

高等学校教学参考书

热 学

徐 行 编著

高等 教育 出 版 社

## 内 容 提 要

本书系作者根据其在内蒙古大学讲授热力学时所用讲义修订而成，反映了作者的科研和教学成果，在教学上具有一定参考价值。

本书除对热力学三个定律作了系统叙述外，还用较大篇幅论述了分子运动论，以加强学生的统计观点。另外，书中例题和习题的类型和份量较多，便于各类人员学习。

本书可供大学物理系本科师生使用，亦可供有关专业和科技人员参考。

高等学校教学参考书

## 热 学

徐 行 编著

\*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 16.25 字数 389,000

1990年4月第1版 1990年4月第1次印刷

印数 0001—1,140

ISBN 7-04-002587-6/O·856

定价 3.95 元

## 前　　言

本书是根据作者三十多年来先后在北京大学、内蒙古大学讲授这门课程所积累的讲稿、讲义的基础上编写而成的。在编写过程中，曾学习了兄弟院校的先进经验，借鉴了部分国外教材。

书中作者致力于加强对基本的概念、定律和理论的阐述，以求使学生对这些基本概念、基本定律和基本理论的物理实质有比较深入的理解。本书中对一些问题的处理，反映了作者多年来教学经验的心得和体会，只是一孔之见，不一定妥当。作者之所以冒昧把它写进本书中，是由于作者认为：教科书应该具有作者的特色，应该有棱角，而不要千人一面，似曾相识。在编写过程中，还注意培养学生科学的思维方法，提高分析问题和解决问题的能力。为了便于自学，论述上力求做到深入浅出。书中编有大量例题，其中大部分是为了帮助理解课程的基本内容、理论的实际运用的示范以及扩展知识面。各章节后收集了较多的问题和习题。问题主要是帮助读者把握课程的重点。习题中有很多是概念性较强的，有助于对基本内容的理解，还有一些是理论的实际运用，读者可根据不同情况选用。

由于作者水平有限，书中缺点和错误一定在所难免。衷心希望使用本书的同志多提宝贵的批评意见，使之能逐步提高和完善起来。

本书在编写过程中，内蒙古大学的罗辽复、冯启元、曹孟贤、傅志强、张纪生等同志曾给予具体的支持和帮助。本书初稿曾在内蒙古大学多次使用，在使用过程中师生们提出的许多意见对书稿的修改起了很大作用。参加本书审稿的是北京师范大学漆安慎同

志、北京大学包科达同志、南京大学秦允豪同志。他们和本书的责任编辑钟金城同志对本书的初稿进行了认真细致的审阅，提出了不少宝贵修改意见，对本书的完成起了很大的作用。对于以上各方面的热情帮助，作者在此表示衷心的感谢！

作 者

1987年6月

# 目 录

总论 热学的对象和研究方法 .....	1
<b>第一章 温度 .....</b>	<b>5</b>
§ 1.1 平衡态 .....	5
§ 1.1.1 平衡态 .....	5
§ 1.1.2 状态参量 .....	7
§ 1.2 温度 .....	9
§ 1.2.1 温度的概念 .....	9
§ 1.2.2 温标 .....	10
§ 1.3 理想气体温标 .....	17
§ 1.3.1 理想气体 .....	17
§ 1.3.2 理想气体温标 .....	19
§ 1.4 理想气体状态方程 .....	22
§ 1.4.1 克拉珀龙方程 .....	22
§ 1.4.2 门捷列夫-克拉珀龙方程 .....	23
§ 1.4.3 混合理想气体的状态方程 .....	24
§ 1.4.4 玻意耳定律 .....	25
习题 .....	30
<b>第二章 热力学第一定律 .....</b>	<b>34</b>
§ 2.1 热力学第一定律的建立 .....	34
§ 2.2 内能定理 .....	38
§ 2.2.1 内能定理 .....	38
§ 2.2.2 内能是状态函数 .....	41
§ 2.2.3 从能量转化与守恒定律来看功与热量 .....	43
§ 2.3 热量和功的计算 .....	47
§ 2.3.1 准静态过程 .....	47

§ 2.3.2 气体的平衡态和准静态过程的图示法, $P-V$ 图	48
§ 2.3.3 在准静态过程中功的计算	49
§ 2.3.4 在准静态过程中热量的计算 热容	51
§ 2.4 理想气体的内能	56
§ 2.5 理想气体的几种热力学过程	60
§ 2.5.1 定容过程	60
§ 2.5.2 定压过程	61
§ 2.5.3 定温过程	63
§ 2.5.4 绝热过程	64
§ 2.5.5 多方过程	66
习题	80
<b>第三章 热力学第二定律</b>	<b>84</b>
§ 3.1 热机 循环过程	85
§ 3.2 理想气体准静态卡诺循环	90
§ 3.3 致冷机	96
§ 3.4 技术上的循环	98
§ 3.4.1 兰金循环	98
§ 3.4.2 奥托循环	99
§ 3.5 热力学第二定律	101
§ 3.6 卡诺定理	105
§ 3.6.1 可逆过程与不可逆过程	106
§ 3.6.2 卡诺热机	107
§ 3.6.3 卡诺定理的证明	108
§ 3.7 卡诺定理的应用	112
§ 3.7.1 热机的热效率	112
§ 3.7.2 热力学温标	115
§ 3.7.3 任何均匀物质存在关系 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$	117
§ 3.8 宏观过程的不可逆性	121
§ 3.8.1 不可逆过程的方向性	122

§ 3.8.2 不可逆过程产生的后果的不可消除性	123
§ 3.8.3 宏观过程的不可逆性	124
§ 3.8.4 一切宏观不可逆过程是相互联系的	124
<b>§ 3.9 熵</b>	<b>129</b>
§ 3.9.1 熵	129
§ 3.9.2 关于熵的两点讨论	133
§ 3.9.3 熵增加原理	142
§ 3.9.4 理想气体的熵	145
§ 3.9.5 温熵图( $T-S$ 图)	146
<b>§ 3.10 热力学第二定律的统计意义</b>	<b>151</b>
<b>§ 3.11 关于由热力学第二定律得出的热死说的论争</b>	<b>158</b>
习题	161
<b>第四章 气体分子运动论</b>	<b>168</b>
§ 4.1 分子运动论的实验基础	168
§ 4.1.1 物质的分子、原子构造学说	168
§ 4.1.2 分子热运动	170
§ 4.1.3 分子力	171
§ 4.1.4 分子运动论的研究方法	172
§ 4.2 理想气体的压强	174
§ 4.3 统计规律性	180
§ 4.3.1 分子速率的测定	180
§ 4.3.2 统计规律性	182
§ 4.3.3 分布律, 分布函数	185
§ 4.3.4 统计规律和涨落现象	189
§ 4.4 麦克斯韦速率分布律	190
§ 4.4.1 麦克斯韦速率分布律	190
§ 4.4.2 麦克斯韦速率分布律的应用	195
§ 4.4.3 附录: 伽玛( $\Gamma$ )函数的定义及其性质	201
§ 4.5 麦克斯韦速度分布律	204
§ 4.5.1 麦克斯韦速度分布律	204

§ 4.5.2 麦克斯韦速度分布律的应用 .....	208
§ 4.5.3 附录: 麦克斯韦速度分布律的概率论导出法 .....	221
§ 4.6 玻耳兹曼分布律 .....	224
§ 4.7 能量均分定理 .....	228
§ 4.7.1 能量均分定理 .....	228
§ 4.7.2 理想气体的热容 .....	229
§ 4.7.3 能量均分定理的成功与困难 .....	232
§ 4.7.4 普朗克量子论 .....	233
§ 4.7.5 理想气体热容的量子论 .....	236
§ 4.8 负温度 .....	240
§ 4.9 气体的三种输运过程及其宏观规律 .....	243
§ 4.9.1 气体粘滞性 .....	243
§ 4.9.2 气体热传导 .....	246
§ 4.9.3 气体扩散 .....	248
§ 4.10 分子碰撞和平均自由程 .....	252
§ 4.10.1 分子碰撞频率 .....	252
§ 4.10.2 平均自由程 .....	255
§ 4.10.3 分子按自由程的分布 .....	257
§ 4.10.4 关于平均自由程和碰撞频率的另一种求法 .....	259
§ 4.11 气体三种输运过程的初级分子理论 .....	263
§ 4.11.1 气体粘滞性与动量输运 .....	263
§ 4.11.2 气体热传导与内能输运 .....	268
§ 4.11.3 气体扩散与质量输运 .....	270
§ 4.11.4 理论与实验的比较 .....	272
§ 4.12 稀薄气体的性质 .....	277
§ 4.12.1 稀薄气体的粘滞性和热传导 .....	277
§ 4.12.2 稀薄气体的稳定条件 .....	278
§ 4.13 分子力与范德瓦耳斯气体 .....	284
§ 4.13.1 分子力的一般性质 .....	284
§ 4.13.2 分子的体积是分子排斥力的效果 .....	286

§ 4.13.3 分子碰撞是一个过程 .....	286
§ 4.13.4 范德瓦耳斯气体模型 .....	288
§ 4.13.5 范德瓦耳斯方程 .....	289
§ 4.14 焦耳-汤姆孙效应 .....	300
§ 4.14.1 焦耳-汤姆孙实验与分子力 .....	300
§ 4.14.2 范德瓦耳斯气体的内能 .....	307
§ 4.14.3 范德瓦耳斯气体的焦耳-汤姆孙效应 .....	308
习题 .....	315

## 第五章 固体和液体

§ 5.1 晶体及其点阵结构 .....	324
§ 5.1.1 晶体和非晶体 .....	324
§ 5.1.2 晶体的点阵结构 .....	327
§ 5.1.3 晶体的缺陷 .....	330
§ 5.1.4 晶体内粒子间的结合力 .....	335
§ 5.2 固体的热学性质 .....	341
§ 5.2.1 摩尔热容 .....	342
§ 5.2.2 热传导 .....	344
§ 5.2.3 热膨胀 .....	345
§ 5.2.4 扩散 .....	350
§ 5.3 液体和液晶 .....	354
§ 5.3.1 液体 .....	354
§ 5.3.2 液晶 .....	357
§ 5.4 液体和固体的表面现象 .....	360
§ 5.4.1 液体的表面张力现象 .....	360
§ 5.4.2 表面张力系数 .....	363
§ 5.4.3 表面自由能 .....	364
§ 5.4.4 弯曲液面内外压强跃变 .....	368
§ 5.4.5 液体与固体的接触——润湿现象 .....	372
§ 5.4.6 毛细管现象 .....	373
§ 5.4.7 表面活性物质, 吸附作用 .....	376

§ 5.5 压强、表面张力和润湿现象的分子理论	383
§ 5.5.1 流体内部压强的分子理论	383
§ 5.5.2 表面张力的分子理论	388
§ 5.5.3 润湿现象的分子理论	392
习题	395
<b>第六章 相的平衡与转变</b>	<b>400</b>
§ 6.1 相的概念	400
§ 6.2 单元系液气两相系统的平衡	401
§ 6.2.1 单元系液气两相系统的平衡条件	401
§ 6.2.2 相图、气化曲线	403
§ 6.2.3 分子运动论解释	406
§ 6.2.4 弯曲液面时的平衡条件	410
§ 6.2.5 饱和蒸气压与弯曲液面的关系	411
§ 6.3 单元系液气两相系统的转变	416
§ 6.3.1 单元系液气两相系统的等温转变	416
§ 6.3.2 蒸气和永久气体	417
§ 6.3.3 临界点	419
§ 6.4 单元系液气两相系统和范德瓦耳斯方程	426
§ 6.4.1 范德瓦耳斯方程与单元系液气两相系统	426
§ 6.4.2 亚稳态	431
§ 6.4.3 对应态定理	432
§ 6.5 相变热、克拉珀龙-克劳修斯公式	434
§ 6.5.1 相变热	434
§ 6.5.2 克拉珀龙-克劳修斯公式	436
§ 6.5.3 蒸气压方程	438
§ 6.6 沸腾、过热现象	443
§ 6.6.1 沸腾	443
§ 6.6.2 为什么液体在 $\bar{p}(T^*)=p$ 时沸腾	445
§ 6.6.3 为什么液体在沸腾时停止变热	450
§ 6.6.4 过热现象	451

§ 6.7 单元系复相系统的平衡与转变 .....	455
§ 6.7.1 单元系固液两相系统 .....	455
§ 6.7.2 单元系固、液、气三相之间的平衡与转变, 三相点 .....	457
§ 6.7.3 单元系固相间的平衡与转变 .....	459
习题 .....	463
<b>习题解答 .....</b>	<b>467</b>
第一章 .....	467
第二章 .....	467
第三章 .....	469
第四章 .....	471
第五章 .....	476
第六章 .....	478
<b>附录 .....</b>	<b>480</b>
(一) 重要物理常数 .....	480
(二) 单位换算 .....	480
(三) 密度 .....	480
(四) 固、液体的比热容 .....	480
(五) 气体的比热容 .....	480
(六) 分子及原子的有效直径 .....	481
(七) 固体的线膨胀系数 .....	481
(八) 液体的体膨胀系数 .....	481
(九) 不同温度下水和汞的密度(在 1atm 下) .....	481
(十) 压缩系数 .....	481
(十一) 气体的粘滞系数 .....	482
(十二) 液体的粘滞系数 .....	482
(十三) 热导率 .....	482
(十四) 范德瓦耳斯常数 .....	482

(十五)液体的表面张力系数 .....	483
(十六)冰、水的饱和蒸气压.....	483
(十七)饱和水和饱和水蒸气的特性 .....	484
(十八)饱和蒸气压 .....	486
(十九)在 1 atm 下物质的沸点和气化热 .....	486
(二十)在 1 atm 下物质的熔点和熔解热 .....	487
(二十一)临界温度、临界压强、临界摩尔体积 .....	488
(二十二)元素的原子量 .....	489
<b>索引 .....</b>	<b>491</b>

## 总 论

### 热学的对象和研究方法

在力学中我们不仅遇到许多有关物体相对其它物体位置发生变动的问题，而且也还曾遇到一些与物体内部状态变化有关的问题。譬如要想知道，为什么用同一根绳索拉物体可以使物体具有不同的加速度，就不得不提出上面的那种问题。我们发现绳索被拉长得愈厉害，物体得到的加速度就愈大。在力学中还研究了弹性体的变形、流体的流动等一类物体状态的变化。应该注意到，在力学中研究这一类问题时，曾作了这样一个简化假设：“物体内部的应力只是由物体的几何位形所决定”。譬如在讨论均匀棒的拉伸和压缩时，曾认为棒内的应力只是由其长度和截面积来决定。

从对自然界的观察得知，除了在力学中已经熟悉的那些状态变化之外，还存在很多其它类型的状态变化，如固液气三态的转变、燃料的燃烧、磁化、同素异形性的转变（如石墨转变为金刚石）。而且即使在力学中已经讨论过的弹性体的形变、流体的流动，其实际情况也远比简化假设：“物体内部的应力只是由物体的几何位形所决定”复杂得多。实验发现：即使在没有外力拉伸和压缩时，棒的长度也能发生变化；即使气体的体积不变，它的压强也可以在很大的范围内变化。

但是实验表明，象上面所举的物体状态变化，如在没有外力拉伸和压缩时棒的长度发生变化；气体的压强在体积不变时发生变化；固液气三态的转变；燃料的燃烧；变压器铁心的交变磁化等等，

一般说来都具有引起我们特殊的“冷热”感觉这一极为重要的方面。也就是说系统的物理性质以及它们的变化是与“冷热”感觉密切相联系的。热学就是从系统的物理性质及其状态变化是与“冷热”感觉密切相关这一客观事实出发来研究系统的物理性质及其状态变化的一门学科，它是物理学的一个重要分支。

在热学中有两种不同的理论，一是热力学，一是统计物理学。分子运动论是统计物理学的前身和组成部分。这两种热学理论都是从系统的物理性质及其状态变化是与“冷热”感觉密切相关这一客观事实出发的，但是所采用的研究方法是不同的。分子运动论的基本出发点是基于这样一种事实，即我们通常所谈的物体都是由极大量的微小粒子即分子和原子组成的。如一立方米空气中含有 $3 \times 10^{25}$ 个分子。一个看起来是静止的物体，构成它的分子、原子却是在作迅速而杂乱的永不停息的运动。这种运动称为热运动。分子、原子间存在着相互作用。统计物理学的目标是要把直接从实验中观测到的系统宏观性质，如压强、温度、热导率、粘滞系数等归结为构成它的微观粒子的热运动和相互作用的表现。统计物理学不关心个别分子、原子的运动，而只关心那些表征着大量分子、原子集体运动的微观量平均值。为了计算这些微观量的平均值，统计物理学就必须对分子、原子的热运动以及它们之间的相互作用作出简化假设，然后从这个简化模型出发，运用统计方法求出微观量的平均值。统计物理学的优点是将系统的宏观性质归结于微观粒子的热运动和它们的相互作用，使我们能更深刻地了解宏观现象的本质。但是为了要计算微观量的平均值，必须对微观粒子的热运动和它们之间的相互作用提出各种简化模型，这样由统计物理学得到的结论就不一定与实验相符合，要由与实验结果的比较中不断地修改所采用的简化模型。

与统计物理学相反，热力学并不考虑系统的微观结构。热力

学的基本出发点是从大量宏观现象中总结出来的四条基本规律，即热力学定律。根据这四条普遍的热力学定律，我们可以从一些由实验所确定的宏观物理量之间的关系出发，运用演绎方法直接推演出在表面看来是毫不相关的另一些宏观物理量之间的关系。例如从冰轻于水（这是可以由实验证明的）出发，用热力学定律可以推演出冰在增加压强时熔点降低。从橡皮在加热时膨胀出发可推演出橡皮在绝热压缩时变热。值得注意的是：由热力学定律推演这些关系时并没有去考虑冰和橡皮的微观结构。

由于热力学理论所依据的只是四条从大量宏观现象中总结出来的基本定律，因此热力学理论带有极大的普遍性和可靠性，对一切宏观系统都适用，这是热力学理论的优点。但正因为热力学理论具有极大的普遍性，因而它不能给出有关某个系统具体物理性质的知识。假如我们要对某个系统的具体性质进行研究，归根结底还必须诉诸实验。此外由于热力学理论忽视了物质的微观结构，因而很自然热力学理论是不彻底的，并不能解释物质的全部性质。例如布朗运动就不能由热力学理论得到解释。

统计物理学正好弥补了热力学理论的不足之处。可以这么说：热力学是热学的宏观理论，统计物理学是热学的微观理论，两者是从不同的观点出发，运用不同的方法来讨论系统的物理性质及其状态变化，彼此互相补充，实质上形成一个整体。

在进一步阐述热学以前必须强调指出，热力学和统计物理学对于电磁现象以及光学现象的应用，其重要性并不亚于对物体的膨胀、固液气三态变化等的应用。在本书中，我们之所以没有去列举热力学和统计物理学对电磁、光现象的应用，只是由于读者还没有熟悉电磁现象和光现象而已。将来学过电磁学和光学后就会了解到，热力学和统计物理学对于这些现象亦有极重要的应用。

## 问 题

1. 热学的研究对象是什么？
2. 为什么说热力学和统计物理学这两个热学理论是彼此互相补充，实质上形成一个整体？

# 第一章 温 度

## § 1.1 平 衡 态

### § 1.1.1 平衡态

在力学中位置坐标与速度是描述质点运动状态的物理量，给定了质点的位置坐标与速度，质点的运动状态就完全确定了。这种描述物体运动状态的物理量称为状态参量。位置坐标与速度是描述质点运动的状态参量。

热学中把作为研究对象的物质称为系统，系统外的所有物质称为外界。描述系统热运动状态的物理量就是系统的状态参量。如把定量气体<sup>\*</sup>装在一气缸中，因为气体的密度很小，只要气缸不太大，就可以忽略重力的影响。在达到稳定后，气缸中各部分气体的压强和密度将达到一致。加热或冷却气体发现气体的压强、密度和体积将发生变化，这表明压强、密度和体积是描述定量气体热运动状态的状态参量。应该指出这里是有条件的，就是在忽略了重力影响后，气体各部分的物理性质应该达到一致，即气体各部分的压强和密度应达到相同，只有这样气体的热运动状态才不再变化，压强和密度才具有确定的值。但是这个条件并不是永远能够满足的。譬如将气缸的活塞猛然快速地往里推，实验发现靠近活塞处 A 气体压强增大了，而在气缸底部 B 由于来不及改变，仍旧保持原来的压强。这样气缸内各部分气体的压强就不相同了，亦即气缸内各部分气体的性质就不一致了。这时必然要发生流动和

<sup>\*</sup>注：这里以及以后提及的“定量气体”是指气体各组分的质量都保持固定，即气体的质量固定并且没有发生任何化学变化。