



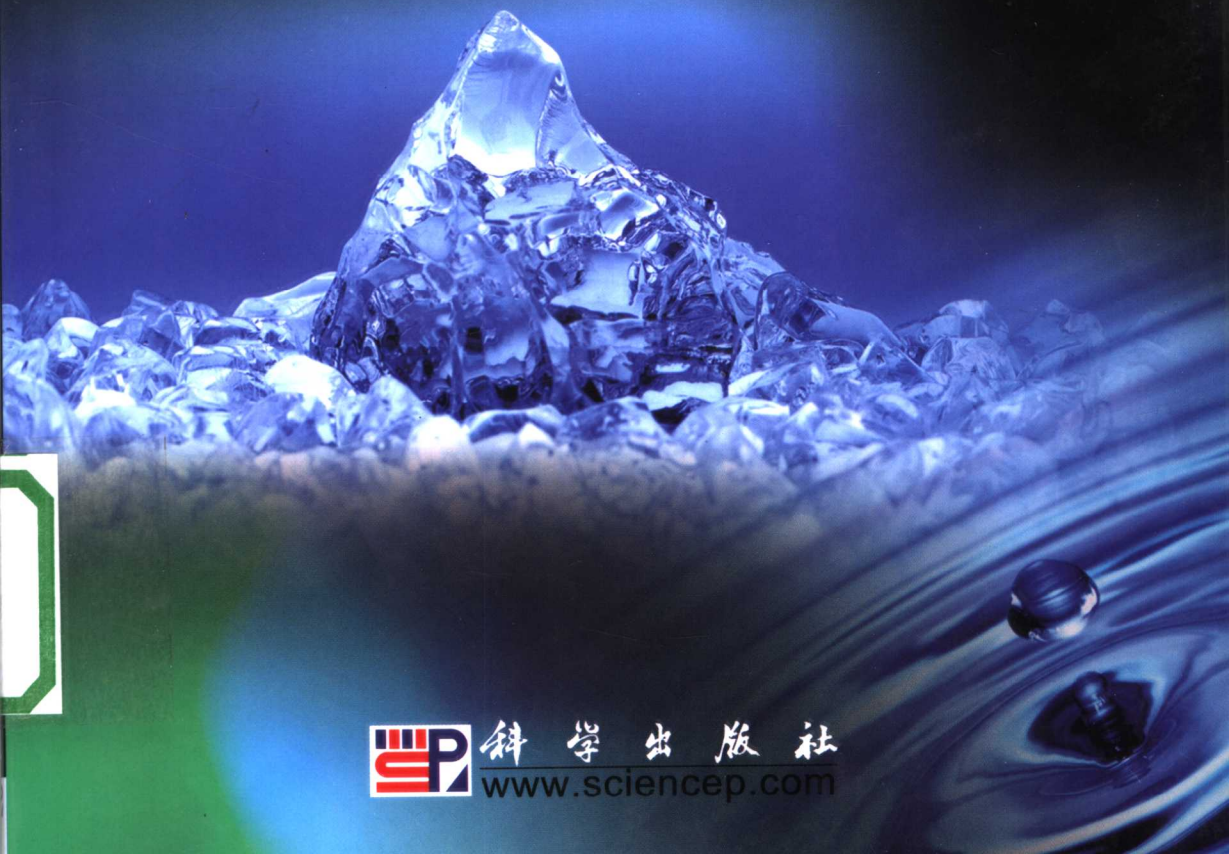
21世纪高等院校教材

普通物理教程之二

# 热学

(第二版)

◎ 张玉民/编著



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

21 世纪高等院校教材  
普通物理教程之二

# 热 学

(第二版)

张五民 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书简明、系统地阐述了热学的基本内容。作者在准确、清晰地阐述热学基本概念和规律的同时,注重反映与热学内容相关的前沿学科知识以及与其他学科的联系。书中例题内容丰富、取材广泛,既有利于读者加深对基本概念和规律的理解,也有利于培养其分析和解决问题的能力。

本书可作为综合大学、工科院校以及师范院校的热学教材,也可供有关人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

热学/张玉民编著. —2版. —北京:科学出版社,2006

21世纪高等院校教材·普通物理教程之二

ISBN 7-03-015185-2

I. 热… II. 张… III. 热学-高等学校-教材 IV. O551

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 035359 号

责任编辑:昌盛 赵 靖/责任校对:赵桂芬

责任印制:安春生/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2000年5月第一版 开本:B5(720×1000)

2006年1月第二版 印张:15

2006年1月第六次印刷 字数:278 000

印数:17 001—21 000

定价: 18.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

## 序

今年是世界物理年，中国科学技术大学的几位教授编写的这套普通物理教材即将与读者见面，是对物理年的一份厚礼。

物理学是整个近代科学技术的基础，它是培养和提高学生科学素质、创新思维方法和科学研究能力的重要基础课。中国科学技术大学创办几十年来，培养出了大批的优秀人才，他们基础厚实、思维活跃、具有开拓精神、后劲足，受到了国内外用人单位的称赞。科大办学的成功经验之一就是科大自创办以来一直十分重视数学、物理等基础课教学。几十年来科大积累了丰富的基础课教学经验，编写这一套普通物理教材的几位教授他们都已在科大执教几十年，他们一边从事教学，一边从事科研，这一套教材是他们几十年教学成果的结晶。在这套书中作者较好地处理了下面几个关系：

一、较好地处理了经典物理和近代物理的关系。在书中他们强调经典物理的基本理论和基本规律的系统性和完整性，但尽量砍去枝蔓、压缩篇幅，同时对内容结合紧密又较易延伸的有关近代物理内容增加了有关章节和段落。

二、较好地处理了理论联系实际的关系。在保持物理学基本规律和基本理论的系统性的同时，在选择例题和习题时，作为基本原理和基本规律的应用，尽可能联系实际，特别是增加与近代高技术相联系的内容。

三、较好地处理物理和数学的关系。作为普通物理，他们既重视了物理图像、物理概念的阐述，同时也具有一定的数学深度，以提高学生解决实际问题的能力。

四、较好地处理传播知识和培养学生素质之间的关系。在书中他们注重了培养学生的科学素质和创新力思维方法的培养，使学生逐步领悟和掌握物理学中每解决一个关键问题时，如何提出问题、建立模型、发现规律、创立理论等一整套思维方法和实验分析手段，使学生既要看到物理学发展史中科学家的作用，又要懂得科学的发展是一个继承和积累的过程。在书中介绍了一些重要科学家在为科学做出重大贡献时所表现出来的特殊品格和献身精神，使学生得到启迪。

今天，这套书与读者见面了，我对科大几十年来物理教学的这一成果感到由衷的高兴，盼望今后更多的好教材层出不穷。

杨国桢

2005年11月

## 前 言

随着高校教学改革的深化,大学物理课程的教学学时被大量压缩调整.物理课程中的热学教学学时,理科院系一般从 54 学时压缩至 30 学时左右,工科院系一般也从 32 学时压缩至 24 学时左右.热学课程的学时这样大量压缩之后,仍沿用原来四五十万字的大部头热学教材进行教学就困难了.本书正是为解决当前热学教学中的这一困难而编写的.

为了使本书在作为热学课程教材时,既不会降低课程的质量水平,又能使其篇幅压缩在与当前热学课程的教学学时相适应的范围内,我们将本书的内容取材集中在热学的基本概念、热现象的重要实验事实、热学中的基本规律及其重要应用上,并精选适当数量的例题帮助读者加深对这些内容的理解和培养他们分析解决问题的能力.同时,书中尽可能避免重复中学物理课程的内容,在文字叙述上尽量做到精确清晰、简明扼要.本书篇幅在 25 万字左右,分为 6 章.对于 30 学时左右的热学课程,可以讲完本书六章内容.若只有 24 学时左右的热学课程,可以讲本书的前五章内容.本书在体系上,采取把热现象的宏观描述同微观描述分开阐述的方式,这样便于读者阅读本书时思路清晰,并对全书内容易于形成整体连贯的图像.在基础课教材内容更新和适当反映当前科学前沿成果方面,本书也作了一些努力.

由于作者学识与经验所限,不妥和错误之处在所难免,敬请广大读者批评指正.

张玉民

2005 年 6 月

于中国科学技术大学

# 目 录

<b>第 1 章 热学基础知识与温度</b> .....	1
1.1 热学基础知识 .....	1
1.1.1 热现象及其宏观理论 .....	1
1.1.2 热运动与热现象的微观理论 .....	2
1.2 热力学系统、状态与过程 .....	15
1.2.1 热力学系统 .....	15
1.2.2 系统状态与状态参量 .....	15
1.2.3 准静态过程 .....	18
1.3 热力学第零定律与温度 .....	19
1.3.1 热力学第零定律 .....	19
1.3.2 温度 .....	20
1.3.3 温标 .....	22
1.4 状态方程 .....	25
1.4.1 理想气体的状态方程 .....	25
1.4.2 混合理想气体的状态方程 .....	28
1.4.3 实际气体的状态方程 .....	29
1.4.4 简单固体与液体的状态方程 .....	32
习题 1 .....	34
<b>第 2 章 热力学第一定律及其应用</b> .....	36
2.1 功与热量 .....	36
2.1.1 功 .....	36
2.1.2 热量 .....	39
2.2 内能与热力学第一定律 .....	44
2.2.1 内能 .....	44
2.2.2 热力学第一定律 .....	45
2.3 热力学第一定律的应用 .....	47
2.3.1 热容量与焓 .....	47
2.3.2 理想气体的内能与焓 .....	49
2.3.3 理想气体准静态绝热过程与 $\gamma$ 的测量 .....	54
2.3.4 多孔塞实验与焦耳-汤姆孙效应 .....	57

2.3.5 循环过程与热机效率 .....	63
习题 2 .....	70
<b>第 3 章 热力学第二定律与熵</b> .....	<b>75</b>
3.1 热力学第二定律的经典表述 .....	75
3.1.1 自然界实际热力学过程的不可逆性 .....	75
3.1.2 热力学第二定律的经典表述 .....	78
3.2 卡诺定理与热力学温标 .....	80
3.2.1 卡诺定理 .....	80
3.2.2 一般 $p$ - $V$ 系统内能 $U$ 与体积 $V$ 的关系 .....	84
3.2.3 热力学温标 .....	86
3.3 克劳修斯的等式与不等式 .....	89
3.4 熵与熵增加原理 .....	93
3.4.1 熵的定义 .....	93
3.4.2 熵与熵差的计算 .....	95
3.4.3 热力学基本方程与 $T$ - $S$ 图 .....	101
3.4.4 熵增加原理与熵的统计解释 .....	103
习题 3 .....	110
<b>第 4 章 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律</b> .....	<b>114</b>
4.1 理想气体压强公式与温度的统计解释 .....	114
4.1.1 气体分子动理论与理想气体压强公式 .....	114
4.1.2 温度的统计解释 .....	116
4.2 麦克斯韦分布律及其应用 .....	118
4.2.1 统计规律性与概率分布 .....	118
4.2.2 麦克斯韦速度分布律 .....	124
4.2.3 麦克斯韦速率分布律 .....	129
4.2.4 麦克斯韦分布律的应用 .....	132
4.2.5 麦克斯韦速率分布律的实验验证 .....	136
4.3 玻尔兹曼分布律 .....	138
4.3.1 玻尔兹曼分子数密度分布律 .....	138
4.3.2 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律 .....	141
4.4 能量均分定理与理想气体的热容量 .....	143
4.4.1 自由度与能量均分定理 .....	143
4.4.2 理想气体的内能与热容量 .....	146
习题 4 .....	151
<b>第 5 章 气体输运过程的分子动理论基础</b> .....	<b>154</b>

5.1 非平衡态与非平衡态过程 .....	154
5.1.1 平衡态与非平衡态 .....	154
5.1.2 无序向有序的转变 .....	156
5.2 气体的热传导过程与能量输运 .....	158
5.2.1 热传导的实验规律 .....	159
5.2.2 气体系统热传导实验规律的微观解释 .....	161
5.2.3 理论所得结果的讨论 .....	163
5.3 黏滞性与动量输运 .....	164
5.3.1 黏滞力的实验规律 .....	165
5.3.2 气体黏滞性实验规律的微观解释 .....	166
5.3.3 理论结果的讨论 .....	168
5.4 气体扩散现象与物质输运 .....	169
5.4.1 气体扩散的实验规律 .....	169
5.4.2 气体扩散实验规律的微观解释 .....	171
5.4.3 理论结果的讨论 .....	173
5.4.4 稀薄气体中的输运过程 .....	174
习题 5 .....	175
<b>第 6 章 固、液体性质简介与相变 .....</b>	<b>177</b>
6.1 固体与液体性质简介 .....	177
6.1.1 固体性质简介 .....	177
6.1.2 液体性质简介 .....	182
6.2 单元系一级相变特征与复相平衡 .....	190
6.2.1 相与相变 .....	190
6.2.2 单元系一级相变的普遍特征 .....	191
6.2.3 复相平衡与相平衡条件 .....	192
6.2.4 相图 .....	195
6.2.5 克拉珀龙(Clapeyron)方程 .....	197
6.3 气液相变与临界点 .....	198
6.3.1 蒸发与沸腾 .....	198
6.3.2 饱和蒸气压方程和沸点与压强的关系 .....	202
6.3.3 临界点 .....	204
6.4 固液相变与固气相变 .....	210
6.4.1 固液相变 .....	210
6.4.2 固气相变 .....	211
6.5 相变分类与超流和超导现象 .....	214



---

6.5.1 相变分类 .....	214
6.5.2 超流现象与 $\lambda$ 相变 .....	215
6.5.3 超导电性和正常态与超导态相变 .....	217
习题 6 .....	219
<b>习题答案</b> .....	<b>221</b>
<b>附录 常用常数表</b> .....	<b>227</b>

# 第 1 章 热学基础知识与温度

## 1.1 热学基础知识

“热学”是研究宏观物体的各种热现象及其相互联系与规律的一门学科。它是物理学的重要组成部分，也是自然科学中的一门基础学科。

### 1.1.1 热现象及其宏观理论

人们通过感官所了解的周围世界，是由各种各样的宏观物体(包括固态、液态和气态物体)所组成的。所谓宏观物体，是指在尺度上远比原子、简单分子这种微观粒子大得多、而能被人们直接感受到的物体。热学研究的对象就是各种宏观物体。

经验告诉我们，宏观物体的各种性质，都与它的冷热状态密切相关。随着物体的冷热状态的变化，其各种宏观性质也跟着变化。物体的冷热状态通常用“温度”这个量来表述(温度的严格科学定义将在 1.3 节讨论)。大家知道，随着物体温度的变化，它的体积也跟着变化，一般是热胀冷缩。很硬的钢件烧红之后会变软，而经过突然冷却(淬火)又会变得更坚硬。一般金属导体的电阻随着温度升高而增大，还有一些金属或其氧化物在其温度降至某一临界温度后，其电阻突然消失，变成超导体。室温下的半导体，在高温下会变成导体，而在低温下又会变成绝缘体。室温下的铁、钴、镍呈现出具有剩余磁性的铁磁性质，但当加热到它们的居里温度以上后，又会变成没有剩余磁性的磁顺体。宏观物体在各种温度下都在进行热辐射，其辐射强度按波长的分布，随温度的变化而改变。温度越高，对应于辐射强度最大值的光波波长越短，因而辐射光的颜色随温度的升高由红向黄、蓝、紫端变化。室温下的固态金属块，在高温下会变成可流动的液态，在更高温度下又会变成气态蒸气。化学反应的速度、生物繁殖生长的快慢，都与温度有关。总之，宏观物体的几何性质、力学性质、电磁性质、光学性质、化学性质乃至存在的形态等都与物体的冷热状态相关联。一切与宏观物体冷热状态相关联的自然现象，都称为热现象。热现象是自然界中一种普遍现象，研究宏观物体热现象的基本规律及其应用是“热学”这门学科的基本任务。

大量实验事实表明，各种宏观物体发生的热现象虽然各式各样，但它们却遵守着一些普遍规律。当冷热不同的任意两个宏观物体进行热接触后，总是热物体变冷，冷物体变热，最后它们趋于冷热相同的状态。对宏观物体系统做功或传递热

量,都会改变由此物体系统的宏观性质所描述的系统宏观状态.要使物体系统的宏观状态发生一定的变化,即从一个一定的宏观状态变到另一个一定的宏观状态,对物体系统所做的功与传递的热量之和总是保持恒量.在对大量热现象的观察中还发现,所有与热现象有关的过程都有一定的自发进行方向.譬如两个冷热不同的物体热接触后,总是自发地按热物体变冷和冷物体变热的方向进行,而反向过程,即热物体变得更热而冷物体变得更冷的过程不会自发地发生;运动物体可以自发地消耗其动能以克服摩擦力做功使物体变热,而使静止的物体自发地变冷一点并使物体增加动能运动起来是不能自发地发生的;装在连通器里的不同气体(或液体)可以自发地相互扩散以达到均匀混合状态,但已扩散均匀的混合气体,是不会自发地再彼此分离开来的.总之,自然界实际发生的所有热现象过程都是不可逆过程,都有一定的自发进行方向,其逆过程是不会自发地发生的.在研究获取低温的各种途径中,发现物体的温度存在一个低温极限——绝对零度(0K).随着低温技术的发展,人们可以获得越来越接近绝对零度的低温,但要完全达到绝对零度是不可能的.目前人们虽已获得 $5 \times 10^{-8} \text{K}$ 的低温,但还是不能达到绝对零度的温度.从以上所述可以看出,宏观物体的热现象是遵守一些普遍规律的.从大量热现象的实验事实归纳总结发现,任何宏观物体的热现象都普遍遵守三条基本实验规律,这三条热现象普遍规律称为热力学三定律.

以热力学三定律为基本依据,把所研究的宏观物体视为有明确界面的连续介质系统,而不考虑其内部具体的微观结构,通过数学手段进行严密的演绎和推论,就可以得出描述热现象的各种宏观物理量之间的关系和热现象过程进行的方向与限度,从而建立起一套处理热现象的宏观理论.专门阐述这一理论的学科称为“热力学”.在本书的第1章、第2章和第3章中,我们将讨论热现象宏观理论(即“热力学”)的基础知识.

### 1.1.2 热运动与热现象的微观理论

以热力学三定律为基础的热现象宏观理论是建立在广泛实验事实基础上的理论.它只把所研究的宏观物体视为一个有明确边界的连续介质系统,而不去分析其内部的具体微观结构,所以这个理论虽然有高度的可靠性和广泛的适用性,但不能对所研究的物体特性给出具体结论.要给出具体结论,往往需要提供反映该物体本身特性的实验观测材料.这个理论的不足之处还在于,因其不从宏观物体的内部微观结构和内部物质运动去研究其发生的热现象,所以它不能揭示出热现象的本质,对描述物体宏观性质的物理量也不能给出更深刻的含义.至于与组成宏观物体内部物质运动直接相关的涨落现象,热现象的宏观理论就更无能为力了,而这种涨落现象在某些情况下又往往是不能忽略的.综上所述,为弥补热现象宏观理论的不足,还必须从宏观物体的微观结构以及组成宏观物体的内部物质运动入

手,去研究宏观物体的热现象.为此,我们先要讨论一下宏观物体内的物质分布结构及其运动情况.

### 1. 宏观物体是由大量分子组成的

科学技术发展到今天,人们对宏观物体内部的构造已有了相当清楚地了解.宏观物体(包括气体、液体或固体)都是由大量分子组成的.这里所说的“分子”是泛指组成宏观物体的结构粒子,它可能就是若干原子组成的分子,也可能是原子或离子.宏观物体是由大量分子组成的,大量到什么程度?我们不妨来稍加估算.大家知道,分子的质量  $m$  是很小的,以千克(kg)作单位,  $m$  小到  $10^{-27}$  kg, kg 这种单位用作分子质量的单位是太大了,不方便.通常以碳的同位素 $^{12}_6\text{C}$ 原子质量的 $\frac{1}{12}$ 作为量度分子(或原子)质量的单位,并把它称为原子质量单位(简称为 u),  $1\text{u} = 1.6605655 \times 10^{-27}$  kg. 采用原子质量单位后,一个分子的质量  $m = M_r \text{u}$ , 量  $M_r$  叫做该种分子的相对分子质量,又称为该种分子的分子量.在热学和化学中,对相同分子(更广泛地说应为相同结构粒子)组成的宏观物体物质,常采用摩尔(符号为 mol)作为物质的量的单位来表示宏观物体所包含的物质的量的多少.摩尔是这样规定的:当某种相同分子组成的物质系统中所包含的分子数与质量为 0.012 kg 的碳-12( $^{12}_6\text{C}$ )中的原子数相同时,该物质系统中的物质的量叫 1 mol. 分子量为  $M_r$  的 1 mol 物质的质量  $\mu = \frac{0.012}{12\text{u}} \cdot M_r \text{u} = M_r \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 因此, 1 mol 任何物质包含的分子数目  $N_A$  应为

$$N_A = \frac{\mu}{m} = \frac{M_r \times 10^{-3}}{M_r \text{u}} = 6.022045 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

$N_A$  是个重要的普适常数,叫做阿伏伽德罗(Avogadro)常量.由阿伏伽德罗常量  $N_A$  和物体的密度  $\rho$ , 很容易算出宏观物体单位体积内的分子数  $n$  为

$$n = \left( \frac{\rho}{\mu} \right) N_A = \frac{\rho}{M_r \cdot 10^{-3}} N_A \quad (1.1.1)$$

这里密度  $\rho$  的单位取国际单位制单位  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $n$  称为物体的分子数密度.通常条件(是指温度为室温、压强为 1 atm 条件)下,  $\text{N}_2$  气的密度  $\rho = 1.15 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\text{N}_2$  的分子量  $M_r = 28$ , 由(1.1.1)式可得其分子数密度  $n = 2.5 \times 10^{25} \text{m}^{-3} = 2.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ; 液体水的密度  $\rho = 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 水( $\text{H}_2\text{O}$ )的分子量  $M_r = 18$ , 可得其分子数密度  $n = 3.3 \times 10^{28} \text{m}^{-3} = 3.3 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ; 固体铜(Cu)的密度  $\rho = 8.9 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 其分子量  $M_r = 64$ , 可得其分子数密度  $n = 8.4 \times 10^{28} \text{m}^{-3} = 8.4 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ . 总之, 通常条件下, 气体每立方厘米的分子数数量级是  $10^{19}$ , 而液体和固体每立方厘米的

分子数数量级是  $10^{22} \sim 10^{23}$ , 液体、固体的分子数密度比气体大 3~4 个数量级. 在宏观物体中, 尘埃灰粒算是非常小的物体了, 其线度只有  $10^{-4}$  cm, 体积约  $10^{-12}$   $\text{cm}^3$ , 而它包含的分子数仍高达  $10^{23} \times 10^{-12} = 10^{11}$  个. 若每秒钟数一个, 要数完这些分子也得数上 3000 多年. 要是每秒钟数 3 个分子, 数完一立方厘米里的气体分子, 就需要  $10^{12}$  年, 这比宇宙的年龄还要长. 可见, 宏观物体内具有的分子数目是非常巨大的!

## 2. 分子的热运动及其实验事实

如上所述, 宏观物体是由大量分子组成的,  $1\text{cm}^3$  体积内有多达  $10^{19} \sim 10^{23}$  个分子, 这些分子是紧密地挤靠在一起呢, 还是彼此间有一定可活动的间隙呢? 实验事实告诉我们, 不管是固体、液体还是气体, 组成这些物体的分子之间都是有一定间隙的. 证明这一点的典型实验事实是, 任何物体都是可压缩的. 大家知道, 增大外加压强, 气体的体积很容易被压缩. 就是液体或固体, 增大外加压强, 其体积也会缩小, 不过同气体相比, 液体与固体比较难于压缩罢了. 实验表明: 通常条件下, 施于固体的外加压强每增加一个大气压 (大气压为压强单位, 符号为 atm,  $1\text{atm} = 101325\text{N/m}^2 = 101325\text{Pa}$ ), 其体积缩小量与其原体积之比 (叫做压缩系数) 约为  $\frac{1}{10^6}$ . 有人还做过这样的实验, 用 20000 个大气压的压强去挤压装在钢瓶里的油, 结果发现, 油可以透过钢瓶壁渗透出来. 这表明钢瓶壁分子之间是有间隙的, 其间隙线度与油分子线度相当. 由于通常条件下, 气体的分子数密度不到液体、固体分子数密度的  $\frac{1}{1000}$ , 容易推知, 气体分子之间的平均间距要比固体、液体分子之间的平均间距大一个数量级.

组成宏观物体的大量分子之间既然存在着空隙, 那么, 宏观物体内的这些分子是一直在运动着还是静止地悬浮在空间? 大量实验事实表明: 任何宏观物体内的 大量分子都在永不停息地运动着. 下面举出两个明显的实验事实.

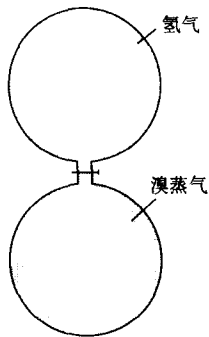


图 1.1

### (a) 扩散现象

图 1.1 是一个中间用活塞隔开而上下放置的连通容器, 上面容器内装比重较轻的氢气, 而下面容器内装比重较重的褐色溴蒸气. 打开活塞经过一段时间后, 将会发现, 上面的一些氢气会跑到下面容器里, 而下面的一些溴蒸气也会跑到上面容器里. 若连通容器不太高时, 最后两种气体会达到均匀混合状态, 这种现象称为 气体扩散现象. 由于比重小的氢气在溴蒸气的上面, 显然这种扩散现象不是因重力作用而导

致的气体流动造成的,只可能是因氢气与溴蒸气分子都在上、下、左、右不停地运动和相互碰撞所造成的.相互接触的不同液体之间和不同固体之间同样存在着扩散现象.把酒精滴入水中,酒精分子会在水中扩散开来.把两种不同的金属表面抛光清洗干净后,将它们挤压在一起,经过一段时间之后,就会发现两种不同金属的分子相互扩散到对方金属里去.不同宏观物体接触后,彼此的分子能够扩散到对方里去的这种现象清楚地表明,组成宏观物体的大量分子是在不停地运动着.在对扩散现象的观察中还发现,随着扩散物体温度的提高,扩散的速度也会加快,这表明宏观物体内的分子运动随温度的升高而加剧,即物体的温度越高,组成物体的分子平均运动得越快.这是组成宏观物体的大量分子运动的一个基本特征.

### (b) 布朗运动

1827年英国植物学家布朗(R. Brown)在用显微镜观察悬浮在液体里的花粉时,发现线度只有  $10^{-4}$  cm 的花粉颗粒在液体中不停地无规运动着.这种宏观微粒在液体中的无规运动,称为布朗运动.图 1.2 是跟踪一颗布朗粒子(即宏观微小粒子),每隔一定时间间隔记录一下它到达的位置所得的平面图.实际上,悬浮在气体(如空气)中的

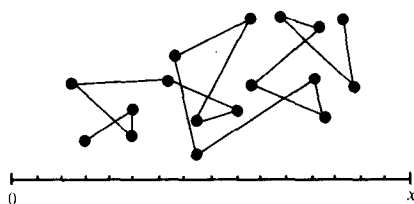


图 1.2

宏观微小粒子(如尘埃或烟雾微粒)也在不停地进行着这种布朗运动.悬浮在液体或气体中的宏观微小粒子不停地进行着无规的布朗运动表明,这种宏观微小粒子受到一种无规的作用力.这力是哪里来的?这只能是粒子周围的液体或气体分子因不停止地运动对其不断撞击产生的.实际上,布朗运动中的宏观微小粒子是线度只有  $10^{-4}$  cm 的粒子.对于这样小的布朗粒子,每个时刻撞击到粒子上的液体或气体分子数目不是很多,这会造成粒子受各方向来的分子撞击作用因涨落而不能相互抵消.某个方向受运动分子撞击得强烈,粒子就获得那个方向的净动量,从而就向那个方向运动.总之,液体或气体中宏观微小粒子的布朗运动,以及从图 1.2中看到的布朗粒子运动的完全无规性清楚地表明,组成液体或气体的大量分子是在不停地运动着,而且这种运动是混乱无规的.通过对布朗运动的观察还发现,液体或气体温度越高,布朗粒子的无规运动越剧烈.这自然也是温度越高,宏观物体内的分子运动越剧烈的显示.总之,大量的实验事实表明:组成宏观物体的大量分子是在永不停息地无规运动着,这种分子运动与物体的温度直接相关,温度越高,物体内部分子运动越剧烈,这种与物体冷热直接相关的大量分子的无规运动,称为热运动.热运动是自然界物质运动的一种基本形式.一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现.

### 3. 分子间的相互作用力

如上所述,宏观物体是由不停运动着的大量分子组成的.但是,仅从物体内分子的热运动还不能完全说明物体的各种宏观性质.譬如,为什么组成固体、液体的大量热运动分子不会飞散?答案显然是分子之间存在着相互吸引的力.为了证明物体内分子之间存在吸引力,有人曾做过这样的实验:取一根直径约2cm的铅柱,用刀把它切成两段,然后把两个断面重新对接起来,两端加不大的压力就能把这两段铅柱重新再接起来,把接起来的铅柱挂起来,下端吊上几公斤的重物也不会再拉开.这个实验清楚地表明,当两段铅柱断面上的分子通过挤压相互接近到一定距离后,它们之间就会出现相互吸引力,正是这种分子间的引力使两段铅柱又接了起来.但是两片碎玻璃就不能通过挤压再拼成一片接起来的玻璃,原因是玻璃太硬,即使用很大压力挤压,也不能使两断面上的很多分子接近到引力发生的距离.如果把两片碎玻璃加热软化,再把它们接起来加以挤压,就可以拼成一片了.这些事实又表明,分子间的引力是当分子接近到一定距离后才出现的,距离太远,分子间就没有相互作用力了.分子间距离接近到一定距离后既然出现相互吸引的力,为什么固、液体又很难压缩?这显然是因为分子间除有引力外,当它们之间的距离 $r$ 太小时还会出现排斥力.分子间发生斥力的距离比发生引力的距离还要小,并且分子间的斥力随距离 $r$ 的减小会急速增大,以至于太靠近的分子很难进一步靠近.实际上,分子之间的这种相互作用力在气体分子之间也存在,只是通常条件下,气体分子之间的平均距离比固、液体分子间的平均距离大得多(大一个数量级),因而气体分子之间相互作用很弱.在决定气体宏观性质的因素中,分子热运动占据了主导地位.其实较低温度的气体,逐渐增大外加压力使其体积不断缩小,因而使气体分子之间的距离跟着缩小,气体分子间的作用力就会明显地显露出来,出现凝聚现象.

总之,大量的实验事实表明,组成宏观物体的分子之间存在相互作用力,这种分子间的作用力 $f$ 与分子间的距离 $r$ 有关, $r$ 太大(大于 $10^{-9}\text{m}$ ),作用力趋于零,当 $r$ 减小到分子引力发生作用的距离(称为分子引力作用半径)后,分子间出现引力相互作用, $r$ 继续减小,引力将跟着增大,引力大到一定强度后,随 $r$ 的减小,引力会迅速减小,当 $r$ 减小到某一距离 $r_0$ 时,分子间作用力为零. $r_0$ 称为分子间的平衡距离.当 $r$ 小于 $r_0$ 时,分子间出现斥力, $r_0$ 也称为分子的斥力作用半径, $r$ 再减小,分子间的斥力将会迅速增大,使分子不能无限制地接近.分子间相互作用力 $f$ 与分子间距离 $r$ 之间的关系,如图1.3(a)中实曲线所示.

从理论上精确给出分子间的作用力 $f$ 与分子间距 $r$ 的函数关系是相当困难的.通常是利用一些简化模型,在实验基础上,给出 $f$ 与 $r$ 的半经验公式来处理问题.常用的一种分子作用力 $f$ 与 $r$ 的半经验公式是把分子间的相互作用力 $f$ 视为

分子之间的斥力相互作用力和引力相互作用力两项之和,并把斥力和引力与  $r$  的关系设定为  $r$  的负指数函数关系,这样  $f$  与  $r$  的具体函数关系表示为

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t} \quad (s > t) \quad (1.1.2)$$

这里  $\lambda, s, \mu, t$  是通过实验确定的常数. 公式中第一项为分子作用力  $f$  的斥力部分,第二项为引力部分(图 1.3(a)中虚曲线). 由于斥力随  $r$  减小而增大得更为迅速,所以常数  $s$  大于  $t$ . 从(1.1.2)式容易得出,分子间的平衡距离  $r_0$  与实验常数

$$\lambda, s, \mu, t \text{ 之间的关系为 } r_0 = \left( \frac{\mu}{\lambda} \right)^{\frac{1}{t-s}}.$$

更多情况下用分子间相互作用势能  $\epsilon_p$  来表示分子间的相互作用力  $f$ ,  $f$  与  $\epsilon_p$  之间关系为

$$\epsilon_p = - \int_{\infty}^r f \cdot dr$$

相应于分子间相互作用力  $f$  的半经验公式(1.1.2),分子间的相互作用势能为

$$\epsilon_p = \frac{\lambda'}{r^{s'}} - \frac{\mu'}{r^{t'}} \quad (1.1.3)$$

这里的  $\lambda', s', t', \mu'$  与(1.1.2)式中的实验常数  $\lambda, s, t, \mu$  之间有关系:  $\lambda' = \frac{\lambda}{s-1}$ ,

$\mu' = \frac{\mu}{t-1}, s' = s-1, t' = t-1$ . (1.1.3)式中第一项为分子间的斥力势能,第二

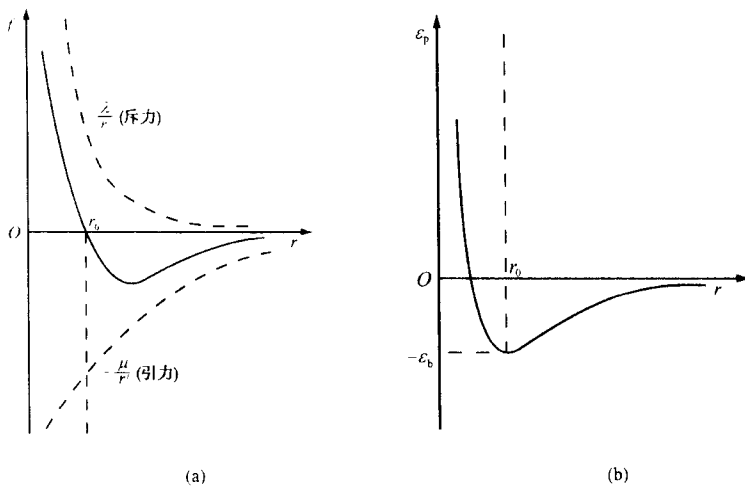


图 1.3



项为引力势能,势能  $\epsilon_p$  随  $r$  变化的势能曲线如图 1.3(b)所示. 势能曲线在  $r = r_0$  处有一势能极小值的势阱,势阱深度为  $\epsilon_b$ ,  $\epsilon_b$  代表着将处于平衡距离的两分子拆散所需的最小能量,称之为结合能. 分子间的平衡距离  $r_0$  和分子结合能  $\epsilon_b$  是人们通常最关心的两个重要参量.

如前所述,通常条件下气体分子数密度  $n \approx 10^{25} \text{ m}^{-3}$ , 分子间平均距离  $\bar{r} \approx \left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 5 \times 10^{-9} \text{ m}$ . 对于稀薄气体,分子间平均距离还要大. 在这种情况下,分子间的引力作用很小,作为近似可以忽略. 但当分子非常靠近时,分子间的强大斥力是不可忽略的. 由于这种斥力随  $r$  的变化很陡,所以一旦分子间距离接近到斥力作用半径,强大的斥力将使分子几乎不能进一步靠近而立即排斥开,这就形成气体分子碰撞的微观图像. 气体分子能够靠近的最近距离  $d$  称为分子的有效直径. 处理这种气体系统时,常把气体分子简化成直径为  $d$  的刚球以代替分子间的相互作用. 这种刚球分子模型的分子相互作用势能  $\epsilon_p$  与  $r$  的关系为

$$\epsilon_p = \begin{cases} \infty, & r < d \\ 0, & r > d \end{cases} \quad (1.1.4)$$

$\epsilon_p$  与  $r$  的关系曲线如图 1.4 所示.

当气体分子间的引力不能忽略,同时又考虑到斥力随  $r$  变化很陡的情况,为简化问题处理,又常采用苏则朗(Sutherland)分子力模型. 这种模型的分子相互作用势能  $\epsilon_p$  与  $r$  的关系为

$$\epsilon_p = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -\frac{\mu'}{r^t}, & r > d \end{cases} \quad (1.1.5)$$

苏则朗分子力模型的  $\epsilon_p$  与  $r$  的关系曲线如图 1.5 所示.

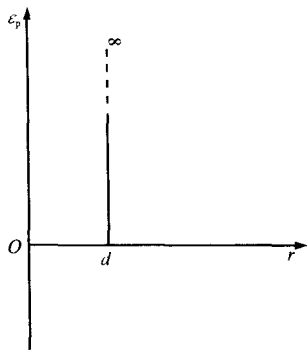


图 1.4

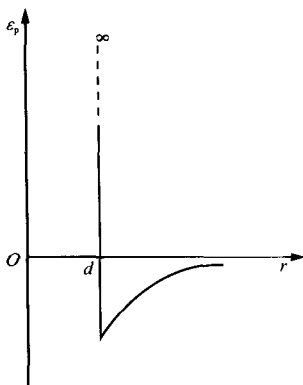


图 1.5