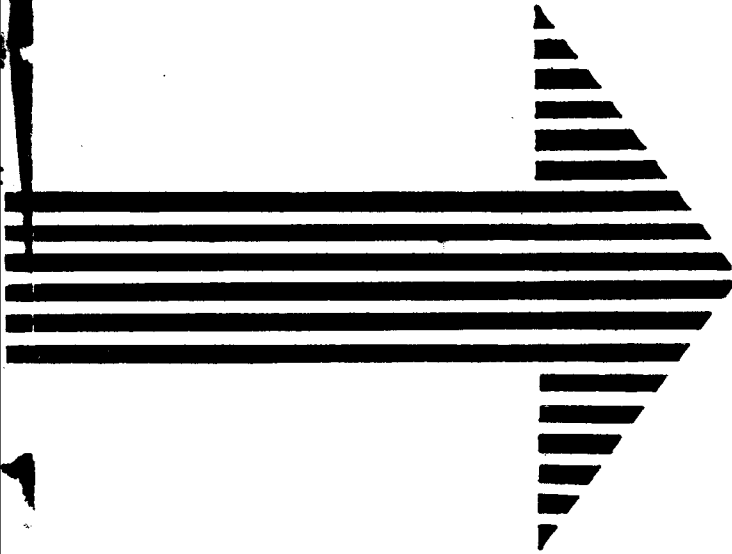




陈中伟 编著

物理学教程第二卷

热学

上海交通大学出版社

热 学

物理学教程 第二卷

陈中伟 编著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

《物理学教程》是上海交通大学普通物理教研室编写的一套革新教材。全书分为力学、热学、电磁学、光学和量子物理基础四卷。

热学为本教材第二卷。内容包括温度、热力学第一定律、热力学第二定律和熵、麦克斯韦-玻耳兹曼分布律等四章。本书中将宏观理论和微观理论作平行交替介绍,以便用较短的篇幅阐明热学的规律和热现象的实质。

本书可作为对物理课程有较高要求的(非物理专业)理工科大学的物理学教学用书,也可作为一般高等院校的教学参考书,并可供中学物理教师参考。

(沪)新登字 205 号

热 学 物理学教程 (第二卷)

出版: 上海交通大学出版社

(上海市华山路 1954 号·200030)

字数: 121000

发行: 新华书店上海发行所

版次: 1994 年 3 月 第 1 版

印刷: 常熟市文化印刷厂

印次: 1994 年 3 月 第 1 次

开本: 580×1168(毫米) 1/32

印数: 1—3400

印张: 4 5

科目: 311—257

ISBN 7-313-01298-5/O.55

定价: 4.20 元

引 言

一、热学的研究对象

温度是与冷热感觉相联系的一个物理量。物体的大小、状态、力学性质和电学性质等都与物体的温度有关，随着物体温度的变化而发生变化。这类和温度有关的物理性质及状态的变化，称为热现象。热现象是组成宏观物体的大量微观粒子(如分子、原子、离子等)集体运动的表现。物体内部大量微观粒子所作的无序运动称热运动。研究物质热现象和热运动规律的学科构成热学，它是物理学的一个分支或组成部分。

在热学中，我们集中注意所研究的那一部分的宏观物体，或者空间的一个有限区域，称为系统。热学系统总包含大量的微观粒子(例如1 mol 的气体内包含 6×10^{23} 个分子)。与系统有相互作用、相互影响的外部环境称为外界。热学所研究的便是热学系统的性质、变化过程，以及它与外界的相互作用。

二、热学的两种理论

系统所表现的宏观性质都是可以由实验操作来测量的，例如，封闭在容器中的气体，它的压强、体积等，这些量描述了系统的宏观性质，属于宏观量。用宏观量描述系统的性质不涉及与物质结构有关的假设，宏观量的数目也只是少数几个。以宏观描述为基础，从观察、实验总结出的热现象规律，这部分理论称热力学，它是热学的宏观理论。

从物质的分子结构或分子运动出发，把宏观系统看作数目巨大的微观粒子所组成。运用力学规律和统计方法，研究热现象的规律，这部分理论构成统计物理学，是热学的微观理论。

热力学的结果，并不依赖于关于物质结构的各种简化的假设，因而常是精确和可靠的，可用以验证微观理论的正确性。然而统

DAG 36/06

计物理学深入到现象的微观运动机理中去，它深入到热现象的本质，对热力学作出完满的解释。因此两种理论各有特色、相辅相成。

本教材将交替介绍两种理论，使我们能在较短的篇幅和时间内，掌握和理解热学的规律、热现象的实质。

目 录

引 言	1
第一章 温 度	1
§1.1 平衡态 状态参量	1
§1.2 温度 理想气体温标	2
§1.3 热力学第零定律	8
*§1.4 气体的状态方程 ^①	9
§1.5 理想气体分子运动的能量	17
*§1.6 杜隆-珀替定律	24
小 结	25
思考题	27
习 题	28
第二章 热力学第一定律	31
§2.1 功	31
§2.2 热量	33
§2.3 内能和热力学第一定律	36
§2.4 准静态过程	39
§2.5 定容摩尔热容量 定压摩尔热容量	45
§2.6 多方过程	48
*§2.7 补充例题	53
小 结	56
思考题	57
习 题	59
第三章 热力学第二定律和熵	63
§3.1 循环 卡诺循环	63

① 目录及正文中标有“*”部分为自学材料

§ 3.2 致冷循环	69
§ 3.3 热力学第二定律	71
§ 3.4 可逆过程和不可逆过程	73
*§ 3.5 卡诺定理 开尔文温标	76
§ 3.6 熵	79
选读材料 1. 回热式致冷机中的逆向斯特林循环	87
选读材料 2. 热力学过程的进行方向和平衡条件	88
小 结	89
思考题	91
习 题	92
第四章 麦克斯韦-玻耳兹曼分布定律	97
§ 4.1 气体分子速率分布函数	97
§ 4.2 麦克斯韦分布定律	100
§ 4.3 玻耳兹曼分布定律	108
§ 4.4 气体内的输运过程	112
§ 4.5 玻耳兹曼关于熵的定义	119
选读材料 3. 用实验验证麦克斯韦速率分布律的 理论和方法	123
选读材料 4. 由玻耳兹曼熵的定义式求理想气体 的熵的表示式	125
小 结	128
思考题	130
习 题	131
部分习题答案和选解	133

第一章 温 度

§ 1.1 平衡态 状态参量

一、热力学系统的平衡态

平衡态是系统宏观状态一种重要的特殊状态，指在不受外界影响的条件下，系统所有可观测的宏观性质都不受时间而变化。

例如，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，直到最后两个物体的各处冷热程度完全均匀为止。这时若无外界影响，则两物体将保持这一状态不变。又如，一个密封的容器盛有一定量的水后，经过一定时间后蒸发现象将终止，上部的水蒸气达到饱和状态，若无外界影响，水和蒸气组成的系统将不再发生宏观变化。这里所说的外界影响，是指对系统做功或传热，所以平衡态是不受外界影响条件之下的稳定状态。

在不存在外力场(或者外力场的作用可略)的情形，一个均匀的系统到达平衡态时，它内部各处每种宏观性质都相同；对于一个非均匀系统(例如密封容器内的水和蒸气组成的系统)到达平衡态时，它内部各处某种宏观性质相同，另一些宏观性质并不处处都相同，但若将系统分为几个部分，则可使得每一部分内各种宏观性质均处处相同。当外力场的作用不能忽略时，一个系统到达平衡态时，它内部某些宏观性质会不均匀。例如地面上不同高度处大气的压强和密度不相同，是由于重力场作用的结果。

二、状态参量

当系统处于平衡态时，经验表明，系统的宏观态只需要有限的少数几个量便可完全确定。例如，封闭在气缸内的一定量的某种

气体，其状态可用体积 V 和压强 p 这两个参量来确定。这种用以确定系统宏观状态的、能由实验测量的、并能独立变化的表示系统宏观状态的少数几个量叫状态参量。用多少个状态参量才能单值地确定系统的一个状态，须根据系统的复杂程度和研究问题的方面而定。气缸内一定量化学纯的气体，体积和压强能独立的变化，并且给出了体积 V 和压强 p 的量值，能完全确定气体的状态，所以需要两个状态参量。对于含有两种分子的混合气体系统，要完全

确定系统的状态，还需要用表征系统化学组成的参量。

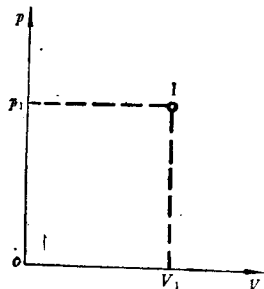


图 1-1

当以独立的状态参量为坐标，建立坐标系时，坐标系中的一个点就代表一个平衡态。对于一定量的气体，选取 p 和 V 为独立的状态参量，作出的坐标系叫 p - V 图， p - V 图中的一个点则表示气体的一个平衡态，(见图 1-1)。所以状态参量也叫热力学坐标。一组热力学坐标与一个平衡态相对应。

§ 1.2 温度 理想气体温标

前面讨论的体积、压强是系统的几何参量和力学参量，它们都不是热学所特有的、直接用来表征系统冷热程度的物理量。热学所特有的物理量温度，最初“定义”为表示物体冷热程度的物理量。怎样定量地、科学地定义温度，揭示温度的本质，将是本章讨论的中心。为了尽快触及温度的实质问题，我们从气体作用于器壁的压强着手讨论。

一、气体的压强

气体的压强是气体作用在容器器壁单位面积上的正压力。它起源于大量气体分子对器壁的碰撞。

假设某种化学纯的气体，由大量质量均为 m 的弹性小球所组

成, 小球的大小与小球之间的平均距离相比可以忽略, 小球之间相互作用力除碰撞瞬间外可以忽略, 这些弹性小球作无序的运动, 碰撞时遵从动能守恒、动量守恒。当气体处于平衡态时, 气体分子与器壁作弹性碰撞。

如图 1-2 所示, 假定所有气体分子的无序运动速率都相等, 等于 v , 让我们来研究以速度 v 、与器壁的法线夹角很接近 θ 角 ($\theta \rightarrow \theta + d\theta$) 的那些分子与器壁发生的碰撞。若我们所考察的气体分子与器壁作弹性碰撞, 则弹性碰撞过程中每个分子的动量沿着器壁的法线方向改变了 $2mv \cos \theta$, 它等于在碰撞过程之中器壁作用于分子的冲量。于是, 在碰撞过程中分子作用于器壁的冲量沿着器壁的法线方向且指向器壁, 其量值为 $2mv \cos \theta$ 。

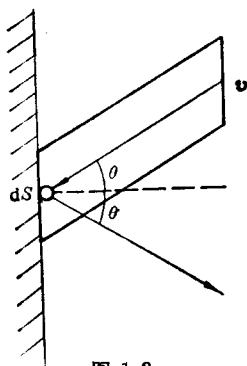


图 1-2

在单位时间内, 以相同速度 v 与器壁 dS 面积碰撞的分子, 必定来自

如图 1-2 所示的斜柱体之内。• 设单位体积内气体分子的总数为 n (n 称为气体分子数密度), 则该斜柱体内的分子总数目等于 $nv \cos \theta dS$ 。由于分子热运动是无序的, 即没有一个方向上运动占优势, 在空间各个方向上机会都均等, 故与速度 v 方向很相近的, 方向处于立体角等于 $d\Omega$ 的微小角锥之内的分子数, 应占比例 $\frac{1}{4\pi} d\Omega$ 。参看

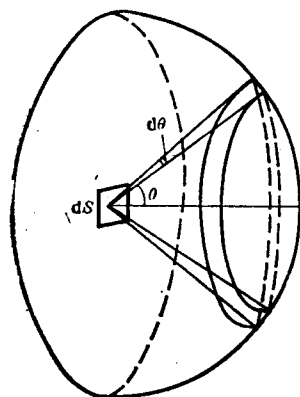


图 1-3

图 1-3, 与器壁法线夹角介于 $\theta \rightarrow \theta + d\theta$ 的、以各种可能方向运动而来与器壁上 dS 小面积发生碰撞的所有分子, 来自半顶角分别为 θ 和 $\theta + d\theta$ 的两个圆锥面之间, 它占有立体角等于 $2\pi \sin \theta d\theta$ 。所以, 速度 v 与器壁法线夹角介于 $\theta \rightarrow \theta + d\theta$, 每秒内与器壁 dS 小面积碰撞的分子数等于

$$(nv \cos \theta dS) \left(\frac{1}{4\pi} 2\pi \sin \theta d\theta \right) = \frac{1}{2} nv \sin \theta \cos \theta d\theta dS.$$

在单位时间内这些分子作用于 dS 小面积的冲量, 亦即正压力应等于

$$(2mv \cos \theta) \left(\frac{1}{2} nv \sin \theta \cos \theta d\theta dS \right) = nmv^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta dS.$$

以各种可能的方向 (θ 介于 0 到 $\frac{\pi}{2}$ 之间) 与器壁 dS 小面积发生碰撞的分子, 作用于 dS 面积的正压力应等于

$$nmv^2 \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta dS = \frac{1}{3} nmv^2 dS.$$

于是气体作用于单位面积器壁的正压力, 即⁴气体的压强

$$p = \frac{1}{3} nmv^2.$$

注意到实际上所有气体分子热运动的速率不可能都相等, 因此上式中分子速率的平方 v^2 , 它应以分子速率平方的平均值 $\overline{v^2}$ 来替代, 这样气体的压强应表达为

$$p = \frac{1}{3} nm\overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m\overline{v^2} \right). \quad (1.1)$$

上式中的 $\frac{1}{2} m\overline{v^2}$ 为气体分子作为质点的动能的平均值, 即气体分子的平均平动动能。由此可见, 从微观上看, 气体的压强取决于两个因素: 气体分子数密度和气体分子的平均平动动能。

二、理想气体温标

从宏观上看, 一定量的气体作用于器壁压强的大小取决于气体的容积的大小以及气体的冷热程度。通常用来量度温度的温度计, 例如水银温度计、酒精温度计、电阻温度计等, 它们利用了某种指定的物质(如水银)。以及它的某一属性(如水银的体积, 它表现为毛细管内水银柱的长度), 规定了标准温度点(如一个大气压下的纯水的冰点和沸点), 并且人为地规定, 这种测温物质的测温属性和温度之间存在着线性关系。但精确的实验测量表明, 不同的物质的不同的测温属性随温度的变化关系是不同的, 因此若规定某

物质的某一测温属性是线性变化的,则另一物质的这一测温属性,或者同一物质的另一种测温属性就不再是线性的了。这样建立的各种温标称经验温标,各种经验温标不可能一致。怎样建立一个理想的温标呢?至少在理论上怎样去建立,这是这一节所要探索的。

设容器内气体共有 N 个分子,则容积为 V 时气体分子数密度 $n = \frac{N}{V}$ 。若气体分子取上一段所叙述的无序运动的、自由运动着的弹性小球模型,则压强和体积的乘积满足

$$pV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right). \quad (1-2)$$

因此只要气体分子的平均平动动能 $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$ 量值保持不变, p 将与 V 成反比变化, pV 乘积保持不变。

如果从理论上定义,气体的温度由气体分子的平均平动动能所单值决定,那么上述气体必定遵从玻意耳定律:一定量的气体保持温度不变时,它的压强和容积的乘积是一个常量。如果进一步从理论上规定气体的温度 T 与气体分子的平均平动动能成正比,即

$$T \propto \frac{1}{2} m \bar{v}^2,$$

写成等式

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \bar{v}^2. \quad (1-3)$$

(比例系数写成 $\frac{3}{2} k$ 的道理见后面) k 称为玻耳兹曼常数。这样定义的温标,使我们得到气体的压强、体积、温度三者之间满足方程

$$pV = NkT = \frac{N}{N_0} (kN_0) T = \nu RT,$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗常数,即 1 mol 物质的粒子数,所以

$$\nu = \frac{N}{N_0} = \frac{Nm}{N_0 m} = \frac{M}{M_{\text{mol}}}$$

(M 为气体质量、 M_{mol} 为气体的摩尔质量) 为气体的摩尔数, R 为 1 mol 气体的普适常量。方程

$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \quad (1-4)$$

即是理想气体的状态方程。从理论上讲, (1-3)式所定义的温标即是理想气体温标。

实验表明, 在通常的压强(几个大气压)之下, 各种实际的气体只是近似地遵从(1-4)式。但是, 如果气体越稀薄(气体的密度 ρ 越小), 则近似程度越好, 在压强趋近于零的极限下, 一切气体都严格遵从(1-4)式。这表明, 在上述情形下, 一切气体都有一共同点: 可采用我们前面所述的分子模型, 因此表现出共同的规律性。严格遵从(1-4)式的气体称理想气体, 前面所述的气体分子模型即是理想气体的分子模型。

实用上可用低压气体温度计来实现理想气体温标。在定容的情形下, 规定气体的压强和温度成正比; 或在定压的情形下, 规定气体的容积和温度成正比。国际单位制中, 规定水的三相点(纯水、纯冰和水蒸气平衡共存的温度, 相应的压强为 4.58 mmHg)为

$$T_{tr} = 273.16\text{K},$$

则定容气体温度计中, 气体的温度 T 由气体的压强 p 给出

$$T = 273.16 \frac{p}{p_{tr}} (\text{K}),$$

式中 p_{tr} 为气体温度等于水的三相点时, 气体温度计内气体的压强。对于定压气体温度计来说, 气体的温度 T 由气体的体积 V 给出

$$T = 273.16 \frac{V}{V_{tr}} (\text{K}),$$

式中 V_{tr} 为气体温度等于水的三相点时, 气体相应的体积。

后面我们将根据热力学原理定义的热力学温标 (参看第三章), 它与理想气体温标是一致的。用热力学温标重新定义的摄氏温标规定如下:

$$t = T - 273.15,$$

式中 t 为摄氏温度, T 为热力学温度, 它们的单位分别是摄氏度 $^{\circ}\text{C}$ 和开尔文 K 。在新的定义下, 水在一个大气压下的冰点和沸点, 非常接近于 0°C 和 100°C 。这就是为什么选取纯水的三相点 T_{tr} 等于 273.16K 的道理。

[例 1-1] 试确定波耳兹曼常数 k 。

[解] 由 1 mol 气体在标准状态 (即压强 $p_0 = 1 \text{ atm}$ 、温度 $T_0 = 273.15 \text{ K}$) 下占有容积 $V_0 = 22.4141 \text{ l}$, 可求出气体的普适常量为

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \times 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.4141 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}}{273.15 \text{ K}} \\ = 8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K}).$$

由玻耳兹曼常数 k 和气体的普适常数 R 之间的关系, 且采用阿伏伽德罗常数 $N_0 = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$, 可求出

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})}{6.022 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

[例 1-2] 求在 0°C 和 1 atm 下, 1 cm^3 气体内含有多少个分子?

[解] 由 $p = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T = 273 \text{ K}$, 代入 $p = nkT$ 式得到分子数密度为

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} = 2.69 \times 10^{25} / \text{m}^3,$$

故 1 cm^3 中分子数 N 为

$$N = nV = 2.69 \times 10^{25} \times 10^{-6} = 2.69 \times 10^{19} (\text{个分子}).$$

[例 1-3] 估计室温下, 氧气、氢气分子的平均平动动能和热运动的速率。

[解] 令 $T = 300 \text{ K}$, 分子的平均平动动能为

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J} \\ = 0.0388 \text{ eV}.$$

由此可进一步求出分子热运动速率平方的平均值

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m},$$

它的平方根, 称为方均根速率, 记作 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 应等于

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3(kN_0)T}{(mN_0)}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}}.$$

对于氧气 $M_{\text{mol}} = 32.0 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$, 氢气 $M_{\text{mol}} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ kg/}$

mol, 代入上式分别得

$$\text{氧气} \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{32.0 \times 10^{-3}}} = 483 \text{ m/s},$$

$$\text{氢气} \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{2.00 \times 10^{-3}}} = 1.93 \times 10^3 \text{ m/s}.$$

由此可见,对于氧气、氮气等气体分子,在室温下热运动的平均速率约每秒几百米,与气体中的声速有相同的数量级。

§ 1.3 热力学第零定律

我们已经从微观理论出发揭示了理想气温度的实质,并且建立了理想气体温标。讨论中只局限于理想气体系统。在这一节里,我们将从热力学的观点出发,探讨任意热学系统的温度的严格的科学定义。

一、热平衡

若两个系统之间仅用一层薄金属壁分隔开,使它们紧密连接,通常我们会观察到两个系统的状态都会发生变化。例如气体系统的压强和体积发生变化,金属棒的长度的增减。最后两个系统的状态都达到稳定,例如气体系统的压强、体积不再变化。这时,称两个系统之间处于热平衡。两个气体系统处于热平衡时,它们的压强(或体积)可以不等,但各自保持稳定的量值。达到平衡所需要的时间决定于两个系统的性质,并且和系统之间的接触条件密切相关。若隔离物的选取使得到达热平衡所需要的时间极长、极长,以致在一段较长的时间后,两系统状态都没有明显的变化,则称隔离物为“绝热壁”。所以绝热壁是一种理想模型,用绝热壁分开的两个系统,其中一个系统热学状态变化不会直接对另一系统产生影响。反之,像薄金属壁分开紧密连接的两个系统,一个系统状态的变化必定会影响到另一系统状态的变化,称这样的隔离物为透热壁。由透热壁连接的两个系统称为处于热接触。所以热接

触的两个系统,当它们各自的状态都保持不变时,两个系统处于热平衡。

二、热力学第零定律

无数实验事实表明:若系统 A 和系统 B 处于热平衡(即如果让它们热接触,它们的状态都会保持不变),又系统 B 和系统 C 也处于热平衡(如果让系统 B 、 C 热接触,它们各自的状态同样保持不变),则发现系统 A 和 C 必定处于热平衡。这一结论称为热力学第零定律:若两系统都与第三系统处于热平衡,则这两系统彼此处于热平衡。热力学第零定律说明,热平衡关系是可传递的。

热力学第零定律表明,处于同一热平衡状态的所有热学系统都具有共同的宏观性质,这个宏观性质就是温度,它将决定系统是否和别的系统处于热平衡。一切互相热平衡的各个系统都具有相同的温度。利用这一点,使我们能够用温度计去测量被测物体的温度。只要让温度计与被测物体热接触,同时使温度计在到达与被测物体热平衡的过程中对被测物体影响尽可能地小,即被测物体的温度不受使用温度计而有可觉察的改变,这时温度计的温度就等于被测物体温度(并且并不因为使用温度计而改变被测物体的温度)。这样人们利用温度计分别与几个物体热接触,就可以把并不直接热接触的几个物体的温度加以比较。例如用定容气体温度计测量,则各个物体的温度就可以用该温度计中气体的压强作为统一标准进行测量而加以比较。

*§ 1.4 气体的状态方程

一、混合理想气体的状态方程

前面我们讨论的理想气体仅限于化学纯的气体,现在我们要讨论由几种气体组成的混合气体,讨论它的压强、体积和温度之间遵从的方程。

设混合气体由两种气体组成, 第一种气体分子的质量为 m_1 , 气体的摩尔质量为 $M_{\text{mol},1}$; 第二种气体分子的质量为 m_2 , 气体的摩尔质量为 $M_{\text{mol},2}$ 。若容积为 V 的容器内, 第一种气体的质量为 M_1 , 第二种气体的质量为 M_2 , 混合气体处于平衡态, 压强为 p , 温度为 T 。

从微观理论出发, 混合气体的压强是两种气体分子共同与器壁碰撞作用的结果。对每一种气体而言, 它对单位小面积的器壁, 在单位时间内作用的冲量, 可用(1-1)式表示。即每一种气体在单位时间内作用于单位小面积的冲量等于

$$\frac{1}{3} n_i m_i \bar{v_i^2} (i = 1, 2),$$

式中 n_i 表示该种气体的分子数密度, m_i 为分子质量, $\bar{v_i^2}$ 是该种分子的速率平方的平均值。由于每种气体作用于器壁小面积上的冲量方向相同, 两种气体作用在器壁小面积上的冲量的矢量和, 它的量值等于两种气体冲量的量值之和。因此, 混合气体的压强应等于

$$p = \frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{v_1^2} + \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{v_2^2}.$$

注意到容器内只有第一种气体单独存在, 则它的压强

$$p_1 = \frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{v_1^2},$$

若容器内只有第二种气体单独存在, 则它的压强

$$p_2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{v_2^2}.$$

由此可见, 混合气体的压强等于各个组成气体单独存在时产生的分压强之和。

$$p = \sum_i p_i. \quad (1-5)$$

这一规律称为道尔顿分压定律。显然, 混合气体多于两种气体组成时, 这一定律同样成立。

由于气体分子的平均平动动能的量值的大小, 决定于气体的温度, 因此在温度 T 的平衡态中, 各个组成气体的分子平均平动动