

# 大 学 物 理

新 版

(下册)

主 编 吴百诗  
编 者 李锦泉 张孝林 徐忠锋  
陈光德 喻有理

北 京

## 内 容 简 介

本书是在西安交通大学使用多年的教材的基础上修改而成的.全书力图在切实加强基础理论的同时,突出培养学生分析问题、解决问题及独立获取知识的能力.下册包括热力学基础、气体动理论、机械波、波动光学基础、狭义相对论基础、量子物理基础、原子核基本知识简介、粒子物理简介、固体物理简介、超导、激光.

本书可供工科大学各专业、理科与师范非物理专业及成人教育相关专业的大学生作为教材,也可供自学者使用.

### 图书在版编目(CIP)数据

---

大学物理(新版)(下册)/吴百诗主编.-北京:科学出版社,2001

ISBN 7-03-008940-5

.大... .吴... .物理学-高等学校-教材 .04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 02125 号

---

责任编辑:鄢德平 昌 盛/ 责任校对:陈玉凤

责任印制:安春生/ 封面设计:高海英

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2001年6月第一版 开本:B5(720×1000)

2004年7月第六次印刷 印张:34 插页:2

印数:59 501—73 500 字数:641 000

定价:32.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换 环伟)

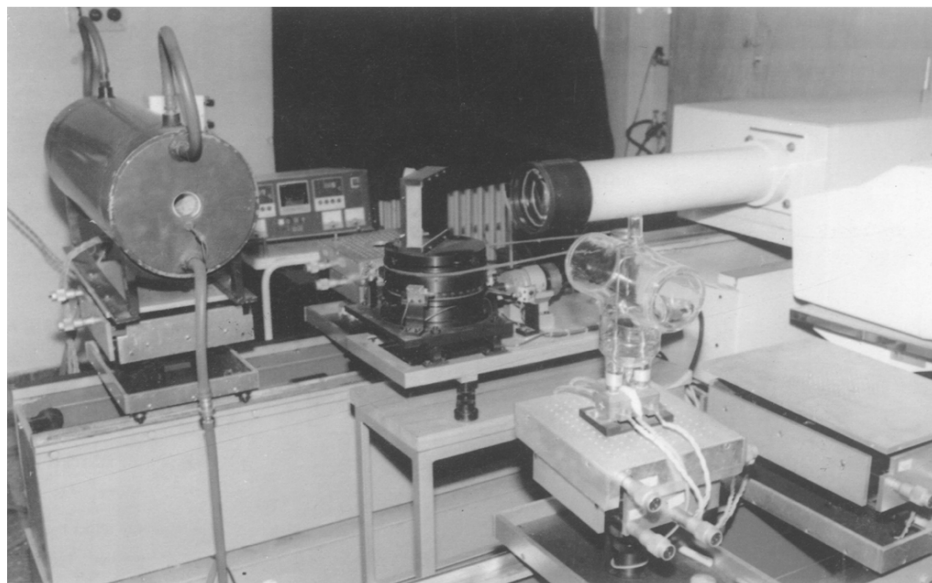
# 热 学

---

自然界中物质的运动形式是多种多样的.前面我们已经讨论了物质的机械运动和电磁运动两种基本形式.下面将研究物质运动的另一种基本形式——分子热运动.

热学就是研究分子热运动及其与其他运动形式之间相互转化所遵循规律的学科.

热学有两种不同理论:一是宏观理论,称为热力学;二是微观理论,称为统计物理学.这两种理论相辅相成,构成统一的热力学理论基础.



图为中国计量科学研究院为实现 90 国际温标而研制的直流电温度比较仪.该比较仪在 960 (  $\lambda = 611 \text{ nm}$  ) 时,灵敏度达到  $1 \sim 2 \text{ mK}$ .

## 第 11 章 热力学基础



为了保护环境不受污染,也为了解决一次性能源大量消耗终将导致枯竭的危险,人们都在寻找和利用洁净、可持续发展的替代能源,如太阳能、风能、水力、地热能、潮汐能和核聚变能等都是人们看好的能源,其中太阳能无污染、取之不尽,用之不竭.在世界、在我国开发太阳能方面都做了大量工作,也已在多方面获得应用.27 届奥运会就广泛地使用了太阳能.我国广大地区蕴藏着丰富的太阳能资源有待开发.

图为上海交通大学闵行校区新建 19<sup>#</sup> 学生宿舍 4 kW 公共太阳能照明系统.

热力学主要是从能量转换的观点来研究物质的热学性质,它指出了能量从一种形式转换为另一种形式时遵循的宏观规律,它是总结宏观现象而得出的热学理论,并不涉及物质的微观结构和微观粒子的相互作用.它的基本定律是从大量实验观测中总结归纳出来的,所以具有高度的可靠性和普遍性.

本章主要讨论热力学第一定律和第二定律,前者实际上是包括热现象在内的能量守恒与转换定律,后者则指明了热力学过程进行的方向和条件.

## § 11.1 热力学的研究对象和研究方法

经验告诉我们,有一类现象中,物体的状态或物理性质的变化,总是与物体冷热程度变化密切相关的.例如,物体的热胀冷缩,固、液、气各种状态的相互转变,软钢经加热迅速冷却会提高其硬度等.通常用温度表示物体的冷热程度,而把与温度有关的物理性质及状态的变化称为热现象.研究热现象的理论统称为热学,它是物理学的一个重要组成部分.

人们对热现象的认识,经历了漫长的岁月.18世纪以后,不少人认为物体中都含有一种能从高温物体自动流向低温物体的“热质”,而把温度看成是物体中含有热质多少的量度.后来人们发现这种看法与实际不符.例如,它不能解释为什么通过摩擦而并未注入什么“热质”,却可以提高两个相互摩擦物体的温度等.直到物体的分子结构学说建立以后,才逐渐认识到热现象是物体中分子热运动的表现.19世纪中期以后,为了改进热机的设计,提高热机的效率,人们对当时用作热机的工作物质——气体的性质进行了广泛地研究,气体动理论就是围绕气体性质的研究发展起来的.

大家知道,任何物体都是由大量微观粒子(分子、原子等)组成的.通常把描写这些微观粒子特征的物理量(如质量、速度、能量等)称为微观量.而把描写宏观物体特性的物理量(如压强、温度、体积、内能等)称为宏观量.显然,宏观量都是由实验观测的物理量.从微观上看来,物体内部的微观粒子都在永不停息地做无规则运动,这种运动常称为分子热运动.就物体中单个粒子来说,由于受到其他粒子的复杂作用,其运动状态瞬息万变,显得杂乱无章而具有很大的偶然性.但在总体上,大量粒子的热运动却遵循着确定的规律,这种大量偶然事件的总体所具有的规律性称为统计规律性.由于热现象是大量微观粒子热运动的集体表现,所以它服从统计规律,描写物体的宏观量与描写其中粒子的微观量之间,也存在着必然的联系.正是基于这些特点,热运动才成为区别于其他运动形式的一种基本运动形式.

热学中包含两种不同的理论.由观察和实验总结归纳出的有关热现象的规律,构成热学的宏观理论,称为热力学.从分子、原子等微观粒子的运动和它们之间的

相互作用出发,研究热现象的规律,则构成热学的微观理论,称为统计物理学.虽然两者的研究对象都是热现象,但是它们的研究方法却是截然不同的.热力学是根据由自然界大量现象的观察和实验中总结出来的几个基本定律,用逻辑推理的方法去研究宏观物体热性质的,并不追究其微观本质.统计物理学则是从物质的微观结构出发,依据粒子运动所遵守的力学规律,对大量粒子的总体,应用统计方法去研究热现象的规律和本质.因为热力学中的基本定律是从大量实际观测中总结出来的,所以具有高度的可靠性和普遍性.但是由于热力学不考虑物质的微观结构,因而就不能对宏观热现象的规律给出其微观本质的解释,这一点正是热力学理论的局限性和缺点所在.统计物理学则正好弥补了热力学的缺陷,它可以从微观上更好地揭示热现象的本质,给出宏观规律的微观解释,从而使人们更深刻地认识热力学理论的意义.至于统计物理学结论的正确性,则需要热力学来检验和证实.这样,在对热现象的研究上,两种理论起着相辅相成的作用.

气体动理论是统计物理学的组成部分.它是从气体微观结构的理想模型出发,运用统计平均方法研究气体在平衡状态下的性质以及由非平衡状态向平衡状态的转变过程等问题.下一章将讨论这一部分内容,但不全面地介绍统计物理学.

热力学和统计物理学理论,在历史上对第一次产业革命起过有力的推动作用,在现代工程技术问题中也获得了越来越广泛的应用.此外,这些理论本身,也是近代物理学中一个非常活跃的研究领域.

## § 11.2 平衡态 理想气体状态方程

### 11.2.1 气体的状态参量

用来描写物体运动状态的物理量称为状态参量.例如,位矢和速度是描写物体机械运动状态的力学参量.热力学的研究对象是由大量粒子组成的宏观物体或物体系,常称为热力学系统,简称系统,也叫工质.要描写热力学系统的状态,需要引入一些新的物理量.气体是一种最简单的热力学系统,也是我们要研究的主要对象.实验表明,对于一定质量的气体,其状态一般可用气体的压强、体积和温度来描写,所以常把这 3 个物理量称为气体的状态参量.

应当注意,因为气体没有固定的形态,气体分子由于热运动可以到达整个容器所占有的空间,所以气体的体积  $V$  就等于容纳气体的容器的体积.切不可把气体的体积与气体中分子本身体积的总和相混淆.

气体的压强  $p$  工程上也叫压力,是指气体作用在单位面积容器壁上的垂直作用力,它是气体中大量分子对器壁碰撞而产生的宏观效果.

温度的概念比较复杂,它在本质上与物体内部大量分子热运动的剧烈程度密切相关.但在宏观上可以简单地把它看成是物体冷热程度的量度,并规定较热的物体具有较高的温度.经验告诉我们,冷热程度不同的物体相互接触时,最后将趋于冷热程度一致的热平衡状态,具有共同的温度.因此,可以利用某些物质具有的与冷热状态有关并且易于测量的某一特性(例如汞柱的长度)制成温度计,将温度计与待测物体接触,待它们达到热平衡后,观测其测温特性的指示(如汞柱高度),就可以测定物体的温度.温度的数值表示法叫做温标.最基本的温标是 SI 中的热力学温标,其符号为  $T$ ,单位为开尔文,简称开,用  $K$  表示.第 11 届国际计量大会(1960)决定,热力学温度单位开尔文是水三相点热力学温度的  $1/273.16$ ,这意味着把水的三相点温度  $273.16 K$  规定为热力学温度的固定点(热力学温标只有这一个固定点),还规定常用的摄氏温标(符号  $t$ ,单位为  $^{\circ}C$ )由热力学温标导出,并定义

$$t = T - 273.15 K$$

必须指出,由上式规定的摄氏温标中,水的冰点为  $0^{\circ}C$  ( $273.15 K$ ),非常接近水的三相点  $273.16 K$ ,而沸点不是正好等于  $100^{\circ}C$ ,但却非常接近(为  $99.975^{\circ}C$ ).

### 11.2.2 平衡态

上面说了一定量气体的状态可用压强、温度和体积等参量描写,不过这并不是任何情况下都能做得到,而是有一定条件的.考虑一定质量且具有一定体积的气体,忽略重力及外界其他各种影响,那么不管气体起初处于什么状态,经过一段时间后,气体中各部分的温度、压强以及分子数密度等都将趋于一致.这时,气体的状态参量  $p$ 、 $V$ 、 $T$  都有确定的数值.如果保持气体不受外界影响,内部也没有任何形式的能量转化(如化学变化、原子核变化等),则气体将始终保持这一状态而不会发生宏观变化,其状态参量也将不随时间变化,气体的这种状态称为平衡状态,简称平衡态.

又如,两个冷热程度不同的物体相互接触,经过足够长的时间后,两者的温度将趋于一致.这时,如果没有外界影响,两个物体就会保持这一状态而不再发生宏观变化,这也是一种平衡态.从大量的自然现象中可以归纳出一个结论:对于热力学系统来说,平衡态是指系统的这样一种状态,即在没有任何外界(指与系统有关的周围环境)影响的条件下,系统各部分的宏观性质长时间内不发生变化的状态.这里所说的没有外界影响,是指系统与外界之间不通过作功或传热的方式交换能量,否则系统就不能达到并保持平衡态.由于实际中并不存在完全不受外界影响,并且宏观性质绝对保持不变的系统,所以平衡态只是一个理想化的概念,它是在一定条件下对实际情况的抽象和概括.在实际问题中,只要系统状态的变化很小而可以忽略时,就可以近似地看成平衡态.应当指出,平衡态是指系统的宏观性质不随时间变

化的状态,但从微观上看来,平衡态下系统内的分子仍在作永不停息的热运动,只不过这时分子热运动的平均效果不随时间变化而已.也正是这种分子热运动的平均效果不随时间变化,系统在宏观上才表现为处于平衡态.因此,热力学中的平衡实质上是一种动平衡,通常把这种平衡称为热动平衡.

只有在平衡态下,系统的宏观性质才可以用一组确定的参量来描写.因此,状态参量实际上就是描写系统平衡态的参量.例如,一定质量气体的平衡态,可以用其状态参量  $p$ 、 $V$ 、 $T$  的一组值来表示.一组参量值表示气体的某一平衡态,而另一组参量值则表示气体的另一平衡态.如果系统的宏观性质随时间而变化,它所处的状态称为非平衡态.在非平衡态下,系统各部分的性质一般说来可能各不相同,并且在不断地变化,所以就不能用统一的参量来描写系统的状态.在下面的讨论中,除非特别声明,所说的状态一般都是指平衡态.

### 11.2.3 理想气体状态方程

实验表明,描写一定质量气体平衡态的三个参量中,当任一参量值发生变化时,其他两个(或其中一个)也将随着变化.也就是说,三个参量之间必然存在一定的关系,其中一个参量是其余参量的函数.例如,温度  $T$  是压强  $p$  和体积  $V$  的函数,可以表示为

$$T = f(p, V)$$

这个关系式就是一定质量气体处于平衡态时的状态方程.它的具体形式,一般说来与气体的性质等有关,通常需要通过实验来确定.各种实际气体在压强不太大(与大气压相比)和温度不太低(与室温相比)的条件下,近似地遵守玻意耳定律、查理定律、盖-吕萨克定律以及阿伏伽德罗定律.根据这些实验定律,不难导出 1 mol 气体的状态方程,即

$$pV = RT \quad (11.1)$$

式中  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 是摩尔气体常量.

如果气体的质量为  $m$ , 摩尔质量为  $M$ , 则气体的摩尔数为  $\nu = m/M$ . 这时, 气体的状态方程为

$$pV = \frac{m}{M} RT = \nu RT \quad (11.2)$$

上式也称为克拉珀龙方程.

由于状态方程是根据实验定律导出的,而这些实验定律都是在一定的实验条件下得到的,它们反映的都是实际气体的近似性质,所以各种实际气体都近似地遵守式(11.1)或式(11.2).在温度不太低时,压强越低,近似程度越高,在压强趋于零

的极限条件下,各种实际气体才严格地遵守式(11.1)或式(11.2).这个事实表明,一切实际气体在  $p$ 、 $V$ 、 $T$  之间的变化关系上具有共性,它们都近似地遵守关系式(11.1)或式(11.2).至于各种气体的不同个性,则反映在它们遵守状态方程的近似程度上.所有气体表现出的共性不是偶然的,而是反映了气体的一种内在规律性.为了概括和研究气体的这一共同规律性,引入理想气体的概念.通常把在任何条件下都严格遵守克拉珀龙方程的气体称为理想气体,而把式(11.1)和式(11.2)称为理想气体状态方程.显然,理想气体实际上是不存在的,它只是实际气体的近似和理想化模型.实际气体在一般温度和较低压强下,在一般应用问题中可近似地看成理想气体.

以上讨论的是化学纯的理想气体.对于含有多种化学成分的混合气体,根据道尔顿分压定律可知,混合气体的压强等于各成分气体的分压强之和.所谓分压强,是指每一种气体在与混合气体具有相同的温度和体积的条件下,单独产生的压强.假定混合气体由  $n$  种成分的气体组成,第  $i$  种气体的质量为  $m_i$ 、摩尔质量为  $M_i$ 、分压强为  $p_i$ ,则由式(11.2)有

$$p_i V = \frac{m_i}{M_i} R T, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

式中  $V$  和  $T$  分别是混合气体的体积和温度.对  $n$  个方程求和,得

$$p_i V = \frac{m_i}{M_i} R T$$

混合气体的压强  $p$  和质量  $m$  分别为

$$p = \sum_i p_i, \quad m = \sum_i m_i$$

另外,规定混合气体的表观摩尔质量由下式决定

$$M = \frac{m}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} = \frac{m}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}}$$

即混合气体的摩尔质量等于各成分气体质量的总和与摩尔数总和之比.综合以上关系可得

$$p V = \frac{m}{M} R T \quad (11.3)$$

这就是混合理想气体的状态方程.它与式(11.2)形式虽相同,但必须注意其中各量的含义却有所区别.

从以上讨论可以看出,对一定质量气体来说,其状态参量  $p$ 、 $V$ 、 $T$  中只有两个是独立的.因此,任意给定两个参量的一组数值,就确定了气体的一个平衡态.例如,在以  $p$  为纵轴、 $V$  为横轴的  $p$ - $V$  图上,任一点都对应着一个平衡态.如图 11.1

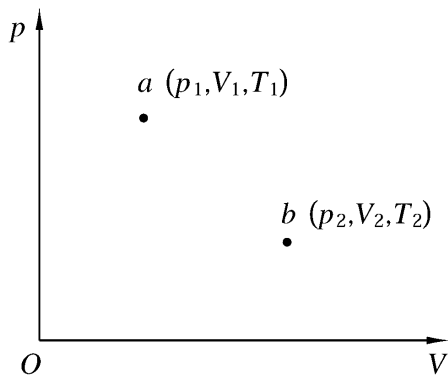


图 11.1

所示.

例 11.1 一氧气瓶容积为 30 L, 充满氧气后压强为 130 atm. 氧气厂规定, 当压强降到 10 atm 时就应重新充气. 今有一车间每天需用 40 L、1 atm 的氧气. 问一瓶氧气可用多少天? 设氧气可视为理想气体.

解 按照题意, 氧气在使用过程中温度不变, 本题计算的关键是比较使用前、后及所使用的氧气的质量. 或者比较三种情况下氧气的体积, 不过应该注意,

比较体积时必须在同温、同压下进行.

### 解法一 比较质量

设充气后瓶内氧气的质量为  $m_1$ , 使用后瓶内剩余氧气的质量为  $m_2$ , 每天使用氧气的质量为  $m_3$ , 并用  $V$  表示氧气瓶的容积,  $p_1$  表示充气后瓶内氧气的压强,  $p_2$  表示使用后剩余氧气的压强,  $p_3$  表示使用氧气的压强,  $v$  表示每天使用(在  $p_3$

下)氧气的体积. 由理想气体状态方程  $pV = \frac{m}{M}RT$  得

$$m_1 = \frac{M p_1 V}{RT}, \quad m_2 = \frac{M p_2 V}{RT}, \quad m_3 = \frac{M p_3 V}{RT}$$

所以可用的天数为

$$n = \frac{m_1 - m_2}{m_3} = \frac{(p_1 - p_2) V}{p_3 v} = \frac{(130 - 10) \times 30}{1 \times 40} = 90(\text{天})$$

### 解法二 比较体积

首先分别计算出在室温和  $p_3$  (1 atm) 下, 充气后瓶内氧气的体积  $V_1$ , 使用后瓶内剩余氧气的体积  $V_2$ , 以及用去氧气的体积  $V_3$ , 然后计算一瓶氧气可用的天数.

充气后瓶内氧气的体积, 由玻意耳定律

$$p_1 V = p_3 V_1$$

解得

$$V_1 = \frac{p_1 V}{p_3}$$

使用后瓶内剩余氧气的体积, 由玻意耳定律

$$p_2 V = p_3 V_2$$

解得

$$V_2 = \frac{p_2 V}{p_3}$$

用去氧气的体积

$$V_3 = V_1 - V_2 = \frac{(p_1 - p_2) V}{p_3}$$

所以,可用的天数为

$$n = \frac{V_3}{v} = \frac{(p_1 - p_2) V}{p_3 v} = \frac{(130 - 10) \times 30}{1 \times 40} = 90(\text{天})$$

例 11.2 已知空气中的几种主要组分体积百分比为:氮 78%, 氧 21%, 氩 1%, 它们的分子量为氮( $N_2$ ) 28.0、氧( $O_2$ ) 32.0, 氩( $Ar$ ) 39.9 试求:在标准状态(1 atm, 0 )下,空气中各组分的压强、密度以及空气的密度. 设空气可视为理想气体.

解 通常说某一混合气体中各组分的体积百分比,是指每种组分单独处在与混合气体相同的压强和温度状态下,其体积占混合气体体积的百分比.若用下标 1、2、3 分别代表氮、氧、氩.在标准状态下,它们的体积分别为

$$V_1 = 0.78 V, \quad V_2 = 0.21 V, \quad V_3 = 0.01 V$$

其中  $V$  为混合气体在标准状态下的体积.

将三种气体混合成标准状态下的空气后,它们的状态分别以( $p, V_1, T$ )、( $p, V_2, T$ )、( $p, V_3, T$ )变为( $p_1, V, T$ )、( $p_2, V, T$ )、( $p_3, V, T$ ),其中  $p = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,为混合气体在标准状态下的压强, $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$  分别为三种组分的压强.由于气体混合过程中,温度  $T$  保持不变.由理想气体状态方程可得

$$p_1 V = p V_1, \quad p_2 V = p V_2, \quad p_3 V = p V_3$$

因此有

$$p_1 = \frac{V_1}{V} p = 0.78 p = 7.9 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_2 = \frac{V_2}{V} p = 0.21 p = 2.1 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_3 = \frac{V_3}{V} p = 0.01 p = 1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$$

根据理想气体状态方程,可知理想气体的密度为

$$= \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

所以,在标准状态下,各组分的密度分别为

$$\rho_1 = \frac{p_1 M_1}{RT} = \frac{7.9 \times 10^4 \times 28.0 \times 10^{-3}}{8.31 \times 273} = 0.97 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$\rho_2 = \frac{p_2 M_2}{RT} = \frac{2.1 \times 10^4 \times 32.0 \times 10^{-3}}{8.31 \times 273} = 0.30 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$\rho_3 = \frac{p_3 M_3}{RT} = \frac{1.0 \times 10^3 \times 39.9 \times 10^{-3}}{8.31 \times 273} = 0.02 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

则空气在标准状态下的密度为

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 = 0.97 + 0.30 + 0.02 = 1.29 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$



### 解题思路和方法

应用理想气体状态方程分析和解决问题时,首先要确定合适的研究对象,并把所需要研究的那部分气体想象地隔离出来.分析研究对象所处的状态或经历的变化过程,弄清状态参量之间的联系或变化的规律.然后再决定选取所需要的计算关系式.一般来说,若题中只涉及到气体的某一状态,则可直接选用状态方程  $pV = \frac{m}{M}RT$ ,由已知量求解未知量;若题中涉及一定质量的气体依照某一过程从一个状态变到另一个状态,则可选用  $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \dots = \text{常量}$  来求解;若题中涉及质量变化,可根据实际情况灵活选用公式,有时需要利用变化关系,列出有关方程联立求解.但应该注意无论选用那种形式的状态方程,温度必须用热力学温标表示,其他量也要注意单位的一致.

### 复习思考题

- 11.1 气体处于平衡态时有什么特征?热力学中所指的平衡与力学中所说的平衡有什么不同?
- 11.2 一金属杆,一端置于沸水中,另一端置于冰水中.如果沸水和冰水的温度都保持不变,那么经过一段时间后,杆上各处的温度虽然各不相同,但都将不随时间变化.试问金属杆是否处于平衡态?为什么?
- 11.3 一个与外界隔绝的密闭容器中,贮有一定质量的气体.考虑到重力的影响时,气体中各处的温度虽然相同,但压强将沿高度按一定规律变化,并且这种状态不随时间改变.试问这时气体是否处于平衡态?为什么?
- 11.4 试由气体实验定律导出理想气体状态方程(11.1).
- 11.5 理想气体的概念是怎样从实验中抽象出来的?理想气体状态方程有哪些形式,它们各自适用的条件是什么?
- 11.6 非平衡态是否能在  $p - V$  图中用一点来表示?为什么?
- 11.7 试根据  $\frac{pV}{T} = \text{恒量}$  的物理意义回答,下列情况下此恒量是否相同?
  - (1) 摩尔数相同但种类不同的气体;
  - (2) 质量一定处于不同状态的同种气体;
  - (3) 质量相同而摩尔质量不同的气体;

(4) 质量不同的同种气体.

## § 11.3 功 热量 内能 热力学第一定律

力学中的功能原理表明,外界对系统做功的结果将使系统的机械运动状态发生变化.在做功过程中,外界与系统之间产生能量交换,从而改变了系统的机械能.更一般地说,由做功所引起的不只是机械运动状态和机械能的变化,还可能发生像热运动状态、电磁运动状态等以及与之相关的能量变化.在热力学中,通常不考虑系统整体的机械运动,只研究系统内分子热运动的宏观规律.无数事实证明,外界对系统做功或传递热量,都可以使系统的热运动状态发生变化.例如,一杯水可以通过外界对它加热,用传递热量的方法使它的温度升高;也可以用搅拌或通以电流做功的方法使它升高到同样的温度.既然系统的热运动状态发生了变化,那么与热运动有关的能量——内能也必然随之发生变化.下面就来讨论内能的概念以及它与功和热量的关系.

### 11.3.1 功 热量 内能

设想有一个容器,外界与它除了通过做功外,再也没有别的方法与其中的物质系统交换能量,就说这个容器是由绝热壁构成的.由绝热壁所包围的系统,其状态发生变化(不考虑物质内部的化学变化、原子核变化等)的过程称为绝热过程.显然,绝热过程中系统状态的变化,只是由外界对系统做功引起的.大量实验表明,当系统从确定的初平衡态变化到确定的末平衡态时,在不同的绝热过程中,外界对系统做功的数值都相同.也就是说,绝热过程中的功仅由系统的初、末状态完全决定,与过程的具体进行方式无关.例如,要使一杯水从 300 K 绝热地升高到 350 K,其方式是多种多样的.可以用搅拌的方式做功,也可以通过电流做功;可以先剧烈后缓慢地做功,也可以用完全相反的方式做功等等.不过无论采用哪种方式,只要系统的初、末状态已经给定,所作功的数值都相等.这与力学中保守力做功的性质相类似.这一事实表明,在热力学系统中也存在一种仅由其热运动状态单值决定的能量,它的改变可以用绝热过程中外界对系统所作的功来量度,这种能量称为系统的内能.如果用  $E_1$  与  $E_2$  分别表示系统在初、末两平衡态的内能,用  $A_0$  表示外界在绝热过程中对系统所作的功,按照功与能量的关系,做功的结果将使系统的内能增加,因此有

$$E_2 - E_1 = A_0 \quad (11.4)$$

从上式可以看出,绝热过程的功只能决定初、末两状态的内能差,但不能决定任一

状态的内能. 可见内能与力学中的势能相类似, 也包含了一个任意相加的常量. 这个常量就是被选作标准状态(参考状态)的内能, 其值可以任意选取. 显然, 由式(11.4)所规定的内能是系统状态的单值函数, 即描写系统平衡态的参量的单值函数.

既然对系统传递热量与作功都可以改变它的状态, 从而使其内能发生变化, 那么在一定条件下, 内能的改变也可以用外界对系统传递的热量来量度. 设想在外界不对系统作功, 仅由于外界与系统间温度不同而发生的能量交换过程中, 当系统的内能由  $E_1$  变为  $E_2$  时, 外界传给系统的“热量”为  $Q$ , 则有

$$E_2 - E_1 = Q \quad (11.5)$$

由于仅通过吸收热量使系统的内能增加意味着外界物体的内能减少, 所以这种过程中发生的变化实质上就是内能的传递. 至于系统内能增加的量值, 就由这种过程中吸收的热量来量度.

总起来说, 内能是系统状态的单值函数, 是一个状态量。功与“热量”则不属于任何系统, 而是在系统状态变化过程中出现的物理量, 其值与过程有关, 所以都不是状态量. 应当指出, 尽管作功和传递热量都是能量交换的方式, 并在改变系统状态上有其等效的一面, 但两者在本质上是不同的. 用机械方式对系统作功而使其内能改变, 是通过物体的宏观位移来实现的, 是把有规则的宏观机械运动能量转化为系统内分子无规则热运动能量的过程; 而传递“热量”则是由于各系统之间存在温度差而引起其间分子热运动能量的传递过程. 对某系统传递热量, 就是把高温物体的分子热运动能量传递给该系统, 并转化为该系统的分子热运动能量, 从而使它的内能增加.

功、热量、内能是 3 个不同的物理量, 它们之间既有严格的区别, 又存在着密切的联系. 历史上曾有许多科学家如焦耳等, 对它们之间的定量关系和“热量”的实质作了长期的艰苦探索. 只是在建立了分子运动论以后, 才真正弄清了“热量”的实质.“热量”也是历史上遗留下来的一个不太确切的名词, 切不可把它误解为任何形式的能量, 它只是系统之间因温度不同而交换的能量的量度.

### 11.3.2 热力学第一定律

一般情况下, 在系统状态变化的过程中, 作功与传递热量往往是同时存在的. 假定在系统从内能为  $E_1$  的状态变化到内能为  $E_2$  的状态的某一过程中, 外界对系统传递的热量为  $Q$ , 同时系统对外界作功为  $A$ , 那么根据能量守恒与转换定律, 有

$$Q = (E_2 - E_1) + A \quad (11.6)$$

式中  $Q$  与  $A$  的正负号规定为:  $Q > 0$  表示系统从外界吸收热量, 反之则表示向外界放出热量;  $A > 0$  表示系统对外界作正功, 反之则表示外界对系统作正功, 如图 11.2 所示. 上式就是热力学第一定律的数学表示式, 它表明系统从外界吸收的热量, 一部分使其内能增加, 另一部分则用以对外界做功. 显然, 热力学第一定律实际上就是包含热现象在内的能量守恒与转换定律. 应当指出, 在应用上式时, 只要求系统的初、末状态是平衡态, 至于过程中经历的各状态则不一定是平衡态.

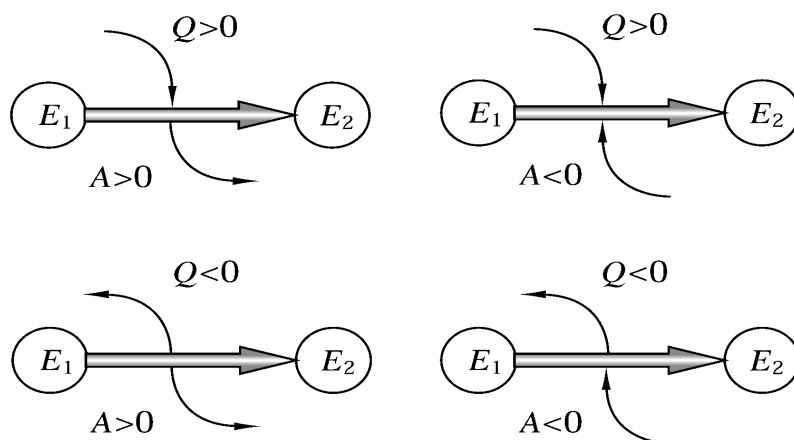


图 11.2

对于无限小的状态变化过程, 热力学第一定律可表示为

$$Q = dE + A \quad (11.7)$$

由于内能是状态的单值函数, 所以上式中的  $dE$  代表内能函数在相差无限小的两状态的微小增量(即微分). 但是功和热量都与过程有关而不是状态的函数, 所以上式中的  $A$  和  $Q$  都不是某一函数的微分, 而只是代表在无限小过程中的一个无限小量.

在热力学第一定律建立以前, 历史上曾有不少人企图制造一种机器, 它可以使系统不断地经历状态变化后又回到原来状态, 而不消耗系统的内能, 同时又不需要外界供给任何能量, 但却可以不断地对外界做功. 这种机器叫做第一类永动机. 经过无数次尝试, 所有的这种企图最后都以失败而告终. 热力学第一定律指出, 做功必须消耗能量, 不消耗能量而获得功的企图是不可能实现的. 为了与人类在长期生产实践中积累的经验相联系, 热力学第一定律也可表示为: 第一类永动机是不可能制成的.

例 11.3 (1) 把  $Q$  30 kg 的水在大气压下用电热器加热, 使其温度从  $10^\circ\text{C}$  缓慢地升高到  $25^\circ\text{C}$ , 水的比热容为  $4180 \text{ J} / (\text{kg} \cdot \text{K})$ , 计算水内能的变化; (2) 如果把  $Q$  30 kg、 $10^\circ\text{C}$  的水, 装在与外界绝热的保温瓶内, 用力摇荡此瓶, 使水的温度也升高到  $25^\circ\text{C}$ , 设始、末态的压强均为大气压, 计算水内能的变化及外界对水所作功的

大小.

解 (1) 在加热的过程中, 水吸收的热量

$$Q = cm(T_2 - T_1) = 4180 \times 0.30 \times (298 - 283) = 18.8(\text{kJ})$$

由于水的体积变化很小, 可以忽略, 所以此过程中

$$A = 0$$

从热力学第一定律得

$$E_2 - E_1 = Q - A = 18.8 \text{ kJ}$$

(2) 由于水的始、末状态相同, 因此, 内能的变化也相同, 即

$$E_2 - E_1 = 18.8 \text{ kJ}$$

在此过程中, 水与外界是绝热的,  $Q = 0$ , 由热力学第一定律得

$$A = Q - (E_2 - E_1) = - (E_2 - E_1) = -18.8 \text{ kJ}$$

功为负值, 意味着过程中外界对水作了功.

### 复习思考题

11.8 内能是系统状态的单值函数, 功和热量则与系统状态的变化有关. 对此你是如何理解的? 式(11.7)中的  $dQ$  和  $dA$  能否理解为  $Q$  和  $A$  的全微分?

11.9 能否说高温物体所含的热量多? 低温物体所含的热量少?

11.10 从能量转换的观点来看, 对系统做功与传递热量有何异同? 能否区分一物体内能的增加是由外界做功或传递热量而得来?

11.11 热力学第一定律对初、末态都是非平衡态的过程是否适用? 为什么对式(11.6)要求初、末两态都是平衡态?

11.12 如果把热力学第一定律表示为下列两种形式:

$$Q = E + A, \quad E = Q + A$$

该怎样理解各量的正、负及其所表示的含义?

11.13 在标准状态(1 atm, 0 °C)下, 1 kg 冰的体积为  $V_s = 1.091 \text{ L}$ . 在同样的条件下, 1 kg 水的体积为  $V_L = 1.000 \text{ L}$ . 则 1 kg 的水处于液态和固态时的内能差  $E_L - E_s$  为多少?

11.14 一块 0 °C 冰的最初质量为 50.0 kg, 它以 5.38 m/s 的速度开始沿一水平面滑动, 经过 28.3 m 后停下来. 冰块因与水平面摩擦而融化, 已融化冰的质量是多少?

## § 11.4 准静态过程中功和热量的计算

### 11.4.1 准静态过程

系统与外界有能量交换时, 其状态就会发生变化. 当系统从一个状态不断地变化到另一状态时, 我们就说系统经历了一个热力学过程. 在热力学中具有重要意义

的是所谓准静态过程(也叫平衡过程),在这种过程中系统所经历的任一中间状态都无限接近平衡态,以致于可以认为是平衡态.显然,这是一种理想过程.因为状态变化必然会破坏系统的平衡,原来的平衡态被破坏以后,需要经过一段时间才能达到新的平衡态.但是实际发生的过程,往往进行较快,以至于在还没有达到新的平衡态以前又继续下一步的变化,因而过程中系统经历的是一系列非平衡态,这样的过程称为非静态过程.不过只要过程进行得足够缓慢,使得过程中的每一步,系统都非常接近平衡态,这种过程就可近似地看成准静态过程.实际上,准静态过程就是这种足够缓慢过程的理想极限.在实际问题中,除了一些进行极快的过程(如爆炸过程)外,大多数情况下都可以把实际过程看成是准静态过程.

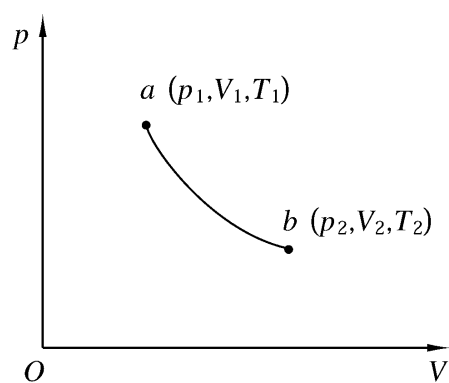


图 11.3

一个准静态过程,在  $p$ - $V$  图上可用一条曲线表示.如图 11.3 中的曲线,就表示由初平衡态  $a(p_1, V_1, T_1)$  变化到末平衡态  $b(p_2, V_2, T_2)$  的某一准静态过程.

#### 11.4.2 准静态过程中功的计算

设想一定质量的气体贮于气缸中,如图 11.4 所示.假定活塞的面积为  $S$ ,气体作用于活塞的压强为  $p$ ,则当活塞移动一微小距离  $dl$  时,气体对活塞所作的元功为

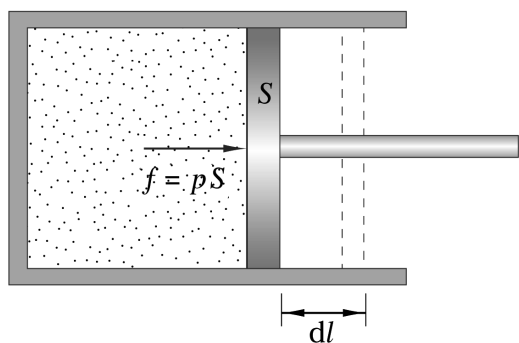


图 11.4

$$A = f dl = pS dl = p dV \quad (11.8)$$

气体对外界做功的结果,使其体积膨胀了  $dV$ .对于气体的准静态膨胀过程,任一时刻气体都可认为处于平衡态.因此,气体的压强处处均匀,作用于活塞的压强与气体内部的压强相同,这时上式中的  $p$  和  $V$  都是描写气体平衡态的参量.这样,我们把气体在准静态膨胀过程中所作的功,用其

平衡态参量表示了出来,在具体计算时就可以利用状态方程所给出的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  之间的关系了.

应当注意,式(11.8)中的  $A$  表示气体对外界所作的元功.因此,当气体膨胀时,  $dV > 0$ , 气体作正功;当气体被压缩时,  $dV < 0$ , 气体作负功,或者说外界对气体作正功.

在一个有限的准静态过程中,当气体的体积由  $V_1$  变为  $V_2$  时,气体对外界所作的功则为