

大学物理学自习丛书

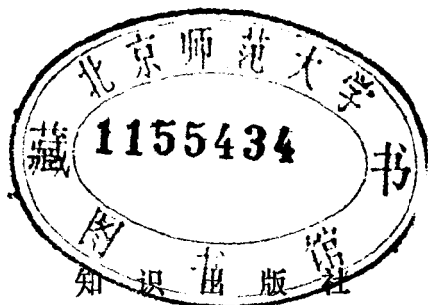
热 学

04/80

陈锡培 宣桂鑫 编

1981/55/10

物理力学



1983·9·上海

大学物理学自习丛书

热 学

陈锡培 宣桂鑫编

知识出版社出版

(上海古北路650号)

本书在上海发行所发行 上海海峰印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 10.625 字数 234,000

1983年9月第1版 1983年9月第1次印刷

印数: 1-16,000

书号: 13214·1011 定价: 1.15元

目 录

第一章	温度	1
第二章	气体分子运动论的基本概念	45
第三章	气体分子热运动速率和能量的统计分布律	73
第四章	气体内的输运过程	133
第五章	热力学第一定律	168
第六章	热力学第二定律	232
第七章	固体	281
第八章	液体	299
第九章	相变	317

第一章 温 度

提 要

1. 热学是研究热现象的规律及其应用的学科,它是物理学的一个重要部分。所谓热现象是指物体的物理性质随温度发生变化的现象。热学包括热力学和统计物理学两部分内容,它们都是研究热现象规律,但两者的研究方法不同。热力学是唯象的宏观理论,它不涉及物质的微观结构,它根据对现象的直接观测和实验总结出来的热力学定律,用严密的逻辑推理方法,研究宏观物体的热的性质;统计物理学则是从物质的微观结构出发,依据每个粒子所遵循的力学规律,用统计的概念和统计的方法(平均的概念和求平均的方法)研究宏观物体的热的性质。热力学和统计物理学,在对热现象的研究上,起到了相辅相成的作用。气体分子运动论是统计物理学的一个方面,它从气体微观结构的一些简化模型出发,研究气体平衡态的一些性质和气体内的输运过程。本书不全面讨论统计物理学,只限于讨论其中的分子运动论部分。

2. 在热学中常用到热力学系统或系统的名词,这是指由大量分子、原子组成的物体或物体系统。如一块铁、一杯水和一瓶气体均可称为热力学系统。(若一热力学系统在不受外界影响的条件下,它的宏观性质不随时间变化,这样的状态称为平衡态。这里所说的不受外界影响是指外界对系统既不作功又不传热。系统虽处在平衡态,但从微观方面看,组成系统的分子仍在不停地运动着,只是大量分子热运动的平衡效果

随时间而变，从而反映出其宏观性质也不随时间而变。因而把这种平衡称为热动平衡，它与力学中的平衡概念是完全不同的。

热力学系统达到平衡时，除用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量描述它外，还须用一个直接表征系统冷热程度的物理量即温度描述它。

3. 热力学第零定律：如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于平衡，则它们彼此也必定处于热平衡。

这个定律为建立温度概念提供了实验基础。它反映出，处在同一热平衡状态的所有热力学系统都具有一个数值相等的状态函数，把它定义为温度。一切互为热平衡的物体都具有相同的温度，这是用温度计测量温度的依据。

4. 温标是温度的标尺，为量度物体温度高低而对温度零点和分度方法所作的一种规定。温标按是否依赖于具体测温物质的测温属性分为“经验温标”和“热力学温标”。任何一种经验温标的建立，需要包括三个要素：选择某种测温物质的某一测温属性；选定固定点；对测温属性随温度的变化关系作出规定。热力学温标是最基本的温标。

(1) 摄氏温标 也称“百分温标”，它选取两个固定点，即在一大气压下的水的冰点为 0 度，沸点为 100 度。规定测温属性随温度作线性变化，因而 0 度和 100 度之间按线性关系标出温度。

例 1. 在历史上，对摄氏温标是这样规定的：假设测温属性 X 与温度 t 成线性关系，即

$$t = aX + b$$

并规定冰点为 $t = 0^\circ\text{C}$ ，沸点为 $t = 100^\circ\text{C}$ 。设 X_0 和 X_{100} 分别

表示在冰点和沸点时的 X 值,试求上式中的常数 a 和 b 。

解: 在冰点时, $t = 0^{\circ}\text{C}$, $X = X_1$

在沸点时, $t = 100^{\circ}\text{C}$, $X = X_2$

把它们代入上式中得

$$0 = aX_1 + b$$

$$100 = aX_2 + b$$

由这两个方程解得

$$a = \frac{100}{X_2 - X_1} \quad b = -\frac{100 X_1}{X_2 - X_1} \quad (1-1)$$

例2. 水银摄氏温度计浸在冰水中时, 水银柱的长度为4.0厘米; 温度计浸在沸水中时, 水银柱的长度为24.0厘米。

① 问在室温 22.0°C 时, 水银柱的长度为多少?

② 当温度计浸在某种沸腾的化学溶液中时, 水银柱的长度为25.4厘米, 试求溶液的温度。

解: 由例1可知, 在摄氏温标中, 测温属性 X 与温度 t 成线性关系, 即

$$t = aX + b$$

而本题给出的测温属性为水银柱的高度 l , 即 $X = l$ 。浸在冰水和沸水中, 水银柱的高度分别为

$$l_1 = 4.0 \text{ 厘米} \quad l_2 = 24.0 \text{ 厘米}$$

由公式(1-1)得

$$a = \frac{100}{l_2 - l_1} = \frac{100}{24.0 - 4.0} = 5^{\circ}\text{C厘米}^{-1}$$

$$b = -\frac{100 l_1}{l_2 - l_1} = -\frac{100 \times 4.0}{24.0 - 4.0} = -20^{\circ}\text{C}$$

所以 t 与 l 的关系式为

$$t = 5l - 20$$

① 把室温 $t_1 = 22^\circ\text{C}$ 时水银柱长度 l_1 代入 $t-l$ 关系式得

$$22 = 5l_1 - 20 \quad l_1 = 8.4 \text{ 厘米}$$

② 把水银柱长度 $l_2 = 25.4$ 厘米时溶液温度 t_2 代入 $t-l$ 关系式得

$$t_2 = 5 \times 25.4 - 20 = 107^\circ\text{C}$$

(2) 理想气体温标 它是用气体温度计实现的, 建立这种温标只选取水的三相点作为固定点, 其温度值为 $T_{\text{tr}} = 273.16$ 开(开也可用 K 表示)。所谓水的三相点是指纯冰、纯水和水蒸汽处在平衡共存的状态。

气体温度计(参阅《热学》第 14 页)分定容气体温度计和定压气体温度计两种。定容气体温度计是保持气体的体积不变, 以气体的压强作为温度的标志; 定压气体温度计是保持气体的压强不变, 以气体的体积作为温度的标志。

对于定容气体温度计说, 设定容气体温度计的 $T(p)$ 与气体的压强 p 成正比, 即令

$$T(p) = \alpha p \quad (1-2)$$

式中的比例系数 α 是根据水的三相点温度定出。若把测温泡浸在三相点时, 气体的压强为 p_{tr} , 温度为 $T_{\text{tr}} = 273.16 \text{ K}$, 利用(1-2)式得

$$\begin{aligned} T_{\text{tr}} &= \alpha p_{\text{tr}} \\ \alpha &= \frac{T_{\text{tr}}}{p_{\text{tr}}} = \frac{273.16 \text{ K}}{p_{\text{tr}}} \end{aligned}$$

于是(1-2)式写为

$$T(p) = 273.16 \text{ K} \frac{p}{p_{\text{tr}}} \quad (1-3)$$

测出气体的压强 p , 便可算出被测系统的温度 $T(p)$ 。

若用同一种气体作为定容气体温度计的测温物质, 由于

测温泡中的气体质量有多有少，导致气体在水的三相点的压强值 p_{tr} 有大有小（定容气体温度计的示意图见《热学》第14页）。实验发现，具有不同 p_{tr} 值的气体测温泡测得同一个热力学系统的温度值是有差异的，但这种差异随 p_{tr} 值不断减小而减小，当 p_{tr} 趋于零时，温度才趋于一个确定的值。

若测温泡内采用各种不同气体作为测温物质，虽然它们在水的三相点的压强值 p_{tr} 均相等，但实验表明，测得的温度值也有差异，只有当各种气体的 p_{tr} 趋于零时，温度才趋于一个确定的值，即

$$T = \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} T(p) = 273.16 \text{ K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (1-4)$$

对于定压气体温度计来说，设气体温度计的 $T(V)$ 与气体的体积 V 成正比，同样根据水的三相点温度定出比例常数，因而对应可得

$$T(V) = 273.16 \text{ K} \frac{V}{V_{tr}} \quad (1-5)$$

V_{tr} 为气体在水的三相点时的体积，测出气体的体积 V ，便可算出被测系统的温度 $T(V)$ 。

实验表明，利用定压气体温度计测温时，测温值也与泡内的压强 p 的大小和所采用的气体种类有关，但当压强 p 趋近于零时，无论用何种气体，测得的温度值都趋于一个确定的值，即

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(V) = 273.16 \text{ K} \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (1-6)$$

实验指出，无论用何种气体，无论是定容还是定压所建立的温标，在气体压强趋于零时，都趋于一个共同的极限，这个极限温标叫做理想气体温标。式(1-4)和(1-6)就是它的定义。

例3. 假设当定容气体温度计的测温泡处在水的三相点

温度 273.16K 时，其中气体的压强为 p_{tr} 。现有三个定容气体温度计：第一个用氧作测温物质， $p_{tr} = 20 \text{ cm Hg}$ ；第二个也用氧，但 $p_{tr} = 40 \text{ cm Hg}$ ；第三个用氢， $p_{tr} = 30 \text{ cm Hg}$ 。

(1) 用这三个温度计测量同一热力学系统的温度时，其中气体的压强值分别为 p_1 、 p_2 、 p_3 ，则它们所确定的待测温度的近似值分别为

$$T_1 = 273.16 \text{ K} \frac{p_1}{20 \text{ cm Hg}}$$

$$T_2 = 273.16 \text{ K} \frac{p_2}{40 \text{ cm Hg}}$$

$$T_3 = 273.16 \text{ K} \frac{p_3}{30 \text{ cm Hg}}$$

试问下列几种说法是否正确：

(a) 按上述方法，用三个温度计确定的温度值都相同；

(b) 两个氧温度计确定的温度值相同，但与氢温度计确定的温度值不相同；

(c) 用三个温度计确定的温度值都不同。

(2) 若用三个温度计确定的温度值都不相同，试说明怎样改进测量方法才可使之相同。

答：(a) 否。因为测量值与测温泡中气体的 p_{tr} 和气体的种类有关。

(b) 否。虽两个温度计都以氧气作为测量物质，但由于它们的 p_{tr} 值不等，所以这两个氧温度计确定的温度值也不等。

(c) 是。

要使这三个温度计确定的温度值都相同，必须使三个测温泡内气体的 p_{tr} 趋于零。

例 4. 用定容气体温度计测量某种物质的沸点。原来测

温泡在水的三相点时，其中气体的压强 $p_{tr} = 500$ 毫米汞柱；当测温泡浸入待测物质中，测得的压强值为 $p = 734$ 毫米汞柱；当从测温泡中抽出一些气体，使 p_{tr} 减为 200 毫米汞柱时，重新测得 $p = 293.4$ 毫米汞柱；当再抽出一些气体，使 p_{tr} 减为 100 毫米汞柱时，测得 $p = 146.68$ 毫米汞柱。试确定待测沸点的理想气体温度。

解：式(1-3)为定容气体温标的定义，即

$$T(p) = 273.16 \text{ K} \frac{p}{p_{tr}} \quad (1)$$

当测温泡中的气体质量逐次减小时，由(1)式分别算出的温度值为

$$T_1 = 273.16 \text{ K} \times \frac{734.0}{500.0} = 401.00 \text{ K}$$

$$T_2 = 273.16 \text{ K} \times \frac{293.4}{200} = 400.73 \text{ K}$$

$$T_3 = 273.16 \text{ K} \frac{146.68}{100.0} = 400.67 \text{ K}$$

由此可见，对于同一沸点温度，当气体温度计测温泡中的气体质量有不同值时，或者说泡中气体的 p_{tr} 有不同值时，测得的温度值略有差异，这说明 $T(p)$ 与 p_{tr} 有关。而理想气体温标是定容（或定压）气体温标中气体压强趋于零的极限值。为此，将三组 $T(p)$ 、 p_{tr} 的对应值，在 $T(p)$ - p_{tr} 图上作出对应的三个点 a 、 b 、 c 。如图 1-1 所示。若把任意两个点连成一根直线，然后把直线延伸到 $p_{tr} = 0$ 处，对应的 T 值就是所求之值（参阅《热学》第 16 页）。因为 $T(p)$ 与 p_{tr} 成线性关系，所以有下式

$$T(p) = k p_{tr} + b \quad (2)$$

k 为直线的斜率， b 为纵轴 $T(p)$ 上的截距，当 $p_{tr} \rightarrow 0$ 时，则

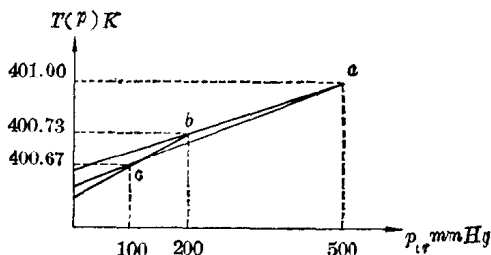


图 1-1

$T = T(p) = b$ 。在 $T(p) - p_{tr}$ 图上的三个点因不在一条直线上，所以连接三个点有三条直线，将每条直线上的两个点的 $T(p)$ 和 p_{tr} 值代入(2)式中，得三组联立方程

$$\begin{cases} 401.0 = 500k_1 + b_1 \\ 400.73 = 200k_1 + b_1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 401.0 = 500k_2 + b_2 \\ 400.67 = 100k_2 + b_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 400.73 = 200k_3 + b_3 \\ 400.67 = 100k_3 + b_3 \end{cases}$$

分别解三组联立方程得

$$b_1 = 400.55\text{K}, \quad b_2 = 400.59\text{K}, \quad b_3 = 400.61\text{K}$$

b 值略有差异，反映了实验中的测量误差， T 应取它们的平均值，即求 b 的平均值：

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{3}(b_1 + b_2 + b_3) = \frac{1}{3}(400.55 + 400.59 + 400.61) \\ &= 400.58\text{K} \end{aligned}$$

(3) 热力学温标 又称开氏温标、绝对温标，是在卡诺循环基础上引进的一种理想的、科学的温标，完全不依赖任何测温物质及其测温属性。1927年第七届国际计量大会采用它作

为最基本的温标,并经 1960 年第十一届国际计量大会规定用单一固定点(水的三相点 273.16 K)来定义。在理想气体温标所能确定的温度范围内,理想气体温标和热力学温标完全一致。

热力学温度(T)、摄氏温度(t)、华氏温度(t_F)的数值关系为

$$t = T - 273.15$$

$$t_F = 32 + \frac{9}{5}t$$

例 5. 在什么温度下,下列一对温标可给出相同的读数:
(1) 华氏温标和摄氏温标; (2) 华氏温标和热力学温标; (3) 摄氏温标和热力学温标。

解: (1) 华氏温标与摄氏温标的关系为

$$t_F = 32 + \frac{9}{5}t$$

若 $t = t_F$, 则

$$t = 32 + \frac{9}{5}t \quad t = -40^\circ\text{C}$$

即在 -40°C 时 $t = t_F$

(2) 利用热力学温标、摄氏温标和华氏温标的数值关系

$t = T - 273.15$; $t_F = 32 + \frac{9}{5}t$, 若 $t_F = T$, 则

$$T = 32 + \frac{9}{5}(T - 273.15)$$

$$T = 574.59 \text{ K}$$

即在 574.59 K 时 $T = t_F$

(3) $t = T - 273.15$

若 $t = T$, 则

- 273.15 = 0 不合理

故不存在 $t=T$ 的读数。

5. 气体状态方程 它是气体达到平衡态时, 其压强 p 、体积 V 和温度 T 之间所确定的函数关系式。

(1) 理想气体状态方程

$$pV = \frac{M}{\mu}RT = \nu RT \quad (1-7)$$

式中 M 和 μ 分别为某种化学纯理想气体的质量和摩尔质量, $\nu = M/\mu$ 为摩尔数, R 为普适气体常数, 其值在国际单位制中为

$$R = 8.31 \text{ 焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}$$

在压强单位用大气压, 体积单位用开时为

$$R = 8.2 \times 10^{-2} \text{ 大气压} \cdot \text{升} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}$$

在热量或功的单位用卡时为

$$R = 2 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1} \cdot \text{开}^{-1}$$

在气体压强趋于零的极限情况下, 1 摩尔的各种气体在水的三相点时的压强 p_{tr} 和体积 v_{tr} 的乘积与水三相点温度 T_{tr} 的比值是一个常数 R , 称为普适气体常数, 即

$$R = \frac{p_{tr} v_{tr}}{273.16 \text{ K}}$$

当气体的质量保持不变时, (1-7) 式可写为

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \frac{p_n V_n}{T_n} \quad (1-8)$$

若把 (1-7) 式理解为混合理想气体的状态方程, 则式中 p 和 M 应是混合气体的总压强和总质量, μ 为平均摩尔质量, 它由下式决定

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} \sum_n \frac{M_n}{\mu_n} \quad (1-9)$$

或

$$\frac{M}{\mu} = \sum_n \frac{M_n}{\mu_n}$$

混合气体的总压强(p)等于各组分的分压强(p_i)之和,即

$$p = p_1 + p_2 + \cdots + p_i + \cdots \quad (1-10)$$

称道耳顿分压定律,它只适用于理想气体。

实际的气体在压强不太高,温度不太低的情况下,都可近似地用理想气体状态方程计算。

例6. 一氧气的容积是32升,其中氧气的压强是130大气压。规定瓶内氧气压强降到10大气压时就得充气,以免混入其它气体而洗瓶。今有一化学反应室,每天需用1大气压氧气400升,问一瓶氧气能用几天?

解: 设氧气在使用过程中温度不变,瓶中原有氧气质量为 M ,由式(1-7)得

$$M = \frac{pV\mu}{RT}$$

式中 $p = 130$ 大气压, $V = 32$ 升。又设氧气用剩后留在瓶中的质量为 M' ,则同样可得

$$M' = \frac{p'V\mu}{RT}$$

式中 $p' = 10$ 大气压。可供使用的氧气总质量为

$$\Delta M = M - M' = \frac{pV\mu}{RT} - \frac{p'V\mu}{RT} = \frac{V\mu}{RT}(p - p')$$

每天用掉的氧气质量为

$$m = \frac{p_1 V_1 \mu}{RT}$$

式中 $p_1 = 1$ 大气压, $V_1 = 400$ 升,因此可供使用的天数为

$$N = \frac{\Delta M}{m} = \frac{\frac{V\mu}{RT}(p - p')}{\frac{p_1 V_1 \mu}{RT}} = \frac{V(p - p')}{p_1 V_1}$$

$$= \frac{32(130-10)}{1 \times 400} = 9.6 \text{ 天}$$

(2) 非理想气体状态方程

这类方程很多，但其中最简单、最有代表性的是范德瓦耳斯方程。它是考虑到气体分子间的吸力和斥力的作用，对理想气体状态方程加以修正而得。

1 摩尔气体的范德瓦耳斯方程为

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1-11)$$

式中 v 是 1 摩尔气体所占的体积，称摩尔体积。

气体质量为 M 的范德瓦耳斯方程为

$$\left(p + \frac{M^2 a}{\mu^2 V^2}\right)\left(V - \frac{M}{\mu} b\right) = \frac{M}{\mu} RT \quad (1-12)$$

式中的 V 表示 ν 摩尔(或质量为 M)气体的体积。上两式中的 a 和 b 对于一定的气体来说都是常数，称范德瓦耳斯常数，可由实验测定。

例 7. 用范德瓦耳斯方程计算密闭于容器内质量 $M = 1.1$ 千克的二氧化碳的压强。已知容器的容积 $V = 20$ 升，气体的温度 $t = 13^\circ\text{C}$ 。试将计算结果与用理想气体状态方程计算的结果相比较。已知二氧化碳的范德瓦耳斯常数为 $a = 3.592$ 大气压·升²·摩尔⁻²， $b = 0.04267$ 升·摩尔⁻¹。

解： 二氧化碳的摩尔质量 $\mu = 32 + 12 = 44$ 克·摩尔⁻¹

因为
$$\left(p + \frac{M^2 a}{\mu^2 V^2}\right)\left(V - \frac{M}{\mu} b\right) = \frac{M}{\mu} RT$$

所以

$$p = \frac{\frac{M}{\mu} RT}{V - \frac{M}{\mu} b} - \frac{M^2 a}{\mu^2 V^2}$$

$$= \frac{\left(\frac{1.1 \times 10^3}{44}\right) 8.2 \times 10^{-2} \times 286}{20 - \frac{1.1 \times 10^3}{44} \times 0.04267} - \left(\frac{1.1 \times 10^3}{44}\right)^2 \frac{3.592}{20^2}$$

$$= 25.4 \text{ 大气压}$$

若用理想气体状态方程计算得

$$p = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} = \frac{1.1 \times 10^3 \times 8.2 \times 10^{-2} \times 286}{44 \times 20} = 29.3 \text{ 大气压}$$

由此可见，用理想气体状态方程算得的压强值比用范德瓦耳斯方程算得的压强值来得大。

6. 单位换算关系

	帕(牛顿/米 ²)	大气压	厘米汞柱
1 帕	1	9.87×10^{-6}	7.50×10^{-4}
1 大气压	1.013×10^5	1	76
1 厘米汞柱	1.33×10^3	$\frac{1}{76}$	1

习 题

1-1 定容气体温度计的测温泡处在水的三相点温度时，其中气体的压强为 50 毫米汞柱。

- (1) 用温度计测量 300 开的温度时，气体的压强是多少？
- (2) 当气体的压强为 68 毫米汞柱时，待测温度是多少？

解：若定容气体温度计测温时，应用(1-3)式计算，即

$$T(p) = 273.16 \frac{p}{p_{tr}}, \quad p_{tr} = 50 \text{ 毫米汞柱}$$

$$(1) T(p_1) = 300 \text{ 开}$$

$$T(p_1) = 273.16 \frac{p_1}{p_{tr}}$$

所以 $p_1 = \frac{T(p_1)}{273.16} p_{tr} = \frac{300}{273.16} \times 50 = 54.9$ 毫米汞柱

$$(2) T(p_2) = 273.16 \frac{p_2}{p_{tr}} \quad (p_2 = 68 \text{ 毫米汞柱})$$

$$= 273.16 \times \frac{68}{50} = 371.5 \text{ 开}$$

1-2 用定容气体温度计测得冰点的理想气体温度为 273.15 开, 试求温度计内的气体在冰点时的压强与水在三相点时压强之比的极限值。

解: 定容理想气体温标的定义为(1-3)式, 即

$$T = \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} T(p) = 273.16 \text{ K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}}$$

冰点的温度 $T = 273.15 \text{ K}$, 设 p_i 为气体在冰点时的压强

则 $273.15 \text{ K} = 273.16 \text{ K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p_i}{p_{tr}}$

故 $\lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p_i}{p_{tr}} = \frac{273.15}{273.16} = 0.99996$

1-3 铂电阻温度计的测温泡处在水的三相点温度时, 铂电阻的阻值为 90.35 欧姆。当温度计的测温泡与待测物体接触时, 铂电阻的阻值为 90.28 欧姆, 试求待测物体的温度。假设温度与铂电阻的阻值成正比, 并规定水的三相点为 273.16 开。

解: 由题意知, 铂的温度 T 与其电阻值 R 成正比, 即

$$T(R) = \alpha R$$

测温泡浸在水的三相点温度时, $T(R) = 273.16$ 开, $R = 90.35$ 欧姆, 将它们代入上式中得