

普通物理学

PUTONG WULIXUE

分子物理学和热力学部分

北京大学物理系普通物理教研室编

高等学校交流讲义



普 通 物 理 学

PUTONG WULIXUE

分子物理学和热力学部分

北京大学物理系普通物理教研室編

人 民 教 育 出 版 社

本书内容包括总论、气体、热力学第一定律、热力学第二定律、固体、液体和相变等七章。

本书可用作综合大学及高等师范学校物理各专业普通物理学课程分子物理学和热力学部分的教材。也可供高等工业学校的相近专业选用。

普 通 物 理 学

分子物理学和热力学部分

北京大学物理系普通物理教研室编

(北京市书刊出版业营业许可证出字第2号)

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 13010·1041 开本 $850 \times 1168^{1/2}$ 印张 $6^{14}/_{16}$

字数 162,000 印数 20001—40,000 定价(6) 0.70

1961年8月第1版 1961年11月北京第2次印刷

目 录

第一章 总論	1
§ 1. 分子物理学和热力学	1
§ 2. 分子物理学和热力学发展簡史	3
§ 3. 物质分子运动論的实验基础	5
§ 4. 平衡态·状态参量	7
§ 5. 温度	9
第二章 气体	15
§ 1. 理想气体及其状态方程	15
§ 2. 理想气体分子运动論的基本概念	21
§ 3. 气体分子速率的統計分布律	28
§ 4. 玻耳兹曼分布律·重力場中微粒按高度的分布	43
§ 5. 能量按自由度均分定理·理想气体的內能及热容量	46
§ 6. 分子的碰撞頻率和平均自由程	55
§ 7. 气体內的迁移現象	59
§ 8. 真空的获得及測量	70
§ 9. 分子力	81
§ 10. 非理想气体的状态方程	84
第三章 热力学第一定律	92
§ 1. 热力学第一定律	92
§ 2. 准静态过程·准静态过程的功	97
§ 3. 热力学第一定律对理想气体的运用	100
§ 4. 实际气体的內能·焦耳-湯姆孙实验	107
第四章 热力学第二定律	113
§ 1. 循环过程和卡諾循环	113
§ 2. 热力学第二定律	119
§ 3. 可逆过程与不可逆过程·宏观过程的不可逆性	121
§ 4. 热力学第二定律的統計意义	124
§ 5. 卡諾定理	128
§ 6. 技术上的循环	132
第五章 固体	144

§ 1. 晶体与非晶体	144
§ 2. 固体中粒子間的力——結合力	148
§ 3. 固体中粒子的热运动	153
§ 4. 固体的彈性	163
§ 5. 固体的范性形变	169
第六章 液体	175
§ 1. 液体的一般特性	175
§ 2. 液体的表面現象	177
第七章 相变	193
§ 1. 气液相变	193
§ 2. 临界温度很低的气体的液化·低温的获得	203
§ 3. 范德瓦耳斯等温綫·物态的对比方程	205
§ 4. 固液相变	210
§ 5. 固气相变·三相图	213
§ 6. 同素异晶轉变	214

第一章 总論

§ 1. 分子物理学和热力学

分子物理学和热力学都是研究物质的热运动形态以及热运动和其它运动形态之间的转化规律的。热运动是由大量微观粒子(分子、原子、电子等)所构成的宏观物体的基本运动形态。一般的固体、液体、气体都属于宏观物体的范围; 它们的基本属性, 如温度、密度、压强等都密切地依赖于它们的热运动状态。在这些一般的属性之中, 温度的高低最直接地反映着物体的热运动状态, 由于这个缘故, 温度往往被看作是物体热运动的一项最基本的标志。

就构成宏观物体的分子来考察, 热运动表现为它们永不停息地运动。从一个个的分子来看, 它们受到大量其它分子的复杂作用, 它们的具体运动过程变化万端, 因而具有很大的偶然性(通常說“无規則”的热运动), 但是, 在大量分子的总体上, 运动却体现了确定的规律。以气体为例, 就个别分子来看, 它们极为频繁地与其它分子碰撞(例如每秒钟几十亿次), 因此, 速度时大时小, 运动軌迹是一条条无規則的复杂折綫; 但是, 总体来看, 气体的温度越高, 分子运动就越剧烈, 而且在一定的温度下, 它们运动的动能的平均值完全由温度所决定, 它们的速度虽然有的快, 有的慢, 但是具有不同速度的分子数目在总体中所占的比例則是确定的, 而且完全由温度所决定。正是这种大量微观粒子具有极大偶然性的运动在总体上所产生的确定规律性, 使热运动成为区别于其它物质运动形态的一种基本运动形态。

热运动所概括的范围是极为广闊的。应当指出, 热运动远远

- 不限于一般物质的温度变化。我們都知道，物体可以处于固、液、气的状态，并且在一定条件下发生熔化、蒸发、凝結、凝固等不同状态之間的轉化过程。这些物质的基本状态变化过程，实际上都是热运动的某些具体形式。此外，更为广闊的物体内部組成和結構的变化，如不同气体或液体之間的混合，固体在高温下組織結構的变化（如在冶金、加工处理过程中金属材料中发生的变化），各种化学反应等也都是热运动的具体表現或者是必須通过热运动才能实现的过程。

在各种实际变化过程中，热运动与机械的、电磁的等等其它基本运动形态之間存在着极为广泛和深刻的內在联系。这不但表现在它們之間一般地相互影响，更重要的是，在实际中經常发生着各种运动形态相互間的轉化。如蒸汽机中，依靠加热产生蒸汽，通过蒸汽膨胀作功而发生机械运动，这便实现了由热运动向机械运动的轉化；在电灯中，电流通过灯絲使灯絲加热到熾热状态而发光，这便实现了由电磁运动向热运动，和进一步由热运动向光轉化的双重过程；在一般的燃烧过程中，主要是实现了由化学能到热的轉化等等。热运动和其它运动形态之間的相互轉化具有十分重大的理論和实际意义；关于这种轉化規律的研究构成了分子物理和热力学的一項最基本的内容。

分子物理和热力学的系統发展首先是通过对于宏观物体有关热运动的現象的直接观察和研究。在广泛总结、概括宏观現象所遵从的規律的基础之上形成了热力学。热力学就是以直接概括宏观現象所得到的某些最普遍的規律为其主要的基础来研究热运动的。在物质原子論的长期发展过程中，试图从物质内部寻找热运动及其規律的根本原因始終占据极重要的地位。随着对于物质微觀結構的科学認識的不断深入发展，逐漸形成了分子物理学。分子物理学是以物质原子理論为基础，总结和概括了微觀粒子运

动和宏观热运动现象之间的内在联系，从而来研究热运动的规律性的。所以，分子物理和热力学具有着不同的基础，并采用不同的方法；它们构成了当前研究热运动以及热运动和其它运动形态相互转化规律的紧密联系相互补充的两个物理学的基础部門。

§ 2. 分子物理学和热力学发展簡史

在古希腊，对于热的本质和物质的构成就曾产生了两种不同的看法。一种看法是由赫拉克利特在紀元前 500 年左右时提出的，他认为火是宇宙間万物的“本原”，世界上，宇宙間的一切，都由于火的燃烧和熄灭而合乎规律地发展着。与此相类似，亚里士多德认为地球上的万物是由彼此可以互相转变的火、气、水、土四个要素組成的。另一种看法是由留基伯和德謨克利特在紀元前 400 年左右时提出的，认为热是物质的一种运动的表现，而一切物质都是由不可分割的硬粒子，即原子組成的。这种看法后来又被伊壁鳩魯和卢克莱修加以继承并发展。根据已知的記載和傳說，在我国古代也有不少类似的想法。騶衍在紀元前 300 年左右时創立五行說，认为天地間有五种气，即水、火、木、金、土，名为五行，是万物万事的根本。此外还有阴阳說，认为天地万物都是由阴阳二气化成的，而火是阳气的一种表现（見于“淮南子”，紀元前 164 年）。墨翟（紀元前 479—381）曾經提出过物质的断續結構的思想。

在封建社会时期，由于自然經濟生产水平的限制，加以神权思想的束縛，人們的認識长期停留于上述的臆測阶段。直到資本主义在欧洲萌芽，教会精神独裁被打破，近代科学开始发展，对热现象和物质結構的研究才有了新的进展。

人們制造并不断改进了溫度計，總結出了气体定律，并在十八世紀初建立了系統的計溫学和量热学，从此热现象的研究走上了实验科学的道路。热现象本质的研究产生了热质說，认为热是一

种特殊的流質。热質說虽然能說明有关热傳导和量热学的一些实验結果,但却不能解釋摩擦生热現象。在整个十八世紀里,热質說一直占統治地位。这一方面是由于当时生产和科学水平的限制,另一方面也与当时自然科学中占据統治地位的形而上学观点的影响有关。

与此同时,与热質說明确对立的热的分子运动說也开始形成。伽森第、胡克、伯努利等人提出物質是由分子組成的,分子能向各方运动,并且根据这种观点解釋了物質的气、液、固三种聚集状态和气体的压强。到十八世紀中叶,罗蒙諾索夫发展了前人的看法,他明确地指出热是分子运动的表现;他对于分子的运动和分子間的相互作用給出了鮮明的形象;并且在热現象和分子运动的領域內发展了运动守恒的思想。在这以后,随着实验科学,特别是近代化学的发展,物質結構的原子-分子論不断地发展。十九世紀初,道耳頓創立了近代原子学說,这就使物質的原子論建立在实验科学的基础上,而为热学的微观理論的建立提供了重要的准备。

十九世紀,对于热現象的研究得到更迅速的进展,并且建立了完整的理論系統。这一領域內科学研究的迅速发展是与当时生产的发展及科学技术在广闊範圍內的发展不可分的。其中特别是提高蒸汽机效率的問題,这是当时迫切需要解决的一个重大的实际問題。

到十九世紀中叶,焦耳通过长期的系统的实验測定了热功当量,揭示出热是一种能量,可与机械能和电能相互轉化;并且証明了能量守恒定律。在焦耳的工作以及其它一系列科学实践的基础上,能量守恒轉化原理最終以科学定律的形式被肯定下来。能量守恒和轉化定律也被称为热力学第一定律。紧接着第一定律的建立,开耳芬、克劳修斯等人分析、概括了卡諾对于热机效率問題研究的成果,建立了关于能量傳遞和轉化进行方向的普遍規律,即热

力学第二定律。这就奠定了热力学的理論基础。

到十九世紀六十年代，热現象的微观理論也迅速发展起来。克劳修斯，麦克斯韦，玻耳兹曼，范德瓦耳斯等人建立了关于气体的热容量、扩散、热傳导、粘滯現象和液化的微观理論，并且相应地发展了一整套系統的理論方法。由他們所发展的分子运动論首先在解决气体的問題上获得很大的成功，以后又被推广到解决液体、固体以致輻射場問題。

正是在对輻射場的問題进一步研究中，普朗克在 1900 年为了解决理論与实验間的矛盾提出了量子假說。以后这假說逐渐发展成为系統概括微观世界运动規律的量子力学，与此相应，产生了量子統計物理学。

§ 3. 物质分子运动論的实验基础

物质分子运动論以下述的一些概念为基本出发点。这些概念都是在一定的实验基础上总结出来的，現在分別叙述如下。

(一)宏观物体是由大量的微粒——分子或原子（下面简单地說分子）所組成。在上一节中我們已简单地叙述了这一概念形成的过程。許多常見的現象都能很好地說明物质由分子組成的不連續性，在分子之間存在着一定的空隙。例如气体很容易被压缩，又如水和酒精混合后的体积小于两者原有体积之和，这都說明分子間有空隙。布里治曼曾用 20,000 大气压的压强压缩鋼筒中的油，結果发现油可以透过筒壁逸出，这說明鋼的分子間也存在着空隙。

(二)物体內的分子都在不停地运动着，这种运动是无規則的，其激烈程度与物质的温度有关。設在图 1-1 所示的容器 A 和 B 中貯有两

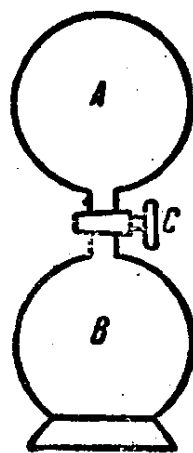


图 1-1

种不同的气体。例如， A 中貯氫， B 中貯氮，將活栓 C 打开經過一定時間后，两种气体將在連通容器 A, B 中均匀混合。这种現象称为扩散。氫的密度比氮的小，在重力的作用下氫不可能往下流，說明扩散是气体的內在运动，即分子运动的結果。

在液体和固体中同样会发生扩散現象。例如在清水中滴入几滴墨水，則經過一定時間后，全部清水都将染上墨水的顏色。又如把两块不同的金属紧压在一起，經過較长的時間后，在每块金属的接触面內都可发现另一种金属成分。

著名的布朗运动最直接地証明了分子无規則运动的存在。1826年布朗在用显微镜观察浮悬在液体中的顆粒（如花粉）时发现，这些顆粒处在不停的无規則运动中，而且顆粒越小运动越激烈。这种运动后来就被称为布朗运动。起初这种运动被認為是由外界影响（如振动，液体的流动等）引起的，但是后来精确的實驗指出，在尽量免除外界干扰的情形下，布朗运动仍然存在，并且只要悬浮顆粒足够小，在任何液体和气体中都会发生这种运动。布朗运动从分子运动論的观点得到了解釋。液体和气体內无規則运动着的分子不断地冲击悬浮顆粒。如果悬浮顆粒很大，則在任一瞬間冲击它的分子就比較多，分子从各方面施于顆粒的冲量基本上抵消，所以顆粒实际上保持不动。如果顆粒足够小，則在任一瞬間冲击它的分子就比較少，分子施于顆粒的冲量不能完全抵消，所以顆粒发生运动。布朗微粒的体积比起分子还大几十万倍，其速度比分子的速度小很多，但是它們的运动是可以在显微镜下观察到的。图 1-2 画出了在显微镜观察下，每隔 30 秒所記下来的几个布朗微粒的位置。

實驗指出，扩散的快慢和布朗运动的激烈程度都与温度的高低有显著的关系。这就說明，分子的无規則运动的激烈程度与温度有关，温度越高，分子的运动就越激烈。

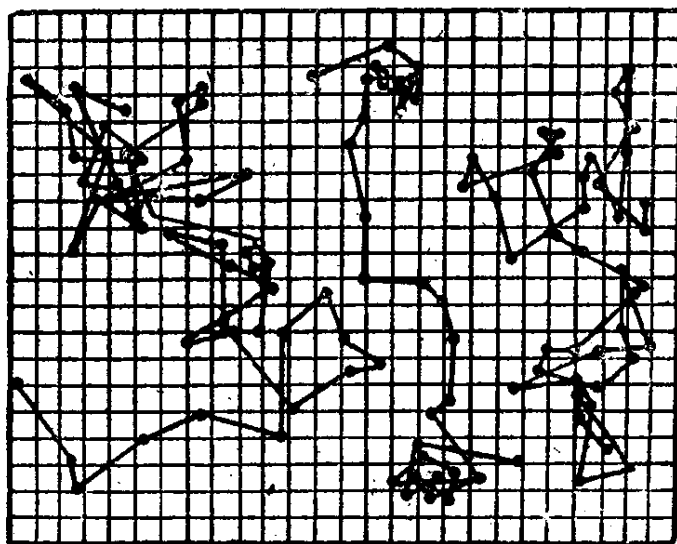


图 1-2

(三) 分子間有一定的相互作用力。許多簡單的事實都揭示了分子力的存在。例如，在一定的溫度下氣體可凝聚成液體和固體的事實說明，分子間有相互吸引力；液體和固體難以壓縮的事實說明，分子之間可以產生排斥力阻止它們相互靠攏。

在晶體內，由於分子力的作用，使分子（原子或離子）規則地排列成結晶點陣，每個分子只能在一定的平衡位置附近作微小的振動。對於氣體，由於分子的平均距離較大，分子間的相互作用微弱，所以分子的無規則運動就相對地顯著。

總結上述，一切物質都是由大量分子組成的；所有的分子都處在不停的，無規則運動中；分子間有相互作用力。分子力的作用將使分子在空間形成某種規則的分布，而分子的無規則運動將破壞這種規則分布。事實上，正是這兩個相互對立的作用構成了物質熱運動狀態變化的內部依據。

§ 4. 平衡态 · 状态参量

前面說過，分子物理和熱力學研究宏觀物體或物體系（在熱力學中稱為熱力學系統）的熱運動形態。具體講，一般歸結為研究熱

力学系統的宏观状态及其变化規律。宏观状态可分为平衡态和非平衡态。下面我们首先分析几个例子。

設有一容器,以隔板分为A和B两部分,A中貯有气体,B中为真空(图 1-3),当把隔板抽去后,A中气体就要向B部分运动,在这过程中,气体内部各处的情况是不均匀的,而且随時間改变,一直到最后达到各处均匀一致的状态为止。在这以后,如果没有外界影响,或外界条件不变时,則容器内的

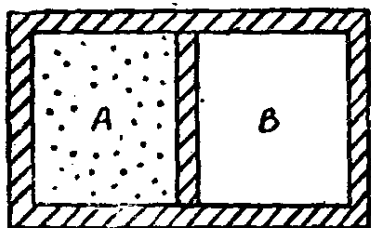


图 1-3

气体将始終保持这一状态,不再发生宏观的变化。

又例如,当两个冷热程度不同的物体相互接触时,将发生热傳导現象,冷的物体变热,热的物体变冷,直到最后两者达到各处冷热程度均匀一致的状态为止。这时,如果没有外界影响,則两物体将始終保持这一状态,不再发生宏观变化。

又如将水装在开口的容器内,則水将不断蒸发。但如果将容器封閉(图 1-4),則經過一段時間后,蒸发现象将停止,即达到飽和的状态。这时,如果没有外界的影响,也不再发生宏观变化。

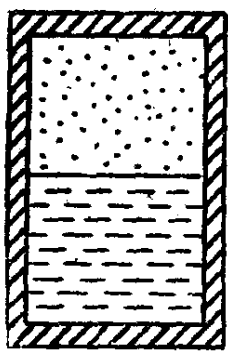


图 1-4

还可以举出一系列类似的現象。从这些大量的現象中可以总結出这样的結論,即处于一定不变的外界条件下的热力学系統,經過一定時間后,可以达到一个确定的状态,而不再有任何宏观变化发生。这样的状态称为平衡状态

或平衡态。否則,称为非平衡态。

当然,在实际中,不会有永远保持不变的系統,所以平衡态是一个理想的概念,它是在一定条件下对实际系統处于相对穩定或接近于相对穩定情形的概括和抽象。以后我們將逐步認識到,对

平衡态的研究是有重要的理論意义和实践意义的。

应当指出的是，平衡态是指系统的宏观性质不再发生变化。从微观看來，分子仍在不停地作无規則运动。所以通常特別称这种平衡为热动平衡。以后我們所說的平衡都是指热动平衡。

經驗告訴我們，一个系统当处于平衡态时，具有一系列的可以用确定的物理量来表示的特性。这样，我們就可适当选择其中某些物理量作为描述状态的变数，称为状态参量。例如，对于一定质量的气体，它所处的平衡态可以用体积、压强和温度三个量中任意两个来单值地确定，因此可选其中任意两个为状态参量（第三个可以用状态方程由其它两个来确定）。对于液体和固体，除了这些参量外，还要有其它的状态参量，对于复杂的系统，則状态参量更多。

§ 5. 温度

温度是反映物体冷热程度的科学概念。在 § 4 中我們曾說过，两个冷热不同的物体相互接触后，热的物体要变冷，冷的物体要变热，最后两物体达到冷热程度相同，称为热平衡。經驗告訴我們，对于任意多个物体，相互接触后，最后也都会达到共同的热平衡。这就是說，互为热平衡的物体，都具有相同的温度。这是关于温度的一项最基本的規律。

实验証明，当几个物体作为一个整体已达到热平衡后，如果再将它們分开，并不会改变每个物体本身的热平衡状态。这說明，热接触只不过为热平衡的建立創造了条件，每个物体在热平衡时的温度仅仅决定于每个物体本身的内部热运动状态。換句話說，温度反映了物体本身内部运动状态的特征。以后我們会看到，温度反映了大量分子无規則热运动的剧烈程度。

达到热平衡的不同物体具有相同的温度这一事实，是我們用溫度計来测量物体的温度的客观依据。当溫度計与被測物体达到

热平衡后, 溫度計的溫度就等于被測物体的溫度。

要想定量地确定溫度, 必須对不同的溫度給以具体的数量的标志, 即必須引入确定的温标(溫度的数量表示法)。

实验表明, 当溫度改变时, 物質的許多属性都要随之变化, 如体积、压强、电阻率、……等等。一般說来, 任一物質的任一属性, 只要它随溫度的改变而发生單調的、显著的变化, 都有可能被利用来确定温标, 所以有各种不同的温标和溫度計。凡是这样以某一物質的特性随溫度变化为根据而确定的温标統称为經驗温标。例如摄氏制水銀温标, 就是利用水銀的体积随溫度的改变而变化这一性質制成的(实际上, 水銀是放在玻璃管內的, 溫度升高时, 玻璃管也要膨脹, 所以我們所看到的是水銀的真实膨脹減去玻璃容积的膨脹, 称为水銀的“視膨脹”), 并規定冰点(冰和水在一个大气压下达达到平衡的溫度)为 0 度, 汽点(水和水蒸气在蒸气压为一个大气压时达到平衡的溫度)为 100 度, 将这两个刻度之間的体积均分为 100 等分, 每一等分称为 1 度, 以 1°C 表示。这样的温标实际上就是規定水銀的体积随溫度作綫性变化而确定的。

利用不同的測溫物質(如水銀、酒精、甲苯等), 按上法可以制成不同的溫度計, 这种溫度計的优点是使用方便, 可以很快地讀数, 但也有許多缺点, 如不适于做精确測量之用, 能測量的溫度范围由于受到凝固点和沸点的限制而較小等等。这种測溫方法和温标最根本的限制还在于用不同測溫物質(或用同种物質而用其不同的随溫度而改变的属性)所确定的温标, 除了冰点和汽点外, 其它溫度并不严格一致。这是因为不同物質(或同种物質的不同属性)随溫度的变化关系不同。如果規定某一物質的某一属性随溫度作綫性变化, 从而确定了温标, 則其它物質的与溫度有关的属性, 一般說就不再是严格的綫性变化关系。因此, 就发生了一个問題: 究竟用什么測溫物質用哪一个与溫度有关的属性来确定温标

更有意义？下面我們先来介紹气体溫度計，然后再来討論这个問題。

气体溫度計有两种，即定压气体溫度計(保持压强不变，体积随温度改变)和定容溫度計(保持体积不变，压强随温度变化)。先来介紹定容气体溫度計。图 1-5 为定容气体溫度計的示意图，泡 A 內貯有定量的气体，經毛細管与一水銀压强計相連， S 为一标尺，上下移动压强計的 B 端，使在不同温度下始終保持左端的水銀面固定在 E 的位置，也就是保持 A 中气体的体积不变，因为在不同的温度下， A 中气体的压强不同，其压强可由压强計两边水銀面的高度差 h 及右边水銀面上大气压求得，这样，就可用压强随温度的改变来确定温度。

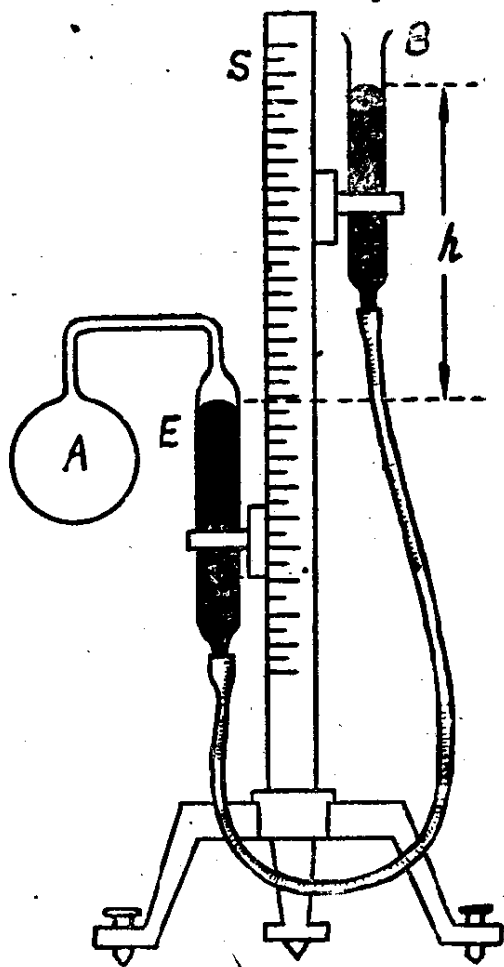


图 1-5

定容气体溫度計是用气体的压强作为温度的标志，它的温标是这样确定的，規定冰点为 0 度，汽点为 100 度（为了使所定的温标有高度精确性，必須給冰点和汽点以更确切的规定，冰点是純冰与純水在一个标准大气压下达达到平衡的温度，而純水中有空气溶解在內且达到飽和。汽点是純水与水蒸气在蒸气压等于一个标准大气压时达到平衡的温度。一个标准大气压等于 1013250 达因/厘米²）。其他的温度則根据压强随温度作綫性变化的規定，利用下式来确定：

$$\frac{t_p}{100} = \frac{P - P_0}{P_1 - P_0},$$

式中 P_0 为气体在冰点时的压强, P_1 为汽点时的压强, P 为温度 t_p 时的压强。

定压气体温度计是在保持压强不变的条件下, 用气体的体积作为温度的标志, 它的温标的确定和上面类似, 不过是根据体积随温度作线性变化的规定用下式确定:

$$\frac{t_p}{100} = \frac{V - V_0}{V_1 - V_0},$$

式中 V_0 为气体在冰点时的体积, V_1 为汽点时的体积, V 为温度为 t_p 时的体积。

气体温度计有许多优点, 如因为压强或体积随温度变化都比较显著因而灵敏度较高, 能测量的温度范围也较广等等。但更重要的是, 实验告诉我们, 利用不同的气体所确定的定压温标或定容温标, 以及同一气体的定压和定容温标, 不仅冰点或汽点根据规定完全一样, 而且对其他温度的指示也相差很小。特别是, 气体越稀薄(即压强愈小), 则其差别越小。表 1 给出了五种不同温标的比较, 其中最左边的一组数据是用氢气定容温标所确定的温度, 其他四组则是分别用空气定容温度计、铂丝做的电阻温度计、铂和铂铑

表 1

氢气定容 温度计 t	空气定容 温度计 t	铂电阻温 度计 t	温差电偶: (Pt, Pt-Rh)	水银温度计
0	0	0	0	0
20	20.008	20.240	20.150	20.091
40	40.001	40.360	40.293	40.111
60	59.990	60.360	60.293	60.086
80	79.987	80.240	80.147	80.041
100	100	100	100	100