

高等学校试用教材

热学

李椿 章立源 钱尚武 编

高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

热学/李椿等编. —北京:高等教育出版社,(2004 重印)
高等学校试用教材

ISBN 7-04-000355-4

I. 热… II. 李… III. 热学-高等学校-教材 IV. 0551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 15776 号

热学

李椿 章立源 钱尚武 编

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	北京人卫印刷厂		
开 本	850×1168 1/32	版 次	1979 年 2 月第 1 版
印 张	12.5	印 次	2004 年 12 月第 29 次印刷
字 数	297 000	定 价	15.70 元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等
质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号: 355-00

编写说明

本书是根据 1977 年高等学校理科物理教材会议草拟的《分子物理学和热力学》教材编写大纲编写的,在 1978 年经教材审稿会议定名为《热学》.编写时,考虑到各院校对这门课程的教学要求不尽相同,所以除编写大纲中规定的基本内容外,还适当地增加了部分参考材料,提供一些略为丰富和深入的知识.这些材料用小字排印、用星号(*)标明或写在附录中,供教学选用或参考.

本书绪论和第七至九章由钱尚武同志执笔;第五、六章由章立源同志执笔;第一至四章由李椿同志执笔,其中第四章 §4 由郭元恒同志执笔.在编写过程中,这三部分分别经甘子钊、黄韵和包科达同志审阅.本书部分思考题和习题由龚镇雄、陈仲生和李淑娴等同志提供.

本书由北京师范大学物理系主审,参加审稿会的还有武汉大学、云南大学、南开大学、山东大学、山西大学、吉林大学、新疆大学、中国科技大学、湘潭大学和西南师范学院物理系的同志.这些同志认真、细致地审阅了初稿,提出了许多宝贵的意见,编者对此表示感谢.

编 者

1978 年 9 月

本书主要物理量所采用的符号

物 理 量	符 号	物 理 量	符 号
面积	S	摩尔焓	h
速度	v	熵	S
速率	v	摩尔熵	s
速度沿直角坐标的分量	v_x, v_y, v_z	热容量	σ
冲量	I	定压热容量	C'_p
动量	K, k	定容热容量	C'_v
质量	M	摩尔热容量	C
密度	ρ	定压摩尔热容量	C_p
摩尔质量	μ	定容摩尔热容量	C_v
摩尔数(物质的量)	ν	比热	c
分子数	N	定压比热	c_p
单位体积内的分子数(分子数密度)	n	定容比热	c_v
分子的质量	m	定压热容量与定容热容量之比	γ
分子的能量	ϵ	热机效率	η
分子的有效直径	d	制冷系数	ϵ
碰撞截面	σ	热力学几率	W
平均自由程	$\bar{\lambda}$	粘滞系数	η
碰撞频率	$\bar{Z}$	导热系数	κ
压强	p	扩散系数	D
体积(容积)	V	线膨胀系数	α
摩尔体积	v	体膨胀系数	β
比容(单位质量物质的容积)	v	表面张力系数	α
热力学温度	T	接触角	θ
摄氏温度	t	汽化热	l_v
功	A	熔解热	l_m
元功	dA	升华热	l_s
热量	Q	临界温度	T_k
微元热量	dQ	临界体积	V_k
内能	U	临界压强	p_k
摩尔内能	u	临界系数	K_k
焓	H	饱和蒸汽压	p_0

目 录

绪论	1
§ 1. 热学研究的对象和方法	1
* § 2. 热学发展简述	3
第一章 温度	7
§ 1. 平衡态 状态参量	7
§ 2. 温度	9
§ 3. 气体的状态方程	19
附录 1-1 热力学第零定律与温度	33
附录 1-2 水的三相点管	35
第一章 思考题	36
第一章 习题	39
第二章 气体分子运动论的基本概念	45
§ 1. 物质的微观模型	45
§ 2. 理想气体的压强	49
§ 3. 温度的微观解释	54
§ 4. 分子力	59
§ 5. 范德瓦耳斯气体的压强	63
第二章 思考题	67
第二章 习题	69
第三章 气体分子热运动速率和能量的统计分布律	72
§ 1. 气体分子的速率分布律	72
§ 2. 用分子射线实验验证麦克斯韦速度分布律	86
§ 3. 玻尔兹曼分布律 重力场中微粒按高度的分布	91
§ 4. 能量按自由度均分定理	94
附录 3-1 积分表	104
附录 3-2 误差函数简表	104
第三章 思考题	105

第三章 习题	107
第四章 气体内的输运过程	111
§ 1. 气体分子的平均自由程	111
§ 2. 输运过程的宏观规律	117
§ 3. 输运过程的微观解释	120
* § 4. 真空的获得及测量	131
第四章 思考题	139
第四章 习题	141
第五章 热力学第一定律	144
§ 1. 热力学过程	144
§ 2. 功	146
§ 3. 热量	152
§ 4. 热力学第一定律	155
§ 5. 热容量 焓	160
§ 6. 气体的内能 焦耳-汤姆孙实验	163
§ 7. 热力学第一定律对理想气体的应用	171
§ 8. 循环过程和卡诺循环	181
第五章 思考题	190
第五章 习题	192
第六章 热力学第二定律	201
§ 1. 热力学第二定律	201
§ 2. 热现象过程的不可逆性	205
§ 3. 热力学第二定律的统计意义	211
§ 4. 卡诺定理	214
§ 5. 热力学温标	218
§ 6. 应用卡诺定理的例子	221
* § 7. 熵	224
* § 8. 熵增加原理	236
* § 9. 熵与热力学几率	241
附录 6-1 卡诺用热质说对卡诺定理的证明	245

附录 6-2 熵增加原理的证明	247
第六章 思考题	250
第六章 习题	253
第七章 固体	259
§ 1. 晶体	259
§ 2. 晶体中粒子的结合力和结合能	269
§ 3. 晶体中粒子的热运动	281
* § 4. 晶体的范性形变和位错	295
第七章 思考题	301
第七章 习题	302
第八章 液体	304
§ 1. 液体的微观结构 液晶	304
§ 2. 液体的物态性质	309
§ 3. 液体的表面性质	314
第八章 思考题	336
第八章 习题	337
第九章 相变	339
§ 1. 单元系一级相变的普遍特征	339
§ 2. 气液相变	343
§ 3. 克拉珀龙方程	354
* § 4. 临界温度很低的气体的液化 低温的获得	360
§ 5. 范德瓦耳斯等温线 对比物态方程	363
§ 6. 固液相变	369
§ 7. 固气相变 三相图	374
* § 8. 同素异晶的转变	377
第九章 思考题	379
第九章 习题	381
常用常数表	383
物理量的单位	383
参考书目	386

绪 论

§ 1. 热学研究的对象和方法

热学是物理学的一个重要部门,是研究热现象的理论.

通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,物体受热以后,温度升高,体积膨胀;水加热到摄氏 100 度,再继续加热,就变成水蒸气;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;……,这些与温度有关的物理性质的变化,统称为热现象.由观察和实验总结出来的热现象规律,构成热现象的宏观理论,叫做热力学.微观理论则是从物质的微观结构出发,即从分子、原子的运动和它们之间的相互作用出发,去研究热现象的规律.热现象的微观理论叫做统计物理学.

从微观上看,热现象是组成物体的粒子(分子、原子)热运动的结果.热运动是宏观物体内部诸微观粒子一种永不停息的无规则运动,它是由大量的微观粒子(分子、原子、电子等)所构成的宏观物体的基本运动形式.就单个粒子来看,由于它受到其他粒子的复杂作用,其具体运动过程变化万端,具有很大的偶然性,但在总体上,运动却遵循确定的规律.以气体为例,就单个分子来看,由于它极频繁地与其他分子碰撞(例如,在 0°C 和一大气压下每秒约碰撞几十亿次),速度时大时小,其轨迹是一条无规则的复杂折线.但是,就总体来看,气体的温度越高,分子运动就越剧烈,平均平动动能就越大.而且,在一定的温度下,分子速度虽然有大有小,但在某

一速度区间内分子数目占总数的百分比,却是确定的,并且由温度所决定.因此,虽然每一微观粒子的运动具有极大的偶然性,但在总体上却存在确定的规律性.正是这种特点,使热运动成为区别于其他运动形式的一种基本运动形式.

在各种实际变化过程中,热运动与机械的、电磁的等等其他基本运动形式之间存在着极为广泛和深刻的内在联系.尤为重要的是,在实际过程中经常发生着各种运动形式之间的转化.如蒸汽机中,用加热的方法产生蒸汽,靠蒸汽膨胀对外做功而发生机械运动,从而实现了由热运动向机械运动的转化.又如在电灯中,电流通过灯丝使灯丝加热到炽热状态而发光,从而实现了由电磁运动向热运动,并进一步由热运动向光转化的双重转化过程.热运动和其他运动形式之间的相互转化具有十分重大的理论和实际意义,是热学所研究的一部分基本内容.

虽然热力学和统计物理学的研究对象是一致的,都是热现象,也就是说,都是物体内部热运动的规律性以及热运动对物体性质的影响,但是研究方法却截然不同.热力学不涉及物质的微观结构,只是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,研究宏观物体的热的性质.统计物理学则是从物质的微观结构出发,依据每个粒子所遵循的力学规律,用统计的方法研究宏观物体的热的性质.热力学和统计物理学,在对热现象的研究上,起到了相辅相成的作用.热力学对热现象给出普遍而可靠的结果,可以用来验证微观理论的正确性;统计物理学则可深入热现象的本质,使热力学的理论获得更深刻的意义,并可求出宏观观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.

气体分子运动论是统计物理学的一个方面,它从气体微观结构的一些简化模型出发,不仅可以研究气体的平衡态,而且可以研

究气体中由不平衡态向平衡态的转变过程.本课程不全面讨论统计物理学,只限于讨论其中的分子运动论部分.

热力学与统计物理学的理论,曾有力地推动过产业革命,并在实践中获得广泛的应用.热机、制冷机的发展,化学、化工、冶金工业、气象学的研究,以及原子核反应堆的设计等等,都与这些理论有极其密切的关系.

* § 2. 热学发展简述

虽然人们在远古时代就用火,在古代还用火制造出陶器、铜器和铁器,在生产和生活上接触到许多热现象,但是,由于古代和中世纪的生产发展比较缓慢,积累的知识还不够丰富,因而,从远古到十八世纪初这个时期,热学还不能作为一门系统的科学建立起来,人们对于热的本质只有一些不成熟的想法.在古希腊,对于热的本质曾产生过两种不同的看法.一种看法是毕达哥拉斯(Pythagoras,公元前 584? ~ 497?)在大约公元前 500 年提出的四元素(土、水、火、气)学说,他把火当作自然界的一个独立的基本要素.这种学说与我国古代的五行学说很相似,五行学说认为万事万物的根本是五样东西,即水、火、木、金、土,称为五行.另一种看法认为火是一种运动的表现形式,这是根据摩擦生热的现象提出来的,见于柏拉图(Plato,公元前 427~347)的“对话”.

到了十八世纪初,在欧洲,由于航海和海外贸易的巨大发展,钢铁和各种工业品的需要大大增加,出现了蒸汽机.蒸汽机在工业上的广泛应用,促进了工业的迅速发展,并促使人们对于水和蒸汽,以及其他物质的热的性质作深入的研究,因而推动了热学实验的发展.在十八世纪初建立了系统的计温学和量热学,从此对热现象的研究便走上了实验科学的道路.当时,为了深入研究物质的热的性质,就对热的本性提出一定的假设,认为热是一种没有质量的

流质,名叫热质,可渗入一切物体之中,热质可以从一个物体传到另一物体,但不能凭空产生,也不能消灭.这种学说称为热质说.热质说能成功地说明有关热传导和量热学的一些实验结果,但不能说明摩擦生热现象,因此它虽然流行,但并没有得到科学界的普遍承认.最初用直接实验结果来驳斥热质说的是伦福德(Count Rumford, 1753—1814),他以制造枪炮所切下的碎屑温度很高;而且在不断切削时高温碎屑不断产生,来说明热只能是一种运动,到十九世纪中叶,焦耳(James Prescott Joule, 1818—1889)前后用了20多年时间,作过多种多样的实验,测定了热功当量.1850年当焦耳写出第一篇总结论文时,他的各种精确的实验结果的一致性,已经给予能量守恒定律坚实的实验基础,这时能量守恒定律,即热力学第一定律已经完全建立起来了.在热力学第一定律的建立过程中,不同国家的科学家们作出了重要的贡献,如迈尔(Julius Robert von Mayer, 1814—1878)和赫姆霍兹(Hermann von Helmholtz, 1821—1894)等人,其中迈尔是第一个于1842年发表论文阐述这个定律的.值得一提的是,研究热机效率的卡诺(Sadi Carnot, 1796—1832),在1824年发表的论文中假设了热质说,而在1832年死前也独立地发现了热功转化的规律.紧接着热力学第一定律的建立,克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822—1888)和开尔文(Kelvin, 又名 William Thomson, 1824—1907)独立地发现了热力学第二定律.热力学第二定律是关于热能与机械能(或者热能和其他形式能量)转化的一种特殊转化规律.它的基本内容是:牵涉到热的过程是不可逆的.它在实用上的重要性是寻求热机效率的最大可能性,和预测化学反应进行的可能性等等.在热力学的两个定律建立之后,热力学的进一步发展主要在把两个基本原理应用到各种具体的问题中去,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.其中直接反映热力学第二定

律的是熵，它的特点是，一个绝热过程总是朝着熵增加的方向进行的。

虽然热力学定律找到了热现象的一般规律，但是对于热的本质究竟是什么，热是一种什么运动形式，并没有给出具体的回答。在十七世纪到十八世纪期间，出现了一些定性的分子运动论假设。1658年伽森第(Pierre Gassendi)提出物质是由分子构成的假设，假想分子是硬粒子，能向各个方向运动，并且进一步解释物质的固、液、气三种聚集态。1678年胡克(Robert Hooke)提出了同样的主张，他认识到气体的压力是由于气体分子与器壁相碰撞的结果。到1738年伯努利(Daniel Bernoulli)发展了这个学说，并且从气体分子与器壁碰撞的概念导出玻意耳定律。1744~1748年洛蒙诺索夫(Ломоносов)明确地提出热是分子运动的表现，在讨论气体的一些性质时，提出了气体分子运动是无规则的这个重要思想，还肯定了运动守恒原理在分子运动中的正确性。

在一世纪之后，分子运动论得到飞跃的发展。很多学者先后在分子运动论方面做了大量的工作。其中，克劳修斯(1857)、麦克斯韦(James Clerk Maxwell)、玻耳兹曼(Ludwig Boltzmann)的工作尤为重要，他们是分子运动论的主要奠基者。克劳修斯第一次清楚地说明统计的概念，正确地导出了玻意耳定律，并首先引进分子运动自由程的概念。麦克斯韦是首先认识到分子的速度各不相同而得到速度分布律的。玻耳兹曼最初在速度分布律中引进重力场，给予熵以统计意义。这样，气体分子运动论就从一些定性的论据发展成一个系统的定量的理论。在1870年以后的几年里，玻耳兹曼和麦克斯韦都提出了研究宏观平衡性质的几率统计法，为统计力学奠定了基石。1902年吉布斯(Josiah Willard Gibbs, 1839~1903)出版了他的统计力学书，把玻耳兹曼和麦克斯韦所创立的统计方法推广而发展成为系统的理论，统计力学的理论是极其普遍的，它适用

于任何微观粒子的体系,对于固体、液体、气体都适用,从而普遍地解决了热学上很多与平衡态有关的问题。所以,从历史上看,气体分子运动论的发展早于统计力学,可以说气体分子运动论是统计力学的前身。这些研究深入到物质的内部,深入到物质结构的基本单元,使人们对物质的认识从宏观领域进入到微观领域,从而开辟了一门新的科学部门——统计物理学。气体分子运动论、统计力学和涨落现象理论是统计物理学的三个组成部分。德国物理学家普朗克将统计力学应用到热辐射,发现了微观运动的新的规律性,即量子性。普朗克(Max Karl Ernst Ludwig Planck)在1900年从热辐射的规律中发现,振动的能量只能是一个最小单位的整数倍,不能连续变化。能量的这种量子化正确地解释了气体比热和固体比热随温度变化的规律,以后一系列的现象证明,量子性是微观世界的普遍规律,并在1926年发展成为量子力学。与此相应,统计物理学就由经典统计物理学发展成为量子统计物理学。量子统计物理学对固体、液体(统称为凝聚态)和等离子体中各种物理性质的研究,起着主导作用。像航空和火箭工业需要的高强度金属材料,以及原子能动力工业所需要的特殊材料等,已由过去盲目摸索状态走向在理论指导下有计划地研制阶段,使研制过程大大加快。

第一章 温 度

§ 1. 平衡态 状态参量

一、平衡态

前面说过,热力学和分子运动论研究的是由大量分子、原子组成的物体或物体系(在热力学中称为热力学系统)的热运动形式.具体地讲,一般归结为研究热力学系统的宏观状态及其变化规律.我们首先研究宏观状态的一种较重要的特殊情形——平衡态.

设有一封闭容器,用隔板分成 A 和 B 两部分, A 部贮有气体, B 部为真空(图 1-1).当把隔板抽去后, A 部的气体就会向 B 部运动.在这个过程中,气体内各处的状况是不均匀的,而且随时间改变,一直到最后达到各处均匀一致的状态为止.在这以后,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.

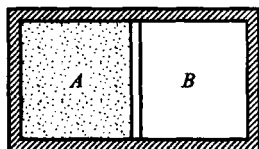


图 1-1

又如,当两个冷热程度不同的物体互相接触时,热的物体变冷,冷的物体变热,直到最后两物体达到各处冷热程度均匀一致的状态为止.这时,如果没有外界影响,则两物体将始终保持这一状态,不再发生宏观变化.

再如,将水装在开口的容器中,则水将不断蒸发.但如果把容器封闭(图 1-2),则经过一段时间,蒸发现象将停止,即水和蒸汽达到饱和状

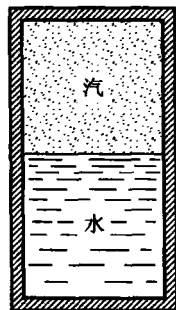


图 1-2

态.这时,如果没有外界影响,也不再发生宏观变化.

类似的现象还可举出许多.从这类现象中可以总结出一条结论,即处在没有外界影响条件下的热力学系统,经过一定时间后,将达到一个确定的状态,而不再有任何宏观变化.这种在不受外界影响的条件下,宏观性质不随时间变化的状态叫做平衡态.这里所说的没有外界影响,是指外界对系统既不作功又不传热.如果系统通过作功或传热的方式与外界交换能量,则它就不能达到并保持平衡态.

当然,在实际中并不存在完全不受外界影响,而且宏观性质绝对保持不变的系统,所以平衡态只是一个理想的概念,它是在一定条件下对实际情况的概括和抽象.以后将看到,在许多实际问题中,可以把实际状态近似地当作平衡态来处理.

应当指出,平衡态是指系统的宏观性质不随时间变化.从微观方面看,在平衡态下,组成系统的分子仍在不停地运动着,只不过分子运动的平均效果不随时间改变,而这种平均效果的不变在宏观上就表现为系统达到了平衡态.因此,热力学中的平衡是动的平衡,通常特别把这种平衡叫做热动平衡.

二、状态参量

经验告诉我们,系统处在平衡态时具有一些可以用确定的物理量来表征的属性.这样,我们就可以选择其中几个量作为描述系统状态的变数,称之为状态参量.下面举几个例子来说明怎样用状态参量描述系统的平衡态.

假设我们所研究的系统是贮在气缸中的一定质量的化学纯的气体.如果使气体的压强保持恒定,并对气体加热,则可发现气体的体积将膨胀.反之,若加热时使气体的体积保持不变,则气体的压强就会增大.由此可见,气体的体积和压强是可以独立改变的,所以需要这两个参量才能完全描述系统的状态.这两个参量属

于两种不同的类型,体积是几何参量,压强是力学参量.同样,对于液体和各向同性固体,也可以用体积和压强来描述它们的状态.

假设我们所研究的是混合气体(例如氧和氮的混合物),则要对系统的状态作完全的描述,除了上述的体积和压强外,还需要用到反映系统化学成分的参量.这是因为在一定的体积和压强下,各种化学组分的含量不同,系统仍处在不同的状态.每种组分的含量可用它的质量或摩尔数^①来表示.这些量表征系统的化学成分,是化学参量.

当有电磁现象出现时,除了上述三类参量外,还必须加上一些电磁参量,才能对系统的状态描述完全.例如,在研究电场中电介质的性质时,还需用电场强度和电极化强度来描述它的电状态;对于磁场中的磁介质,可用磁感应强度和磁化强度来描述它的磁状态.

总起来说,在一般情况下,我们需用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类参量来描述热力学系统的平衡态.究竟用哪几个参量才能对系统的状态描述完全,是由系统本身的性质决定的.以后我们将结合实例具体说明.

§ 2. 温 度

上节中提到的四类参量都不是热学所特有的,它们都不能直接表征系统的冷热程度.因此,在热学中还必须引进一个新的物理

① 摩尔(mol)是一物系的物质的量.该物系中所包含的结构粒子数,例如分子、原子、离子、电子或其他粒子与 $12 \times 10^{-3} \text{kg}$ 碳 12(^{12}C)的原子数相同,则称该物质的量为 1mol.例如,已知氢的分子量为 2.02,即 $2.02 \times 10^{-3} \text{kg}$ 氢所含的分子数与 $12 \times 10^{-3} \text{kg}$ 的 ^{12}C 原子数相同,所以 $2.02 \times 10^{-3} \text{kg}$ 氢的摩尔数(ν)为 1; $4.04 \times 10^{-3} \text{kg}$ 氢的摩尔数为 2;…….而 $2.02 \times 10^{-3} \text{kg/mol}$ 则称为氢的摩尔质量.

量来担当这个任务,这个物理量就是温度。

在生活中,通常用温度来表示物体的热冷程度;热的物体温度高,冷的物体温度低。这对我们每个人都是很清楚的。但是要分析和解决实际中提出的各种热学问题,对温度的概念只有这种建立在主观感觉基础上的、定性的了解是不够的,还必须进一步为它建立起严格的、科学的定义。

一、热力学第零定律

假设有两个热力学系统,原来各处在一一定的平衡态,现使这两个系统互相接触,使它们之间能发生传热(这种接触叫做热接触)。实验证明,一般说来,热接触后两个系统的状态都将发生变化,但经过一段时间后,两个系统的状态便不再变化,这反映出两个系统最后达到一个共同的平衡态。由于这种平衡态是两个系统在发生传热的条件下达到的,所以叫做热平衡。

一种特殊的情形是热接触后两个系统的状态都不发生变化,这说明两个系统在刚接触时就已达到了热平衡。根据这个事实,还可把热平衡的概念用于两个相互间不发生热接触的系统。这时是指,如果使这两个系统热接触,则它们在原来状态都不发生变化的情况下就可达到热平衡。

现在进一步取三个热力学系统 A 、 B 、 C 做实验。将 B 和 C 互相隔绝开,但使它们同时与 A 热接触,经过一段时间后, A 和 B 以及 A 和 C 都将达到热平衡。这时,如果再使 B 和 C 热接触,则可发现 B 和 C 的状态都不发生变化。这说明, B 和 C 也是处于热平衡的。由此可以得到结论: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,则它们彼此也必定处于热平衡。这个结论通常叫做热力学第零定律。

热力学第零定律为建立温度概念提供了实验基础。这个定律反映出,处在同一热平衡状态的所有的热力学系统都具有共同的