

物理学教程

热力学

〔法〕R. 阿内甘 J. 布迪尼 著
李培廉 译

高等教育出版社

物理学教程

热力学

〔法〕 R. 阿内甘 J. 布迪尼 著
李培廉 译

高等教育出版社

内 容 简 介

本书系根据〔法〕R.阿内甘和J.布迪尼合著《物理学教程 热力学》1976年第三版译出。这套教科书共八部：力学1、力学2、电学1、电学2、电学3、光学1、光学2、热力学。本册内容为理想气体、温度、热力学第一定律、比热容、热化学、理想气体的准静态过程、热力学第二定律、卡诺循环、单相系统的准静态过程、实际气体、纯物质的相平衡、理想气体的统计学研究、不可逆过程、自由能、自由焓、化学势、质量作用定律、相律、平衡相图。本书可供高等学校数学、力学和相近专业的大学生和教师参考。

R. Annequin et J. Boutigny
Cours de Sciences Physiques
Thermodynamique
Librairie Vuibert
1976

物理学教程

热 力 学

〔法〕 R.阿内甘 J.布迪尼 著

李培廉 译

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张8.875 字数210 000

1988年11月第1版 1988年11月第1次印刷

印数00.001— 1,800

ISBN 7-04-001989-2/0·724

定价2.80元

目 录

第一章 理想气体 (分子运动论)

§1-1	理想气体模型	1
§1-2	分子密度	2
§1-3	分子速度的时间平均值	4
§1-4	速度的统计平均值	5
§1-5	内能	6
§1-6	速度的各向同性分布	7
§1-7	理想气体在统计平衡时的压强	8
§1-8	理想气体在统计平衡时的性质	10

混合理想气体

§1-9	两种组分的混合气体	12
§1-10	上述结果的推广	14
	例题	15

第二章 温 度

§2-1	热平衡	18
§2-2	理想气体作为实际气体的极限	18
§2-3	温度的单位	19
§2-4	温度概念的发展简史	21
§2-5	国际实用温标(E.I.P.T.)	22
§2-6	由状态方程导出的理想气体的性质	24
	例题	27

第三章 热力学第一定律

系统的状态变化过程

§3-1	系统	30
------	----	----

§3-2	内能	30
§3-3	热量的概念	32
§3-4	热力学第一定律	33
§3-5	系统的平衡	34
§3-6	系统状态变化过程中的外界功	36
§3-7	等容过程	37
§3-8	等压过程. 焓	39
§3-9	孤立系统的自发过程	40
	例题	43

第四章 比 热 容

§4-1	定义	15
§4-2	定容比热容与定压比热容	15
§4-3	平均比热容	47

理想气体的比热容

§4-4	定义. 迈耶公式	48
	例题	49
§4-5	C_v 与 C_p 的测量结果	50
§4-6	结果的解释	52
	例题	55
§4-7	关于热量的单位——卡	56

固体和液体的比热容

§4-8	比热容的测定	57
§4-9	测量结果	60

第五章 热 化 学

§5-1	反应热	63
§5-2	反应热的测量	65
	例题	67
§5-3	反应热的性质	68

例题	71
§5-4 反应热的计算	71
例题	72
§5-5 参考态	73
§5-6 生成焓	75
例题	77

第六章 理想气体的准静态过程

§6-1 准静态过程.可逆交换	79
§6-2 交换可逆性的条件	80
§6-3 理想气体的可逆等温过程	81

理想气体的可逆绝热过程

§6-4 过程方程.拉普拉斯公式	82
§6-5 变化过程中外界所作功的计算	84
例题	85
§6-6 等温线与绝热线的相对位置	90
例题	91
§6-7 理想气体的卡诺循环	93

第七章 热力学的两条定律

§7-1 热力学的两条定律	96
§7-2 卡诺循环	97
例题	100
§7-3 不可逆过程举例	104

第八章 单相系统的准静态过程

§8-1 函数U和H的微分式	107
§8-2 偏导数的若干性质	107
§8-3 匀质流体的热交换.量热系数	109
§8-4 单相系的量热系数与状态方程之间的其他关系	110
§8-5 内能、焓和熵的改变的计算	113

例题	117
----------	-----

§8-6 两种理想气体的混合	118
----------------------	-----

第九章 实际气体

热弹性的研究

§9-1 实际气体的等温线	121
---------------------	-----

例题	124
----------	-----

§9-2 气体的热弹性系数	125
---------------------	-----

例题	126
----------	-----

§9-3 系数 α_1 与 β_1 的几何意义	128
--	-----

§9-4 氢气的等温线. 气体温度计	130
--------------------------	-----

热力学研究

§9-5 焦耳-盖-吕萨克膨胀实验	131
-------------------------	-----

§9-6 焦耳第一定律	132
-------------------	-----

例题	134
----------	-----

§9-7 焦耳-汤姆孙膨胀实验	135
-----------------------	-----

§9-8 焦耳第二定律	136
-------------------	-----

§9-9 反转温度	137
-----------------	-----

§9-10 理想气体的新定义	138
----------------------	-----

第十章 纯物质的相平衡

液-汽平衡

§10-1 气体的液化	140
-------------------	-----

§10-2 饱和曲线	141
------------------	-----

§10-3 汽化曲线. 气态与液态的连续性	143
-----------------------------	-----

§10-4 汽化潜热	145
------------------	-----

§10-5 克拉珀龙公式	148
--------------------	-----

§10-6 沿饱和曲线的熵	150
---------------------	-----

§10-7 液-汽混合物的熵	152
----------------------	-----

例题	153
----------	-----

固体的平衡

§10-8	晶-液平衡. 溶解和凝固	157
§10-9	三相点	158
	例题	160
§10-10	溶解潜热与升华潜热	162
	例题	163
§10-11	纯物质的特性曲面	164
§10-12	多形性	165

第十一章 理想气体的统计学研究

§11-1	能级和量子态	168
§11-2	分布的配容数	199
§11-3	理想气体的统计分布	170
§11-4	理想气体的熵	173
§11-5	理想气体的理想混合	176

第十二章 不可逆过程

§12-1	孤立系统的不可逆变化	178
§12-2	熵、温度与内能	178
§12-3	绝热系统的不可逆变化	181

第十三章 自由能. 自由焓

§13-1	状态函数自由能 F 与自由焓 G 的引入	185
§13-2	F 和 G 的微分式	188
§13-3	对化学系统的应用	190
§13-4	理想气体的自由焓	191
	例题	193

第十四章 化 学 势

§14-1	热力学状态函数的性质	196
§14-2	状态函数与摩尔数	197

§14-3	理想气体的化学势	198
§14-4	混合物中各个组元的化学势	199
§14-5	混合理想气体中各组元的化学势	201
§14-6	对两相平衡的应用	202
§14-7	在液相或固相中某一组元的化学势	202

第十五章 质量作用定律. 相律

§15-1	关于化学平衡的一般讨论	204
§15-2	平衡的实验研究	207

质量作用定律

§15-3	质量作用定律的最普遍的形式	210
-------	---------------------	-----

单相平衡. 质量作用定律和平衡常数

§15-4	气体的单相平衡	212
§15-5	液体的单相平衡	215
	例题	217

复相平衡

§15-6	推广到复相平衡的质量作用定律	222
	例题	223

系统的自由度. 相律

§15-7	系统的自由度	228
§15-8	相律(或吉布斯相律)	230
§15-9	相律应用举例	231

平衡的位移定律

§15-10	平衡常数随温度的改变. 范托夫方程	234
§15-11	相对于气相的范托夫方程的积分	236
§15-12	平衡的位移	237
§15-13	抵制作用定律	238

§15-14 平衡位移的定量研究	240
------------------------	-----

第十六章 平衡相图

§16-1 溶液	244
§16-2 二元混合物的自由度	245

二元混合物的液-汽平衡

§16-3 引言	245
§16-4 理想混合物	246
例题	248
§16-5 实际混合物,共沸性	249
§16-6 不同类型的等压图线	251

液体-固体平衡相图

§16-7 二元液体混合物的冷却	254
§16-8 固态下的完全可混性,固溶体	255
§16-9 固态下完全不可混而在液态下完全可混,低共熔混合物	257

附录 高等数学班物理教学大纲——热力学部分

索引

第一章 理想气体（分子运动论）

§1-1 理想气体模型

设在体积 V 内有 N 个全同的气体分子.如果它们满足如下的条件,这样构成的一种气体模型就叫做理想气体.

(1) 关于分子的条件

分子应能看成是不会变形的小球.单原子气体(氦、氖、氩)就是这样.为了遵守这个条件,我们暂不研究多原子气体.我们将把在研究单原子气体时得到的结果运用于多原子气体.

这种气体单个分子的动能可写为

$$\mathcal{E}_c = \frac{1}{2}mv^2.$$

对于可以用两个不同的球作为简化模型的双原子气体分子,由于它还有其他形式的动能,所以它的动能表示式就要复杂一些.

气体分子处于不停的无规运动状态,类似于悬浮在液体中的固体粒子的布朗运动.分子之间以及分子与器壁之间不断碰撞,我们假设这两种碰撞都是完全弹性的,因而动能守恒.

(2) 关于相互作用的条件

我们假定分子之间不存在任何作用力,换言之,不存在相互作用势能.当分子互相远离(即不碰撞)时,这个假设是完全可以接受的,因为分子的相互作用力随距离的增大而迅速下降.在密闭于体积 V 中的分子数不多(即稀薄气体)时,这个条件总是满足的.

(3) 孤立气体

我们将只讨论分子不受来自系统以外的力，或至少这些力可以忽略不计的简单情形，例如，分子的重力可以不计。^① 这样，气体就构成一个孤立系统。它所包含的能量将不随时间而改变，叫做它的内能。我们适才所定义的气体，它的能量仅由分子的动能组成，因此有：

$$U = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} m v_i^2.$$

(4) 统计平衡下的气体

力学中的平衡是指粒子相对于一固定参照系不发生运动。不能将气体平衡的概念直接与力学中的平衡概念联系起来。不可能设想气体的所有分子会有这种平衡，因为这是与可用来解释气体性质的分子运动假设相矛盾的。

我们把平衡这个概念应用于对时间的一种“平均”状态：如果一气体的所有物理量都有对时间的平均值，而且这些平均值不随时间而改变，则说这气体处于统计平衡。

§1-2 分子密度

设在体积 V 中有 N 个气体分子，在 V 内任取一点 M ，包围 M 的一个小体积 $d\tau$ 内的分子数设为 dN (图1-2-1)。

在 M 处的分子体密度 n^* 为单位体积内的分子数

$$n^* = \frac{dN}{d\tau}.$$

由于运动，分子不断进出小体积 $d\tau$ ；因而体密度 n^* 是时间的函数。设 t_0 为测量 n^* 一次所需的时间，则逐次测得的 n^* 值与时间的函数关系如图1-2-2所示。

① 只有当系统所占体积的高度不大时，重力才可忽略。——译者注

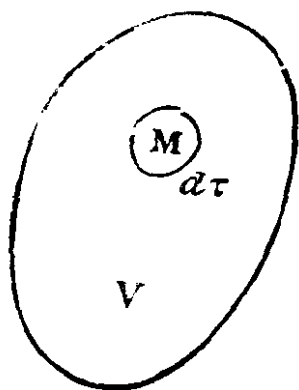


图 1-2-1

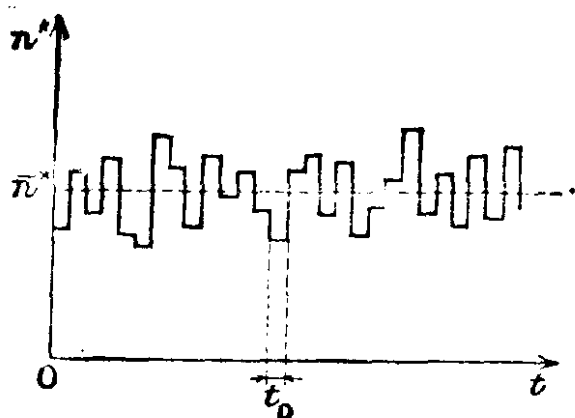


图 1-2-2

在 kt_0 这段时间内对 n^* 作了 k 次测量, n^* 在这 k 次测量中的平均值为①

$$(\bar{n}^*)_k = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{i=k} n_i^*.$$

按定义, n^* 的平均值为

$$\bar{n}^* = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^{i=k} n_i^* \right].$$

(1) 涨落的概念

n^* 大于或小于平均值 $\bar{n}^*$ 的偏差叫做 n^* 的涨落.

如果测量 n^* 时所取的体积 $d\tau$ 很小, 则在一段或长或短的时间内, 它所包含的分子可能完全跑出去, 这就引起 n^* 的巨大涨落。

反之, 如取的体积比较大, 则其中全部分子同时跑出去的机会就很小, n^* 的涨落幅度也就很小. 如果所取的体积正好是 V , 就不会有分子跑出去, 因此涨落就为零。

(2) 统计平衡

为了得到非常接近严格定义的平均值, 实际上只要作有限的

① 这里原文为 $\bar{n}^*$. 实际上 k 次测量的平均值是与 k 有关的, 为了与下面的 $\bar{n}^*$ 区别起见, 这里改用 $(\bar{n}^*)_k$. ——译者注

k_0 次测量(例如一百或一千次)就够了. 作这些测量所需的时间为 $k_0 t_0$.

当气体处于统计平衡时, 在时间间隔 $[t, t + k_0 t_0]$ 内测得的平均值 $\bar{n}^*$ 与时间 t 无关; 我们说它是常量.

此外, 如果气体还是孤立的, 则平均值 $\bar{n}^*$ 与 M 点的选取无关; 我们说它是均匀的. 应指出, 当重力不能忽略不计时, 气体分子密度 $\bar{n}^*$ 将是点 M 的位置的函数, 因为我们知道它会随高度的增加而下降(这个问题将在例题 T-15 中处理).

§1-3 分子速度的时间平均值

假设我们有某种办法能够跟踪容积 V 中某一分子的位移. 图 1-3-1 表示其轨迹: 它是一条折线, 方向发生突变的点相当于分子在该点与别的分子或器壁发生了碰撞. 在相继两次碰撞期间, 它不受力的作用, 所以作匀速直线运动.

设速度依次为 $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_k, \dots$, 其模为 $v_1, v_2, \dots, v_k, \dots$.

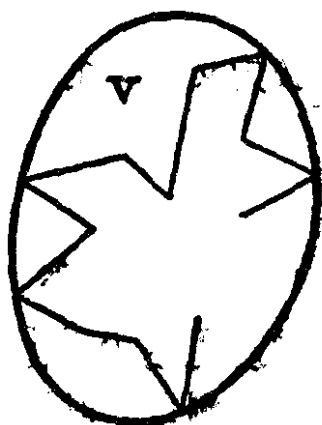


图1-3-1

a) 速度矢量的时间平均值为

$$\vec{u} = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \vec{v}_i \right].$$

在处于统计平衡态的气体中, 不论观察着观察哪个分子, 矢量 $\vec{u}$ 都是零. 反之, 当气体在管路中流动时, $\vec{u}$ 就是气体在管中的速度矢量.

b) 一个分子的方均根速率

一个分子的方均根速率 u (时间平均值) 由下式确定:

$$u^2 = \lim_{k \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^{i=k} v_i^2 \right].$$

u^2 是 v^2 的时间平均值, 记为

$$u^2 = \overline{v^2}.$$

实际上, 只要对有限段路程求 v^2 的平均值, 就可得到很接近 u^2 的值。对于处于统计平衡的孤立气体而言, 这个方均根值与时间无关, 而且对所有分子都一样。

如果为了获得速度的适当平均值必须作 k_0 次测量, 而每次测量的持续时间为 t_0 , 则观察时间为 $k_0 t_0$.

设我们依次在时间间隔 $[0, k_0 t_0]$, $[k_0 t_0, 2k_0 t_0]$, $\dots$ 中确定平均值。如果气体不是孤立的, 这样得到的方均根值可能会随时间改变(图1-3-2)。但只要这个值对所有分子都一样, 我们就说这气体处于统计平衡态, 而且它经历一系列的平衡态。

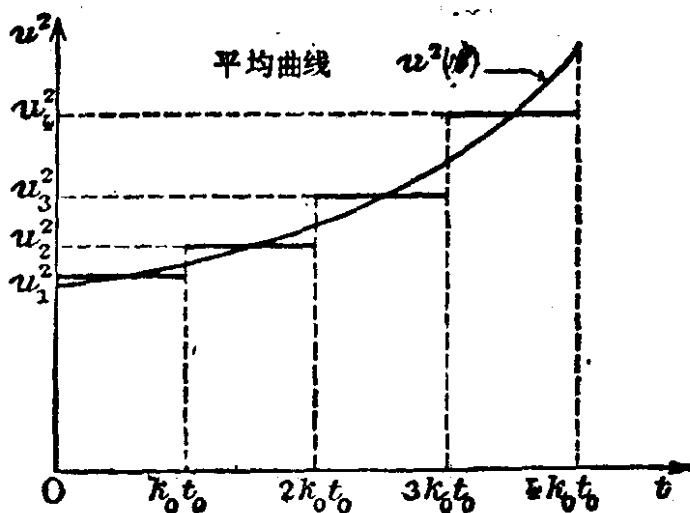


图1-3-2

§1-4 速度的统计平均值

上面我们是通过观察单个分子在相继各时刻的速度矢量 $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_k, \dots$ 而得出对时间的方均根速率。

现在我们在某一时刻 t 围绕点 M 取一个体积 $d\tau$,它与 V 相比很小,然而仍含有大量的分子,其数目为

$$\delta N = n^* d\tau,$$

在该时刻它们各具有速度 $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_i, \dots$

我们假设, 对于一孤立的且处于统计平衡的气体, 在某时刻同时观察体积 $d\tau$ 内各个分子的速度, 其结果与一个分子在相继各时刻所取的速度相同, 这就是所谓各态历经假设。如果 δN 与为了获得有效平均值所需作的测量次数 k_0 有相同数量级, 这个假设就被证实。

根据这个假设, 在体积 $d\tau$ 内求得的速度平均值(叫做统计平均值)与时间平均值相等。

a) 速度矢量的平均值

根据定义, 体积 $d\tau$ 内 δN 个分子的平均速度矢量为

$$\vec{u} = \frac{1}{\delta N} \sum_{i=1}^{\delta N} \vec{v}_i.$$

对于在统计平衡态下的气体, 这个矢量不论在何时刻 t , 也不论在何地点测量, 均为零。

b) 方均根速率

假定气体是孤立的, 且处于统计平衡, 则:

时间平均值与时间及选取的分子均无关;

统计平均值与时间无关(为常量), 而且与位置无关(为均匀量)。

这两种平均值相等。

以后我们将只考虑统计的方均根速率, 简称方均根速率。

§1-5 内能

我们还记得, 作为理想气体模型的单原子气体不具有相互作

用能，内能仅由分子的动能组成，对整个体积V有

$$U = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{2} m v_i^2.$$

当气体处于统计平衡时，分子的方均根速率 u 及其平均动能 $\overline{\mathcal{E}_k} = \frac{1}{2} m u^2$ (统计平均)都是均匀的。

因此，所研究气体的总内能为 $U = N \cdot \overline{\mathcal{E}_k}$,

$$U = \frac{1}{2} N m u^2.$$

§1-6 速度的各向同性分布

围绕点M取一单位体积，并在M点画出该体积中的 n^* 个分子的速度矢量(图1-6-1)。速度矢量落在以 $M\vec{u}$ 为轴，立体角为 $d\Omega$ 的圆锥内的分子个数记为 dn (图1-6-2)。如果这个数与方向 $\vec{u}$ 无关，我们就说速度的分布是各向同性的。

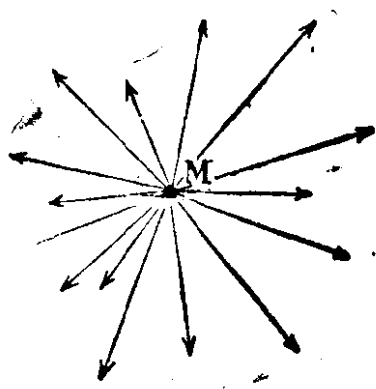


图1-6-1

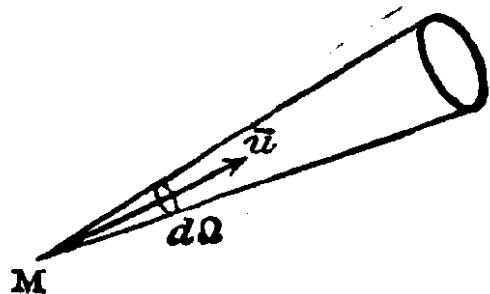


图1-6-2

在立体角 4π 的范围内包含的速度矢量的数目为 n^* ，因而在立体角 $d\Omega$ 内的数目为