了纽康门的蒸汽机，使之趋于完善。蒸汽机的出现在人类控制自然力的发展历史上，是一次重大的突破。

抛开技术上的应用不谈，就热学理论发展的主要进程，梗概介绍如下。

第一个重要进展是从1660年费狄南第二制成酒精玻璃温度计开始，到十八世纪初建立了系统的计温学，从此对热现象的研究走上了实验科学的道路，开始区分温度和热量这两个概念。

对于热的本质的正确认识，直到十九世纪才解决，在十七和十八世纪对这个问题的不同看法一直是存在的。一种看法是所谓“热质说”，认为热是一种可以透入一切物体之中的，不生不灭的物质——热质；另一种看法是“热的运动说”，认为热是一种运动的表现形式。主张热质说的代表人物是布莱克（J. Black），虽然热质说能够说明有关热传导和量热学的一些实验结果，但是不能说明摩擦生热的事实，因此它虽曾流行一时，却没能得到科学界的普遍承认。热的本质的正确认识，首先由罗蒙诺索夫（Ломоносов, 1711—1765）于1744—1745年提出，他明确地认为热是分子运动的表现。对于热的本质的实验研究工作是由伦福德（Count

Rumford, 1753—1814)在1898年完成的,他发现在制造枪炮时,只要不断地用钻头切削金属,就能不断地产生热。这一现象无法用热质说加以解释。经过一系列的实验和分析,最后得出结论:热只能是一种运动。

焦耳(James Presott Joule, 1818—1889)从1840年起做了一系列定量的实验,研究了机械的、电的、化学的与热的能量之间的转换,测定了热功当量,给出 $1\text{卡} = 4.184 \times 10^7$ 尔格的结果。焦耳的工作为能量守恒定律,也就是为热力学第一定律,建立了可靠的实验基础,直到这时,能量守恒和转换的观点才被普遍接受。在热力学第一定律的建立过程中,不同国家的科学家都有过重要的贡献,其中如迈耶(Julius Robert von Mayer, 1814—1878)首次于1842年发表论文阐述这个定律。热力学第一定律的建立,对于不能制成第一类永动机给予最后判决。

现代热力学奠基人之一的卡诺(Sadi Carnot, 1796—1832),在1824年提出有名的“卡诺循环”用以讨论热机的效率,但是,他的推理是建立在错误的热质说基础上的。自热力学第一定律得到公认后,为了使卡诺对其定理的论证建立在正确的基础之上,克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822—1888)和开尔文(Kelvin又名William Thomson, 1824—1907)重新分析了卡诺的工作,于1850年前后独立地发现了热力学第二定律。在热力学第一定律和第二定律建立之后,热力学的进一步发展主要是把这两个定律应用到各种具体问题中去。在应用的过程中找到了反映物质各种性质的相应的热力学函数。

需要指明,温度测量的基础是热平衡原理,但是对这个原理的重要性的充分认识是在热力学第一、第二定律之后,所以当代物理学家否勒(R. H. Fowler)于1939年建议把热平衡原理改称为热力学第零定律。

此后,把热力学的原理应用到低温现象和化学反应的过程中,

能斯脱(Walther Nernst, 1864—1941)于1906年发现了热力学第三定律。

关于热学的微观理论,大约在十八世纪初才开始发展。较早试图从分子运动的观点解释一些热现象和规律的是伯努利(Daniel Bernoulli),他在1738年曾根据“气体的压强起源于气体分子对器壁的碰撞作用”,导出了波意耳定律。分子运动论的飞跃发展约在十九世纪中叶,在这个时期,克劳修斯运用统计方法正确地导出了玻意耳定律,得到气体的压强和分子的平均平动能成正比,而分子的平均平动能又正比于绝对温度等基本认识。他还首先引进分子运动自由程的概念,麦克斯韦(James Clerk Maxwell, 1831—1879)最先得到了分子速度分布律(1859)。玻尔兹曼(Ludwig Boltzmann, 1844—1906),则进一步在速度分布律中引进重力场(1868)。这些工作使气体分子运动论从一些定性的论述发展成为一个系统的定量的理论。

1870年以后,玻尔兹曼和麦克斯韦都提出了研究宏观平衡态性质的几率统计法,把几率概念引入物理学,从而在宏观现象与微观基础之间建立起一座联系的桥梁。1902年,吉布斯(Josiah Willard Gibbs, 1839—1903)。在其著作《统计力学基本原理》中,把玻尔兹曼和麦克斯韦所创立的统计方法推广发展成为系统的理论,使热学中很多与平衡态有关的问题获得了普遍的解决。

上世纪末,本世纪初,关于热容量理论和黑体辐射能谱分布规律的研究,揭示了经典统计物理学理论的重大缺陷,发现了微观运动的新的特性。1900年普朗克提出了能量量子化的假设,促使经典统计物理学发展成为量子统计物理学,有力地推动了固体、液体(统称为凝聚态)和等离子体中各种物理性质的研究。

本世纪五十年代以后,非平衡态和统计物理学理论得到迅速发展。六十年代末,以比利时物理学家普利高津(I. Prigogine, 1917—)为代表所创立的关于非平衡态系统自组织现象(耗散结

构)的理论,在物理、化学、生物学等领域的应用都取得了重大成功。普利高津也因此获得1977年诺贝尔化学奖。当前,仍是热学理论中活跃的领域之一。

本世纪六十年代以来,很多物理学工作者发现确定论方程中具有内在的随机性,确定论和概率论的描述之间存在着由此及彼的桥梁。基于这种认识逐步发展起来的“混沌”(Chaos)理论,将把热学理论的发展推向一个新的阶段。

第一章 温 度

本章首先给出系统、平衡态、状态、参量等基本概念，再引入物态方程，然后，从热力学第零定律出发讨论温度的定义及制定温标的一般方法，并着重介绍理想气体温标，最后研究理想气体的物态方程。

§ 1.1 系统 平衡态 状态参量

为了以后研究问题和叙述的方便，我们首先介绍热学中经常遇到的几个最基本的概念。

一、热力学系统

在热学中，首先需要我们从广袤的物质世界中选定一个确定范围内的物质作为研究的对象，在绪论中已经指出，热学是研究物质世界有关热现象的规律的科学，而热现象又是组成物质的大量微观粒子（可以是分子、原子等）集体运动的宏观表现。因而，这就要求所选定的研究对象内必须包含大量的微观粒子。在热力学中，我们把所选定的由大量微观粒子组成的物体或物体系称为热力学系统，也简称为系统；把与系统发生相互作用的其他物体或物体系称为系统的外界，也称为系统的环境，或者简称为外界、环境。

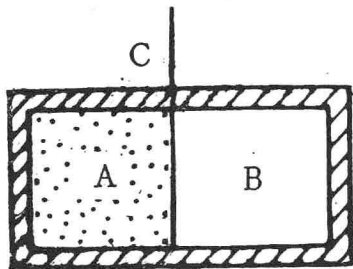
按照系统与外界相互作用的具体情况，可以把系统分为以下三类：与外界没有任何相互作用的系统称为孤立系统；与外界只有能量交换但没有物质交换的系统称为封闭系统；与外界既有能量交换又有物质交换的系统称为开放系统。需要指出，自然界中并不存在真正的孤立系统，但当系统与外界的相互作用小到可以忽略时，就可以把它近似看作孤立系统。

二、热力学系统的平衡状态

系统和它的外界之间往往存在着各种各样的相互作用，这就使得系统的状态具有纷纭多变的特点。但是，经验又告诉我们，在不受外界影响的情况下，经过足够长的时间，系统终将达到一个确定的状态，此后，它的宏观性质不再随时间变化，直到受到外界的影响时为止，我们把在不受外界条件影响的情况下，系统的宏观性质不随时间变化的状态叫做热力学系统的平衡状态，简称为系统的平衡态。不符合以上条件的状态称为非平衡态。

需要指明，所谓“不受外界条件的影响”，是指外界对系统既不作功也不传热，但是系统可以受外力场的作用，只要外力不作功(在同时不传热的条件下)就对系统的热力学状态没有影响。需要注意，只有当“不受外界条件的影响”和“系统的宏观性质不随时间变化”同时被满足时，系统才处于平衡态，二者缺一不可，下面通过两个例子来说明这个问题。

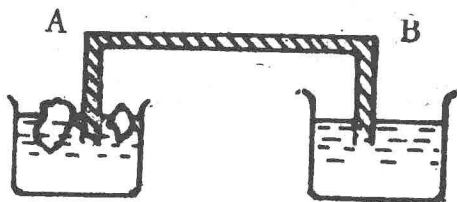
图(1-1)所示的是一个由理想绝热材料制成的容器，被活动的隔板C将其分成A、B两部分。A中盛有气体，B中为理想真空(即假设B中没有任何气体分子)。今将A中气体作为我们选定的系统，器壁及其周围的其他物体即为系统的外界。当把隔板C打开后，A中



图(1-1)

的气体就要向B中膨胀。在膨胀过程中，系统内部的宏观性质(如气体的密度)是各处不同的，而且还随时间发生变化，当然系统不处于平衡态。但是，在膨胀过程中，系统和外界之间并没有热量交换，而且外界对气体也不做功，因而系统不受外界条件的影响。可见，只满足“不受外界条件影响”的系统，可以不处于平衡态。

图(1-2)所示的 AB 是一根金属杆,其 A 端置于冰和冷水混合物的大容器中, B 端置于沸水的大容器中。我们选取金属杆为研究的系统, 则两大容器中的水和杆周围的空气即为系统的外界。为了使问题简化, 我们还假设金属杆与空气不发生热量的交换。如果设法



图(1-2)

保持 A 、 B 两容器中物质的温度不变, 实验表明, 在金属杆上, 不同横截面处的温度虽然不同, 但却不随时间变化, 满足了“系统的宏观性质不随时间变化”的条件, 然而, 金属杆的这种状态是在外界热源维持和热传导过程不断进行的情况下实现的。受到了外界条件的影响, 所以金属杆并不处于平衡态。由此可见, 只满足“系统的宏观性质不随时间变化”, 系统也可以不处于平衡态,

必须注意, 虽然在平衡态下系统的宏观性质不再随时间发生变化, 但是, 从微观的角度来看, 组成物质的分子仍然是在永不停息地运动着, 在平衡态下, 只不过是分子运动的平均效果不随时间改变而已。在系统达到了平衡态后, 仍可能发生偏离平衡态的“涨落现象”。因此, 与热现象有关的一切平衡都是动态平衡, 为了与相对静止的力学平衡相区别, 我们把热力学中的平衡称为热动平衡。

系统完全不受外界影响, 因而其宏观性质保持绝对不变的情况在实际中是不存在的。平衡态是一个理想的概念, 是在一定条件下对实际情况的概括和抽象。例如, 在较短时间内, 可以把状态变化极为缓慢的系统所处的状态看作平衡态, 这样处理问题有重要的实践意义。

三、状态参量 物态方程

现在讨论如何描述一个系统的热力学平衡状态。

我们已经知道，系统处于平衡态时其宏观性质不再随时间发生变化，因而就可以用一系列具有确定数值的宏观物理参量来标志系统的平衡态的特性。系统处于不同的平衡态时，这些宏观物理参量的数值一般也不相同，我们就把这些宏观物理参量称为状态参量。

依据状态参量的隶属性质，可以把状态参量分为热学参量、几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等，它们分别从热学、几何学、力学、化学和电磁学等几个不同的侧面去描述系统的平衡态的性质。例如，对于处在外电场中且密闭在有一定体积的容器中的化学纯的气体系统，我们就可以用气体的温度 T (热学参量)、

体积 V (几何参量)、压强 P (力学参量)、摩尔数 $\nu = \frac{M}{\mu}$ (=

$\frac{\text{质量}}{\text{摩尔质量}}$ ，化学参量) 和电场强度 E (电磁参量) 等去描述气体系统的平衡态。

既然以上各类状态参量都是从某一个侧面去描述同一个系统的同一个平衡态，那么，这些状态参量就不可能全部是独立的，独立参量数目由系统的性质和外界条件来决定。独立参量又被称为“热力学坐标”。

实验指出，对于质量不变的某种气体、液体或各向同性的固体等均匀的系统，在没有外力场的情况下，只需两个独立参量就能完全确定这个系统的平衡态，此时其他宏观物理性质则是独立参量所确定的状态的函数。如果用压强 P 和体积 V 两个参量来确定系统的状态，则温度 T 便是由这两个参量所表示的状态的函数，可表为

$$T = T(P, V), \quad (1-1)$$

或写为隐函数的形式： $f(P, V, T) = 0$ 。 (1-2)