

从极低温到极高温相应的能量



热学

RE XUE

谢名春

四川科学技术出版社



热 学



谢名春

四川科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

热学/谢名春编著. - 成都:四川科学技术出版社,
2000.6

ISBN 7-5364-4535-0

I.热… II.谢… III.热学 IV.0551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 62907 号

热 学

编 著 者	谢名春
责任编辑	周绍传
装帧设计	力 科
责任出版	何明理
出版发行	四川科学技术出版社
	成都盐道街 3 号 邮政编码 610012
开 本	880mm × 1168mm 1/32
	印张 14.75 字数 370 千 插页 4
印 刷	四川师范大学印刷厂
版 次	2000 年 6 月成都第一版
印 次	2000 年 6 月成都第一次印刷
印 数	1-2 000 册
定 价	25.00 元
ISBN 7-5364-4535-0/O·52	

■ 版权所有·翻印必究 ■

■ 本书如有缺页、破损、装订错误,请寄回印刷厂调换

■ 如需购本书,请与本社邮购组联系。

地址/成都市盐道街 3 号

邮政编码/610012

内 容 简 介

本书系统地介绍了普通物理中研究物质热运动规律及其应用的宏观方法和微观方法,全书分为热力学第零定律与温度、热力学第一定律与内能、热力学第二定律与熵、低温的获得与热力学第三定律、气体分子运动论的基本概念、气体分子热运动的麦克斯韦分布律、气体内的输运过程、实际气体 固体 液体和相变共九章,其中集中地反映了包括作者在内近几年来在各种刊物上发表的一系列研究成果.

本书可作为高等院校物理专业相应课程的教材,也可供其它有关专业的师生参考.

目 录

绪论	(1)
第一章 热力学第零定律与温度	(8)
§ 1.1 热力学系统的平衡态及其状态参量	(8)
§ 1.2 热力学第零定律 温度	(12)
§ 1.3 温标	(15)
§ 1.4 理想气体状态方程	(30)
思考题	(39)
习 题	(41)
第二章 热力学第一定律与内能	(47)
§ 2.1 热力学过程	(47)
§ 2.2 外界对系统所作的功	(53)
§ 2.3 内能	(61)
§ 2.4 热量	(64)
§ 2.5 热力学第一定律	(67)
§ 2.6 热容量 焓	(72)
§ 2.7 焦耳定律	(74)
§ 2.8 热力学第一定律对理想气体的应用	(78)
§ 2.9 卡诺循环及其效率	(93)
§ 2.10 技术上的循环	(104)
思考题	(112)
习 题	(114)
第三章 热力学第二定律与熵	(121)

§ 3.1	热力学第二定律的两种标准表述	(122)
§ 3.2	可逆过程与不可逆过程	(127)
§ 3.3	卡诺定理	(135)
§ 3.4	热力学温标	(142)
§ 3.5	熵	(145)
§ 3.6	热力学第二定律的熵表述	(159)
§ 3.7	宇宙起源的标准模型	(162)
思考题		(166)
习 题		(168)
第四章	低温的获得与热力学第三定律	(171)
§ 4.1	气体的液化	(171)
§ 4.2	1K 以下温度的获得	(178)
§ 4.3	热力学第三定律	(181)
§ 4.4	低温的物理现象及其应用	(186)
思考题		(189)
习 题		(190)
第五章	气体分子运动论的基本概念	(191)
§ 5.1	分子运动论的基本观点	(192)
§ 5.2	理想气体的压强	(198)
§ 5.3	理想气体状态方程的又一表述	(209)
§ 5.4	温度概念的微观解释	(211)
§ 5.5	分子力与分子力模型	(213)
§ 5.6	分子运动论与热力学定律	(220)
思考题		(226)
习 题		(227)
第六章	气体分子热运动的麦克斯韦分布律	(230)
§ 6.1	气体分子速率分布的实验结果及其描述	(230)
§ 6.2	麦克斯韦速率分布律	(237)

§ 6.3	麦克斯韦速度分布律	(247)
§ 6.4	玻尔兹曼按能量分布律	(254)
§ 6.5	粒子数反转与负温度	(259)
§ 6.6	能量按自由度均分定理	(263)
§ 6.7	气体热容量的量子理论简介	(271)
思考题		(274)
习 题		(276)
第七章	气体内的输运过程	(281)
§ 7.1	分子按自由程的分布律	(281)
§ 7.2	粘滞现象与动量输运	(292)
§ 7.3	热传导现象与能量输运	(303)
§ 7.4	扩散现象与质量输运	(307)
§ 7.5	输运过程理论与实验的比较	(312)
§ 7.6	真空的获得及测量	(316)
思考题		(325)
习 题		(327)
第八章	实际气体 固体 液体	(331)
§ 8.1	范德瓦尔斯方程	(331)
§ 8.2	昂尼斯方程	(340)
§ 8.3	焦耳—汤姆逊效应	(342)
§ 8.4	晶体的宏观特征及微观结构	(351)
§ 8.5	晶体中粒子的结合力和结合能	(359)
§ 8.6	晶体中粒子的无规则运动及热膨胀	(364)
§ 8.7	液体的宏观特征及微观结构 液晶	(371)
§ 8.8	液体的表面现象	(384)
§ 8.9	毛细现象及其能量来源	(401)
思考题		(408)
习 题		(410)

第九章 相变	(414)
§ 9.1 相变的一般概念	(414)
§ 9.2 气液相变	(418)
§ 9.3 二氧化碳的实验等温线	(429)
§ 9.4 范德瓦尔斯等温线	(437)
§ 9.5 固液相变	(442)
§ 9.6 固气相变 三相点	(445)
§ 9.7 克拉贝龙方程	(448)
§ 9.8 实际物质的 $P - V - T$ 曲面	(455)
§ 9.9 物质的第四态和第五态简介	(458)
思考题	(459)
习 题	(460)
附 录	(464)
后 记	(468)

绪 论

一、热学的研究对象

热学是研究物质热性质和物质热运动规律及其应用的一门学科.具体地说它要研究热运动的规律,研究热运动同其它运动形式之间的相互转化,研究热运动对物体性质的影响.因此,热学是物理学的一个重要分支.

当物体的温度发生变化时,物体的状态和物体的性质一般地讲也将随之而发生变化.例如,物体受热后通常其体积会膨胀;水加热到 100°C 时会变为水蒸气,而当冷却到 0°C 时又会凝结成为冰;金属经过热处理后,可以改变其内部的结构和性能;……等等.所有这些与温度有关的物体状态和性质的变化,我们习惯上统称为热性质或热现象.

物质的热性质与物质中分子的运动有着不可分割的联系.任何物质都是由大量的微观粒子(原子、分子等)组成的,所谓热运动就是组成物体的大量微观粒子的一种永不停息的无规则运动.热现象是组成物体的大量微观粒子热运动的宏观表现,正是这种微观粒子热运动的综合平均作用决定了物质的宏观热性质.以气体为例,气体内部的分子以不同大小和方向的各种速度运动着,而且由于频繁地相互碰撞,其运动速度还不断发生变化.因此,就个别分子来说,其平动动能有大有小,具有很大的偶然性.但从整个气体看,在一定宏观条件(例如一定的压强和体积)下,气体分子的平动动能的平均值却具有确定的数值,并在宏观上表现为气体具有一确定的温度.分子运动愈剧烈,平均平动动能就愈大,而气体的

温度就愈高;又如容器中的气体分子频繁地碰撞容器壁,就个别分子来说,它每次碰在器壁的什么地方,给予器壁多大的冲量都是不规则的、偶然的.但是就整个气体来说,大量分子碰撞器壁的综合平均作用,在宏观上就表现为一个持续的恒定的气体压强.由上述例子可见,热运动的特点是:组成宏观物体的大量微观粒子的个别运动是不规则的和偶然的,但在总体上却存在着确定的规律性.这种支配着大量微观粒子集体的综合性质和行为的规律性称为统计规律性.正是这种特点,使热运动成为区别于其它运动形式的一种基本运动形式.

二、热学的研究方法

热学理论因其研究对象的特殊性,因而存在着两个重要分支,其一是宏观理论,即热力学;其二是微观理论,即统计物理学.宏观方法从对物体的热现象的直接观察和实验所总结出来的基本实验定律出发,通过逻辑推理及数学演绎,找出物体各种宏观特性之间的相互关系,从而解释物质的热性质,但它并不涉及物质的微观结构.微观方法则是从物质是由大量的微观粒子组成这一基本观点出发,运用统计方法,把宏观物体的性质作为微观粒子热运动的统计平均结果,从而找出微观量与宏观量之间的关系,其目的是从微观的分子运动来解释物质的宏观热性质.

根据上述,我们不难发现宏观理论有高度的可靠性和极大的普遍性,可以用来检验微观理论的正确性,但对特殊物质的特性不能给出具体的知识,需要从实验观测中,得到必要的数据.而微观理论则深入到物质的微观结构中去揭示热现象的本质,它能解决一些宏观方法所不能解决的问题,使宏观理论获得更为深刻的意义.它的局限性在于它对物质的微观结构模型所作的简化假设受到人们对物质微观世界认识水平的限制,使得理论结果与实际不能完全符合,有一定的近似性.宏观方法与微观方法二者的很好结

合恰好在研究物质热运动的两个方面彼此联系,而又相互补充.如果说,牛顿力学描述宏观世界中物体的运动规律,量子力学支配微观世界中粒子的行为,那么我们可以认为热学就是把宏观世界与微观世界连结起来的一座桥梁.

本著述的内容可概括为三个方面:一是热力学的物理基础,它包括温度的定义和热力学第零定律、热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律等;二是分子运动论的基本观点及其处理问题的思想方法,并主要讨论气体的压强、速率和速度等统计分布以及输运现象等问题;三是物质的热性质,例如实际气体、固体及液体的热性质和相变等,即物性学.

三、热学发展简史

关于火的利用,人类有着悠久的历史 and 颇为深入的研究.对此可以追溯到久远的古代,古人在生产和生活中早已接触到许多热现象.但是,由于生产和认识水平的限制,在很长的一段时期内,人们对热的本质只有一些初浅的想法.在古代,对于热的本质曾产生过两种不同的看法.古希腊米利都学派的阿那克西曼德(Anaximander,约公元前 611—547)把火看作是与土、水、气并列的一种重要元素,它们都是由某种原始物质形成的世界四大主要元素.爱非斯的赫拉克利特(Heraclitus,约公元前 550—475)更认为火是一切自然现象的统一的基础,他认为整个世界的过去、现在和未来“永远是一团永恒的活火”.后来,西西里岛的恩培多克勒(Empe docles,约公元前 500—430)明确提出四元素学说,认为万物都是土、水、火、气四种元素的数量上不同比例的配合.这种学说与我国殷周之际产生的五行说很相似,五行说认为金、木、水、火、土是构成世界万物的五种基本元素,称为五行.在这些学说中,都把火当作自然界的一个独立的基本要素.另一种观点则把火看作是一种物质运动的表现形式.中国古代提出的元气说,就认为热(火)是物

质元气聚散变化的表现.古希腊学者柏拉图(Plato,公元前427-347)认为火和热本身就是摩擦和碰撞引起的,“但这就是运动”.

17世纪以后,不少人根据摩擦生热现象,认为热是一种特殊的运动.英国的唯物主义哲学家弗兰西斯·培根(Francis Bacon, 1561-1626)在归纳大量经验事实的基础上断言热的实质就是物体内部微观粒子的运动.这个观点影响了许多哲学家和自然科学家,逐渐出现了一些定性的分子运动假设.玻意耳(Robert Boyle, 1627-1691)认为热是“物体各部分发生的强烈而杂乱的运动”;笛卡尔(René Descartes, 1596-1650)把热看作是物质粒子的一种旋转运动;胡克(Robert Hooke, 1635-1703)用显微镜观察了火花,认为热“是一个物体的各个部分的非常活跃和极其猛烈的运动”;牛顿(Isaac Newton, 1642-1727)也指出物体的粒子“因运动而发热”.到1738年,伯努利(Daniel Bernoulli, 1700-1782)则从气体分子与器壁碰撞的概念导出了玻意耳定律.18世纪40年代,罗蒙诺索夫(Ломоносов, 1711-1765)明确提出了热是物质内部分子运动的表现以及气体分子运动是无规则的重要思想.但是总的说来,热的运动学说当时由于还缺乏精确的实验根据,尚未形成科学的理论.

18世纪中叶以后,系统的计温学和量热学的建立,使热现象的研究走上实验科学的道路.当时,由于各种物理现象的相互联系尚未被揭示出来,还由于化学的进展以及形而上学思想的影响,大多数物理学家以孤立的、片面的观点看待事物.所以就用一种臆想的特殊物质——热质来解释自然界的冷热变化.人们认为热质是一种没有质量但却具有可流动性的物质,它可渗入一切物体之中,热质可以从一个物体传到另一个物体,但既不能产生,也不能消灭,这一学说被称之为热质说.热质说可以成功地说明有关热传导和量热学中的大量实验结果,但不能说明摩擦生热现象,因此它虽流行,但始终没得到科学界的普遍承认.最早用实验结果来否定热

质说的是伦福德(Count Rumford, 1753—1814)和戴维(H. Davy, 1778—1829),他们在1798年和1799年先后以金属钻削实验和两块冰在真空容器中相互摩擦而导致融化的实验,对热质说进行了有力的反驳。

19世纪40年代,德国医生迈耶尔(Robert von Mayer, 1814—1878)、德国物理学家和生理学家亥姆霍兹(H. Helmholtz, 1821—1894)、英国律师格罗夫(W. R. Grove, 1811—1896)、丹麦物理学家柯尔丁(L. A. Colding, 1851—1888)等先后通过不同的研究途径确定了热力学第一定律,即能量守恒与转化定律。特别是英国物理学家焦耳(James Prescott Joule, 1818—1889)所做的测定热功当量的大量精确实验,给予了热力学第一定律以坚实的实验基础。

1824年,法国青年工程师卡诺(Sadi Carnot, 1796—1832)研究了理想热机的效率问题。在热力学第一定律建立以后,德国物理学家克劳修斯(R. E. Clausius, 1822—1888)和英国物理学家开尔文(Kelvin, 即 W. Thomson, 1824—1907)重新分析了卡诺的工作,各自独立地发现了热力学第二定律。这一定律的基本内容是:涉及到热的过程是不可逆的。从而在把两个基本定律应用到各种具体问题的过程中,人们找到了反映物质各种性质的相应的热力学函数。

1850年前后,物理学界普遍认识到了热和分子运动的紧密联系,使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。克劳修斯、麦克斯韦(James Clerk Maxwell, 1831—1879)和玻尔兹曼(Ludwig Boltzmann, 1844—1906)的工作为分子运动论奠定了基础。克劳修斯运用统计方法正确地导出了玻意耳定律,得到了气体的压强与分子的平均平动动能成正比,而分子的平动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。麦克斯韦最先得到了分子速度分布律(1859)。玻尔兹曼则进一步在速度分布律中引进与保守力场(1868)相应的势能,从而得出了玻尔兹曼按能量分布定律:所有这

些工作使气体分子运动论从一些定性的论据发展成一个系统的定量的理论。

在气体分子运动论的发展过程中,一个新的观念即概率的考虑在物理学中出现了.人们便逐渐认识到,任何试图测定每个分子运动的企图是困难的和没有意义的,压强、温度等宏观性质都是大量分子杂乱运动的宏观表现,所以需要考虑的是这些分子运动的平均性质.在1870年以后,玻尔兹曼和麦克斯韦都提出了研究宏观平衡性质的概率统计法.1887年玻尔兹曼从概率概念出发,给予热力学第二定律以统计解释.这些工作为统计力学奠定了基础.1902年吉布斯(Joseph Willard Gibbs, 1839-1903)出版了他的统计力学著作《统计力学的基本原理》,把玻尔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,从而使热学上很多与平衡态有关的问题获得了普遍的解决.统计力学理论使热力学过程的不可逆性失去绝对的意义,它指出任何宏观平衡态都必然伴随着永不停息的微小涨落.这种涨落说明了布朗(Robert Brown, 1773-1858)在1827年发现的悬浮在液体中的超显微粒子持续的无规则运动(布朗运动),1904年、1905年斯莫卢霍夫斯基(Smoluchowski, 1872-1917)和爱因斯坦(Albert Einstein, 1879-1955)提出和完成了关于布朗运动的统计理论。

可见,气体分子运动论是统计物理学的前身.这二者和涨落理论一起构成了统计物理学的三个组成部分.本著述作为普通物理的一个组成部分将不全面介绍统计物理学,而只限于讨论分子运动论的一些基本问题。

上世纪末和本世纪初,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(M. Plank, 1858-1947)提出了能量量子化的假设.这种假设成功地解释了黑体辐射问题,也正确地解释了气体热容量和固体热容量随温度变化的规律.这一进展最

终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 50 年代以后,非平衡态热力学和统计物理学理论得到迅速发展.60 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的理论,在物理学、化学、生物学、医学、生态演化、天体演化等领域内的应用,都取得了重大成功.但是,相对于平衡态理论来讲,非平衡态理论仍然还很不完善,有待继续地研究和发展。

第一章 热力学第零定律与温度

这一章作为热学宏观理论的基础,我们将首先介绍在宏观方法中如何描述一个热力学系统的平衡态,进而研究如何根据热平衡关系给出热力学中的重要物理量——温度这一概念的定义,并以各种经验温标为例阐述温度测量的依据和标度方法,然后着重介绍理想气温标和理想气体系统的物态方程。

§ 1.1 热力学系统的平衡态及其状态参量

对于物理问题的研究,我们总是要明确所选定的是哪一个物体或物体系作为我们研究的具体对象.在热学研究中尤其强调应当指出被研究的物体或物体系,以及与之相联系的又是那些物体或物体系.

一、热力学系统和它的外界

如上所述在各种现象的研究过程中,人们通常只注意某一物体或物体系,并在想象中把这一物体或物体系同它周围的那些物体隔离,这一被隔离并确定为我们研究对象的物体或物体系叫做系统,它的状态及其变化规律就是我们所要研究的内容.在系统外部,与系统的状态及其变化直接紧密相关的一切物体或物体系叫做系统的外界,通常简称为外界.热学研究的客体是由大量分子、原子组成的物体或物体系,研究的内容是这个系统的热性质及其热运动与机械运动等其它运动形式之间的相互转化,这样的系统称为热力学系统,常常也简称为系统.一给定的热力学系统,在一

定的条件下总处于一定的状态.热学所研究的就是热力学系统的宏观状态及其变化规律.

二、热力学系统的平衡态

平衡态是热力学系统各种宏观状态中一种最简单而又十分重要的特殊情形.所谓平衡态是指在不受外界影响的条件下,系统的所有可观测的宏观性质都不随时间变化的状态.这里所说的不受外界影响,是指外界对系统既不作功也不传热,但是并不要求系统不受外力的作用.定义要求虽有外力,但只要外力不作功,对系统的热力学状态没有影响(在同时不传热的条件下)就行了.

举例来说,将一烧红的铁块投入一盆冷水中,铁将逐渐变冷,附近的水逐渐变热,从而引起水中各处的冷热情况变成不均匀.离铁块近的地方水较热,远的地方水较冷.经过一段时间以后,铁块和水(包括水的各个部分)将达到冷热均匀的状态.如果没有外界影响,铁块和水这一系统将保持这一状态而不再发生宏观变化,这个状态就是平衡态.又如,在一个敞口容器中盛一些水,水就会不断蒸发.但把容器封闭后,经过一段时间,上部的水蒸气将达到饱和状态.如果没有外界影响,水和蒸气组成的系统将不再发生宏观变化,即达到了平衡态.

类似于这样的例子还可以列举很多.

上述例子表明,不受外界影响和系统的所有宏观性质不随时间变化是判断系统是否处于平衡态的两个重要依据,二者缺一不可.特别需要指出,即使系统处于所有宏观性质不随时间变化的稳定状态,只要不满足第一个条件,就不是平衡态.例如,两端分别与冷热程度不同的恒温热源接触的金属棒经过一段时间后,棒上各点将有确定的冷热状态(不随时间变化),已形成确定的温度分布,即棒处于稳定状态.不言而喻,这种稳定状态是在外界热源的维持和热传导过程不断进行的情况下实现的.所以,系统并非处