

GAODENGXUEXIAO
HANSHOU SHI YONG JIAOCAI

高等学校函授试用教材

分子物理学 及热力学

黄迪兴 辛绵荣 主编

陕西人民教育出版社

高等学校函授试用教材

分子物理学及热力学

黄迪兴 辛绵荣 主编

吴 敢 邱树标 编
段清洁 全天魁 编

陕西人民教育出版社

高等学校函授试用教材
分子物理学及热力学
黄迪兴 辛绵荣 主编
*
陕西人民教育出版社出版发行
(西安长安南路吴家坟)
新华书店经销 西安交通大学印刷厂印刷
*
开本 850×1168 1/32 印张 13.75 字数 340 千字
1987 年 9 月第 1 版 1987 年 9 月第 1 次印刷
印数：1—6,515
ISBN 7-5419-0123-7/G·101
统一书号：7387·610 定价：3.05 元

内 容 提 要

本书系根据 1984 年原教育部颁发试行《中学教师进修高等师范本科物理专业教学大纲》编写的。全书包括温度和理想气体状态方程，气体分子运动论，气体内的输运过程，热力学第一定律，热力学第二定律及液体，固体和相变等方面的内容。每章有内容提要，并附有小结，思考题和习题。书末附有各章习题答案。全书内容约需面授 40 学时。

本书可作为高等师范院校物理专业函授和中学物理教师进修的教材，也可作为夜大学等其他形式成人教育和自学用书。

GF50/3

前　　言

随着成人教育事业的蓬勃发展，迫切需要能保证教育质量、体现成人教育特点、适合于自学的教材，函授教育亦不例外。华中师范大学、华南师范大学、陕西师范大学、广西师范大学、湖南师范大学、湖北大学、河南大学、河南师范大学、陕西教育学院和湖北教育学院十所高等学校，根据原教育部颁发试行的《中学教师进修高等师范本科物理专业教学大纲》，结合各校多年来举办函授和中学教师进修的实践，合编了物理专业函授教材十七种。本书是该系列教材之一。

在编写过程中，我们力图使教材符合培养目标的要求，保证教学质量，达到全日制高师本科物理专业的水平。本书所选例题较典型，公式的推导较详细，注意突破难点和适当联系中学物理教学实际。为了使教材体现函授教育的特点，适合于自学，除每章有提要、小结、思考题、习题外，书末还附有各章习题的答案。

本书由陕西教育学院黄迪兴副教授和陕西师范大学辛绵荣副教授担任主编。参加编写的有吴敢（第三章）、邱树标（第四、六章）、段清洁（第五章）、全天魁（第七章）。

由于我们编写函授教材的经验不足，水平有限，加之时间仓促，书中难免有不少缺点和错误，诚恳希望使用本书的教师和读者批评指正。

十校物理专业函授教材编写组

一九八七年四月

绪 论

(一) 分子物理学及热力学的研究对象和方法

本课程讨论的分子物理及热力学是热学的基础知识。热学是一门研究物质的热运动规律的科学。

所谓物质的热运动就是指构成宏观物体的大量微观粒子（分子、原子或离子等。为表述方便，以下统称为分子），在物体内部进行的永不间断的混乱的无规则的运动。科学研究结果表明，一切与温度有关的热现象，如物体的热膨胀，物质的熔解和凝固、汽化和液化，导体的电阻率随温度的变化，等等，都是分子热运动的宏观表现，或者说，分子热运动是一切热现象的微观实质。所有热现象的宏观表现，从本质上说都决定于分子热运动的规律。

那么，分子热运动遵循何种规律呢？怎样研究热运动的规律呢？这就是本课程所讨论的问题。要了解这个问题，首先应对热运动区别于其它物质运动形式的基本特征有个初步认识。

第一、热运动是指宏观物体内部大量微观粒子“群体”运动的总表现。对于脱离了“群体”的个别粒子或可数的少量粒子在人为控制下的运动不能称为热运动。譬如，在回旋加速器中运行的带电微粒的运动就不是热运动。所以笼统地说“微观粒子的运动就是热运动”，是不确切的。

第二、热运动是指大量微观粒子的无规则运动。所谓无规则运动，就是指任一时刻各个粒子的运动状态——位置坐标、速度的大小和方向，完全是偶然的，无法预测的，于是总体上表现为混乱的无序的。这种热运动是物质本性的表现，并非是外界的扰

动所引起的。一切由于外界的扰动（如机械的作用或外力场的作用）而引起的分子群体的定向运动也不是热运动，即使是流体中的“旋涡”或导体中的“涡电流”，都不能称为热运动。然而不管在什么条件下，一切宏观物体内部大量微观粒子组成的群体，自身必然进行着无规则的热运动，所以任何外界的扰动所引起的分子群体的定向运动总是与分子的热运动相迭加的。并且，热运动常常是与物质的其它运动形式相互联系和相互转化着的。譬如，导体中涡电流的产生，其结果将使电磁运动转化为热运动，以致引起导体的发热。

第三、虽然热运动是以分子“群体”运动的“无序性”为基本特征而区别于其它运动形式的，但是热运动并非是无规律的运动。其实，热运动的无序性，仅仅是指处于群体中每个具体分子，任一时刻的具体运动状态是偶然的不可预测的。然而正是在大量分子热运动的偶然性中却蕴育着某种特殊规律性。因为每个分子在运动过程中必然要与其它分子作频繁的碰撞（或说与其它分子相互作用），这种碰撞本身仍然是遵循有关力学规律的（如动量守恒），而并不是任意的“无规则”的。我们所说的“偶然性”只是指某个分子何时何处与另外哪个分子相碰撞是不可预测的，因而任一时刻它将处于何种运动状态是偶然的。但是由于分子间的频繁碰撞，且碰撞本身是遵循有关力学规律的，从而大量分子的总的热运动状态却呈现出一定的规律性。这种热运动所遵循的规律叫做统计规律。热现象的微观理论证明，一切与热现象有关的宏观物理过程都是受分子热运动的统计规律所制约的。

至于统计规律终究是什么样的规律？这需要在本课程的教学过程中通过实际问题的研究，逐步加以阐明。这里我们只能举个简单的例子使读者先有个初步印象，以利于后面的学习。例如：密封于容器中的定量气体，在一定的温度下，对每个分子而言，某一时刻运动速度的大小完全是偶然的无法确定的，但是就系统中

所有 N 个分子的整体而言，速度大小的分布并不是没有规律的。譬如说， N 个分子中速度在 $100\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下的分子占总分子数的百分之几；速度在 $100\sim200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间的分子占总分子数的百分之几，等等，这并不是偶然的随意的，而是唯一确定的。这种在既定的宏观条件下（体积、温度一定），气体的分子数按速率区间分布的规律就是一种统计规律。本书第三章将具体研究这种气体分子热运动速率的统计分布规律。掌握了气体分子的速率分布律就可以计算出分子的平均速率(\bar{v})和速率平方的平均值($\overline{v^2}$)，于是也就得出了分子的平均平动能($\frac{1}{2}m\overline{v^2}$)，从而找出了分子热运动的微观量的统计平均值——平均平动能，跟描述气体宏观性质的物理量——温度之间的关系。研究的结果表明，气体分子的平均平动能单值地决定于温度，这就揭示了温度的微观实质（温度是物体内部分子热运动的平均平动能的标志）。

上述热运动的基本特征及其所遵循的统计规律的特殊性，决定了热学研究方法的特殊性。总的说，研究热运动规律的基本方法有两种，即热力学的方法和统计物理学的方法。

热力学不涉及物质的微观结构，只是根据由观测和实验所总结出来的热力学基本定律，用严密的逻辑推理的方法，研究宏观物体的热性质，以及与热现象相关的物理过程的变化规律。这跟力学的研究方法是相类似的，读者并不生疏。

统计物理的研究方法是从物质微观结构的基本假设出发，依据每个微观粒子所遵循的力学规律，去研究大量粒子微观量的统计分布律，再根据这种统计分布律计算微观量的统计平均值，借以找出物体的宏观热性质与微观量的统计平均值之间的内在联系，从而揭示出宏观热现象的微观本质。

热力学的基本定律及其推论，构成了热现象的宏观理论；统计物理学的研究结果形成了热现象的微观理论。虽然它们的研究

方法截然不同，但是两者是相辅相成的。

由于热力学的一切结论，都是由观测和实验所总结出来的热力学基本定律出发，通过严密的逻辑推理而得出的，因而一般有较高的精确性和可靠性，在生产技术上和科学研究中有广泛的应用，如热工学、低温技术、化学热力学、冶金工业等等，都离不开热力学的基本原理。但热力学没有涉及物质的微观结构，理论上具有一定的局限性，它对物质的许多特性不能提供理论解释，特别是象物质宏观性质的涨落现象（如电路的热噪声）等问题，热力学不能给出任何解释。

统计物理学深入到物质的微观结构，揭示出物质宏观性质的微观本质，从而使热力学的理论获得更刻的意义，并可找出宏观测定量的微观决定因素，于是为控制材料的性质在理论上起着指导作用，并解决了包括涨落现象在内的物质宏观性质的若干理论问题，因此对推动近代科学技术的发展起了极为重要的作用。但是，由于统计物理学对物质结构的基本假设都是近似的理想模型，所以它所得出的结论与客观实际不可能完全相符合。于是有借于热力学对热现象给出的普遍而可靠的结果来验证统计物理微观理论的正确性。可见，热力学与统计物理的理论和方法是相辅相成的，它们是热学的两个不可隔离的有机组成部分。

统计物理学按其发展阶段和涉及的内容范围，可分为气体分子运动论、统计力学和涨落现象三部分。本课程主要讨论气体分子运动论和热力学的基础知识，故称之为“分子物理学及热力学”。最后两章属于物性学的基本知识，介绍了固体性质、液体性质和相变。这些也是分子物理学和热力学的基本理论在研究物质热性质方面的应用。读者学好本课程，掌握热学基础知识，是从事现代建设所不可缺少的，同时也是进一步学习后继课程所必需的。

(二) 热学发展史简介

热学理论的发展过程，大体上可划分为四个阶段。•

第一阶段：从远古到十八世纪初。

由于热现象与生命的存在是密切相关的，所以从产生人类的智慧以来，人们就开始对热现象进行探索和利用，如古代很早就有“钻木取火”之举。但受生产力和认识水平的限制，在很长时期内，人们关于热现象的知识未能形成一门系统的科学，对热的本质只有一些原始的初浅的想法。在古代影响较大的看法有两种：一种是把“火”看作是自然界的一个独立的基本要素。如中国古代的五行学说，认为万物的根本是金、木、水、火、土五种基本元素，世界上的一切都是由这五种元素组成的；古希腊也有所谓四元素学说，认为自然界是由土、水、火、气四种元素构成的。另一种观点是认为火是一种运动表现形式，如古希腊柏拉图，认为火和热本身就是摩擦和碰撞引起的，因而都是运动的表现。这种把“热”和“运动”联系起来的想法，对以后关于热的本质的认识是不无影响的。

第二阶段：十八世纪初到十九世纪中叶。

在这个时期关于热现象的研究开始走上了科学实验的道路，逐步建立了系统的计温学和量热学。特别是由于蒸汽机的发明和广泛应用，推动了热学的研究。结合提高热机效率的问题，进行了大量的实验和理论工作，为以后热力学第一定律和第二定律的建立准备了条件。这个时期也是分子运动论的初始发展阶段。

关于热的本性的看法，当时曾流行一种“热质说”。认为热是一种没有质量的流质，把它称之为热质。热质可以渗入到一切物体之中，并可以在物体之间相互传递，热量就是被传递着的热质，在热传递过程中是守恒的。由于这种学说能成功地解释热传导和量热学的一些实验结果，因此，曾一度广为流行。但热质说不能解释摩擦生热等现象，没有得到科学界的普遍承认。与此同

时，伯努利、罗蒙诺索夫等人发展了分子运动论。1738年，伯努利从气体分子与器壁碰撞的概念出发，阐明了玻意耳定律。1744年至1747年，罗蒙诺索夫继续发展了伯努利的理论，在他的“论热与冷的原因”一文中，明确地提出了热是分子运动的宏观表现的观点。

十八世纪末，最早用实验来驳斥“热质说”的是伦福德，他根据切削金属时温度升高的现象，认为热量不可能是被传递着的热质，而只能是一种运动。1799年，戴维用两块冰在真空容器中摩擦融化的实验，支持了热是运动的观点。

上述分子运动论的一些成果和热现象的实验事实，使得热的本质问题已经接近于最后解决。但当时关于热与机械运动相互转化的思想还没有明确提出，电磁现象的研究刚刚开始，化学现象与热现象的关系尚未弄清楚，所以还没有能够把热的本质完全揭示出来。

第三阶段：十九世纪中叶至末叶。

这是热力学定律的建立和完善的阶段，同时也是分子运动论进一步发展并逐步形成系统的统计力学理论的阶段。

十九世纪中叶，焦耳先后用了20多年时间做了多种多样的实验，测定了热功当量。1850年，当他写出第一篇总结论文时，由于他的各种精确实验所得结果的一致性，事实上给能量的转化和守恒定律奠定了坚实的基础。于是热力学第一定律完全确立了。热力学第一定律建立的过程中不同国家的许多科学家都作出了重要的贡献。一般公认德国医生迈尔于1842年发表的论文，首先阐述了这个定律。另外德国的亥姆霍兹、英国的格罗夫、丹麦的柯尔丁等都先后通过不同的途径确定了热力学第一定律，即能量守恒定律。而焦耳的工作为热力学第一定律的最后确立奠定了实验基础。

早在1824年，法国青年工程师卡诺发表的“论火的动力”一

文中，指出了热机工作过程中最本质的一个问题——热机必须工作于两个热源之间，并提出了热机最高效率的概念，得出了可逆热机的效率为最高的结论，建立了著名的卡诺定理，为提高热机的效率指出了方向。卡诺的工作实际上为热力学第二定律的建立准备了条件。但是由于卡诺本人信奉“热质说”，未能用正确的观点和方法把自己的思想进一步概括和提高。

1850年、1851年德国物理学家克劳修斯和英国物理学家开尔文，重新分析了卡诺的理论，各自独立地发现了热力学第二定律。

热力学的两条基本定律建立后，在应用过程中进一步发展了热力学的数字理论，找到了反映物质各种宏观性质的相应的热力学函数，研究了物质在相变和化学反应中所遵循的具体规律，等等。于是使热力学理论得到更迅速的发展，逐步形成了较完整的理论体系。

热力学第一、第二定律的建立，也进一步推动了对热现象的本质的研究，使分子运动论得到飞跃的发展。其中克劳修斯、麦克斯韦、玻耳兹曼的工作为分子运动论奠定了基础。克劳修斯第一次清楚地阐明了统计规律的概念，运用统计的方法正确地导出了玻意耳定律；麦克斯韦第一个得出了气体分子的速度分布律，建立了输运过程的数字理论；玻耳兹曼在速度分布律中进一步引进了引力场，得出了气体分子按能量的分布律。此后，洛伦兹、吉布斯等继续进行了大量的出色的研究工作，于是使分子运动论从初始阶段的一些定性的论断，进入到关于气体分子热运动的系统的定量理论（气体分子运动论），再进一步发展，形成了一个对固液气普遍适用的统计力学理论。1902年吉布斯出版了统计力学一书，创立了统计系综理论。

第四阶段：进入二十世纪以来。

这个阶段的主要特点是：(1) 热力学理论与统计物理学理论

紧密相结合，作为整体进一步向纵横发展，由平衡态热力学发展到非平衡态热力学，由经典统计物理学发展到量子统计物理学；
(2) 研究的对象从常态下的物质的热性质，发展到研究处于特殊低温或高温、高压下的物质的特性，使热学理论进入到一个崭新的阶段。

十九世纪末和本世纪初，关于热容量理论和黑体辐射能谱分布律的研究，揭示了经典统计物理学理论的缺陷，发现了微观运动的新的特性。1900年普朗克提出了微观运动量子化的假设，成功地解释了黑体的辐射问题，以及气体、固体的热容量随温度的变化规律。1906年，能斯脱把热力学原理应用到低温现象和化学反应过程中，发现了热力学第三定律。经典统计物理学的有关结论是不符合热力学第三定律的，热力学第三定律反映了微观运动的量子性。以后一系列现象证明，量子性是微观世界的普遍规律，并在1926年发展为量子力学。相应地使经典统计物理学发展成量子统计物理学。量子统计物理学对固体、液体和等离子体中的各种物理性质的研究起着主导的作用，它使得象航空、火箭、原子能动力工业等所需要的特殊材料，由过去的盲目摸索的状态走向在理论指导下有计划地进行研制的新阶段。

本世纪五十年代以后，非平衡态热力学和统计物理学理论开始有了新的发展。六十年代末，比利时普利高津学派所创立的耗散结构理论，不断取得了进展，他们得出的一些重要且有益的结论，在化学、生物学、生态演化、天体演化等领域内的应用，都取得了成功。不过，非平衡态理论目前还很不完善，有待继续研究和发展。

目 录

绪 论.....	(1)
第一章 温度 理想气体状态方程.....	(1)
§ 1-1 平衡态 状态参量.....	(1)
§ 1-2 温度.....	(5)
§ 1-3 理想气体状态方程.....	(20)
第一章内容小结	(32)
思考题	(37)
习 题	(39)
第二章 气体分子运动论基础.....	(44)
§ 2-1 分子运动论的基本观点.....	(44)
§ 2-2 理想气体的压强.....	(52)
§ 2-3 温度的微观解释.....	(60)
§ 2-4 分子力 范德瓦耳斯方程.....	(65)
第二章内容小结	(81)
思考题	(84)
习 题	(86)
第三章 分子运动的统计规律.....	(89)
§ 3-1 统计规律.....	(89)
§ 3-2 麦克斯韦速率分布律.....	(94)
§ 3-3 波耳兹曼能量分布律.....	(113)
§ 3-4 能量均分定理.....	(123)
§ 3-5 理想气体的内能和摩尔热容.....	(130)
第三章内容小结	(139)
思考题	(144)
习 题	(147)

第四章 气体内的输运过程	(150)
§ 4-1 气体分子的平均自由程及平均碰撞频率	(151)
§ 4-2 热传导现象的宏观规律及其微观解释	(157)
§ 4-3 粘滞现象的宏观规律及其微观解释	(163)
§ 4-4 扩散现象的宏观规律及其微观解释	(166)
§ 4-5 三种输运过程的理论结果与实验的比较	(169)
第四章内容小结	(173)
思考题	(175)
习 题	(176)
第五章 热力学第一定律	(179)
§ 5-1 热力学过程 功和热量 内能	(179)
§ 5-2 热力学第一定律	(192)
§ 5-3 热容量 摩尔热容量	(196)
§ 5-4 热力学第一定律对理想气体的应用	(203)
§ 5-5 循环过程 卡诺循环	(220)
第五章内容小结	(233)
思考题	(241)
习 题	(242)
第六章 热力学第二定律	(247)
§ 6-1 可逆过程及不可逆过程	(247)
§ 6-2 热力学第二定律	(252)
§ 6-3 卡诺定理	(261)
§ 6-4 热力学温标	(266)
§ 6-5 热力学第二定律的统计意义及其适用范围	(273)
第六章内容小结	(282)
思考题	(285)
习 题	(285)
第七章 固体和液体	(287)
§ 7-1 晶体和非晶体	(287)
§ 7-2 晶体的微观结构	(292)

§ 7-3 晶体中粒子的结合力和结合能	(297)
§ 7-4 晶体中粒子的热运动	(304)
§ 7-5 液体的微观结构 液晶简介	(315)
§ 7-6 液体的表面张力	(320)
§ 7-7 弯曲液面下的附加压强	(330)
§ 7-8 液体和固体接触处的表面现象	(338)
第七章内容小结	(348)
思考题	(352)
习 题	(353)
第八章 相变	(356)
§ 8-1 相变及一级相变的普遍特征	(356)
§ 8-2 气液相变	(362)
§ 8-3 实际气体的等温相变	(373)
§ 8-4 气液二相图 克拉泊龙方程	(380)
§ 8-5 焦耳—汤姆逊效应	(386)
§ 8-6 气体液化及低温的获得	(394)
§ 8-7 固液相变 固气相变 三相图	(398)
第八章内容小结	(402)
思考题	(407)
习 题	(408)
附录 I. $f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x} dx$ 积分表	(410)
附录 II. 常用常数表	(411)
附录 III. 物理量的单位	(411)
习题答案	(413)

第一章 温度 理想气体状态方程

本章首先介绍了热力学系统和外界、平衡态、状态参量等概念；再从实验出发，概括宏观系统的热平衡关系，得出了热力学第零定律，并在第零定律的基础上给出温度的热力学定义，讨论了建立温标的要素，具体介绍了摄氏温标和理想气体温标。这些都是描述一切热学问题不可缺少的基本概念。最后根据气体实验定律和理想气体温标的定义，导出了理想气体状态方程。这是以后各章中经常要用到的一个基本方程。所以从某种角度说，本章为全书的讨论提供了最基本的预备知识。

§ 1—1 平衡态 状态参量

一、热力学系统和外界

热学中把所研究的对象称为热力学系统，简称系统。热力学系统通常都是由大量微观粒子——分子、原子等组成的宏观客体（物体或物体系），一般说来，被研究的热力学系统都具有确定的边界，我们把系统边界以外的所有其它物体统统称之为外界。例如：汽缸内用活塞封闭着某种液体和蒸汽，如图 1-1 所示。如果把缸内的液体和蒸汽作为被考察的系统，那么缸体、活塞及缸外的一切其它物体都是外界。

按照系统与外界的关系，可以把热力学系统分为三类：