

高等师范专科学校交流教材

热 学 基 础

刘昌年 尹殿云 任宝祥 编

(下 册)



高等师范专科学校交流教材

热 基 础



刘昌年 尹殿云 任宝祥编

再 版 前 言

一、本书问世两年以来，同行同志寄来了许多宝贵意见，肯定这本书的特色和优点，提出批评和改进意见，鼓励我们修订再版。编者得到的最大帮助是进一步明确了，作为师专使用的热学教材，应该在阐述概念上多下功夫。掌握物理概念，这不仅对于培养学生建立物理思想和掌握物理方法起决定作用，还在于在中学物理的热学部分教学中必须使学生掌握鲜明的物质的分子结构图象、热的本质，温度和内能的概念，以及热力学定律的实质等，从而提高这一部分在培养中学生思维能力中所起的作用。

二、必要的课后思考题和习题是为掌握物理概念、建立物理思想和掌握物理方法所必须的，再版中思考题和习题有所增加。

三、本书第三篇物性学基础部分，为了适应培养中学物理教师的要求，涉及内容较多，以致比较庞杂，讲述不够系统也不能深入。建议教师从（1）范德瓦耳斯气体是比理想气体更接近实际气体的模型；（2）液体是介于气体和固体间的分子聚集状态；（3）表面张力和毛细现象；（4）相变和相变潜热等四个方面进行讲述，其余内容可作为学生阅读材料。

四、再版虽然消除了一些缺点和错误，改写了部分内容，但是一定还存在不妥之处和一些错误，敬请同志们指正。

五、我们对在编写和修订中曾提出宝贵意见的同志表示感谢，对鼓励和支持我们再版的同志表示感谢。

编 者

1984年8月

一 版 前 言

本书是根据我国二、三年制高等师范专科学校物理专业教学计划的基本精神，按照二、三年制师专《热学》教学大纲的要求，结合编者几年来讲授热学的体会，并参考了国内外的一些参考书写成的。

本书编写的特点是：

一、重视热学的实验基础，明确建立模型的重要意义，并指出一定模型的局限性。

二、加强在基本概念讲述中的连贯性和逻辑性，特别对于温度概念的讲述贯穿全部内容，逐步深入。

三、整个内容的中心是热现象的宏观理论——平衡态热力学。气体分子运动论以气体为对象揭示热现象的微观机理，引入了处理体系的统计方法。由气体的分子结构进而讲述固体和液体的微观结构，运用热力学的基本原理来研究物质的一些重要的性质以及相变的规律。

四、为了讲述物体的一些重要性质，特别是在等温过程中的一些性质，介绍自由能这一状态函数和它的应用会带来很多的方便。

五、本书适当联系热传递、热机、降水等实际知识，定性地介绍热学在现代科学技术中的应用以及它的发展，并把它们作为培养初中物理教师的必需内容。

六、本书安排较多的例题。在每章之后将习题和思考题合并列为问题，问题的数量和顺序密切与课堂教学相配合。

根据以上特点，本书适用于师范专科学校物理专业的热

学教学，也可以作为中学教师进修之用。

本书由镇江师专刘昌年、泰安师专任宝祥，北镇师专尹殿云等人集体编写，总论和第一章由任宝祥同志执笔；第二章和第三章由尹殿云同志执笔；第四章至第八章由刘昌年同志执笔；全书写成后由刘昌年统一审定。习题主要由镇江师专严仲强编选。由于我们的水平有限，教学经验不足，书中错误在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

1982年6月

目 录

第三篇 物性学基础

第六章 实际气体 范德瓦耳斯方程.....	1
§ 1 实际气体的等温线 物质的临界状态.....	1
§ 2 范德瓦耳斯方程.....	10
§ 3 范德瓦耳斯等温线.....	24
§ 4 实际气体的内能 焦耳—汤姆孙实验.....	31
第六章 问题.....	37
第七章 固体和液体.....	41
§ 1 晶体.....	43
§ 2 晶体中粒子的结合力和结合能.....	48
§ 3 晶体粒子的热运动.....	57
§ 4 液体的一般性质和微观结构.....	68
§ 5 液体的表面性质.....	80
§ 6 毛细现象.....	97
第七章 问题.....	102
第八章 相变.....	105
§ 1 相变 一级相变的普遍特征.....	105
§ 2 气液相变.....	109
§ 3 固液相变.....	120
§ 4 克拉伯龙方程.....	122

§ 5 固气相变 三相图.....	129
* § 6 大气中的含水.....	131
附表 A 饱和水蒸汽压和饱和水蒸汽密度表.....	142
附表 B 干湿球温度计指示的相对湿度表.....	143
第八章 问题.....	144
常用单位与国际单位制换算表.....	146
常用常数表.....	147
参考书目.....	148

【注】 (1) 凡打 * 号的节次 (§) 都是供选讲的内容, 这些内容以及与之相配合的问题, 也是供选用的。

(2) 书中节次内有些内容采用正楷字的方式排印, 这些内容都是为了深入地探讨问题, 而做的较为全面、深刻的阐述, 供教学时参考。

第三篇 物性学基础

物性学本身并不是热学的组成部分。由于以下两个原因，现行教材中往往包含着物性学中的某些内容。原因之一是，要从分子的聚集状态来认识气体、液体和固体，对它们具有的某些宏观性质作微观的解释。这些性质虽然不一定（至少不明显地）都与热现象相联系，如固体的弹性，晶体的结构，物质的比重，等等，但是确实有许多性质本身就是热现象，如相变、热传导、扩散等等。原因之二是：气体、液体和固体是作为研究分子运动论的对象和研究热力学的工作物质。

本篇只包含物性学中 与热现象关系比较密切，在生活和生产中最常遇到的一些现象和规律。它也包含虽不属于以上内容，而在普通物理学的其他部分中又没有适当位置可以安排进去的那些内容，如浸润现象、晶体结构、弹性等。

第六章 实际气体 范德瓦耳斯方程

§1 实际气体的等温线 物质的临界状态

在第四章 §4 中讨论过理想气体的等温过程。在 $p-V$ 图上画出的等温线是以 p 轴和 V 轴为渐近线的双曲线的一条。理想气体状态方程为 $pV = \nu RT$ 。对于一定量的理想

气体，若温度保持不变，它的状态变化过程遵守 $pV = \text{常数}$ （玻意耳定律）。这就是理想气体等温线的解析式。

实际气体遵守玻意耳定律的程度如何，可以通过实验取得数据，画出等温线来和理想气体等温线进行比较。从实际气体的等温线偏离理想气体等温线的各种情况，进一步探讨在理想气体模型的基础上进行修正的途径，寻找能够较好地表示实际气体各种性质的状态方程。

一、实际气体的实验等温线

安德鲁（Andrew）于1869年研究了二氧化碳的等温线，他使用的实验装置的主要部分如图6—1所示。

A 为一坚固的具有导热壁的

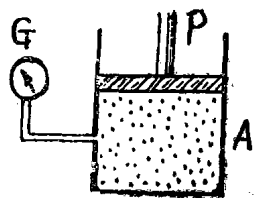


图6—1

气缸，内装二氧化碳气体， P 为活塞，用来压缩 A 中的二氧化碳气体。 G 为压强计，与气缸连通，可测气缸中气体的压强 p ，由活塞的位置可测气缸内的体积 V 。在压缩过程中，经常移去热量以保持 $T = T_e$ 。（ T_e 为外界温度），安德鲁得到的实验等温线如图6—2。图中横轴表示摩尔体积 v （安德鲁原来用比容 $v' = \frac{V}{M}$ 作横轴，因 $v = \frac{V}{M} \mu = v' \mu$ ，故可依

μ 倍放大标度，这里以摩尔体积 v 为横轴，图的形状未变。）纵轴表示气体的压强 p 。

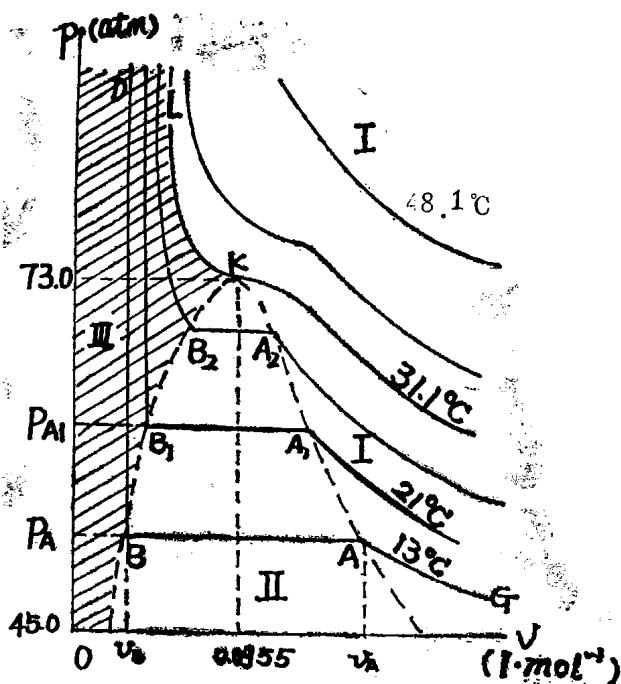


图 6—2

在一定的温度 t 下，用外压强推进活塞，气缸中的气体体积变小，密度变大，压强变大。安德鲁发现在不同的恒定温度下进行的压缩过程具有显然不同的特征。(1)在温度较低时，例如对于二氧化碳在 13°C ，压强增大，体积被压缩到一定程度，即达到图6—2中 A 点所表示的摩尔体积 v_A ，气缸底部或壁上出现液体。在图6—2中 13°C 等温线的 GA 段表示气体的等温压缩过程。保持 A 点所表示的压强 p_A ，不必增大压强，推进活塞进一步减小体积时，液体的量增加而气体（和液体）的压强保持不变，直到气体全部变为液体，活塞紧压在液体上面为止。在图中的 13°C 等温线的 AB 段表示等温等

压液化过程。压强进一步增大，液体进行等温压缩过程，如图中 BD 段所示。（2）在温度较高时，例如对于二氧化碳在 48.1°C ，随压强增大，体积单调地变小，有近似于理想气体等温线的特征。（3）对于二氧化碳， 31.1°C 是一个重要的温度分界。 $t < 31.1^{\circ}\text{C}$ 有液化过程； $t > 31.1^{\circ}\text{C}$ 不会发生液化。在 31.1°C ，压缩气体达到一定状态 K （见图6—2）以后再进行等温（ 31.1°C ）压缩（等温线上 KL 段），气态的密度总是和液态的密度相等，液和气间没有界面是气液不分的状态，因而观察不到的气态向液态的转变。虽然在 KL 段上的每一点都是气液不分的，但若温度稍升即见气态，温度稍降即见液态。

进一步观察图6—2，由右向左， 13°C 等温线的 GA 部分摩尔体积随压强的增加而减小，趋势上（也仅是趋势上）与理想气体一致。到达 A 点，对应的压强约为 49atm ，二氧化碳开始液化，由 A 到 B 继续液化，摩尔体积减小而压强保持不变。因此， AB 是一条平直线（即与 v 轴平行的直线）。达 B 点，二氧化碳全部液化。等温线的平直部分 AB 是气液共存范围， AB 的长度就是气液二态在液化时摩尔体积差，在这范围内的气态是饱和汽。（关于饱和汽将在第八章中详细讨论。）

单一气体的摩尔体积和单一液体的摩尔体积是各该物质 1mol 所占有的体积，

$$v = \frac{V}{\nu},$$

式中 ν 为物质的量（摩尔数），液气共存平衡态的摩尔体积具有平均的意义，而计算方法与上式相同，

$$\overline{v} = \frac{V}{\nu}, \quad (6.1)$$

式中 ν 为气体的和液体的总摩尔数。 V 为气体和液体的总体积。

由 B 到 D , BD 线极陡, 说明液态二氧化碳不易压缩的事实, 即等温压缩系数 $K = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 较小。等温线和理想气体等温线没有任何相似之处了。(理想气体是不会液化的。) 也就是说, 实际气体二氧化碳不遵守理想气体状态方程。再看 21°C 等温线, 压强增大, 变化趋势与 13°C 等温线相同, 唯平直部分较前为短, 即图中 $A_1B_1 < AB$, 而饱和汽压强则较前为高, 即 $p_1 > p$ 。当温度逐渐升高, 等温线上的平直部分逐渐缩短, 而饱和汽压强却逐渐升高。当温度升至 31.1°C 时, 等温线的平直部分缩成一点 K , 温度再升高, 虽在高压下, 二氧化碳已不可能被液化。同时看出, 温度愈高, 如图中 48.1°C , 相应的等温线愈接近理想气体等温线的双曲线形状了。

二、物质的临界状态

在图6—2中, $A, A_1, A_2 \dots$, 是等温压缩气体时液化开始点, $B, B_1, B_2 \dots$, 是液化终了点。随温度的升高, 液化点开始向左移, 即气态的摩尔体积逐渐变小, 而液化终了点向右移, 即液态的摩尔体积逐渐变大。前者因温度升高使饱和汽密度加大; 后者因热膨胀而使液态的体积变大。 $AB, A_1B_1, A_2B_2, \dots$ 所表示的气液两态摩尔体积差将随温度的增大而缩小。最后, 温度升高到一特定值, 液化开始点与液化终了点重合于图中的 K 点。

当等温线的平直部分正好缩成一点时的温度，对于二氧化碳是304.3 K，称为该气体的临界温度，以 T_k 表示。与临界温度相对应的等温线称临界等温线。从图6—2中曲线的平直部分随温度的升高而缩短的趋势来看临界等温线上的 K 点是一个水平拐点，即有 $\frac{dp}{dv}=0$ (水平切线) 和 $\frac{d^2p}{dv^2}=0$ (拐

点的必要条件)。临界等温线上斜率为0的点 K 称为该气体的临界点。临界点所对应的状态称为临界态，它的状态参量是临界压强 p_k 和临界摩尔体积 v_k 。 T_k 、 p_k 、 v_k 并称为临界参量。

实验结果说明：各种气体都有如图6—2的等温线，而不同的气体有不同的临界参量。如图6—2所示，二氧化碳的临界参量是 $T_k=304.3\text{ K}$ ， $p_k=73.0\text{ atm}$ ， $v_k=0.0955\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

表 6—1 几种物质的临界参量表

物 质	临 界 参 量			临界系数 $\frac{RT_k}{p_k v_k}$
	$T_k(\text{K})$	$p_k(\text{atm})$	$v_k(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1})$	
氮	126	33.5	0.0903	3.42
氩	151	52.9	0.0682	3.43
苯	289	49.7	0.134	3.71
水	947	218	0.0550	4.42
氢	33.3	12.8	0.0700	3.05
氨	5.30	2.26	0.0615	3.13

氧	154	50.8	0.0799	3.11
二氧化碳	304	73.0	0.0955	3.58
乙 烯	263	51.0	0.125	3.38
乙 醚	467	35.5	0.282	3.83

临界等温线把 $p-V$ 图分成两个区域。在它右上方，即在图 6—2 中标有 I 的区域是气态单独存在的区域。在临界等温线的左下方的区域又被经过 AKB 的虚线分割为三个小区域：I' 气态单独存在；II 气态与液态共存；III 液态单独存在。I' 与 I 虽都是气态区，但有区别：I 区的气态既然处在临界等温线之上， $T > T_k$ ，单靠增大压强不可能液化。而 I' 区的气态处于临界等温线之下， $T < T_k$ ，压缩气体，使摩尔体积缩小到某一个 v_d 时液化便开始了。状态在 I' 区的气体有时被称作汽或未饱和汽。在 II 区的气体是与液态平衡的汽称作饱和汽。

气体液化的方法是多种多样的。等温压缩只是一种可能的方法。我们可以设想物质处于气态 M (图 6—3)，通过定容加热到达状态 N ，然后再在定压下冷却到液态 D (温度与状态 M 的相同)。在这个转变过程中物质始终以单一的气态或液态存在。因此，只要绕过临界点 K ，可以不经过气、

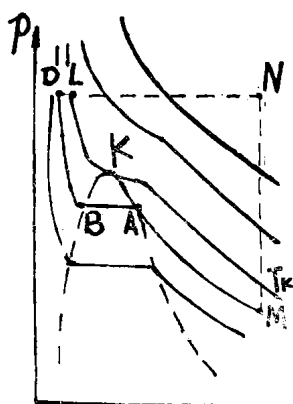


图 6—3

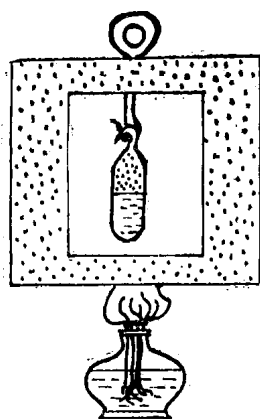


图 6—4 (a)

液两态平衡共存的阶段，如图中过程 AB ，而由气态在图中经过 L 点转变为密度仅较气态略大一微小量的液态（经过气液不分的状态而不经气液分界的平衡状态）。图中 $MABD$ 表示 $M D$ 间的等温压缩过程。

在临界态 K ，液体和饱和蒸汽间的一切差别都消失了，气、液的密度相等，两者间的分界面不见了。表面张力系数为零，汽化热为零。这种现象可以用如图 6—4 (a) 的装置演示出来。在铁皮盒 D 的前后各有玻璃窗 C 便于从盒外观察，盒内悬挂临界态管 T 。临界态管是用硬质玻璃制成，内部密封适量的乙醚。给铁盒加热，见到乙醚液面逐渐升高。

（这仅是一种情况，下面有说明。）可以理解：因温度升高乙醚的密度变小，而饱和蒸汽的密度变大。当温度达到临界温度（乙醚的临界温度 $T_k = 467 K$ ）时，见到液面消失了。图 6—4 (b) 示加热时演示所见的情况 (1) — (4)。

(2) 示液面升高，(3) 示在 T_k 液面消失。当从高于

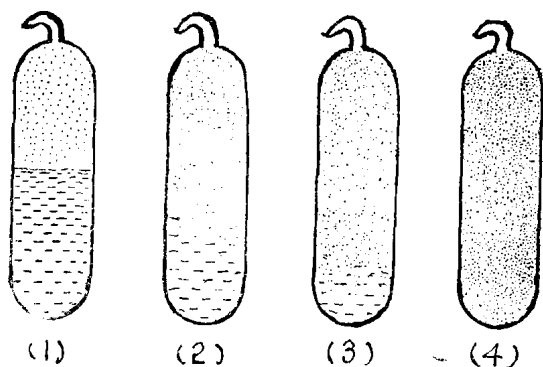


图 6—4 (b)

T_k 的温度把临界态管缓慢冷却下来时，过程进行如 (4) — (1)，(4) 中充满气态物质的管在温度降低到经过 T_k 时突然由透明变为不透明。此现象是由于管内到处出现液滴所造成。液滴在重力作用下迅速落到管底，液面突然出现，管内气态和液态乙醚都又透明了。

上面指出乙醚要适量。

乙醚过多时，平均摩尔体积 $\bar{v}$ 将小于 v_k ；乙醚过少时，平均摩尔体积将大于 v_k 。从

图 6—4(c) 可见，当 $\bar{v}_1 < v_k$ ，加热管时，可能出现完全液态的阶段。再经过如 X 点所表示的气液不分状态，

然后变为气态。当 $\bar{v}_2 > v_k$ ，

加热管时可能出现在气、液平衡中完全气化（如图中 Y 点所示）。严格令 $\bar{v} = v_k$ 是不容易的，但是只要取 $\bar{v}$ 在 v_k 的左面

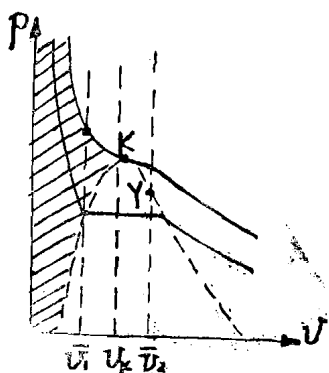


图 6—4 (c)

附近就能够观察到液面的突然消失了。

观察临界液面消失现象使用乙醚方便安全，这是由于乙醚的临界温度较低 ($T_k=467\text{ K}$)，同时临界压强也较低 ($p_k=35.5\text{ atm}$)，假如使用水的话 ($T_k=647\text{ K}$, $p_k=218\text{ atm}$)，温度高一些没有带来太大的不方便，而压强过大，就在选材料和密封操作上带来困难。选用液态气体如液氧等制临界态管需要低温，也就不很方便了。

§ 2 范德瓦耳斯方程

一、更能反映实际气体性质的状态方程

根据上节所介绍的实验结果，可见理想气体的状态方程与实际气体的性质不能符合，尤其在高压或低温下出入更大。为了能够有一个适合于实际气体的状态方程，人们从两个方面入手：一是对特定的气体经过实验得出的经验方程。例如对于在蒸汽机和蒸汽轮机中使用的水蒸汽，人们就是使用一系列的经验方程，每个方程只在一定的温度、压强范围内比较精确。二是对理想气体状态方程加以修正，考虑到作为理想气体模型所忽略的分子体积和分子力。由于忽略了分子体积和分子力，不同气体的特性消失了，抽象的结果得出理想气体状态方程。考虑到实际气体的分子体积和分子力，将发现在状态方程中会出现反映它们特性的物理量。

以前在分子运动论中推导理想气体状态方程时，曾用过两个假设：（1）气体分子被当作质点；（2）气体分子间的相互作用力，除碰撞时外，可以略去不计。范德瓦耳斯 (van der Waals) 认为：由这样的气体分子模型导出的状态方程忽略了分子体积和分子间相互作用力，因而它除了对