



面向 21 世纪 课 程 教 材
Textbook Series for 21st Century

热 学

第二版

李洪芳 编著



高 等 教 育 出 版 社
HIGHER EDUCATION PRESS

内容简介

本书是教育部“高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划”的研究成果,是面向 21 世纪课程教材.本书是在原第一版的基础上修订而成的.这次修订,保留了原书的基本结构和特色,同时进行了充实、完善和提高.全书把重点放在基本概念、基本规律和基本理论的系统讲解和科学表述上,同时注意从实验事实出发,应用各种模型分析实验事实,给出明确的物理图象,由“物”及“理”的总结出有关概念和规律.本书还注意用现代观点审视和组织热学内容,引进有关的新知识、新观点、新方法和新应用,努力使教材内容现代化.

本书可作为高等学校物理类专业的教材,也可供其他专业选用和社会读者阅读.

图书在版编目(CIP)数据

热学/李洪芳编著.—2 版.—北京:高等教育出版社,2001

ISBN 7-04-008521-6

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(2000)第 17586 号

热学(第二版)

李洪芳 编著

出版发行 高等教育出版社

邮政编码 100009

社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号

传 真 010-64014048

电 话 010-64054588

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

经 销 新华书店北京发行所

版 次 1994 年 12 月第 1 版

印 刷 国防工业出版社印刷厂

2001 年 1 月第 2 版

开 本 787×960 1/16

印 次 2001 年 1 月第 1 次印刷

印 张 31.25

定 价 26.10 元

字 数 580 000

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

第二版前言

本书第一版曾获1998年上海市优秀教材奖。本版保留了原第一版的基本结构和特色,同时进行了充实、完善和提高。全书九章包含三个部分内容。其中热力学部分包括热力学系统、热力学第零定律与温度、热力学第一定律、热力学第二定律和熵等四章;分子动理论部分包括二章:热力学系统平衡态的分子运动理论及气体中的输运现象;物态和相变部分包括液体、固体和相变三章。全书努力继承和发扬我国“热学”教材的优良传统和经验,把重点放在基本概念、基本规律和基本理论的系统讲解和科学表述上;注意从实验事实出发,应用各种模型分析实验事实,给出明确的物理图象,由“物”及“理”地总结出有关概念和规律。例如书中着重介绍了平衡态原理和平衡态、温度和温标、热量和内能、可逆和不可逆、熵和热力学第二定律、分布函数和统计平均、相平衡和克拉珀龙方程、理想气体和范德瓦耳斯状态方程等基本概念和规律,切实地加强了基础。和传统内容相比,熵和统计分布的概念明显得到了加强。这是由于随着科学技术的发展,人们对熵的深刻含义和重要性有了越来越明确的认识,因而要求“热学”教学的重心随之转移。

本书注意用现代观点审视和组织“热学”内容,取材宽阔、内容丰富、层次清楚、结构完整、系统性强。同时紧密结合基本内容,积极而谨慎地引进与“热学”有关的新知识、新概念、新方法和新应用,努力使“热学”教材内容现代化。例如新版中增添了光子气体、斯忒藩-玻耳兹曼定律的导出、信息熵与遗传密码、负压强、激光冷却中性原子、纳米材料、超导与超流等知识。希望这些内容有助于读者加深和拓宽对“热学”基本概念的理解。

本书极重视对学生分析问题、解决问题和创造性思维能力的培养,在内容的选取和安排,物理模型的介绍,例题、习题和思考题的设置等都紧紧围绕着这个教学的根本目标。本书新版在每章后面增设了内容提要 and 简评,也是为了帮助学生更好地掌握教学重点,便于自学和增强获取知识的能力。

书中*号部分,在教学中可以跳过而不会影响基本内容的系统性和完整性。

本书第一版自1995年1月出版以来,受到了广大读者的欢迎,也得到了许多同行和专家的关心和帮助。例如北京大学陈秉乾和舒幼生教授在《大学物理》(1999年2月)上为本书撰写了评论文章,华东师范大学宓子宏教授和他的硕士研究生李林高同志在硕士论文中对本书进行了分析研究、兰州大学高崇伊教授、

复旦大学陆全康、金晓峰、苏如铿和应书谦等教授、福建南平高等师范专科学校的刘血伟教授等专家在教学中对本书第一版提出了许多宝贵意见;1995年以来复旦大学物理系、材料系和光源工程系使用本书进行教学的师生也提出了许多改进建议.这些意见和建议在本书新版中都得到了认真的考虑和反映,有效地提高了本书的质量.在此,对他们的帮助表示深切的感谢!

本书的出版始终得到复旦大学各级领导的支持和帮助,得到了物理系师生特别是普物组全体教师的关心和帮助,在此表示深深的谢意!

1999年6月14日,以教育部物理学与天文学教学指导委员会副主任倪光炯教授和贾起民教授为正副组长的专家组,对本书的第二版进行了评审,参加评审的专家还有复旦大学蔡怀新教授(主审)和上海交通大学的张馥宝教授.他们对本书第二版给予了充分的肯定和鼓励,并提出了许多改进意见,为本书质量的进一步提高和及时出版起了极其重要的作用.在此,对他们给予的鼓励和帮助表示衷心的感谢!

在本书第二版的出版过程中,始终得到了高等教育出版社领导的关心和帮助,特别是胡凯飞同志,在全书的编辑加工、文字和符号的规范、修饰、订正等各个方面花费了巨大的精力,保证了本书的出版质量.在此表示由衷的感谢!

尽管本书在出版过程中得到了众多的帮助,但限于作者水平,书中仍可能存在不妥甚至错误之处,恳请专家、同行和读者不吝指正.

李洪芳

1999.7.16 于上海凉城

第一版前言^①

本书是以 1984 年以来作者编写和使用的“热学”讲义为基础,结合多年来的教学经验、特别是近年来教学改革的实践修改而成的.在编写本书的过程中,我们以《普通物理教程丛书》的编写原则为指导思想,并且广泛参阅和借鉴了国内外有关的优秀教材、书籍、资料及最新的科研成果.

“热学”和其他普通物理基础课程一样,它的基本内容比较成熟,结构也较稳定.但由于热学研究的对象是包含大量原子、分子或其他粒子的热力学系统,它包含的基本概念、基本定律和基本理论,不但是物理学各分支学科的理论基础,而且也越来越多成为化学、生物、工程技术学科,甚至社会科学的理论基础;随着科学技术的发展,人类对物质世界的研究又日益深入到高温、高压、高真空和深低温等极端条件下的各个领域.物理学和其他有关学科各个领域中涌现出许多新现象和新规律,使与之有关的热学理论由平衡态向非平衡态、由线性向非线性方向迅速发展.这不仅为热学内容的充实和更新创造了条件、而且也为编写新的热学教材提出了更高的要求.

基于以上的认识,本书对基本内容的安排作了仔细的调整.从总体上看,我们按照学生的认识过程和学习规律,先介绍宏观理论,后讲述分子运动的微观理论,再讨论它们的应用,显得层次清楚、经纬分明.但同时我们又十分注意这两种理论之间的内在联系.为此,我们在介绍宏观理论之前,先详细介绍了热力学系统的微观结构,原子、分子论的发展历史,使学生从研究对象的复杂结构上理解和体会两种理论的内在联系,在介绍热力学过程和基本定律时,又可以尽量给以微观解释;在讲述了分子动理论后再回过头来讨论热力学第二定律和熵的统计意义,从而使宏观理论和分子动理论的介绍,既有层次又不割裂、相辅相成,便于学生学习、理解和掌握.

本书对基本概念、基本定律和基本原理的阐述,力求从实验事实出发,把物理理论建立在坚实的实验基础上.注意建立和应用各种物理模型来研究、分析、综合实验事实,总结出物理概念和定律.尤其注意对同一实验现象,用精确程度不同、方法简繁不一的物理模型来处理,将所得结果与实验进行比较,以着重培养学生分析问题、解决问题和获取知识的能力.

① 本书第一版由复旦大学出版社出版,此前言基本保持原样.

本书对基本概念、基本定律和基本理论的表达和描写,既力求系统、严密和正确,又注意在通俗易懂、明白清楚上下功夫.其中有些内容的处理和叙述,反映了我们在教学中的一些看法、体会和心得.全书精选了相当数量的例题、思考题和习题.这些例题,不但有利于学生理解和掌握课程内容,了解和掌握解题的有关技巧和方法,而且也是课程内容的扩展,是本书的一个重要组成部分.

根据教材内容,反映与热现象有关的新知识、新概念和新理论,是目前教学改革和教学研究的一个重要课题.本书总结了我们近年来在这方面的研究成果和成功经验.我们选择的这些内容,不仅希望给学有余力的学生提供更多的“余粮”,也希望为教师的教学留下更宽广的余地;不但希望为学生扩大眼界、丰富知识、提高学习兴趣创造一定条件,也希望为他们今后进一步学习新的专业知识和理论课程架设桥梁.

处理好与后继课程,特别是和热力学与统计物理课程的关系,也是我们十分注意的问题之一.随着科学技术的发展和教学改革的深入,普通物理的热学和理论物理的“热力学和统计物理”,在内容和形式上都将得到更新和发展,有些重要内容的重复和交叠是不可避免的,也是必要和有益的.但是对这些内容的处理方法、要求和阐述的深广程度应有所不同.这对加强这两门课程之间的联系和衔接将是有利的.

本书尽量引用最新的数据资料,如(ITS-90)国际温标、国际科学联合会理事会的科技数据委员会(CODATA)推荐的基本物理常量数据等.书中所用物理量的单位均采用国际单位制.

蔡怀新、贾起民、郑广垣等教授参加了本书大纲的讨论;贾起民教授、蔡怀新教授仔细审阅了全部书稿,提出了许多宝贵意见;杨莉敏同志绘制了全书插图;钟万衡和沈启舜副教授曾参加原讲义的编写工作,在此表示衷心的感谢.在本书的出版过程中,复旦大学出版社,特别是林溪波副编审给予了有力的帮助.林先生认真负责、一丝不苟的工作作风,是提高本书质量的一个重要保证;他还在本书内容、单位和符号等的统一方面作出了重要贡献.在此作者深表感谢!在这里我们还要感谢复旦大学的领导,尤其是教务处的领导,没有他们的支持和帮助,本书的出版也是很困难的.

对那些自1984年以来使用过本讲义的各系教师和学生,作者表示深切的谢意.他们在教学中对讲义提出的许多宝贵意见,已在本书的编写过程中得到了充分的考虑.还应指出,在教学和本书的编写过程中,作者曾就许多问题向校内外的同行、专家请教和讨论,对他们以及其他一些朋友的支持和帮助,作者表示由衷的感谢!

本书是一本反映我校普通物理热学教学成果的集体创作.但由于修改时间

较紧、作者水平有限,因此错误和疏漏之处在所难免,恳请广大同行、专家和读者给予批评和指正.

李洪芳

1993年9月于复旦大学

第一章 热力学系统

§ 1.1 物质的原子、分子结构

一、物质的原子、分子结构

宇宙万物,千姿百态,变化多端.它们都是由什么构成的呢?这是自古以来人类一直企图解决的问题.在古代,我国学者就曾提出过阴阳五行说,认为宇宙万物都是由金、木、水、火、土五种元素组成的.稍后,公元前 430 年左右,希腊学者恩培多克勒(Empedokles)提出宇宙是由土、空气、水和火四种元素构成的学说.古希腊哲学家德谟克利特(Demokritos)根据水的蒸发以及人们能闻到远处花散发出来的香味等现象,提出物质是由许多眼睛看不见的微粒所构成的概念.他把这种微粒叫做“Atom”,意即“不可分”的意思,现在我们称它为原子.我国古代哲学家墨翟(公元前 4 世纪)也认为物质分割下去,有一个最小的单位“端”,这个端也是原子的意思.而当时另一些学者不同意这种看法,他们认为任何事物都是连续的,可以无限分割下去.如我国战国时代的哲学家惠施(公元前 4 世纪)就有过一句名言:“一尺之棰,日取其半,万世不竭.”以安娜塞葛为代表的古希腊学派也认为物质是连续的、无限可分的.这两种观点的争论延续了一千多年.限于当时的生产和科学知识水平,以及没有实验根据,所以当时关于物质结构的观点,都只停留在一种猜测的阶段,因而争论也不会有结果.

17 世纪伟大的英国物理学家牛顿,在物质结构的认识上,总结了前人的成果,指出:“任何物质都是由实体微粒组成的,它们都具有物理的机械属性.一切自然现象,如物质的化学作用、颜色、硬度等等,都由微粒的机械性质和运动状态所决定”.牛顿这种把纷繁的物质世界看成由作机械运动、具有机械属性的、不可分割的实体微粒构成的观点,把人类对物质结构的认识提高了一步,这种观点否认或不承认微粒的内部结构,也是物质不可分观点的具体化.

17 世纪以后,由于蒸气机的发明和应用,冶金工业和化学工业都得到了发展,推动了化学的实验研究.在化学变化的定量研究中,先后发现了质量守恒定律、定比定律、倍比定律、阿伏伽德罗定律等,使人们对物质结构的认识大大向前

迈进了一步. 当时的化学家已经认识到, 通常的物质可以分为两类, 一类称为化合物, 可以用化学方法将其分解成两种或两种以上、具有不同化学性质的物质; 另一类称为元素, 它不能用化学方法加以分解. 19 世纪初, 英国化学家、物理学家道尔顿, 在做了大量化学实验后发现了倍比定律, 并于 1808 年发表了《化学哲学的新体系》一书, 提出了物质结构的原子论假说. 他认为元素由原子组成, 而化合物由复杂原子构成. 道尔顿的“原子论”假设与古希腊哲学家的“原子说”猜测是有本质区别的, 它是以科学实验为基础的. 他用原子论的概念成功地解释了倍比定律. 1811 年, 意大利科学家阿伏伽德罗提出了一个假设: 每一种气体都包含大量的原子或分子, 在相同的温度和压强下, 同体积的各种气体有相同数目的原子和分子. 根据这个假设, 阿伏伽德罗成功地解释了法国化学家普罗斯特(J. L. Proust)在 1800 年发现的定比定律和 1805 年法国物理学家盖·吕萨克和德国物理学家洪堡发现的气体反应体积定律. 到 19 世纪的后半叶, 由于克劳修斯(Clausius)和麦克斯韦(Maxwell)等人的气体分子动理论的成功, 使人们明确了分子是物质结构的一个层次, 并使得道尔顿的原子论进一步发展成为物质结构的原子—分子学说. 其内容主要为: (1) 一切物质都是由分子组成的, 分子是保持物质一切化学性质的最小微粒; (2) 分子虽然不能用一般的物理方法(蒸发、溶解、扩散等)加以分割, 但通过化学过程可使之分解成更小的粒子——原子, 分子是由原子组成的, 原子是化学方法不可分割的最小粒子; (3) 原子和分子都处于运动状态之中.

在整个 19 世纪中, 虽然原子—分子论取得了很大的成功, 而且大多数科学家也普遍认识到原子和分子是确实存在的, 但是并没有直接的证据证明“原子”的存在. 当时, 以著名的德国化学家奥斯瓦尔德(因对热力学、物理化学有重大贡献, 被誉为“物理化学之父”)为代表的一些科学家, 就否认原子、分子是实在之物, 认为原子、分子虽然很有用, 但并不“真实”. 因而竭力主张抛弃原子—分子论学说.

原子、分子的真实性及它们的无规运动, 最终是由“布朗运动”实验证明的. 1827 年, 英国植物学家布朗(Robert Brown)在显微镜下观察到, 悬浮在水中的花粉都在不停地作无规运动. 他当时就清楚地意识到花粉的这种运动与生命无关. 为了说明这一点, 他把形成年代久远的石英岩中的水作为液体, 仍然观察到水中微粒的不停的无规运动. 现在我们知道, 只要悬浮在液体(或气体)中的微粒(如藤黄粉、墨或花粉等微粒)足够小, 就会发生同样的运动. 如液体的温度保持恒定, 则微粒的运动与周围环境的影响无关. 液体的温度越高, 粒子的运动越激烈. 人们把微小粒子的这种运动称为布朗运动, 布朗运动只有用原子—分子论的观点才能很好地解释. 1877 年, 德耳索(Delsaulx)指出, 这是由于微粒受到周围分子碰撞的不平衡而引起的一种起伏运动. 由于液体(或气体)分子的无规运动, 在

任一很短的时间间隔内,它们在不同方向上撞击微粒的数目就不会相同,也就是说,微粒在不同方向受到的冲击作用不同,因而发生运动.由于分子热运动的无规性,布朗粒子的运动也具有无规的特性.实验中的布朗粒子的直径大约为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ cm. 如果粒子太小,则显微镜不易观察到;但也不能太大,太大了,分子对它的冲击作用的平均效果就可能相抵消,因此就不能或不能明显地观察到布朗运动了.由于液体温度的高低,是液体分子无规热运动剧烈与否的宏观表现,而布朗运动是液体分子无规运动的结果,所以液体的温度越高,布朗粒子的运动就越剧烈.布朗粒子运动的无规性,是分子热运动无规性的反映,但它本身并不是分子无规运动.布朗运动为分子动理论的基本假设提供了明显的实验证据.

1905年,爱因斯坦首先用统计力学的观点建立了布朗运动的理论,并进行了定量计算.法国物理学家佩兰(Jean Baptiste Perrin),从1900年到1912年间做了一系列关于布朗运动的实验.由此实验,他不但相当精确地测定了阿伏伽德罗常数,而且也证实了爱因斯坦的理论.佩兰的一个实验结果如图1.1-1所示.图中描述的是一个直径 10^{-4} cm 的固体微粒,在水中作布朗运动的运动轨迹.用显微镜观察到的是该微粒的三维运动,把它投影到显微镜视野的水平面上,将每隔30 s所观察到的微粒位置用线段连接起来,就形成了图1.1-1中的折线.任一

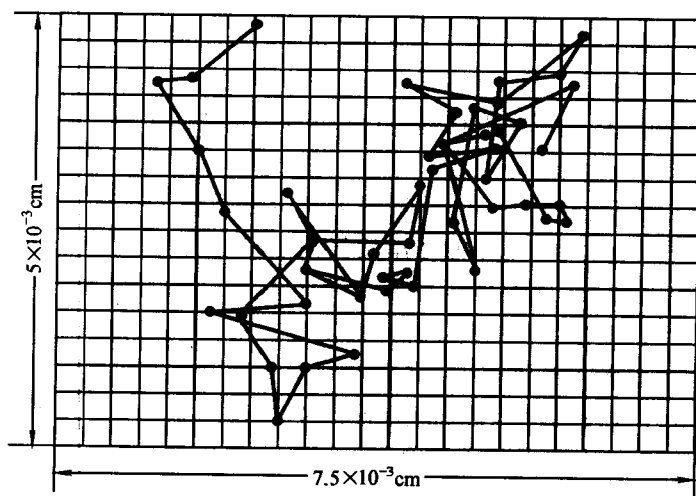


图 1.1-1 在显微镜视野平面上,作布朗运动的微粒,其每隔 30 s 的位置的连线

布朗粒子位移分量 x 的平方的平均值 $\overline{x^2}$ 与爱因斯坦的定量计算完全相符.这样,就连奥斯瓦尔德也不得不相信物质结构的分子—原子学说了.以后,随着科

学的发展,实验技术的进步,有更多的实验事实证明了原子、分子的存在。

在 19 世纪末的 1895、1896 和 1897 年,人们相继取得了 X 射线、放射性和电子这三大发现,它们和 20 世纪被玻尔、普朗克、爱因斯坦等创立的量子理论一起,从实验和理论两个方面揭开了近代物理的序幕。近代物理表明,原子是由原子核和核外电子组成的,而原子核又由中子和质子组成。虽然不同的物质由不同的原子或分子组成,但组成各种不同原子或分子的电子、中子和质子都是一样的,仅仅是它们所包含的这几种粒子的数目不同而已。电子、中子和质子等被称为基本粒子。至今,发现的基本粒子多达几百种,常见的有 40 多种。目前的粒子理论指出,基本粒子也是有内部结构的,例如质子和中子等是由称为夸克(也称层子)的粒子构成的,虽然目前人们还没有从实验上找到单独存在的夸克,但许多迹象显示夸克的存在。因此,基本粒子并不“基本”,目前大多数书籍、文献中已将“基本”二字去掉,称质子、中子、电子等为粒子。同时,基本粒子物理学也称为“粒子物理学”。

二、分子的热运动

上面所述表明,悬浮在液体或气体中的微粒的布朗运动,是液体或气体分子作无规运动的结果。实验还表明,只要液体或气体的温度不为绝对零度,则分子的这种无规运动就永远不会停止。下面我们再举一个扩散的例子。如图 1.1-2 所示,容器 A 装有褐色的溴蒸气,容器 B 中装有无色的氢气。打开阀门以后,可以清楚地看到褐色气体逐渐向上移动,直至均匀地充满两个容器。这时称为氢气和溴蒸气达到了均匀混合。这种现象称为气体的扩散。由于溴蒸气分子的质量约为氢分子质量的 80 倍,所以仅靠重力的作用,不可能使溴蒸气向上移动、氢气向下运动而均匀混合,这只能是两种气体分子本身运动的结果。扩散现象不仅发生在气体中,而且也发生在液体和固体中。例如在清水中滴入几滴墨水,将会看到墨水的微粒在清水中慢慢弥散开来,最后均匀散布在整个水中,使原来的清水染上墨水的颜色。若将两块不同金属制成的圆柱体的平整端面紧压在一起,经过一段时间后,在每块金属的接触面内,都含有与它相接触的另一种金属的成分,这就是金属中的扩散。制造大规模集成电路工艺中的掺杂过程,是金属或非金属原子形成的气体,向具有半导体性质的固体内部扩散的过程。以上扩散及布朗运动的实验,不但证明了分子的无规运动确实存在,而且实验还表明,扩散的快慢、布朗运动的激烈程度均与物体的温度有关,温度越高,分子的无规运动就越剧烈。综上所述,构成任何物质的分子或粒子都在作永不停息

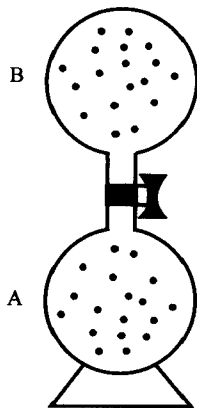


图 1.1-2 溴蒸气
与氢气的相互扩散

的无规运动,人们把分子的这种运动称为分子的无规热运动,简称热运动。

三、原子量和分子量

一个原子或分子的质量非常小,以克为单位非常不方便,为此用相对质量表示.国际上规定以一个 ^{12}C 中性原子处于基态的静质量的 $1/12$ 作为原子的质量单位,称为原子质量单位,符号为 u , $1 u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$. 其他原子的质量与原子质量单位的比值,就称为该元素的原子量,用符号 A 表示.例如氧的原子量为 $15.9994 (\approx 16)$,这表示一个氧原子的质量是 ^{12}C 原子质量的 $\frac{1}{12}$ 的 $15.9994 (\approx 16)$ 倍。

分子量是以原子质量单位作为质量单位的一个分子的相对质量,通常用符号 M_r 表示.分子量等于构成该分子的各个原子的相对质量之和.例如氧(O_2)的分子量 $M_r = 31.9988 (\approx 32)$,氢(H_2)的分子量 $M_r = 2.0156 (\approx 2)$,水(H_2O)的分子量 $M_r = 18.0150 (\approx 18)$ 。

四、摩尔和摩尔质量

摩尔:当某种物质系统中所含的结构粒子(如分子、原子、离子、电子或其他粒子)数与 $1.2 \times 10^{-2} \text{ kg}$ 的碳-12(^{12}C)中的原子数相同时,该系统的物质的量称为1摩尔,用符号 mol 表示。

1 mol 物质的质量称为摩尔质量,常用 M 表示.例如氢的摩尔质量为 $4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,氢的摩尔质量为 $2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,水的摩尔质量为 $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.单质的摩尔质量的数值(以 g/mol 为单位)与分子量相等。

五、阿伏伽德罗常数

设有质量分别为 m_1 和 m_2 两种物质,分子量分别为 M_{r1} 和 M_{r2} ,它们所包含的分子数分别为 n_1 和 n_2 ,若 $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}}$,则 $n_1 = n_2$ 必定成立.所以 1 mol 任何物质都具有相同的分子数.1 mol 物质所包含的分子数称为阿伏伽德罗常数,用 N_A 表示,由实验测定为 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.因此一个碳原子的质量 $m_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / N_A = 2 \times 10^{-23} \text{ g} = 2 \times 10^{-26} \text{ kg}$.由此,阿伏伽德罗定律亦可表示为:

1 mol 的任何气体,在相同的温度和压强下,占有相同的体积.在标准状态(压强为 101325 Pa ,温度为 273.15 K)下的体积为 22.4 L 。

在热学研究中,碰到的物质系统可以是由大量原子、分子构成的,也可以是由电子、光子、离子或粒子集团等其他结构粒子构成的.任何物质所包含的结构粒子数等于阿伏伽德罗常数时,其物质的量为 1 mol。

§ 1.2 分子之间的相互作用

一、分子间的相互作用

上面的讨论告诉我们,物体由原子和分子组成,这些原子和分子在作无规则运动.但是,分子和原子又为什么会凝聚成液体或固体呢?又如一根绳子或铁丝只有在一定的外力下才能被拉断,表示组成这些物体的分子之间存在相互吸引的作用.液体和固体又很难压缩,这又说明当分子间距很小时,分子间存在着排斥作用.由此可见,分子间的相互作用力,即分子力由吸引力和排斥力两部分构成.一般来说,分子相距较远时,分子力主要表现为吸引力,而当两个分子十分接近时,分子力主要表现为排斥力.分子力是一种近距离作用力,又称短程力.当分子之间的平均距离大到一定程度时,分子力就消失了,气体分子之间的平均距离较大,相互吸引力就很小.

分子是由原子构成的,而原子由带正电的核和核外带负电的电子构成,所以分子是一个带电系统,因而它们之间的相互作用是非常复杂的.分子可分成两大类,一类称为极性分子,其正负电荷中心不重合,如水分子 H_2O ;另一类称为非极性分子,正负电荷中心重合,如氮分子.两个极性分子之间的相互作用,可以近似地看成两个等效的电偶极子之间的相互作用,由于同性电荷相斥、异性电荷相吸,所以两电偶极子相互作用时,它们都绕自己的中心转动,最后指向一致,相互吸引,如图 1.2-1 所示.对于非极性分子,它们内部的正负电荷中心虽然重合,但在电子运动的每一瞬间,正电荷中心与负电荷中心并不重合,因而表现为所谓瞬时等效电偶极子,如图 1.2-2 所示.非极性分子在极性分子的作用下,也会

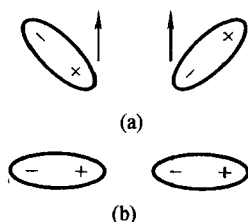


图 1.2-1 两个电偶极子
间的相互作用

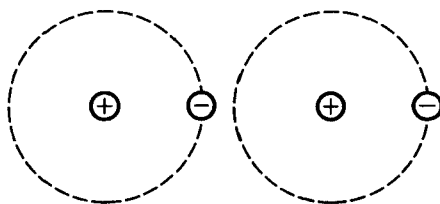


图 1.2-2 非极性分子表现为
瞬时等效电偶极子

产生感应偶极矩.因而两非极性分子、非极性分子和极性分子之间也产生吸引作用.这种极性、非极性分子之间的吸引力称为范德瓦耳斯力.范德瓦耳斯首先引用这种力来研究实际气体的状态方程,故名.由电磁理论计算表明,极性与非

极性分子间的引力与分子间距的 7 次方即 r^7 成反比. 所以, 它随 r 的增大急剧减少, 因而为一短程力. 如果两个分子靠得非常近, 则它们的外层电子将发生重叠, 分子间就会发生很强的排斥作用. 正是两分子在接近过程中的排斥作用, 使得两分子在接近时有一个最小距离. 这个距离称为分子的有效直径. 分子间的万有引力比分子间的电磁作用小得多, 所以不必考虑. 例如, 根据实验测得氮分子中两个氮原子的距离为 $4 \times 10^{-10} \text{ m}$, 它们之间电磁作用产生的引力约为 10^{-10} N , 而万有引力约为 10^{-42} N .

二、分子相互作用模型

分子间的作用力非常复杂, 现在还没有一个简明的数学式子能表示它. 人们通过大量实验事实及对物质微观结构的分析, 认识到分子作用力是短程力, 应包含引力和斥力两部分, 斥力的力程比引力更短. 根据分子力的这种性质, 人们提出了各种模型和表示该力的半经验公式来描述各种不同的情况, 讨论各种具体问题. 下面介绍几种常用的分子相互作用模型, 以进一步了解分子间的作用力或作用势的性质.

(一) 刚球模型

在此模型中, 把分子看成一个刚性小球, 小球的半径就是分子的半径. 当分子分离时, 分子间就没有相互作用, 因此分子间的相互作用势能为零; 当分子相碰撞时, 它们产生相互作用. 由于小球是刚性的, 不能形变, 因而小球中心的间距不能小于小球的直径, 也就是说, 当分子间距小于分子直径时, 分子间的相互作用力或相互作用势能达到无限大. 这种分子模型描述的分子间的作用势能可用如图 1.2-3 所示的势能曲线来描述. 图中横坐标 r 表示两个分子中心之间的距离, 当 $r > d$ (分子直径) 时, 两分子相互作用势能 E_p 为零, 即无作用力存在; 当 $r \leq d$ 时, 相互作用势能 $E_p \rightarrow \infty$, 表示分子间存在无穷大的排斥力, 使分子间距不能小于 d . 当把气体看成分子间无相互作用的理想情况时, 常用这种模型来讨论气体的性质. 若在这模型中进一步令 $d \rightarrow 0$, 则可用这种模型来讨论理想气体的性质, 即理想气体是既忽略分子相互作用又不考虑分子大小的气体.

(二) 苏则朗模型

刚球模型毕竟太简单, 只能讨论一些特殊情况. 对于实际气体来说, 分子间除了很近时存在斥力作用外, 还存在引力作用, 这种引力作用随着分子间距的增加而减少, 且很快趋于零, 即引力也是一个短程力. 考虑到这些, 人们对上述刚球模型作修正, 用吸引的刚球模型来描述分子间的作用. 这种模型称为苏则朗 (Sutherland) 模型. 分子间的吸引力 F 用下式表示:

$$F = a \left(\frac{1}{r} \right)^n \quad (n > 2) \quad (1.2-1)$$

相应的势能

$$E_p = - \int_{\infty}^r F dr = - \frac{\mu}{r^{n-1}} \quad (1.2-2)$$

因而这种模型的势能曲线如图 1.2-4 所示,分子间的相互作用势能 E_p 与 r 的关系为

$$E_p = \begin{cases} -\frac{\mu}{r^{n-1}} & r > d \\ \infty & r \leq d \end{cases} \quad (1.2-3)$$

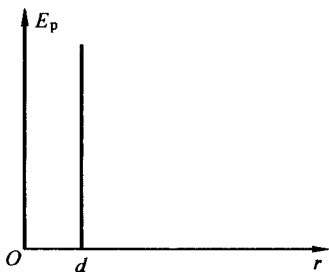


图 1.2-3 刚球模型描述的分子间相互作用的势能曲线

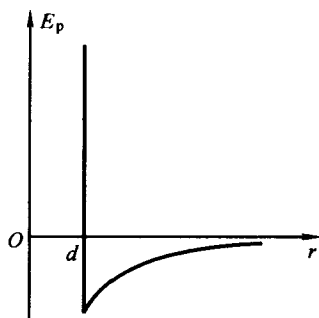


图 1.2-4 苏则朗模型描述的分子间相互作用的势能曲线

范德瓦耳斯首先用这种模型讨论了实际气体的性质,得到了著名的范德瓦耳斯气体方程.

(三) 伦纳德-琼斯模型(Lennard-Jones)

对于苏则朗模型的进一步修正,是用一短程排斥相互作用来代替刚性排斥势,通常用伦纳德-琼斯势来描述:

$$E_p = \frac{\lambda}{r^n} - \frac{\mu}{r^m} \quad (n > m) \quad (1.2-4)$$

式中 λ, μ 为正的常量.在多数情况下,取 $m=6, n$ 为 9~12 之间的整数,而以 $n=12$ 为最佳.因此常把上式写成

$$E_p(r) = E_p(0) \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1.2-5)$$

$$\text{式中} \quad r_0 = \left(\frac{2\lambda}{\mu} \right)^{\frac{1}{6}}, E_p(0) = \frac{\mu^2}{4\lambda} \quad (1.2-6)$$

分子间的相互作用力为

$$F(r) = - \frac{\partial E_p}{\partial r} = 12 \frac{E_p(0)}{r_0} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^7 \right] \quad (1.2-7)$$

上式第一项表示分子间的斥力,第二项表示分子间的引力,因为斥力项的幂次大于引力项,所以斥力随 r 的增加比引力下降得快,即斥力的作用距离比引力要短得多. 图 1.2-5 中的曲线分别表示分子相互作用模型的伦纳德-琼斯势和对应的分子力. 图 1.2-5(a) 中的实线是两个分子之间的相互作用势能 E_p 随 r 的变化曲线,即表示其中一个分子位于原点,另一个分子与其相距 r 时的相互作用势能. $r = r_0$ 时,势能为极小值 $-E_p(0)$. 在势能的极值处,分子间的相互作用力为零,称为平衡位置. 当 $r < r_0$ 时,势能曲线很陡,这相当于很强的斥力;当 $r > r_0$ 时,势能曲线的斜率为正,这相当于分子间的引力. 图 1.2-5(b) 中上下两条虚线,分别表示分子之间的斥力和引力,而其中的实线表示斥力和引力之和. 当 $r = r_0$ 时,引力和斥力相互抵消,合力为零,即为平衡位置. 从图中也可看到,当 $r < r_0$ 时,斥力上升很快,引力减少较慢,合力大于零,所以这个区域是斥力的作用范围. 在 $r > r_0$ 时,引力大于斥力,是引力的作用范围.

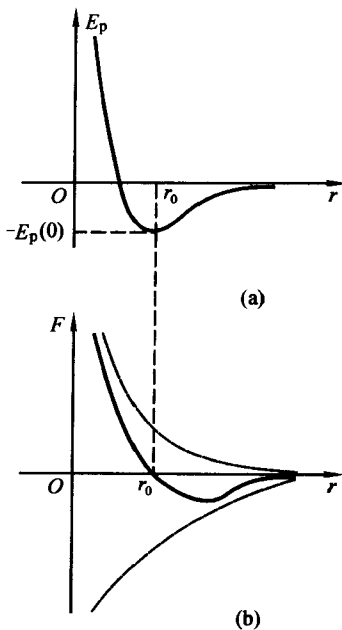


图 1.2-5

(a) 伦纳德-琼斯模型的势能曲线;
(b) 与该势能曲线相应的作用力曲线

当物体处在液体或固体状态时,分子间的距离较小,相互作用较强,任意相邻的两个分子间的相互作用势能为负. 由于分子有热运动,所以有热运动动能,但分子热运动动能比势能小,也就是说我们可以把每个分子看成具有一定动能,并在一个势能为负的阱中运动的粒子,其总能量为负,粒子就在平衡位置 r_0 附近作振动.

若将式(1.2-7)所示的力 $F(r)$ 在 $r = r_0$ 处作泰勒展开,取到 $(r - r_0)$ 的一次项,得

$$F(r) = F(r_0) + F'(r_0)(r - r_0) = F'(r_0)(r - r_0) = -kx \quad (1.2-8)$$

式中 $k = \frac{72E_p(0)}{r_0^2}$, $x = r - r_0$. 上式表示当一个分子在 r_0 附近时,它所受到的力

是一个准弹性力,所以分子将在平衡位置附近作简谐运动. 固体、液体分子都在其平衡位置附近作这种运动. 当该种物体的温度升高,以致分子的热运动动能比分子间相互作用势能大时,分子就不再被束缚在平衡位置附近振动,这时物体就成为气体了.

三、分子的对心碰撞与有效直径

现在讨论两个分子的对心碰撞.如图 1.2-6 所示,设一个分子静止固定于坐标原点 O ,另一个分子从极远处以动能 E 向原点运动.这时分子间的势能 E_p 为零,其动能 E_k 就等于总能量 E .在任一位置,分子的总能量 $E = E_k + E_p$.当距离 $r > r_0$ 时,分子受指向原点的引力作用.随着 r 的减小,引力增加,势能减少,动能不断增加,分子越跑越快.当 $r = r_0$ 时,势能最小,动能达到最大.当 $r < r_0$ 时,斥力随着距离的减小而很快增加,即势能急剧增大而动能很快减少.当分子到达 $r = d$ 的位置时,分子的势能与 E 相等,即分子的动能全部转化成了势能,分子速度为零,不能再向原点接近.这时分子在强大的斥力作用下离开位置 d 而被排斥回来. $r = d$ 的点称为转折点,如果把分子看成直径为 d 的小球,则 d 与分子的动能 E 有关.但因 $r < r_0$ 时斥力势上升得非常快,所以 d 与 E 的关系不是很大.所以一般取 d 的平均值作为分子的有效直径.实验表明,分子有效直径的数量级为 10^{-10} m.上述分子的碰撞过程称为弹性对心碰撞.

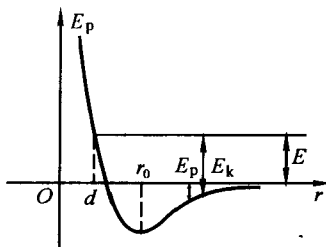


图 1.2-6 两个分子间的对心碰撞过程

再从分子的结构来看,由于分子是一个复杂的带电系统,它并没有明确的边界,因而也就没有一个明确的直径.所以分子的有效直径 d 表示分子间相互碰撞时质心最近距离的平均值.由于分子斥力有一定范围,所以分子质心间的最近距离与分子的动能有关,也就是 d 与分子的平均动能有关,而分子的平均动能与系统的温度有关,因而 d 与温度有关.在温度变化不大的条件下, d 可看作常量.

§ 1.3 物态和相

一、物态

当大量分子、原子或其他粒子,在一定条件(温度和压强)下,聚集为一种稳定的结构时,称为物质的一种状态,简称物态.我们已经知道,组成物质的分子、原子或其他粒子都在作无规热运动,而且它们相互之间还存在着相互作用.它们之间的吸引作用使它们相互聚集在一起,而热运动使分子或其他粒子具有脱离束缚飞散开去的倾向.正是这两种相互矛盾的作用,使物质在不同外界条件下,处在不同的物质状态.在一般情况下,任何一种物质在不同温度、压强和外场作用下,将呈现出不同的状态.例如,水是分子 H_2O 的集合体,在不同条件下,可以