

高等学校教材

普通物理学

第一册

(第五版)

程守洙 江之永 主编
胡盘新 汤毓骏 宋开欣 修订



高等教育出版社

(京) 112 号

图书在版编目(CIP)数据

普通物理学 第一册 (第五版) /程守洙, 江之永主编;
胡盘新等修订. 5 版 (修订本). —北京: 高等教育出版社,
1998

高等学校教材

ISBN 7-04-006423-5

I. 普… II. ①程… ②江… ③胡… III. 普通物理学-
高等学校-教材 IV. 04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 03008 号

*

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传真:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

北京外文印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 13.75 字数 350 000

1961 年 8 月第 1 版

1998 年 6 月第 5 版 1998 年 6 月第 1 次印刷

印数 0 001—30 107

定价 14.60 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等

质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

目 录

| | |
|----------|---|
| 绪论 | 1 |
|----------|---|

第一篇 力 学

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 第一章 质点的运动 | 5 |
| § 1-1 质点 参考系 运动方程 | 5 |
| § 1-2 位移 速度 加速度 | 11 |
| § 1-3 圆周运动及其描述 | 18 |
| § 1-4 曲线运动方程的矢量形式 | 27 |
| § 1-5 运动描述的相对性 伽利略坐标变换 | 32 |
| 思考题 | 39 |
| 习题 | 41 |
| 第二章 牛顿运动定律 | 47 |
| § 2-1 牛顿第一定律和第三定律 | 48 |
| § 2-2 常见力和基本力 | 51 |
| § 2-3 牛顿第二定律及其微分形式 | 57 |
| § 2-4 牛顿运动定律应用举例 | 60 |
| § 2-5 牛顿第二定律积分形式之一:动量定理 | 69 |
| § 2-6 牛顿第二定律积分形式之二:动能定理 | 79 |
| § 2-7 非惯性系 惯性力 | 87 |
| 思考题 | 90 |
| 习题 | 91 |
| 阅读材料 A 混沌和自组织现象 | 99 |
| 第三章 运动的守恒定律 | 103 |
| § 3-1 保守力 成对力做功 势能 | 104 |
| § 3-2 功能原理 | 113 |
| § 3-3 机械能守恒定律 能量守恒定律 | 122 |
| § 3-4 质心 质心运动定理 动量守恒定律 火箭飞行 | 129 |
| § 3-5 碰撞 | 140 |

| | |
|----------------------------------|------------|
| § 3-6 质点的角动量和角动量守恒定律 | 147 |
| * § 3-7 质点在有心力场中的运动 | 153 |
| * § 3-8 对称性和守恒定律 | 160 |
| 思考题 | 161 |
| 习题 | 162 |
| 阅读材料 B 宇宙的膨胀 | 168 |
| 第四章 刚体的转动 | 174 |
| § 4-1 刚体的平动、转动和定轴转动 | 174 |
| § 4-2 刚体的角动量 转动动能 转动惯量 | 179 |
| § 4-3 力矩 刚体定轴转动定律 | 186 |
| § 4-4 定轴转动的动能定理 | 192 |
| § 4-5 刚体的自由度 刚体的平面平行运动 | 198 |
| § 4-6 定轴转动刚体的角动量定理和角动量守恒定律 | 207 |
| § 4-7 进动 | 215 |
| 思考题 | 218 |
| 习题 | 219 |
| 第五章 相对论基础 | 226 |
| § 5-1 伽利略相对性原理 经典力学的时空观 | 227 |
| § 5-2 狭义相对论基本原理 洛伦兹坐标变换式 | 229 |
| § 5-3 相对论速度变换公式 | 237 |
| § 5-4 狭义相对论时空观 | 240 |
| § 5-5 狭义相对论动力学基础 | 248 |
| * § 5-6 广义相对论简介 | 256 |
| 思考题 | 259 |
| 习题 | 260 |
| 阅读材料 C 宋超新星爆发和光速不变性 | 262 |

第二篇 热 学

| | |
|------------------------|------------|
| 第六章 气体动理论 | 265 |
| § 6-1 状态 过程 理想气体 | 265 |
| § 6-2 分子热运动和统计规律 | 270 |

| | | |
|------------------------|----------------------------|------------|
| § 6-3 | 气体动理论的压强公式 | 275 |
| § 6-4 | 理想气体的温度公式 | 282 |
| § 6-5 | 能量均分定理 理想气体的内能 | 285 |
| § 6-6 | 麦克斯韦速率分布律 | 289 |
| § 6-7 | 玻尔兹曼分布律 重力场中粒子按高度的分布 | 295 |
| § 6-8 | 分子的平均碰撞次数及平均自由程 | 299 |
| § 6-9 | 气体内的迁移现象 | 303 |
| § 6-10 | 真实气体 范德瓦耳斯方程 | 312 |
| § 6-11 | 物态和相变 | 320 |
| 思考题 | | 323 |
| 习题 | | 324 |
| 阅读材料 D | 非常温和非常压 | 326 |
| 第七章 热力学基础 | | 337 |
| § 7-1 | 热力学第一定律 | 337 |
| § 7-2 | 热力学第一定律对于理想气体等值过程的应用 | 343 |
| § 7-3 | 绝热过程 *多方过程 | 350 |
| § 7-4 | 焦耳-汤姆孙实验 真实气体的内能 | 357 |
| § 7-5 | 循环过程 卡诺循环 | 360 |
| § 7-6 | 热力学第二定律 | 368 |
| § 7-7 | 可逆过程与不可逆过程 卡诺定理 | 371 |
| § 7-8 | 熵 | 375 |
| § 7-9 | 熵增加原理 热力学第二定律的统计意义 | 383 |
| 思考题 | | 387 |
| 习题 | | 389 |
| 阅读材料 E | 熵与能源 | 393 |
| 附录 I 矢量(第一部分) | | 398 |
| 附录 I 国际单位制(SI)* | | 410 |
| 附录 II 力学的单位制和量纲 | | 413 |
| 习题答案 | | 416 |

第六章 气体动理论

气体动理论是在物质结构的分子学说的基础上,为说明人所熟知的气体的物理性质和气态现象而发展起来的.在这些熟知的性质和现象中,我们可以举出理想气体定律,微小悬浮粒子的布朗运动,流动气体的粘性,热的传导和比热,物体的热胀冷缩,固、液、气三态的相互转变,非理想气体的状态方程等等.这些与温度有关的物理性质的变化统称为热现象.和力学研究的机械运动不同,气体动理论的研究对象是分子的热运动.热现象就是组成物体的大量分子、原子热运动的集体表现.分子热运动由于分子的数目十分巨大和运动的情况十分混乱,而具有明显的无序性和统计性.就单个分子来说,由于它受到其他分子的复杂作用,其具体运动情况瞬息万变,显得杂乱无章,具有很大的偶然性,这就是无序性的表现.但就大量分子的集体表现来看,却存在一定的规律性.这种大量的偶然事件在宏观上所显示的规律性叫做统计规律性.正是由于这些特点,才使热运动成为有别于其他运动形式的一种基本运动形式.在本章,我们将根据所假定的气体分子模型,运用统计方法,研究气体的宏观性质和规律,以及它们与分子微观量的平均值之间的关系,从而揭示这些性质和规律的本质.

§ 6-1 状态 过程 理想气体

1. 状态参量

在一定条件下,物体的状态可以保持不变.为了描述物体的状态,我们常常采用一些物理量来表示物体的有关特性,例如体积、

温度、压强、浓度等。这些描述状态的变量，叫做状态参量。对于一定质量的气体，除它的质量 M 和摩尔^①质量 M_m 外，它的状态一般可用下列三个量来表示：(1) 气体所占的体积 V ，(2) 压强 p ，(3) 温度 T 或 t 。这三个表示气体状态的量叫做气体的状态参量。为了详尽地描述物体的状态，有时还需知道别的参量。如果系统是由多种物质组成的，那就必须知道它们的浓度；如果物体处在电场或磁场中，那就必须知道电场强度或磁场强度。一般地说，我们常用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类参量来描述系统的状态。究竟用哪几个参量才能完全地描述系统的状态，这是由系统本身的性质决定的。

在气体的上述三个状态参量中，气体的体积是气体分子所能达到的空间，与气体分子本身体积的总和是完全不同的。气体体积的单位用 m^3 。气体的压强是气体作用在容器壁单位面积上的指向器壁的垂直作用力，是气体分子对器壁碰撞的宏观表现。压强的单位用 Pa，即 N/m^2 。过去常用 atm (标准大气压) 作为压强的单位， $1\text{atm} = 101\,325\text{Pa}$ 。

温度的概念比较复杂，它的本质与物质分子运动密切相关，温度的不同反映物质内部分子运动剧烈程度的不同。在宏观上，简单说来，我们用温度表示物体的冷热程度，并规定较热的物体有较高

① 摩尔是国际单位制中的基本单位之一。按 1971 年国际计量大会决议，摩尔是表示一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时，基本单元应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合。

0.012kgC-12 中的原子数目通常记作 N_A ， N_A 称为阿伏伽德罗常数， $N_A \approx 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。1 个 C-12 原子的质量的 $\frac{1}{12}$ 定义为原子质量单位，记作 u ， $1u = \frac{0.012\text{kg}}{12N_A} = \frac{1}{N_A} \times 10^{-3} \text{kg} = 1.660 \times 10^{-27} \text{kg}$ 。

这样，对于由分子组成的物质系统来说，该物质 1mol 就是该物质 N_A 个分子的集合，这集合的总质量称为该物质的摩尔质量，记作 M_{mol} ，以 kg 为单位。如以 m 表示该物质 1 个分子的质量，显然有： $M_{\text{mol}} = N_A m$ ， $m = \frac{M_{\text{mol}}}{N_A}$ 。

的温度. 温度的分度方法即温标, 常用的有二种: 一是热力学温标 T , 单位是 K; 另一个是摄氏温标 t , 单位是 $^{\circ}\text{C}$. 热力学温度 T 和摄氏温度 t 的关系是: $t = T - 273.15$.

2. 平衡态和平衡过程

气体平衡状态的概念是个非常重要的概念. 一定质量的气体在一定容器内具有一定的体积 V , 不管气体内各部分原有的温度和压强如何, 经过相当长时间后, 气体内各部分终将达到相同的温度和压强. 如果它与外界没有能量交换、内部没有任何形式的能量转换(例如没有发生化学变化或原子核的变化等)、也没有外场作用, 则温度和压强将不随时间变化. 当整个气体处于均匀温度之下并且与它周围温度相同时, 该气体就处于热平衡之中. 当整个气体在外场不存在时处于均匀的压强之下, 该气体就处于力学平衡之中. 当整个气体化学成份处处均匀时, 该气体就处于化学平衡之中. 若某种气体处于热平衡、力学平衡与化学平衡之中, 我们就说它处在热力学平衡状态之中. 考虑到气体中热运动的存在, 气体的热力学平衡状态应该叫做热动平衡状态. 气体分子的热运动是永不停息的, 通过气体分子的热运动和相互碰撞, 在宏观上表现为气体各部分的密度均匀、温度均匀和压强均匀的热动平衡状态. 一定质量的气体的平衡状态, 可用状态参量 p 、 V 、 T 的一组参量值来表示, 例如一组参量值 p_1 、 V_1 、 T_1 表示某一状态, 另一组参量值 p_2 、 V_2 、 T_2 表示另一状态等等.

当气体的外界条件改变时, 它的状态就发生变化. 气体从一个状态不断地变化到另一状态, 所经历的是个状态变化的过程. 过程进展的速度可以很快, 也可以很慢. 实际过程常是比较复杂的. 如果过程进展得十分缓慢, 使所经历的一系列中间状态, 都无限接近平衡状态, 这个过程就叫做平衡过程. 显然, 平衡过程是个理想的过程, 它和实际过程毕竟是有差别的, 但在许多情况下, 可近似地把实际过程当作平衡过程处理, 所以平衡过程是个很有用的概念.

3. 理想气体的状态方程

实验表明,表示平衡态的三个参量 p 、 V 、 T 之间存在着一定的关系.我们把反映气体的 p 、 V 、 T 之间的关系式叫做气体的状态方程.一般气体,在密度不太高、压强不太大(与大气压比较)和温度不太低(与室温比较)的实验范围内,遵守玻意耳(R. Boyle)定律、盖-吕萨克(J. L. Gay-Lussac)定律和查理(J. A. C. Charles)定律.应该指出,对不同气体来说,这三条定律的适用范围是不同的,不易液化的气体,例如氮、氢、氧、氮等适用的范围比较大.实际上在任何情况下都服从上述三条实验定律的气体是没有的.我们把实际气体抽象化,提出理想气体的概念,认为理想气体能无条件地服从这三条实验定律.理想气体状态的三个参量 p 、 V 、 T 之间的关系即理想气体状态方程,可从这三条实验定律导出.当质量为 M 、摩尔质量为 M_{mol} 的理想气体处于平衡态时,它的状态方程为

$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}}RT \quad (6-1)$$

式中的 R 叫做摩尔气体常量.在国际单位制中,

$$\begin{aligned} R &= \frac{1.013 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} \\ &= 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

从式(6-1)可以看到,如果气体的温度 T 一定,则 p 、 V 之间的关系,在 p - V 图上是一条等轴双曲线的关系,这曲线叫做理想气体的等温线.图 6-1 中所示是不同温度下的几条等温线,位置愈高的等温线,相应的温度愈高.上面曾指出,一定质量气体的每一个平衡状态可用一组(p 、 V 、 T)的量值来表示,由于 p 、 V 、 T 之间存在着式(6-1)所示的关系,所以通常用 p - V 图上的一点表示气体的平衡状态.而气体的一个平衡过程,在 p - V 图上则用一条相应的曲线来表示.如图 6-2 中所示,曲线 I、II 表示从初状态(p_1 、 V_1 、

T_1)向末状态(p_2, V_2, T_2)缓慢变化的一个平衡过程.

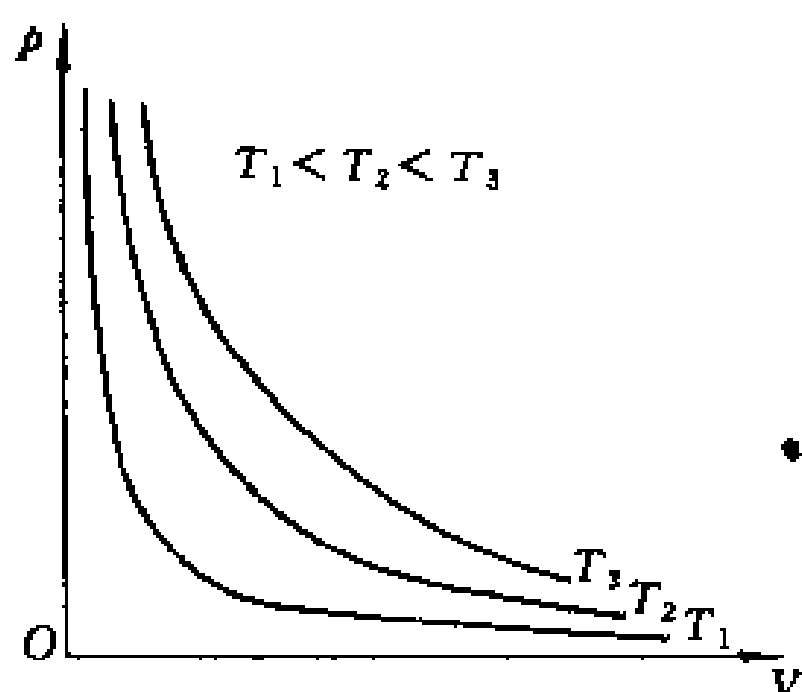


图 6-1 一定质量理想气体的等温线

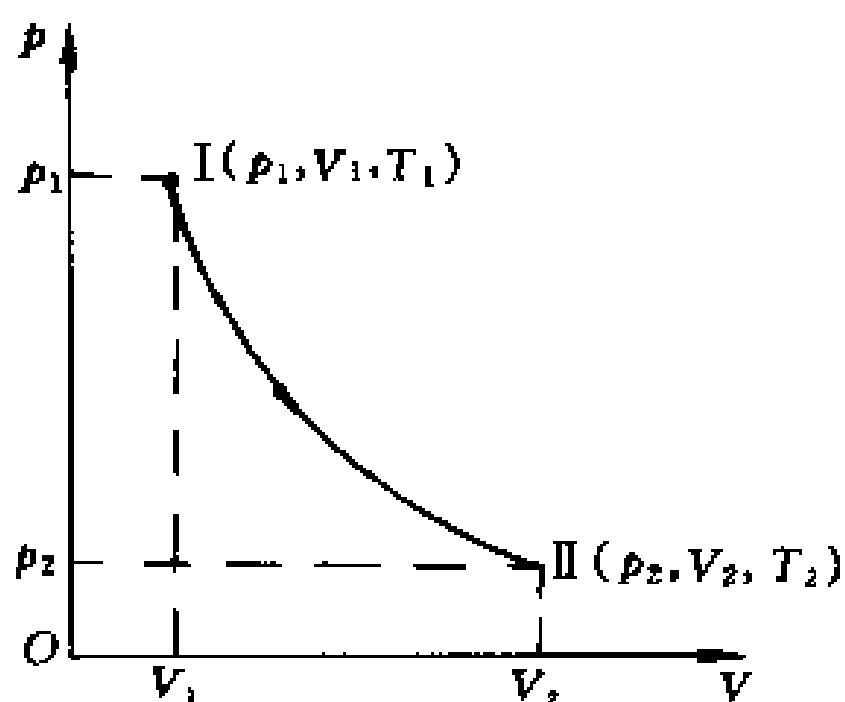


图 6-2 平衡状态和平衡过程的示意图

例题 6-1 某种柴油机的气缸容积为 $0.827 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. 设压缩前其中空气的温度是 47°C , 压强为 $8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$. 当活塞急剧上升时, 可把空气压缩到原体积的 $\frac{1}{17}$, 使压强增加到 $4.2 \times 10^6 \text{ Pa}$, 求这时空气的温度. 如把柴油喷入气缸, 将会发生怎样的情况? (假设空气可看作理想气体.)

解 本题只需考虑空气的初状态和末状态, 并且把空气作为理想气体. 由式(6-1), 我们有

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

已知 $p_1 = 8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$, $p_2 = 4.2 \times 10^6 \text{ Pa}$, $T_1 = 273 \text{ K} + 47 \text{ K} = 320 \text{ K}$, $\frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{17}$, 所以

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1 = 930 \text{ K}$$

这一温度已超过柴油的燃点, 所以柴油喷入气缸时就会立即燃烧, 发生爆炸, 推动活塞做功.

例题 6-2 容器内装有氧质量为 0.10 kg , 压强为 $10 \times 10^5 \text{ Pa}$,

温度为 $47\text{ }^{\circ}\text{C}$. 因为容器漏气, 经过若干时间后, 压强降到原来的 $\frac{5}{8}$, 温度降到 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$. 问: (1) 容器的容积有多大? (2) 漏去了多少氧气? (假设氧气可看作理想气体.)

解 (1) 根据理想气体状态方程, $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}}RT$, 求得容器的容积 V 为

$$V = \frac{MRT}{M_{\text{mol}}p} = \frac{0.10 \times 8.31 \times 10^{-5} \times (273 + 47)}{0.032 \times 10} \text{ m}^3 \\ = 8.31 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

(2) 设漏气若干时间之后, 压强减小到 p' , 温度降到 T' . 如果用 M' 表示容器中剩余的氧气的质量, 从状态方程求得

$$M' = \frac{M_{\text{mol}}p'V}{RT'} = \frac{0.032 \times \frac{5}{8} \times 10 \times 8.31 \times 10^{-3}}{8.31 \times 10^{-5}(273 + 27)} \text{ kg} \\ = 6.67 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

所以漏去的氧气的质量为

$$\Delta M = M - M' = (0.10 - 6.67 \times 10^{-2}) \text{ kg} = 3.33 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

§ 6-2 分子热运动和统计规律

物质的分子原子结构学说是气体动理论的重要基础之一. 按照物质结构理论, 自然界所有物体都由许多不连续的、相隔一定距离的分子组成, 而分子则由更小的原子组成. 所有物体的原子和分子都处在永不停息的运动之中. 实验告诉我们, 热现象是物质中大量分子无规则运动的集体表现, 因此人们把大量分子的无规则运动叫做分子热运动. 布朗(R. Brown)在1827年, 用显微镜观察到浮悬在水中的植物颗粒(如花粉等), 不停地在作纷乱的无定向运动(见图6-3), 这就是所谓布朗运动. 布朗运动是由杂乱运动的流体分子碰撞植物颗粒引起的, 它虽不是流体分子本身的热运动, 却

如实地反映了流体分子热运动的情况. 流体的温度愈高, 这种布朗运动就愈剧烈.

在标准状态下, 对同一物质来说, 气体的密度大约为液体的 $1/1000$. 设液体分子是紧密排列着的, 那么气体分子之间的距离大约是分子本身线度 (10^{-10} m) 的 $\sqrt[3]{1000}$ 倍, 亦即 10 倍左右. 所以, 可把气体看作是彼此相距很大间隔的分子集合. 在气体中, 由于分子的分布相当稀疏, 分子与分子间的相互作用力, 除了在碰撞的瞬间以外, 极为微小. 在连续两次碰撞之间分子所经历的路程, 平均约为 10^{-7} m, 而分子的平均速率很大,

约为 500 m/s. 因此, 平均大约经过 10^{-10} s, 分子与分子之间碰撞一次, 即在 1 s 钟内, 一个分子将遭到 10^{10} 次碰撞. 分子碰撞的瞬间, 大约等于 10^{-13} s, 这一时间远比分子自由运动所经历的平均时间 10^{-10} s 为小. 因此, 在分子的连续两次碰撞之间, 分子的运动可看作由其惯性支配的自由运动. 每个分子由于不断地经受碰撞, 速度的大小跳跃地改变着, 运动的方向也或前或后, 忽左忽右, 不断地无定向地改变着, 在连续两次碰撞之间所自由运行的路程也或长或短, 参差不齐. 它们在我们面前呈现出一幅纷繁动乱的图象. 至于上述数据的由来, 我们以后自会明白.

1. 分子热运动的基本特征

上面的图象告诉我们: 分子热运动的基本特征是分子的永恒运动和频繁的相互碰撞. 显然, 具有这种特征的分子热运动是一种比较复杂的物质运动形式, 它与物质的机械运动有本质上的区别.

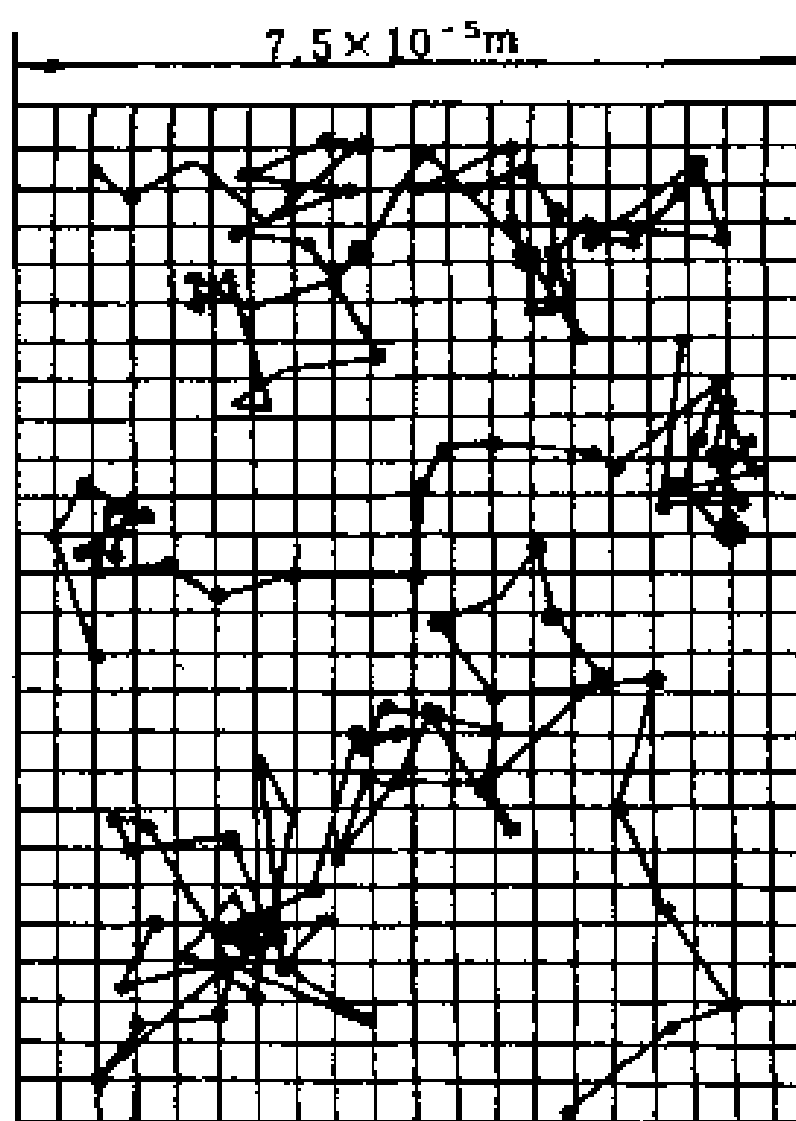


图 6-3 布朗运动

因此,我们不能简单地用力学方法来解决它.如果我们想追踪气体中某个分子的运动,那么,我们将看到它忽而东,忽而西,或者上,或者下,有时快,有时慢.对它列出运动方程是很困难的.而且,在大量分子中,每个分子的运动状态和经历(状态变化的历程)都可以和其他分子有显著的差别,这些都说明了分子热运动的混乱性或无序性.值得注意的是,尽管个别分子的运动是杂乱无章的,但就大量分子的集体来看,却又存在着一定的统计规律,这是分子热运动统计性的表现.例如,在热力学平衡状态下,气体分子的空间分布,按密度来说是均匀的.据此,我们假设:分子沿各个方向运动的机会是均等的,没有任何一个方向上气体分子的运动比其他方向更占优势.也就是说,沿着各个方向运动的平均分子数应该相等,分子速度在各个方向上的分量的各种平均值也应该相等.气体分子数目愈多,这个假设的准确度就愈高.当然,这并不意味着我们所假设的分子数目的精确度能达到一个分子.由于运动的分子的数目非常巨大,如果该数目有几百个,甚至有几万个分子的偏差,在百分比上仍是非常微小的.这一切说明分子热运动除了具有无序性外,还服从统计规律,具有鲜明的统计性.两者的关系十分密切.

每一个运动着的分子或原子都有大小、质量、速度、能量等,这些用来表征个别分子性质的物理量叫做微观量.一般在实验中测得的是表征大量分子集体特征的量,叫做宏观量.气体的温度、压强、热容等就是宏观量.分子热运动的无序性和统计性,使我们认识到:在气体动理论中,必须运用统计方法,求出大量分子的某些微观量的统计平均值,并用以解释在实验中直接观测到的物体的宏观性质.用对大量分子的平均性质的了解代替个别分子的真实性质,这是统计方法的一个特点.与这个特点密切相关的统计方法的另一个特点是起伏现象的存在.例如,我们多次测量某体积中的气体密度,可以发现,各次测得的分子数都略有差别.根据多次的测量值,可以建立分子数的平均值.对此平均值而言,个别测量值

都有微小的偏差,这种相对于平均值所出现的偏离,就是起伏现象.当分子数目很大时,测量值对平均值的起伏是极为微小的.在很稀薄的气体中,起伏将显著起来.上面提到的布朗运动是一种起伏现象.在测量电信号时出现的噪音,也是一种起伏现象.

2. 分布函数和平均值

现在,我们将注意力转到分布函数与平均值的计算上来.凡是不能预测而又大量出现的事件,叫做偶然事件.多次观察同样的事件,就可获得该事件的分布知识.现在举一个简单的例子,我们讨论某城市中每个商店里职工的分布情况,为此而引入分布数的概念.设 N_i 表示该城市中有 i 名职工的商店数,我们就把 N_i 叫做分布数,而 $N = \sum N_i$ 则为商店总数.知道了分布数,我们对该城市中商店职工的分布情况就有所了解.进一步还可引入“归一化的分布数” $f_i = N_i/N$,用以说明有 i 名职工的商店的百分数.根据百分数的含义,显然下式应当成立:

$$\sum f_i = \sum \frac{N_i}{N} = \frac{\sum N_i}{N} = 1$$

这个关系表明,把所有百分数全部相加,其总和只能是 100%,即等于 1.通常把上式叫做归一化条件.

在上面的讨论中, i 的值只可能是正整数或等于零.如果 i 所取的是连续间隔内的值,这时用公式来描述要稍许困难些.假定我们要想知道某一团体中年龄为 21 岁的成人的高度分布情况,这时就不能应用上式.因为恰好具有某个高度 h ——例如恰好是 1.800 m——的人数几乎为零.但是,如果要问高度在某一间隔,例如在 1.700 m 与 1.800 m 之间的人数,就能得到一个肯定而有意义的回答.因此,有关高度分布的知识可这样求得:将整个高度范围分成许多大小相等的微小间隔 Δh ,测定每个微小高度间隔内的人数.我们把各个微小间隔取得相等,为的是便于进行比较,从而突出分布的意义;所取间隔愈小,有关分布的情况就愈详细,对分布

情况的描述也就愈精确. 这样调查出来的结果可以画成方块形的图, 横坐标表示高度及其间隔, 而纵坐标则为每个高度间隔内人数的百分数. 这个图示将有许多相比邻的矩形, 每个矩形的宽度均为 Δh , 而高度则为在这间隔内人数的百分数. 实际上, 更适合于取作纵坐标的并不是在一定间隔内人数的百分数, 而是在这间隔内人数的百分数除以间隔的大小 Δh . 这样做的好处是, 由每个矩形的面积即可得出在该特定间隔内人数的百分数. 我们用 ΔF_i 表示高度在 h_i 与 $h_i + \Delta h$ 间隔之内人数的百分数, 这样, 引入 $f_i = \Delta F_i / \Delta h$, 其意义为在高度 h_i 附近单位高度间隔内人数的百分数, 再画出 f_i 对 h_i 的图 6-4(a).

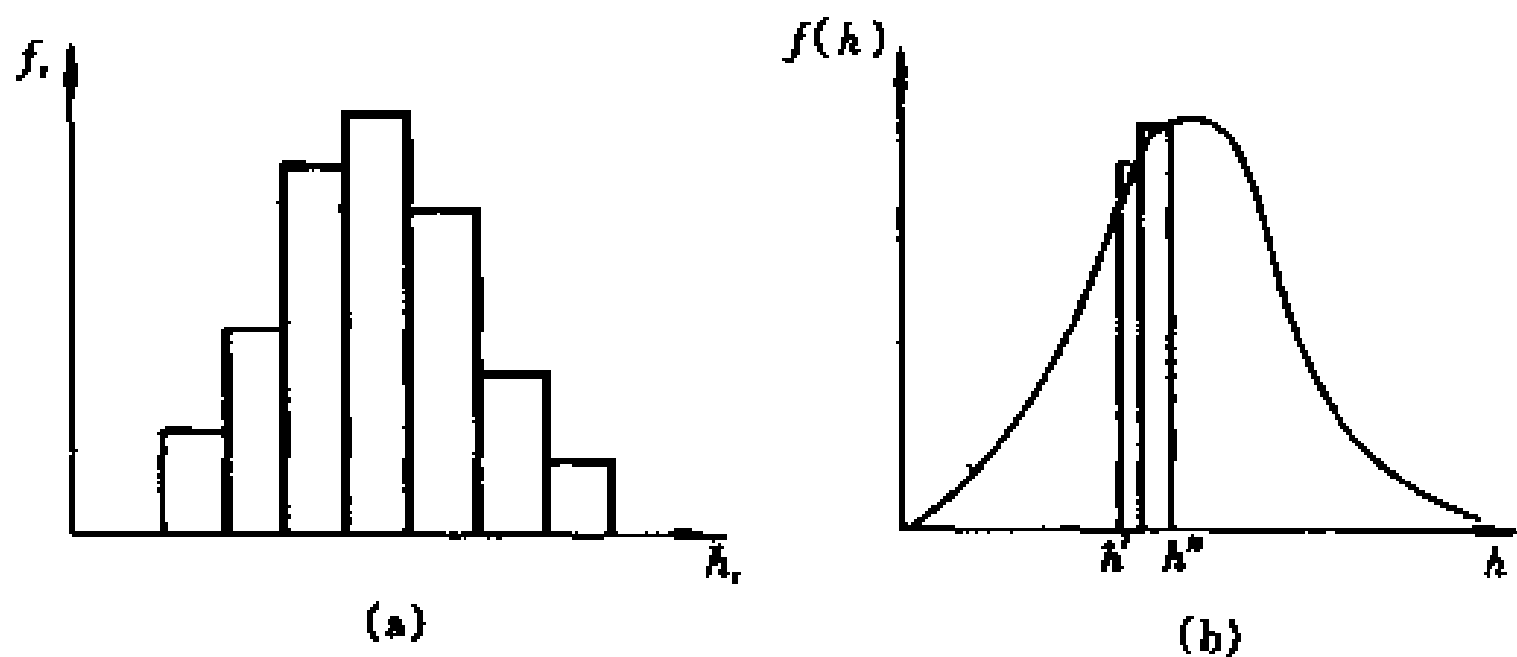


图 6-4 分布图示法

在人口数非常大的情况下, 我们可将间隔 Δh 连续地缩小, 直到这些矩形成极窄的条纹, 它们顶部的梯形轮廓将显得趋近于光滑的曲线, 这条曲线揭示了 f_i 与 h 的函数关系. 我们以后将用 $f(h)$ 代替 f_i , 把 $f(h)$ 叫做相对于高度的归一化分布函数, 而由 $f(h)$ 对 h 所画出的曲线则叫做分布曲线, 如图 6-4(b) 所示. 分布曲线的令人注目的特性是它的重演性. 如多年分析人口的身长, 可以相信这些分布曲线是相似的. 如果身材高度分布曲线不是以大量观察为基础, 那么, 就没有这种相似性. 如果增加构成每条曲线的资料, 这样, 各年的曲线就愈加相似. 这种情况对于任何偶然事件的分布曲线都适用, 只要事件是偶然发生的以及获得分布曲线的条件没有改变. 在整个曲线下的面积按归一化条件为

$$\int f(h)dh = 1 \quad (6-2)$$

而介乎 $h=h'$ 与 $h=h''$ 之间的那部分面积, 则表示高度在 h' 与 h'' 之间人数的百分数. 对某一个任意选定的人来说, $f(h)dh$ 也可理解为他的高度在 h 与 $h+dh$ 之间的概率. 知道了 $f(h)$ 和人口总数 N , 则高度在 h 与 $h+dh$ 之间的人数 dN 即可求得为

$$dN = Nf(h)dh \quad (6-3)$$

不仅如此, 知道了分布函数 $f(h)$, 我们还可计算人口的平均高度 \bar{h} . 按式(6-3), 高度在 h 与 $h+dh$ 间隔内的 dN 个人的总高度为 hdN , 这样, N 个人的平均高度当为 N 个人的总高度除以人口总数, 即

$$\bar{h} = \frac{\int hdN}{N} = \frac{\int Nh f(h)dh}{N} = \int hf(h)dh \quad (6-4)$$

对具有统计性的事物来说, 在一定的宏观条件下, 总存在着确定的分布函数. 因此, 由式(6-4)所表示的知道分布函数求平均值的方法是有普遍意义的, 不仅仅适用于高度的计算. 在物理学中, 我们可把 h 理解为要求平均值的任一物理量.

§ 6-3 气体动理论的压强公式

1. 理想气体的微观模型

从气体动理论的观点来看, § 6-1 所讲的理想气体是和物质分子结构的一定微观模型相对应的, 根据这种模型就能在一定程度上解释宏观实验的结果. 我们从气体分子热运动的基本特征出发, 认为理想气体的微观模型应该是这样的:

(1) 气体分子的大小与气体分子间的距离相比较, 可以忽略

不计. 这个假设体现了气态的特性.

(2) 气体分子的运动服从经典力学规律. 在碰撞中, 每个分子都可看作完全弹性的小球. 这个假设的实质是, 在一般条件下, 对所有气体分子来说, 经典描述近似有效, 不需要采用量子论.

(3) 因气体分子间的平均距离相当大, 所以除碰撞的瞬间外, 分子间相互作用力可忽略不计. 除非研究气体分子在重力场中的分布情况, 否则, 因分子的动能平均说来远比它在重力场中的势能为大, 所以这时分子所受重力也可忽略.

总之, 气体被看作是自由地、无规则地运动着的弹性球分子的集合. 这种模型就是理想气体的微观模型. 提出这种模型, 是为了便于分析和讨论气体的基本现象. 在具体运用时, 鉴于分子热运动的统计性, 还必须作出统计的假设. 例如, 根据气体处在平衡状态时, 气体分子的频繁碰撞以及气体在容器中密度处处均匀的事实, 可以假定: 对大量气体分子来说, 分子沿各个方向运动的机会是均等的, 任何一个方向的运动并没有比其他方向更占优势. 换句话说, 我们假定, 对处于热力学平衡状态中的气体来说, 分子在容器内既没有突出的位置, 也没有突出的运动方向. 在具体运用这个统计性假设时, 可以认为沿各个方向运动的分子数目相等, 分子速度在各个方向的分量的各种平均值也相等.

2. 速率分布函数

现在, 我们将引入分子数密度与分子的速率分布函数的概念, 为推导压强公式作准备. 设一定量的气体占有的体积为 V , 它的总分子数为 N , 则分子数密度 $n = \frac{N}{V}$. 应该指出, n 是个平均值. 在任一时刻, 一个特定体积内的分子数, 可以和平均值相差很大, 或者说, 分子数密度经历着起伏. 其次, 让我们把注意力转向分子的速率分布问题. 设 dN 为速率分布在某一间隔 $v \sim v + dv$ (例如 $500 \sim 510$ m/s 或 $600 \sim 610$ m/s) 内的分子数, 它的大小与间隔的大小

dv 成正比, 则 dN/N 就表示分布在这一间隔内的分子数占总分子数的百分数. 显然 dN/N 也与 dv 成正比. 当我们在不同的速率 v (例如 500m/s 与 600m/s) 附近取相等的间隔 (如 $dv=10\text{m/s}$) 时, 不难发现, 百分数 dN/N 的数值一般是不相等的. 所以 dN/N 还与速率 v 有关. 这样, 我们有

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv \quad (6-5)$$

式中的 $f(v) = \frac{dN}{Ndv}$ 就是上节中所介绍的分布函数, 它表示速率分布在 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分数. 对于处在一定温度下的气体, $f(v)$ 只是速率 v 的函数, 叫做气体分子的速率分布函数. 根据分布函数的定义, 归一化条件成立:

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (6-6)$$

在气体理论中有些问题的研究可不需要函数 $f(v)$ 的具体形式, 理想气体的压强公式就是其中一例.

3. 理想气体压强公式的推导

让我们考察器壁上的一个面积元 dS . 在弹性球分子和 dS 的一次弹性碰撞中, 接触力垂直地作用在 dS 上, 因此分子速度平行于 dS 的分量不因碰撞而改变. 又因碰撞是弹性的, 所以速度的垂直分量将因碰撞而反向. 于是, 分子就像从光滑镜面上所见的那样从 dS 反射回来; 这就是说, 反射角等于入射角 [参看图 6-5(a)]. 设我们采用原点在 dS 中心, 而极轴 (z) 沿 dS 法线的球坐标系 r 、 θ 、 φ . 质量为 m , 速度为 v 的分子的动量改变是沿 z 方向的. 分子在碰撞前的 z 方向动量为 $-mv_z$, 碰撞后的 z 方向动量为 mv_z , 该分子的动量的增量等于 $2mv_z$; 由动量定理, 在弹性碰撞中, 分子给予器壁的冲量的大小也等于 $2mv_z$.

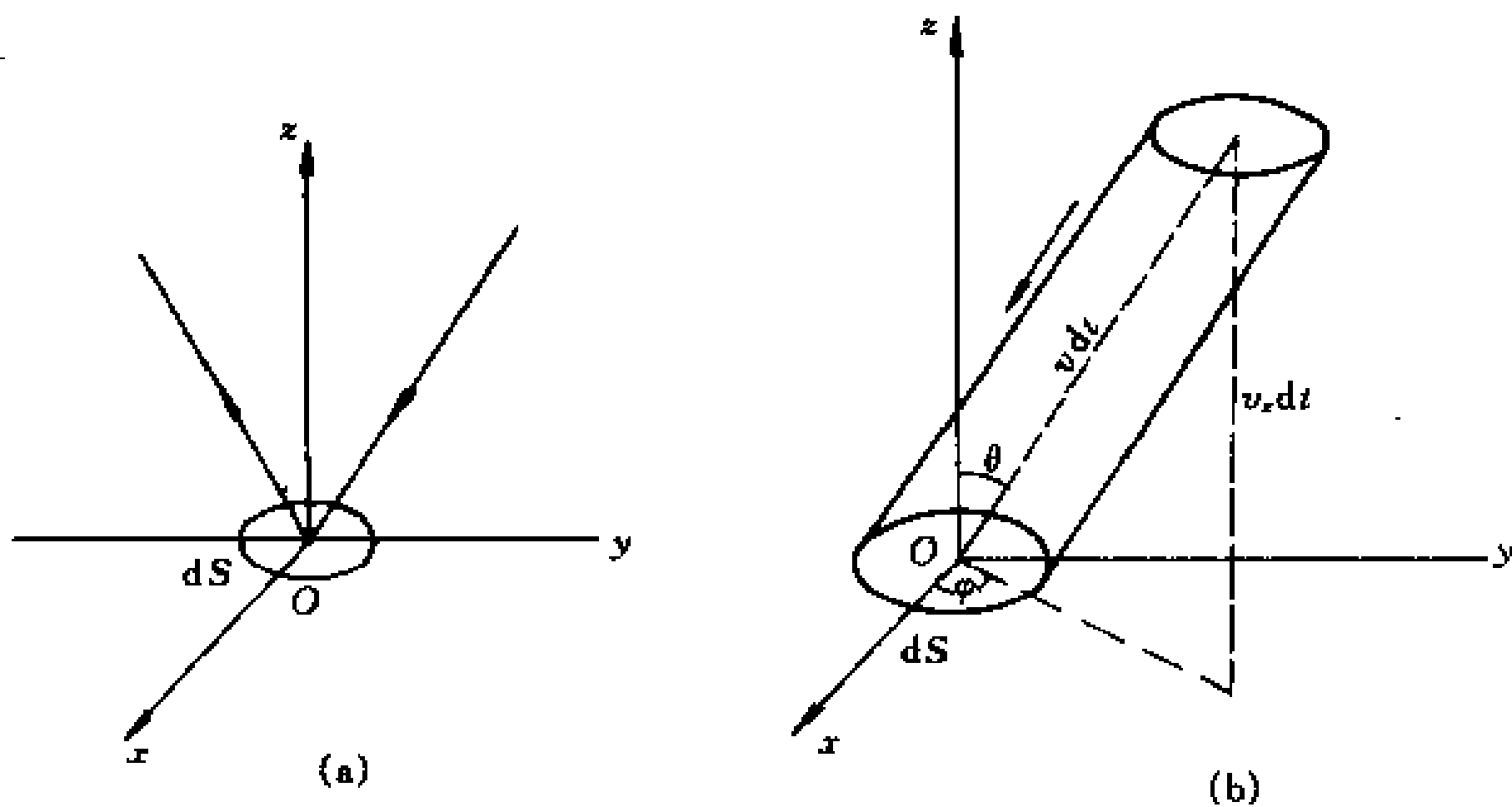


图 6-5

为了考虑在 dt 时间内,所有以速度 \boldsymbol{v} 运动而能够碰到 dS 的分子数目,我们在空间划取一个以 dS 为底,几何轴平行于 \boldsymbol{v} 方向,倾斜长度为 $v dt$ 的斜柱体,如图 6-5(b) 所示.斜柱体的高度为 $v_x dt$,而体积为 $v_x dt dS$.凡是速度矢量无限邻近 \boldsymbol{v} ,并能在 dt 时间内碰到 dS 的分子,都应容纳在这个斜柱体之内.因单位体积内的分子数为 n ,在其中速度矢量邻近于 \boldsymbol{v} 的分子数目有多少呢?考虑到 $f(v)$ 表示分布在速率 v 附近单位速率间隔内的分子百分数,则速率在 v 与 $v+dv$ 间隔内分子百分数应该是 $f(v)dv$.所以,在 n 个分子内,速率在 v 与 $v+dv$ 间隔内的分子数就是 $nf(v)dv$.但是,我们需要的是速度矢量在 \boldsymbol{v} 与 $\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$ 间隔内的分子数.两者数值是不同的.前者不考虑速度的方向,只考虑速度的大小,相应的分子数来得大;后者既考虑速度的方向,又考虑速度的大小,这个分子数应是前面分子数的一部分,可从 $nf(v)dv$ 乘一个小于 1 的因子而求得.我们曾假设分子运动没有突出的方向,因此,速度矢

量处在围绕 \boldsymbol{v} 的立体角元 $d\Omega$ 内的几率就是 $d\Omega/4\pi$ ^①。用这个小于 1 的 $d\Omega/4\pi$ 乘 $nf(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$ ，即得单位体积内速度在 \boldsymbol{v} 与 $\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$ 间隔内的分子数为

$$nf(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}(d\Omega/4\pi)$$

因每个分子在弹性碰撞中给予器壁冲量的量值为 $2mv_x$ ，所以，在斜柱体内相应分子给予器壁的总冲量为

$$nf(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}(d\Omega/4\pi) \cdot 2mv_x \cdot v_x dt \cdot dS \quad (6-7)$$

用 dp' 表示斜柱体内这群分子作用在器壁上的压强，则上述总冲量也可表示为 $dp' \cdot dS \cdot dt$ 。于是得

$$dp' = nf(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} \cdot 2mv_x^2 (d\Omega/4\pi) \quad (6-7a)$$

采用速度 \boldsymbol{v} 的极角 θ 与方位角 φ ，可得 $v_x = v\cos\theta$ 与 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 。对 \boldsymbol{v} 的所有可能方向积分，求得速率在 v 与 $v+dv$ 之间的分子对压强的贡献为

$$\begin{aligned} dp &= \frac{1}{2\pi} nf(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} \cdot mv^2 \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= \frac{1}{3} nmv^2 f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} \end{aligned} \quad (6-8)$$

此处对 θ 的积分从 0 伸展到 $\pi/2$ ，因为分子只是从一侧趋近 dS 的。由上式的积分，求出所有以不同速度碰撞器壁的分子所作用的压强

$$p = \frac{1}{3} nm \int_0^{\infty} v^2 f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} \quad (6-9)$$

与式(6-4)比较，不难看出

① 在球心为 O 、半径为 r 的球面上，任取一面积 S ，把 S 边缘上各点与 O 连结起来，即得一锥体，锥体的顶角即为面积 S 对 O 点所张的立体角 Ω ，它的大小以比值 $\Omega = \frac{S}{r^2}$ 来定义。因 S 的最小值与最大值分别为 0 与 $4\pi r^2$ ， Ω 就取 0 与 4π 间的数值。立体角元被写成 $d\Omega = \frac{dS_0}{r^2}$ ，此处 dS_0 是半径为 r 的球面上所张开的面积元。采用球坐标，可得 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 。

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

是速率的平方的平均值,因而有

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \quad (6-9a)$$

我们引入分子的平均平动动能

$$\overline{w} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (6-10)$$

而把式(6-9a)写成

$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{w} \quad (6-11)$$

式(6-11)是气体动理论的压强公式,我们从这个式子看出,气体作用在器壁上的压强,既和单位体积内的分子数 n 有关,又和分子的平均平动动能 \overline{w} 有关. 由于分子对器壁的碰撞是断断续续的,分子给予器壁的冲量是有起伏的,所以,压强是个统计平均量. 在气体中,分子数密度 n 也有起伏,所以 n 也是个统计平均量. 式(6-11)表示三个统计平均量 p 、 n 和 \overline{w} 之间的关系,是个统计规律,而不是力学规律.

4. 压强公式的简单推导

上面采用统计方法推导压强公式,具有一定的代表性. 现在介绍一种常用的推导方法.

为计算方便,我们选一个边长分别为 l_1 、 l_2 、 l_3 的长方形容器的(图 6-6),并设容器中有 N 个同类气体的分子,作不规则的热运动,每个分子的质量都是 m .

在平衡状态下,器壁各处的压强完全相同. 现在我们计算器壁 A_1 面上所受的压强. 先选一分子 a 来考虑,它的速度是 v ,在 x 、 y 、 z 三个方向上的速度分量分别为 v_x 、 v_y 、 v_z . 当分子 a 撞击器壁 A_1 面时,它将受到 A_1 面沿 $-x$ 方向所施的作用力. 因为碰撞是弹性

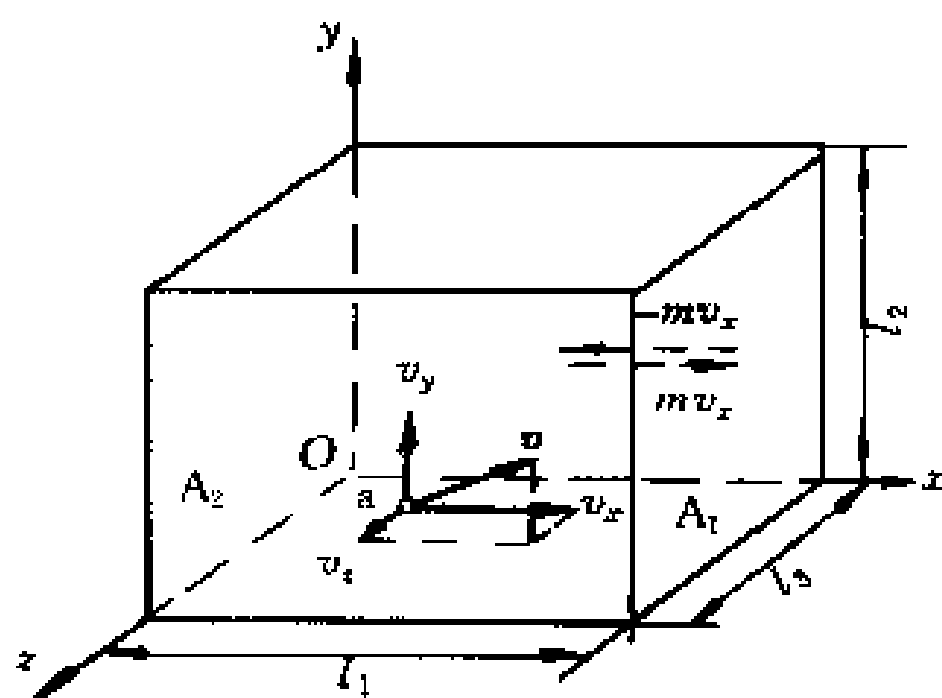


图 6-6 推导压强公式用图

的,所以就 x 方向的运动来看,分子 a 以速度 v_x 撞击 A_1 面,然后以速度 $-v_x$ 弹回. 这样,每与 A_1 面碰撞一次,分子动量的改变为 $(-mv_x - mv_x) = -2mv_x$. 按动量定理,这一动量的改变等于 A_1 面沿 $-x$ 方向、作用在分子 a 上的冲量. 根据牛顿第三运动定律,这时分子 a 对 A_1 面也必有一个沿 $+x$ 方向的同样大小的反作用冲量. 分子 a 从 A_1 面弹回,飞向 A_2 面,碰撞 A_2 面后,再回到 A_1 面. 在与 A_1 面作连续两次碰撞之间,由于分子 a 在 x 方向的速度分量 v_x 的大小不变,而在 x 方向上所经过的路程是 $2l_1$,因此所需时间为 $\frac{2l_1}{v_x}$. 在单位时间内,分子 a 就要与 A_1 面作不连续的碰撞共 $\frac{v_x}{2l_1}$ 次. 因为每碰撞一次,分子 a 作用在 A_1 面上的冲量是 $2mv_x$,所以,在单位时间内,分子 a 作用在 A_1 面上的冲量总值也就是作用在 A_1 面上的力即为 $2mv_x \cdot \frac{v_x}{2l_1}$.

从以上讨论可知,每一分子对器壁的碰撞以及作用在器壁上的力是间歇的、不连续的. 但是,事实上容器内所有分子对 A_1 面都在碰撞,使器壁受到一个连续而均匀的压强,正与密集的雨点打到雨伞上,我们感到一个均匀的作用力相似. A_1 面所受的平均力 \bar{F} 的大小应该等于单位时间内所有分子与 A_1 面碰撞时所作用的冲量的总和,即

$$\bar{F} = \sum_{i=1}^N \left(2mv_{ix} \frac{v_{ix}}{2l_1} \right) = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{l_1} = \frac{m}{l_1} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

式中 v_{ix} 是第 i 个分子在 x 方向上的速度分量. 按压强定义得

$$\begin{aligned} p &= \frac{\bar{F}}{l_2 l_3} = \frac{m}{l_1 l_2 l_3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{m}{l_1 l_2 l_3} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \cdots + v_{Nx}^2) \\ &= \frac{Nm}{l_1 l_2 l_3} \left(\frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \cdots + v_{Nx}^2}{N} \right) \end{aligned}$$

式中括弧内的量是容器内 N 个分子沿 x 方向速度分量的平方的平均值, 可写作 $\overline{v_x^2}$. 又因气体的体积为 $l_1 l_2 l_3$, 单位体积内的分子数

$n = \frac{N}{l_1 l_2 l_3}$, 所以上式可写作

$$p = nm \overline{v_x^2}$$

按上面所说的统计假设, 沿各个方向速度分量平方的平均值应该相等, 即 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$. 又因为 $\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v^2}$, 所以

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

此处 $\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \cdots + v_N^2}{N}$ 为 N 个分子的速度平方的平均值. 考虑

到分子的平均平动动能 $\bar{\omega} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$, 代入上式得

$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \bar{\omega}$$

§ 6-4 理想气体的温度公式

根据理想气体的压强公式和状态方程, 可以导出气体的温度与分子的平均平动动能之间的关系, 从而揭示宏观量温度的微观本质.

1. 温度的本质和统计意义

设每个分子的质量是 m , 则气体的摩尔质量 M_{mol} 与 m 之间应

有关系 $M_{\text{mol}} = N_A m$, 而气体质量为 M 时的分子数为 N , 所以 M 与 m 之间也有关系 $M = Nm$. 把这两个关系代入理想气体状态方程

$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT, \text{ 消去 } m \text{ 而得}$$

$$p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$$

式中 $\frac{N}{V} = n$, R 与 N_A 都是常量, 两者的比值常用 k 表示, k 叫做玻尔兹曼 (L. Boltzman) 常量.

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31}{6.022 \times 10^{23}} \text{ J/K} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

因此, 理想气体状态方程可改写作

$$p = nkT \quad (6-12)$$

将上式和气体压强公式(6-11)比较, 得

$$\bar{w} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (6-13)$$

上式是宏观量温度 T 与微观量 \bar{w} 的关系式, 说明分子的平均平动动能仅与温度成正比. 换句话说, 该公式揭示了气体温度的统计意义, 即气体的温度是气体分子平均平动动能的量度. 由此可见, 温度是大量气体分子热运动的集体表现, 具有统计的意义; 对个别分子, 说它有温度是没有意义的.

当两种气体有相同的温度时, 这就意味着这两种气体的分子的平均平动动能相等. 若一种气体的温度高些, 这意味着这一种气体分子的平均平动动能大些. 按照这个观点, 热力学温度零度将是理想气体分子热运动停止时的温度, 然而实际上分子运动是永远不会停息的. 热力学温度零度也是永远不可能达到的, 而且近代理论指出, 即使在热力学温度零度时, 组成固体点阵的粒子也还保持着某种振动的能量, 叫做零点能量. 至于气体, 则在温度未达到热力学温度零度以前, 已变成液体或固体, 公式(6-13)也早就不能适

用.

皮兰(J. B. Perrin)对布朗运动的研究,进一步证实浮悬在温度均匀的液体中的不同微粒,不论其质量的大小如何,它们各自的平均平动动能都相等. 气体分子的运动情况和浮悬在液体中的布朗微粒相似,所以皮兰的实验结果,也可作为在同一温度下各种气体分子的平均平动动能都相等的一个证明.

2. 气体分子的方均根速率

从气体分子的平均平动动能公式(6-13),我们可以计算在任何温度下气体分子的方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$,它是气体分子速率的一种平均值.

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (6-14)$$

表 6-1 列出了几种气体在温度 0 °C 时的方均根速率.

表 6-1 在 0 °C 时气体分子的方均根速率

| 气 体 种 类 | 方均根速率/(m · s ⁻¹) | 摩尔质量/(10 ⁻³ kg · mol ⁻¹) |
|------------------|------------------------------|---|
| O ₂ | 4.61 × 10 ² | 32.0 |
| N ₂ | 4.93 × 10 ² | 28.0 |
| H ₂ | 1.84 × 10 ³ | 2.02 |
| CO ₂ | 3.93 × 10 ² | 44.0 |
| H ₂ O | 6.15 × 10 ² | 18.0 |

注意在相同温度时虽然各种分子的平均平动动能相等,但它们的方均根速率并不相等.

例题 6-3 一容器内贮有气体,温度为 27 °C. 问:(1)压强为 1.013×10^5 Pa 时,在 1 m^3 中有多少个分子;(2)在高真空时,压强为 1.33×10^{-5} Pa,在 1 m^3 中有多少个分子?

解 按公式 $p = nkT$ 可知,

$$(1) n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \text{ m}^{-3} = 2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$(2) n = \frac{p}{kT} = \frac{1.33 \times 10^{-5}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} \text{ m}^{-3} = 3.21 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$$

可以看到,两者相差 10^{10} 倍.

例题 6-4 试求氮气分子的平均平动动能和方均根速率,设(1)在温度 $t=1000$ °C 时,(2)在温度 $t=0$ °C 时,(3)在温度 -150 °C 时.

解 (1) 在 $t=1000$ °C 时,

$$\bar{w} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1273 \text{ J} = 2.63 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 1273}{28 \times 10^{-3}}} \text{ m/s} = 1.06 \times 10^3 \text{ m/s}$$

(2) 同理,在 $t=0$ °C 时,

$$\bar{w} = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 \text{ J} = 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{28 \times 10^{-3}}} \text{ m/s} = 493 \text{ m/s}$$

(3) 在 $t=-150$ °C 时,

$$\bar{w} = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 123 \text{ J} = 2.55 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 123}{28 \times 10^{-3}}} \text{ m/s} = 331 \text{ m/s}$$

§ 6-5 能量均分定理 理想气体的内能

1. 分子的自由度

我们在研究大量气体分子的无规则运动时,只考虑了每个分子的平动.实际上,气体分子具有一定大小和比较复杂的结构,不能看作质点.因此,分子的运动不仅有平动,还有转动与分子内原子间的振动.分子热运动的能量应将这些运动的能量都包括在

内. 为了说明分子无规则运动的能量所遵从的统计规律, 并在这个基础上计算理想气体的内能, 我们将借助于力学中自由度的概念.

现在根据力学中的概念来讨论分子的自由度. 气体分子的情况比较复杂. 按分子的结构, 气体分子可以是单原子的、双原子的、三原子的或多原子的 (图 6-7). 由于原子很小, 单原子的分子

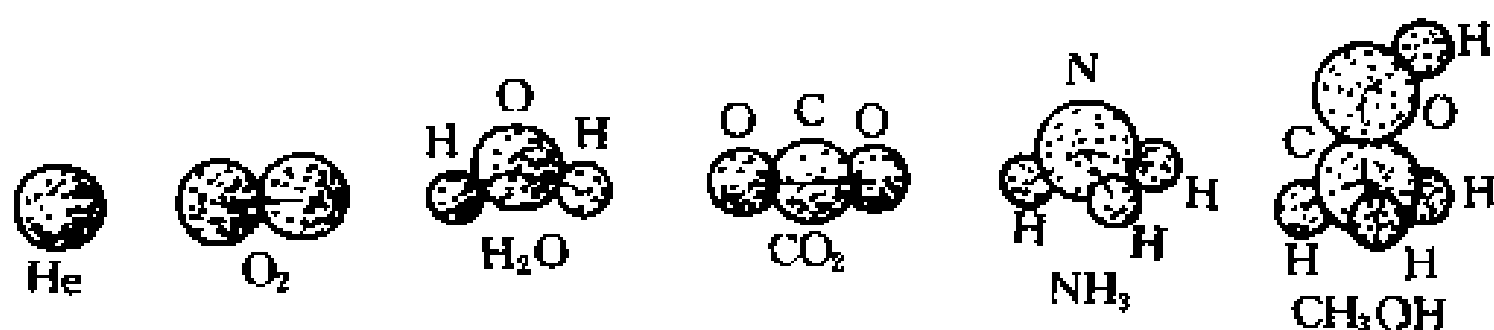


图 6-7 不同分子的结构

可以看作一质点; 又因气体分子不可能限制在一个固定轨道或固定曲面上运动, 因此单原子气体分子有 3 个自由度. 在双原子分子中, 如果原子间的相对位置保持不变, 那么, 这分子就可看作由保持一定距离的两个质点组成. 由于质心的位置需要用 3 个独立坐标决定, 连线的方位需用 2 个独立坐标决定, 而两质点以连线为轴的转动又可不计, 所以, 双原子气体分子共有 5 个自由度, 其中有 3 个平动自由度与 2 个转动自由度. 在 3 个及 3 个以上原子的多原子分子中, 如果这些原子之间的相对位置不变, 则整个分子就是个自由刚体, 它共有 6 个自由度, 其中 3 个属于平动自由度, 3 个属于转动自由度. 事实上, 双原子或多原子的气体分子一般不是完全刚性的, 原子间的距离在原子间的相互作用下, 要发生变化, 分子内部要出现振动. 因此, 除平动自由度和转动自由度外, 还有振动自由度. 但在常温下, 振动自由度可以不予考虑.

2. 能量均分定理

从理想气体分子的平均平动动能的公式

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

出发, 考虑到大量气体分子作杂乱无章的运动时, 各个方向运动的

机会均等的统计假设, 我们就能推广而得到气体动理论中的一个重要原则——能量按自由度均分定理. 因为上式中 $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$, 此处 $\overline{v_x^2}$ 、 $\overline{v_y^2}$ 、 $\overline{v_z^2}$ 分别表示气体分子沿 x 、 y 、 z 三个方向上速度分量的平方的平均值. 又因分子运动没有突出的方向, 所以, $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$, 这就是说

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) = \frac{1}{2}kT$$

该式表明, 气体分子沿 x 、 y 、 z 三个方向运动的平均平动动能完全相等; 可以认为, 分子的平均平动动能 $\frac{3}{2}kT$ 是均匀地分配在每一个平动自由度上的. 因为分子平动有 3 个自由度, 所以相应于每一个平动自由度的能量是 $\frac{1}{2}kT$.

这个结论可以推广到刚性气体分子的转动上去. 由于气体分子热运动的无序性, 我们知道, 对于个别分子来说, 它在任一瞬时的各种形式的动能和总能量完全可与其他分子相差很大, 而且每一种形式的动能也不见得相等. 但是, 我们不要忘记分子之间进行着十分频繁的碰撞. 通过碰撞, 出现能量的传递与交换. 如果在全体分子中分配于某一运动形式或某一自由度上的能量多了, 那么在碰撞中能量由这种运动形式或这一自由度转换到其他运动形式或其他自由度的概率也随之增大. 因此, 在平衡状态时, 由于分子间频繁的无规则碰撞, 平均地说, 不论何种运动, 相应于每一自由度的能量都应该相等. 不仅各个平动自由度上的能量应该相等, 各个转动自由度上的能量也应该相等, 而且每个平动自由度上的能量与每个转动自由度上的能量都应该相等. 气体分子任一自由度的平均能量都等于 $\frac{1}{2}kT$. 如果气体分子有 i 个自由度, 则每个分子的总平均动能就是 $\frac{i}{2}kT$. 能量按照这样分配的原则, 叫做能量均分定理, 这个原则是关于分子无规则运动动能的统计规律, 是大量

分子统计平均所得出的结果,也是分子热运动统计性的一种反映.

如果气体分子不是刚性的,那么,除上述平动与转动自由度以外,还存在着振动自由度.对应于每一个振动自由度,每个分子除有 $\frac{1}{2}kT$ 的平均动能外,还具有 $\frac{1}{2}kT$ 的平均势能,所以,在每一振动自由度上将分配到量值为 kT 的平均能量.

实际气体的分子运动情况视气体的温度而定.例如氢分子,在低温时,只可能有平动,在室温时,可能有平动和转动,只有在高温时,才可能有平动、转动和振动.又例如氯分子,在室温时已可能有平动、转动和振动.

3. 理想气体的内能

除了上述的分子平动(动能)、转动(动能)和振动(动能、势能)以外,实验还证明,气体的分子与分子之间存在着一定的相互作用力,所以气体的分子与分子之间也具有一定的势能.气体分子的能量以及分子与分子之间的势能构成气体内部的总能量,称为气体的内能.对于理想气体来说,不计分子与分子之间的相互作用力,所以分子与分子之间相互作用的势能也就忽略不计.理想气体的内能只是分子各种运动能量的总和.应该注意,内能与力学中的机械能有着明显的区别.静止在地球表面上的物体的机械能(动能和重力势能)可以等于零,但物体内部的分子仍然在运动着和相互作用着,因此内能永远不会等于零.下面我们只考虑刚性分子.

因为每一个分子总平均动能为 $\frac{i}{2}kT$,而1 mol理想气体有 N_A 个分子,所以1 mol理想气体的内能是

$$E_0 = N_A \left(\frac{i}{2} kT \right) = \frac{i}{2} RT \quad (6-15)$$

而质量为 M (摩尔质量为 M_{mol})的理想气体的内能是

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT \quad (6-16)$$

由此可知,一定量的理想气体的内能完全决定于分子运动的自由度 i 和气体的热力学温度 T ,而与气体的体积和压强无关.应该指出,这一结论与“不计气体分子之间的相互作用力”的假设是一致的,所以有时也把“理想气体的内能只是温度的单值函数”这一性质作为理想气体的定义内容之一.一定质量的理想气体在不同的状态变化过程中,只要温度的变化量相等,那么它的内能的变化量就相同,而与过程无关.以后,我们在热力学中,将应用这结果计算理想气体的热容量.

§ 6-6 麦克斯韦速率分布律

我们在讨论气体分子的平均平动动能时,求得了气体分子的方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$,它是分子速率的一种统计平均值.气体在平衡状态下,并非所有分子都以方均根速率运动,而是以各种大小的速度沿着各个方向运动着,而且由于相互碰撞,每一分子的速度都在不断地改变.因此,若在某一特定时刻去观察某一特定分子,它的速度具有怎样的量值和方向,完全是偶然的.然而从大量分子的整体来看,在平衡状态下,它们的速率分布却遵从着一定的统计规律.有关规律早在 1859 年由麦克斯韦(J. C. Maxwell)应用统计概念首先导出.因受技术条件的限制,气体分子速率分布的实验,直到本世纪 20 年代才实现.为了说明方便起见,我们先来考察测定气体分子速率的实验.

1. 分子速率的实验测定

图 6-8 所示是一种用来产生分子射线并可观测射线中分子速率分布的实验装置,全部装置放在高真空的容器里.图中 A 是一个恒温箱,其中产生着金属蒸气(金属蒸气可用电炉将金属加热而得到),蒸气分子从 A 上小孔射出,经狭缝 S 形成一束定向的细窄

射线. B 和 C 是两个共轴圆盘, 盘上各开一狭缝, 两缝略为错开, 成一小角 φ (约 2°). P 是一个接受分子的胶片屏.

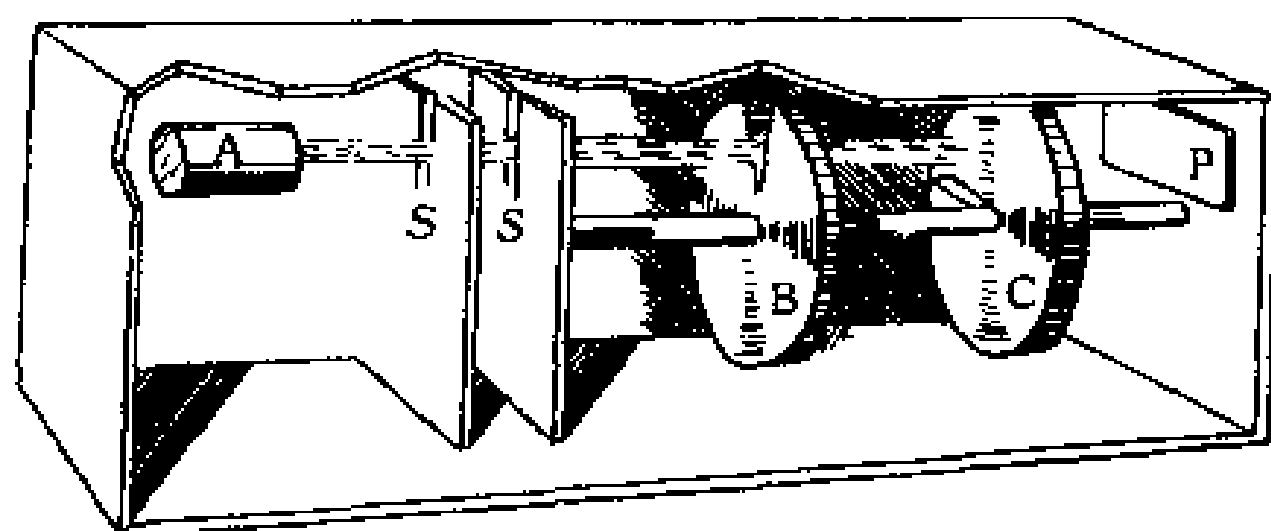


图 6-8 测定分子速率的实验装置的示意图

当圆盘以角速度 ω 转动时, 圆盘每转一周, 分子射线通过 B 的狭缝一次. 由于分子的速度大小不同, 分子自 B 到 C 所需的时间也不同, 所以并非所有通过 B 盘狭缝的分子, 都能通过 C 盘狭缝而射到 P 上. 如果以 l 表示 B 和 C 之间的距离, φ 表示 B 和 C 两狭缝所成的角度, 设分子速度的大小为 v , 分子从 B 到 C 所需的时间为 t , 则只有满足 $vt=l$ 和 $\omega t=\varphi$ 关系的分子才能通过 C 的狭缝射到屏 P 上. 因为

$$t = \frac{l}{v} = \frac{\varphi}{\omega}$$

所以

$$v = \frac{\omega}{\varphi} l$$

这就是说, B 和 C 起着速度选择器的作用, 改变 ω (或 l 及 φ), 可使速度大小不同的分子通过. 由于 B 和 C 的狭缝都有一定的宽度, 所以实际上当角速度 ω 一定时, 能射到 P 上的分子的速度大小并不严格相同, 而是分布在一个区间 $v \sim v + \Delta v$ 内的.

实验时, 令圆盘先后以各种不同的角速度 $\omega_1, \omega_2, \dots$ 转动, 用光度学的方法测量各次在胶片上所沉积的金属层的厚度, 从而可以比较分布在不同间隔 (如 $v_1 \sim v_1 + \Delta v_1, v_2 \sim v_2 + \Delta v_2, \dots$) 内分子数的相对比值.

实验结果表明：一般地说，分布在不同间隔内的分子数是不相同的，但在实验条件（如分子射线强度、温度等）不变的情况下，分布在各个间隔内分子数的相对比值却是完全确定的。尽管个别分子的速度大小是偶然的，但就大量分子整体来说，其速度大小的分布却遵守着一定的规律。这种规律叫做统计分布规律。

2. 麦克斯韦速率分布律

研究气体分子速率的分布情况，与 § 6-3 中研究一般的分布问题相似，需要把速率按其大小分成若干相等的间隔。例如从 0~100 m/s 为一个间隔，100~200 m/s 为次一间隔，200~300 m/s 为又一间隔等等。我们要知道，气体在平衡状态下，分布在各个间隔之内的分子数各占气体分子总数的百分数为多少，以及大部分分子的速率分布在哪个间隔之内等等。一句话，就是要知道气体分子的速率分布函数 $f(v)$ 。设气体分子总数为 N ，速率在 v 与 $v + \Delta v$ 间隔内的分子数为 ΔN ，则按定义， $f(v) = \frac{\Delta N}{N\Delta v}$ 为在速率 v 附近单位速率间隔内气体分子数所占的百分数；对单个分子来说，它表示分子具有速率在该单位速率间隔内的概率。麦克斯韦经过理论研究，指出在平衡状态中气体分子速率分布函数的具体形式是

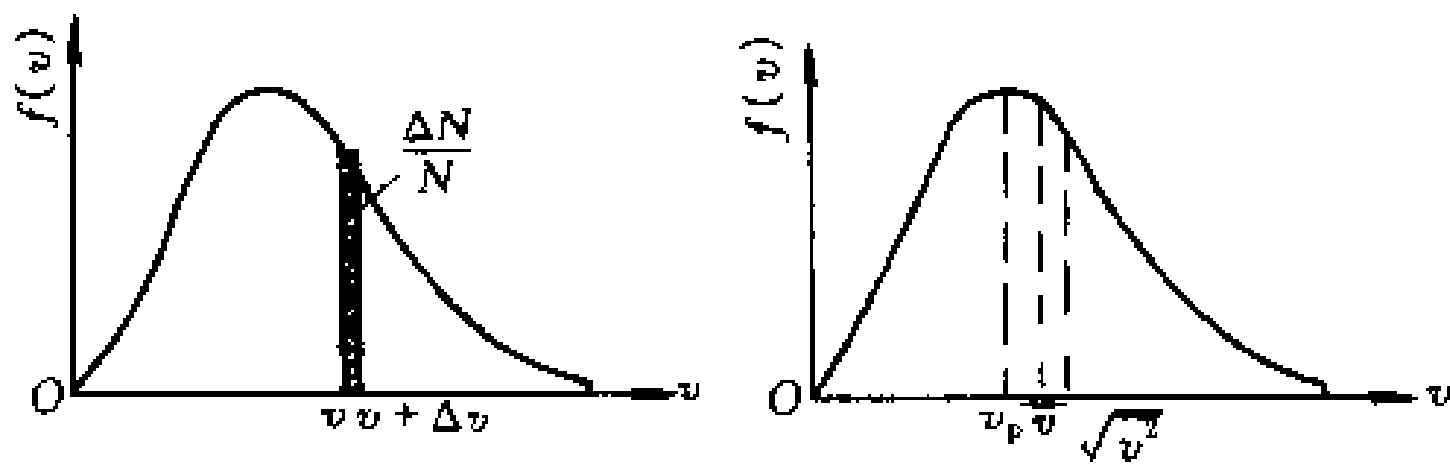
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (6-17)$$

上面的 $f(v)$ 叫做麦克斯韦速率分布函数。表示速率分布函数的曲线叫做麦克斯韦速率分布曲线，如图 6-9 所示。

从图 6-9(a) 中可以看出，深色的小长方形的面积为

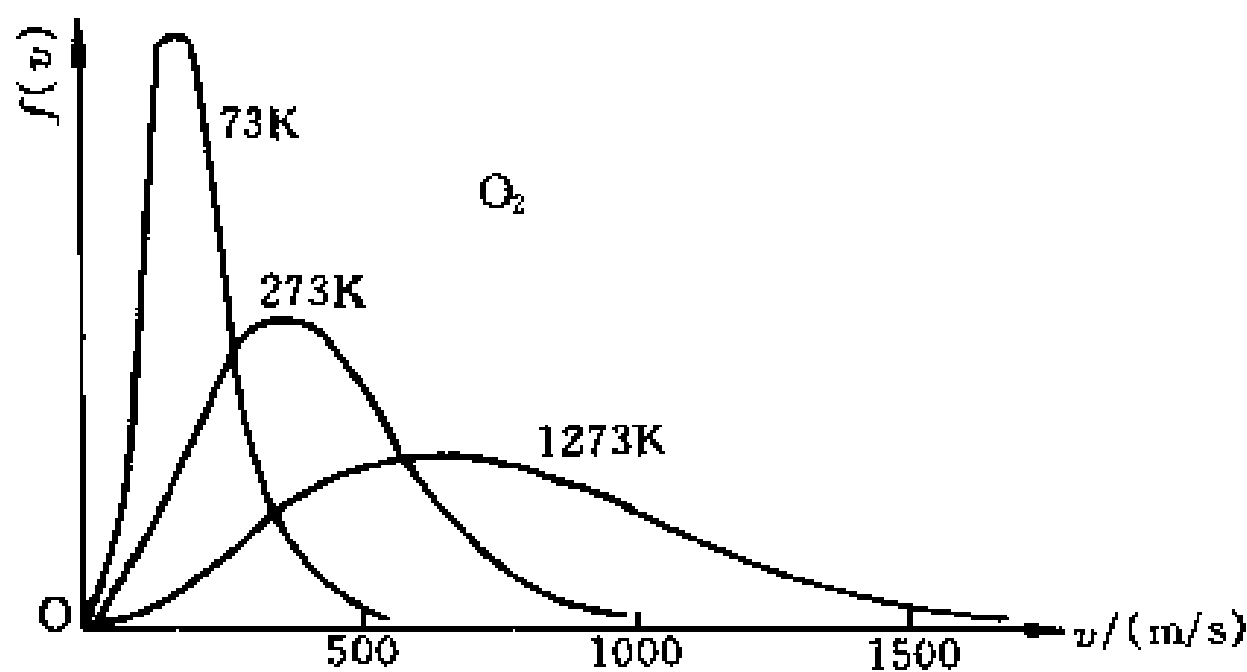
$$f(v)\Delta v = \frac{\Delta N}{N\Delta v}\Delta v = \frac{\Delta N}{N}$$

表示某分子的速率在间隔 $v \sim v + \Delta v$ 内的概率，也表示在该间隔



(a) 某一温度下速率分布曲线

(b) 某一温度下, 分子速率的 3 个统计值



(c) 不同温度下的速率分布曲线

图 6-9 麦克斯韦速率分布曲线

内的分子数占总分子数的百分数. 在不同的间隔内, 有不同面积的小长方形, 说明不同间隔内的分布百分数不相同. 面积较大, 表示分子具有该间隔内的速率值的概率也愈大. 当 Δv 足够微小时, 无数矩形的面积总和将渐近于曲线下的面积, 这个面积表示分子在整个速率间隔 ($0 \sim \infty$) 的概率的总和, 按归一化条件, 应等于 1; 用公式表示时, 就是已经讲过的式 (6-6),

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

从速率分布曲线我们还可以知道, 具有很小速率或很大速率的分子为数较少, 其百分数较低, 而具有中等速率的分子为数很多, 百分数很高. 值得我们注意的是曲线上有一个最大值, 与这个最大值相应的速率值 v_p , 叫做 最概然速率. 它的物理意义是, 在一

定温度下,速度大小与 v_p 相近的气体分子的百分数为最大,也就是,以相同速率间隔来说,气体分子中速度大小在 v_p 附近的概率为最大.除了方均根速率和最概然速率以外,还有一个有关气体分子速率的平均值——算术平均速率,即分子速率大小的算术平均值(用 \bar{v} 表示),也是十分有用的.图 6-9(b)显示出了最概然速率、方均根速率和平均速率.

不同温度下的分子速率分布曲线,约如图 6-9(c)所示.当温度升高时,气体分子的速率普遍增大,速率分布曲线上的最大值也向量值增大的方向迁移,亦即最概然速率增大了;但因曲线下的总面积,即分子数的百分数的总和是不变的,因此分布曲线在宽度增大的同时,高度降低,整个曲线将变得“较平坦些”.

3. 从速率分布函数 $f(v)$ 推算分子速率的三个统计值

前面,我们介绍了麦克斯韦速率分布律的主要内容,由于速率分布函数的具体数学表示式比较复杂一些,所以我们着重于从速率分布函数的曲线来形象地说明其物理意义.在理论讨论和计算中,有时有必要用到速率分布函数的表达式.作为例子,我们应用速率分布函数计算分子速率的三个统计值.

(1) 算术平均速率 \bar{v} 利用式(6-4),可得算术平均速率如下:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^3 dv$$

在上式中,令 $b = \frac{m}{2kT}$,即可算得^①

$$\begin{aligned} \text{①} \quad \int_0^{\infty} v^2 e^{-bv^2} dv &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{b^3}} \\ \int_0^{\infty} v^3 e^{-bv^2} dv &= \frac{1}{2b^2} \\ \int_0^{\infty} v^4 e^{-bv^2} dv &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{b^5}} \end{aligned}$$

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{b}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-bv^2} dv = 2 \sqrt{\frac{1}{b\pi}}$$

將 b 值代入得

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (6-18)$$

(2) 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 与算术平均速率相似, 我们有

$$\overline{v^2} = 4\pi \left(\frac{b}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-bv^2} dv = \frac{3}{2b}$$

將 b 值代入, 得

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}}$$

这与前面由压强公式推得的结果相一致.

(3) 最概然速率 v_p 最概然速率是指在任一温度 T 时, 气体中分子最可能具有的速度值. 亦即在 $v=v_p$ 时, 分布函数 $f(v)$ 应有极大值, 所以 v_p 可由极大值条件 $\left. \frac{df}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$ 求得. 因

$$\begin{aligned} \frac{df}{dv} &= 4\pi \left(\frac{b}{\pi} \right)^{3/2} [2ve^{-bv^2} - v^2 2bve^{-bv^2}]_{v=v_p} \\ &= 8\pi \left(\frac{b}{\pi} \right)^{3/2} v_p e^{-bv_p^2} [1 - bv_p^2] = 0 \end{aligned}$$

所以

$$v_p = \sqrt{\frac{1}{b}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} \quad (6-19)$$

当温度升高时, 三者都随 $T^{1/2}$ 而增加. 这三种速率, 就不同的问题有着各自的应用. 在讨论速率分布时, 就要用到大量分子的最概然速率; 计算分子运动的平均距离时, 就要用算术平均速率; 计算分子的平均平动动能时, 就要用方均根速率.

例题 6-5 试计算气体分子热运动速率的大小介于 $v_p - \frac{v_p}{100}$

和 $v_p + \frac{v_p}{100}$ 之间的分子数占总分子数的百分数。

解 按题意, $v = v_p - \frac{v_p}{100} = \frac{99}{100} v_p$, $\Delta v = \left(v_p + \frac{v_p}{100} \right) - \left(v_p - \frac{v_p}{100} \right) = \frac{v_p}{50}$. 在此, 利用 v_p , 引入 $W = \frac{v}{v_p}$, 把麦克斯韦速率分布律改写成如下简单形式:

$$\frac{\Delta N}{N} = f(W) \Delta W = \frac{4}{\sqrt{\pi}} W^2 e^{-W^2} \Delta W \quad (6-20)$$

现在, $W = \frac{v}{v_p} = \frac{99}{100}$, $\Delta W = \frac{\Delta v}{v_p} = \frac{1}{50}$

把这些量值代入式(6-20), 即得

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{99}{100} \right)^2 e^{-\left(\frac{99}{100} \right)^2} \times \frac{1}{50} = 1.66\%$$

§ 6-7 玻尔兹曼分布律 重力场中粒子按高度的分布

在提出理想气体的微观模型时, 我们曾指出, 理想气体分子只参与分子间的、分子和器壁间的碰撞, 而不考虑其他相互作用, 即不考虑分子力, 也不考虑外场(如重力场、电场、磁场等)对分子的作用. 这时, 气体分子只有动能而没有势能, 并且在空间各处密度相同. 麦克斯韦速率分布适用于描述这种情形.

1. 玻尔兹曼分布律

玻尔兹曼把麦克斯韦速率分布律推广到气体分子在任意力场中运动的情形. 在麦克斯韦分布律中, 指数项只包含分子的动能

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

这是考虑分子不受外力场影响的情形. 当分子在保守力场中运动时, 玻尔兹曼认为应以总能量 $E = E_k + E_p$ 代替式(6-17)中的 E_k ,

此处 E_p 是分子在力场中的势能. 由于势能一般随位置而定, 分子在空间的分布将是不均匀的, 所以这时我们应该考虑这样的分子, 不仅它们的速度限定在一定速度间隔内, 而且它们的位置也限定在一定的坐标间隔内. 最后, 玻尔兹曼所作的计算表明: 气体处于平衡状态时, 在一定温度下, 在速度分量间隔 ($v_x \sim v_x + \Delta v_x, v_y \sim v_y + \Delta v_y, v_z \sim v_z + \Delta v_z$) 和坐标间隔 ($x \sim x + \Delta x, y \sim y + \Delta y, z \sim z + \Delta z$) 内的分子数为

$$\begin{aligned} \Delta N' &= n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \Delta y \Delta z \\ &= n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(E_k + E_p)/kT} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \Delta y \Delta z \quad (6-21) \end{aligned}$$

式中 n_0 表示在 $E_p = 0$ 处单位体积内具有各种速度值的总分子数. 这个公式叫做玻尔兹曼分布律.

式(6-21)表明, 在上述间隔内的这些分子, 总能量大致都是 E , 其总数 $\Delta N'$ 正比于 $e^{-E/kT}$, 也正比于 $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \Delta y \Delta z$. 这个因子 $e^{-E/kT}$ 叫做概率因子, 是决定分布分子数 $\Delta N'$ 多少的重要因素. 玻尔兹曼分布律告诉我们: 在平衡状态中, 当 $\Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z \Delta x \Delta y \Delta z$ 的大小相同时, $\Delta N'$ 的多少决定于分子能量 E 的大小, 分子能量 $E = E_k + E_p$ 愈大, 分子数 $\Delta N'$ 就愈少. 这表明, 就统计的意义而言, 气体分子将占据能量较低的状态. 当 T 一定时, 气体分子的平均动能值是一定的, 因此, 这也意味着分子将优先占据势能较低的状态.

如果把上式对位置积分, 就可得到麦克斯韦速率分布律, 这应在意料之中, 因为玻尔兹曼分布是由麦克斯韦速率分布推广得来的. 如果把上式对速度积分, 并考虑到分布函数应该满足归一化条件:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv = 1$$

那么, 玻尔兹曼分布律也可写成如下常用形式:

$$\Delta N_B = n_0 e^{-E_p/kT} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (6-22)$$

它表明分子数是如何按位置而分布的. 与 $\Delta N'$ 不同, 此处的 ΔN_B 是分布在坐标间隔 ($x \sim x + \Delta x, y \sim y + \Delta y, z \sim z + \Delta z$) 内具有各种速率的分子数. 显然, ΔN_B 比 $\Delta N'$ 大得多.

玻尔兹曼分布律是个重要的规律, 它对实物微粒 (气体、液体和固体分子、布朗粒子等) 在不同力场中运动的情形都是成立的.

2. 重力场中粒子按高度的分布

在重力场中, 气体分子受到两种互相对立的作用. 无规则的热运动将使气体分子均匀分布于它们所能到达的空间, 而重力则要使气体分子聚拢在地面上, 当这两种作用达到平衡时, 气体分子在空间作非均匀的分布, 分子数随高度减小.

根据玻尔兹曼分布律, 可以确定气体分子在重力场中按高度分布的规律. 如果取坐标轴 z 垂直向上, 并设在 $z=0$ 处势能为零, 单位体积内的分子数为 n_0 , 则分布在高度为 z 处的体积元 $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ 内的分子数为 [将 $E_p = mgz$ 代入式 (6-22) 即得]

$$\Delta N_B = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (6-23)$$

以 $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ 除上式, 即得分布在高度为 z 处单位体积内的分子数

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (6-24)$$

式 (6-24) 表明, 在重力场中气体分子的密度 n 随高度 z 的增加按指数而减小. 分子的质量 m 越大, 重力的作用越显著, n 的减小就越迅速, 气体的温度越高, 分子的无规则热运动越剧烈, n 的减小就越缓慢, 图 6-10 是根据式 (6-24) 画出的分布曲线.

应用式 (6-24) 很容易确定气体压强随高度变化的关系. 在一定的温度下, 理想气体的压强 p 与分子的密度 n 成正比, 即

$$p = nkT$$

由此可得

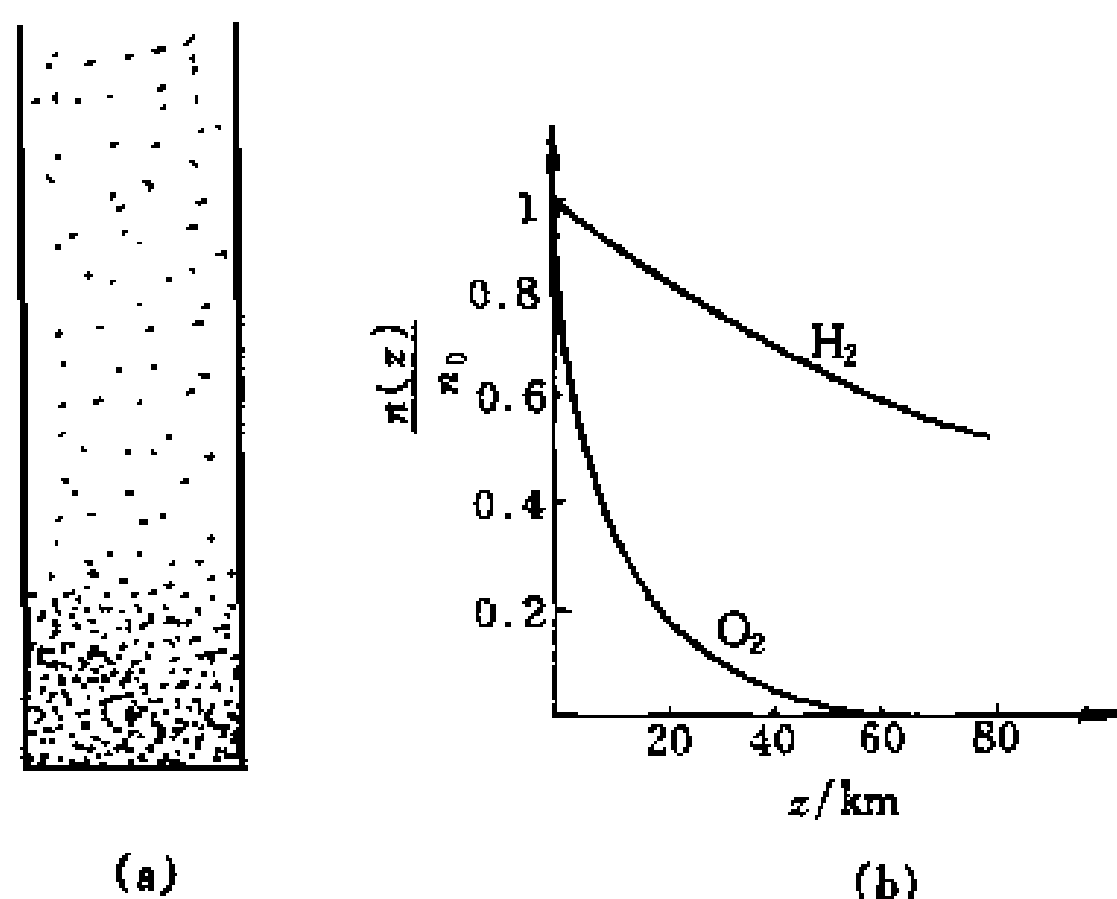


图 6-10 粒子数按高度递减曲线

$$p = nkT = n_0 kT e^{-\frac{mgz}{kT}} = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} = p_0 e^{-\frac{M_{\text{mol}}gz}{RT}} \quad (6-25)$$

式中 $p_0 = n_0 kT$ 表示在 $z=0$ 处的压强, M_{mol} 为气体的摩尔质量. 式 (6-25) 称为气压公式, 这公式表示在温度均匀的情形下, 大气压强随高度按指数减小, 如图 6-10 所示. 但是大气的温度是随高度变化的, 所以只有在高度相差不大的范围内计算结果才与实际情形符合. 在爬山和航空中, 还应用这公式来估算上升的高度 z , 将上式取对数, 可得

$$z = \frac{RT}{gM_{\text{mol}}} \ln \frac{p_0}{p}$$

因此测定大气压强随高度而减小的量值, 即可确定上升的高度. 式 (6-25) 不但适用于地面的大气, 还适用于浮悬在液体中的胶体微粒按高度的分布.

§ 6-8 分子的平均碰撞次数及平均自由程

分子的平均碰撞次数及平均自由程

如上所说,在常温下,气体分子是以每秒几百米的平均速率运动着的.这样看来,气体中的一切过程,好象都应在一瞬间就会完成.但实际情况并不如此,气体的混合(扩散过程)进行得相当慢.例如经验告诉我们,打开汽油瓶以后,汽油味要经过几分钟的时间才能传过几米的距离.

原来,在分子由一处(如图 6-11 中的 A 点)移至另一处(如 B

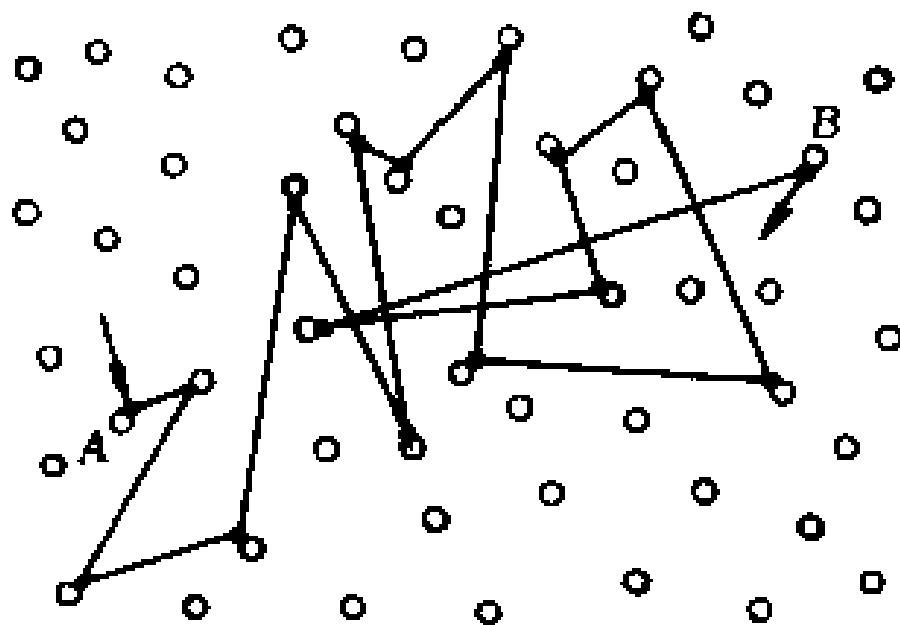


图 6-11 气体分子的碰撞

点)的过程中,它要不断地与其他分子碰撞,这就使分子沿着迂回的折线前进.气体的扩散、热传导过程等进行的快慢都取决于分子相互碰撞的频繁程度.

气体分子在运动中经常与其他分子碰撞,在任意两次连续的碰撞之间,一个分子所经过的自由路程的长短显然不同,经过的时间也是不同的.我们不可能也没有必要一个个地求出这些距离和时间来,但是我们可以求出在 1 s 内一个分子和其他分子碰撞的平均次数,以及每两次连续碰撞间一个分子自由运动的平均路程.前者叫做分子的平均碰撞次数或平均碰撞频率,以 \bar{Z} 表示,后者

叫做分子的平均自由程，以 $\bar{\lambda}$ 表示。 \bar{Z} 和 $\bar{\lambda}$ 的大小反映了分子间碰撞的频繁程度。

平均自由程是气体动理论中最有用的概念之一，借助于它，我们可以不用速率分布函数，而对气体中的某些热现象作出相当简单而又成功的论证，对此，我们将在 § 6-9 中进行介绍。

现在，我们从计算分子的平均碰撞次数 \bar{Z} 入手，导出平均自由程的公式。为使计算简单起见，我们假定每个分子都是直径为 d 的小球。因对碰撞来说，重要的是分子间的相对运动，所以，再假定除一个分子外其他分子都静止不动，只有那一个分子以平均相对速率 \bar{v}_r 运动。当这个分子与其他分子作一次弹性碰撞时，两个分子的中心相隔的距离就是 d 。围绕分子的中心，以 d 为半径画出的球叫做分子的作用球。这样，在该作用球内就不会有其他同类分子的中心。

运动分子的作用球在单位时间内扫过一长度为 \bar{v}_r 、横截面为 πd^2 的圆柱体。凡是中心在该圆柱体内的其他分子，都将在 1 s 内和运动分子碰撞。由于碰撞，运动分子的速度方向要有改变，所以圆柱体并不是直线的，在碰撞之处要出现曲折，如图 6-12 中的折线 $ABCD$ 那样。曲折的存在不会很大地影响圆柱体的体积。当平均自由程远大于分子直径时，可以不必对体积进行修正。

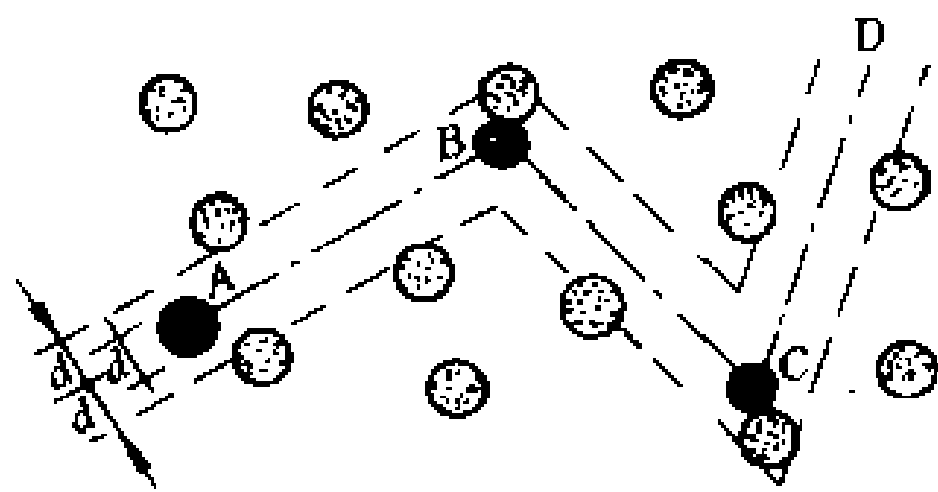


图 6-12 \bar{Z} 及 $\bar{\lambda}$ 的计算

设单位体积内的分子数为 n ，则静止分子的中心在圆柱体内的数目为 $\pi d^2 \bar{v}_r n$ ，此处 $\pi d^2 \bar{v}_r$ 是圆柱体的体积。因中心在圆柱体内的所有静止分子，都将在 1 s 内与运动分子相撞，所以，我们所求

的运动分子在 1 s 内与其他分子碰撞的平均次数 \bar{Z} 就是

$$\bar{Z} = \pi d^2 \bar{v}_r n$$

根据麦克斯韦速率分布律, 平均相对速率与算术平均速率有关系:

$\bar{v}_r = \sqrt{2} \bar{v}$ (推导从略), 代入上式即得分子的平均碰撞次数为

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n \quad (6-25)$$

接下来, 我们可计算分子平均自由程 $\bar{\lambda}$. 由于 1 s 内每个分子平均走过的路程为 \bar{v} (此处为什么不用 \bar{v}_r), 而 1 s 内每一个分子和其他分子碰撞的平均次数则为 \bar{Z} , 所以分子平均自由程应为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (6-26)$$

上式给出了平均自由程 $\bar{\lambda}$ 和分子直径及分子数密度 n 的关系 (参看表 6-2). 根据 $p = nkT$, 我们可以求出 $\bar{\lambda}$ 和温度 T 及压强 p 的关系为

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (6-27)$$

由此可见, 当温度一定时, $\bar{\lambda}$ 与 p 成反比, 压强愈小, 则平均自由程愈长 (参看表 6-3).

表 6-2 标准状态下几种气体的 $\bar{\lambda}$ 和 d

| | 氢 | 氮 | 氧 | 氨 |
|--------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $\bar{\lambda}/\text{m}$ | 1.123×10^{-7} | 0.599×10^{-7} | 0.648×10^{-7} | 1.793×10^{-7} |
| d/m | 2.3×10^{-10} | 3.1×10^{-10} | 2.9×10^{-10} | 1.9×10^{-10} |

表 6-3 0 °C 时不同压强下空气分子的 $\bar{\lambda}$

| 压强 / (133.3 Pa) | 760 | 1 | 10^{-2} | 10^{-4} | 10^{-6} |
|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|-----------|
| $\bar{\lambda}/\text{m}$ | 7×10^{-8} | 5×10^{-7} | 5×10^{-3} | 0.5 | 50 |

应该注意,分子并不是真正的球体,它是由电子与原子核组成的复杂系统;分子与分子之间的相互作用力的性质(部分是属于电性的),也相当复杂.当分子相距极近时,它们之间的相互作用力是斥力,并且这种斥力是随分子间距离的继续减小而很快地增大.所以两分子在运动中相互靠近后,由于相斥又使它们改变原来的运动方向而飞开,这一相互作用的过程我们就叫它是碰撞.所以,碰撞实质上是在分子力作用下相互间的散射过程.分子间的相互斥力开始起显著作用时,两分子质心间的最小距离的平均值就是 d , 所以 d 叫做分子的有效直径.实验证明,气体密度一定时,分子的有效直径将随速度的增加而减小,所以当 T 与 p 的比值一定, $\bar{\lambda}$ 将随温度而略有增加.

例题 6-6 求氢在标准状态下,在 1 s 内分子的平均碰撞次数.已知氢分子的有效直径为 2×10^{-10} m.

解.按气体分子算术平均速率公式 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$ 算得

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{3.14 \times 2 \times 10^{-3}}} \text{ m/s} = 1.70 \times 10^3 \text{ m/s}$$

按 $p = nkT$ 算得单位体积中分子数为

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} \text{ m}^{-3} = 2.69 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

因此

$$\begin{aligned} \bar{\lambda} &= \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = \frac{1}{1.41 \times 3.14 \times (2 \times 10^{-10})^2 \times 2.69 \times 10^{25}} \text{ m} \\ &= 2.10 \times 10^{-7} \text{ m} \quad (\text{约为分子直径的 } 1000 \text{ 倍}) \end{aligned}$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{1.70 \times 10^3}{2.10 \times 10^{-7}} \text{ s}^{-1} = 8.10 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

即在标准状态下,在 1 s 内,一个氢分子的平均碰撞次数约有 80 亿次.

§ 6-9 气体内的迁移现象

我们在前面所讨论的都是气体在平衡状态下的性质,实际上,许多问题都牵涉到气体在非平衡状态下的变化过程.如果气体各部分的物理性质原来是不均匀的(例如密度、流速或温度等的不相同),则由于气体分子不断地相互碰撞和相互搀和,分子之间将经常交换质量、动量和能量,分子速度的大小和方向也不断地改变,最后气体内各部分的物理性质将趋向均匀,气体状态将趋向平衡.这种现象叫做气体内的迁移现象.

气体内的迁移现象有三种,即粘滞现象、热传导现象和扩散现象.实际上,三种迁移现象可以同时存在.我们为了看出各自的实质,把它们分开来讨论.

1. 粘滞现象

流动中的气体,如果各气层的流速不相等,那么相邻的两个气层之间的接触面上,形成一对阻碍两气层相对运动的等值而反向的摩擦力,其情况与固体接触面间的摩擦力有些相似,叫做粘性力.气体的这种性质,叫做粘性.例如用管道输送气体,气体在管道中前进时,紧靠着管壁的气体分子附着于管壁,流速为零,稍远一些的气体分子才有流速,但不很大.在管道中心部分的气体流速为最大.这正是由于从管壁到中心各层气体之间有粘性作用的表现.

粘性力所遵从的实验定律,可用图 6-13 来说明.设有一气体,限制在两个无限大的平行平板 A、B 之间,平板 B(在 $y=0$ 处)是静止的,而平板 A(在 $y=h$ 处)以速度 u_0 沿 x 轴方向运动.我们把这一气体想象为许多平行于平板的薄层,其中顶层附着在运动平板 A 上,底层附着在静止平板 B 上.由于顶层的流速(正 x 方向)比下层大,顶层将对它的下一层作用一个沿 x 轴正方向的拉力,并依次对下一层作用这样一个拉力;与之同时,下一层将依次对上

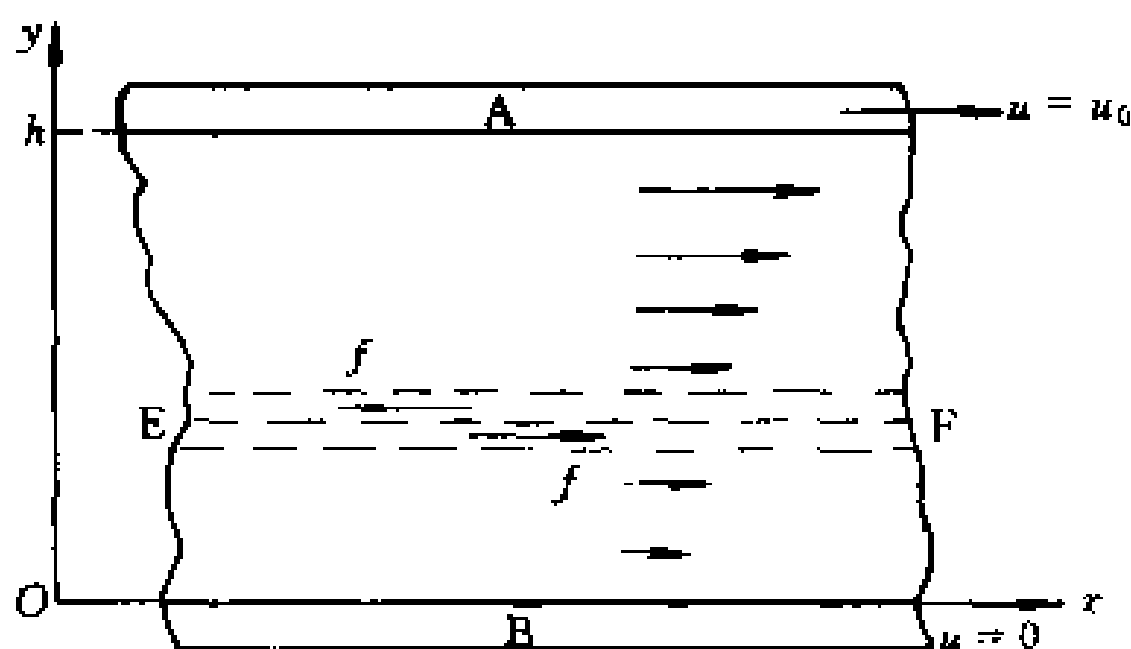


图 6-13 限制在两个无限大的平行平板之间的粘性气体

一层作用一个沿 x 轴负方向的阻力. 于是, 气体就出现粘性. 在这个例子中, 流速变化最大的方向是沿着 y 轴的. 我们把流速在它变化最大的方向上每单位间距上的增量 $\frac{du}{dy}$ 叫做流速梯度. 实验证明, 在图中 EF 平面处, 粘性力 f 与该处的流速梯度成正比, 同时也与 EF 的面积 ΔS 成正比, 即

$$f = \pm \eta \frac{du}{dy} \Delta S \quad (6-28)$$

式中比例系数 η 叫做动力粘度或粘度. 式中的正负号表明粘性力是成对出现的, 当取 y 轴向上为正时, 式中 f 分别表示上层对下层的作用力与下层对上层的反作用力.

图 6-14 所示是测定粘度的实验装置的简图. 圆筒 B 用细丝 C 悬挂着, 圆筒 A 装在竖直的转轴上. A、B 之间为某种待测气体. 当 A 筒绕轴旋转时, B 筒也将绕悬丝偏转. 到达稳定时, A 筒保持一恒定的转速, B 筒则相应地偏转一定的角度. 偏转角度的大小, 可由附在细丝 C 上的小镜 M 所反射的光线来测得. 悬丝 C 的扭转系数和

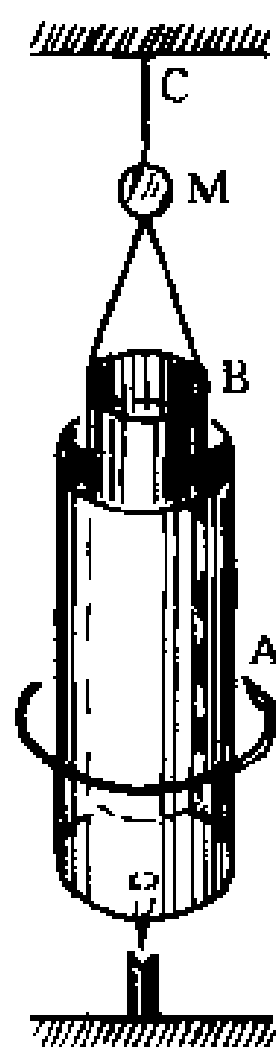


图 6-14 测定 η 的实验

B筒的半径都是已知的,从偏转角的大小就可算出粘性力.流速梯度和面积 ΔS 量值也是可以测定的.因此从公式(6-28)就可算出粘度 η .在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,实验测得空气的粘度为 $18.1 \times 10^{-6}\text{ Pa}\cdot\text{s}$,氢为 $8.6 \times 10^{-6}\text{ Pa}\cdot\text{s}$,氧为 $18.7 \times 10^{-6}\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

从气体动理论的观点来看,对粘滞现象可作如下的解释.参看图6-15,在既作整体流动,又有分子热运动的气体中,沿着流速的

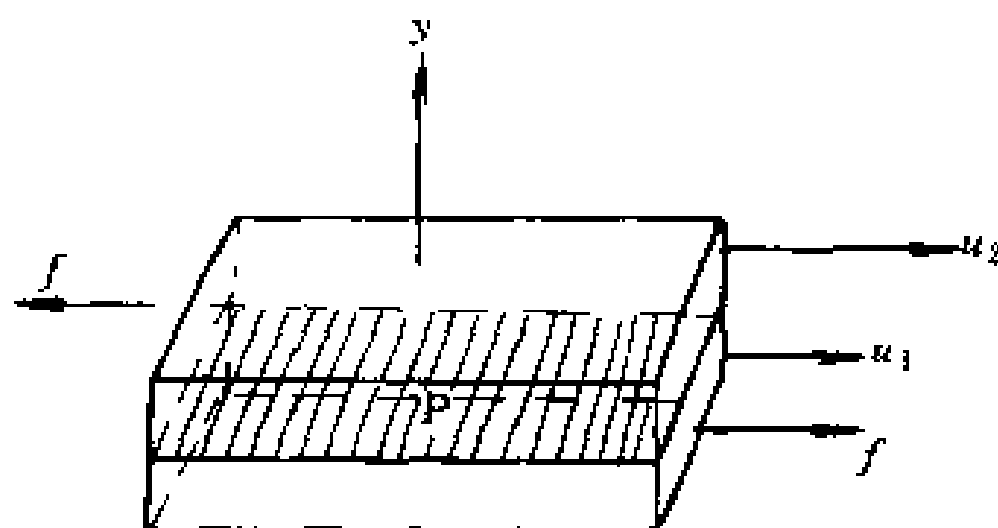


图 6-15 粘性力

方向任选一平面 P .在这一平面上、下两侧,将有许多分子穿过这一平面.在同一时间内,自上而下和自下而上穿过 P 平面的分子数目,平均地说,是相等的,这些分子除了带着它们热运动的动量和能量之外,同时还带着它们的定向运动的动量.由于上侧的流速大于下侧的流速,所以上、下两侧这样交换分子的结果,是每秒内都有定向动量从上面气层向下面气层的净迁移,也就是说,上面气层的定向动量减少,下面气层的定向动量有等量的增加.因此,在宏观上来说,这一效应正与上层对下层作用一个沿 x 轴方向的摩擦拉力相似.所以,气体粘性起源于:气体分子的定向动量,在垂直于流速的方向上,向流速较小气层的净迁移.

2. 热传导现象

如果气体内各部分的温度不同,从温度较高处向温度较低处,将有热量的传递,这一现象叫做热传导现象.

如图6-16所示, x 轴是气体温度变化最大的方向,在这个方

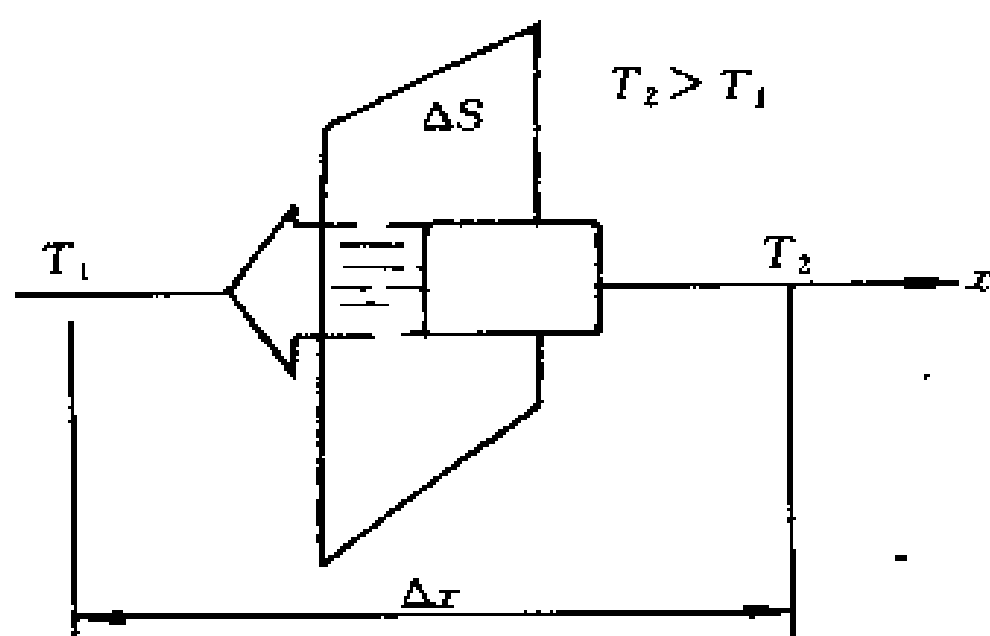


图 6-16 热传导现象

向上气体温度的空间变化率 $\frac{dT}{dx}$, 叫做温度梯度. 设 ΔS 为垂直于 x 轴的某指定平面的面积. 实验证明, 在单位时间内, 从温度较高的一侧, 通过这一平面, 向温度较低的一侧所传递的热量, 与这一平面所在处的温度梯度成正比, 同时也与面积 ΔS 成正比, 即

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa \frac{dT}{dx} \Delta S \quad (6-29)$$

比例系数 κ 叫做热导率或导热系数. 式中负号表示热量传递的方向是从高温处传到低温处, 和温度梯度的方向是相反的. 热导率的单位是 $W/(m \cdot K)$. 实验测得, 在 $0^\circ C$ 时, 氢的热导率为 $16.8 \times 10^{-3} W/(m \cdot K)$, 氧为 $2.42 \times 10^{-3} W/(m \cdot K)$, 空气为 $2.23 \times 10^{-3} W/(m \cdot K)$. 在 $100^\circ C$ 时, 水气的热导率为 $2.18 \times 10^{-3} W/(m \cdot K)$. 显然, 气体的热导率都很小, 所以, 当气体中不存在对流时, 气体可用作很好的绝热材料.

在气体动理论中, 气体热传导现象是这样解释的: 在温度较高的热层中, 分子平均动能较大; 而在温度较低的冷层中, 分子平均动能较小. 由于冷热两层分子的互相掺和与相互碰撞的结果, 从热层到冷层出现热运动能量的净迁移. 迁移的热运动能量, 对单原子气体来说, 只是分子的平动动能; 而对多原子气体来说, 还包含转动和振动的能量在内.

3. 扩散现象

如果容器中各部分的气体种类不同,或同一种气体在容器中各部分的密度不同,经过一段时间后,容器中各部分气体的成分以及气体的密度都将趋向均匀一致,这种现象叫做扩散现象.

为了使问题简化,我们考虑两种气体,在总密度均匀和没有宏观气流的条件下相互扩散的情况.此处假定相互扩散的两种气体的分子质量极为相近,例如 N_2 和 CO 的情形.

现在,我们只考察两种气体中一种气体的质量迁移.设这种气体的密度沿 x 轴方向改变着,沿着这个密度变化最大的方向,气体密度的空间变化率 $\frac{d\rho}{dx}$,叫做密度梯度.在气体内任取一个垂直于 x 轴的面积 ΔS .实验证明,在单位时间内,从密度较大的一侧通过该面积向密度较小的一侧扩散的质量与该面积所在处的密度梯度成正比,同时也与面积 ΔS 成正比,即

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = -D \frac{d\rho}{dx} \Delta S \quad (6-30)$$

式中比例系数 D 叫做扩散系数.式中负号表示气体的扩散从密度较大处向密度较小处进行,与密度梯度的方向恰好相反.扩散系数的单位是 m^2/s .

扩散现象的定性解释又是怎样的呢?从气体动理论的观点来看,扩散现象是气体分子无规则热运动的结果.分子既有从较高密度的气层运动到较低密度气层的,也有在相反方向上进行着的.因为在较高密度气层的分子为数较多,所以,向较低密度气层迁移的分子也就较相反方向的为多了.这样,通过 ΔS 面就有了质量的净迁移.

在气体动理论中,可得出如下的粘度、热导率与扩散系数:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \quad (6-31)$$

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_v}{M_{\text{mol}}} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \quad (6-32)$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (6-33)$$

式中 C_v 为气体的摩尔定体热容, 它将在下章中介绍.

因为 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M_{\text{mol}}}}$, 平均自由程 $\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$, 从扩散系数 $D =$

$\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$ 可知, D 与 $T^{3/2}$ 成正比, 而与压强 p 成反比. 这说明, 温度越高, 气体压强越低, 扩散就进行得越快. 这个结论可由气体动理论予以解释, 温度 T 越高时, 分子运动速度越大, 压强 p 越低时分子平均自由程 $\bar{\lambda}$ 越大, 所以碰撞机会少, 扩散进行得越快. 此外, 还可以看出, 在相同温度下, 对两种不同质量的气体分子来说, 它们的算术平均速率和它们质量的平方根成反比; 即

$$\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \frac{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_1}}}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_2}}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

所以分子质量小的气体扩散得快, 而分子质量大的气体扩散得慢. 在化学上常根据这一原理来分离同位素. 例如, 在分离铀的同位素 ^{238}U 和 ^{235}U 时, 先将铀变成氟化铀 (UF_6), UF_6 在室温下是气体, 将它进行多次扩散最后便得到分离了的 ^{235}U 和 ^{238}U .

表 6-4 几种气体的粘度、热导率和自扩散系数

| | $\frac{\eta \times 10^6}{(\text{Pa} \cdot \text{s})}$ (300 K) | $\frac{\kappa \times 10^4}{(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})}$ (273 K) | $\frac{D \times 10^5}{(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})}$ (273K) |
|---------------|---|---|---|
| Ne | 31.73 | 46.5 | 4.52 |
| Ar | 22.70 | 16.5 | 1.57 |
| N_2 | 17.81 | | 1.85 |
| O_2 | 20.71 | 25.0 | 1.87 |
| CO_2 | 14.93 | 15.1 | 0.97 |

续表

| | $\frac{\eta \times 10^6}{(\text{Pa} \cdot \text{s})}$ (300 K) | $\frac{\kappa \times 10^4}{(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})}$ (273 K) | $\frac{D \times 10^5}{(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})}$ (273K) |
|-----------------|---|---|---|
| CH ₄ | 11.16 | 31.6 | 2.06 |
| Xe | 22.64 | 51.5 | 0.93 |

在式(6-31)和式(6-32)中可看到, η 与 κ 和 $\rho, \bar{\lambda}$ 的乘积成正比. 因 $\bar{\lambda}$ 与 n 成反比, 而 ρ 则与 n 成正比, 所以 $\rho, \bar{\lambda}$ 与 n 无关. 因此, 在温度一定时, η, κ 应与压强无关. 这一关系在压强不太低时, 例如 133Pa 以上, 已为实验所证实. 在很低的压强下, 分子运动的平均自由程受到容器线度的限制, 不能再按理论公式计算, 它几乎不随压强而变. 这时, η 与 κ 就变得与压强有关了. 由于 ρ 在减少, κ 与 η 也随压强的减小而减小. 日常生活中必备的杜瓦瓶(保温瓶), 就是根据这个原理制造的. 它由内外两层玻璃制成, 两层的间距很小, 中间抽成真空, 使热传率充分降低, 以保证瓶的隔热作用.

4. 气体内迁移现象的统一处理

我们知道, 麦克斯韦速率分布律对于平衡态才是成立的. 上述三种气体内的迁移现象都是处于非平衡态中的气体向平衡态转化的过渡过程. 因此, 严格地讲, 在三种迁移现象中, 分子的速率分布是非麦克斯韦的. 即使利用速率分布函数, 也只是对迁移现象作近似的研究. 但借助于平均自由程, 我们可相当简单而又成功地推导出迁移系数的公式. 在气体中, 这三种现象是紧密相关的, 它们的关系也体现在三种迁移现象的统一论述之中.

我们用 $A(y)$ 表示气体分子的平均特性, 例如用 A 表示分子的平均动能 $\frac{i}{2}kT$, 它沿着 y 轴方向均匀地变化着, 亦即存在梯度 $\frac{dA(y)}{dy}$. 现在考察 $A(y)$ 在单位时间内通过位于 $y=y_0$ 处的一个面积 ΔS 的净迁移. 为此, 我们在 ΔS 两侧各取一个以 ΔS 为底面而高度为 \bar{v} 的柱体(图 6-17 中的上、下两部分). 凡是处于这个体积

为 $\bar{v}\Delta S$ 的柱体内的分子,都有可能在 1s 内通过这个面积 ΔS . 设单位体积内的分子数为 n ,则在该柱体内的分子总数就是 $n\bar{v}\Delta S$. 在这么多分子中,考虑到分子运动的无序性,它们不可能全部向着 ΔS 运动. 既然分子运动沿各个方向的机会是均等的,那么,向着 ΔS 运动的分子就只能是总数的 $1/6$,亦即相应分子数为 $\frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S$. 当

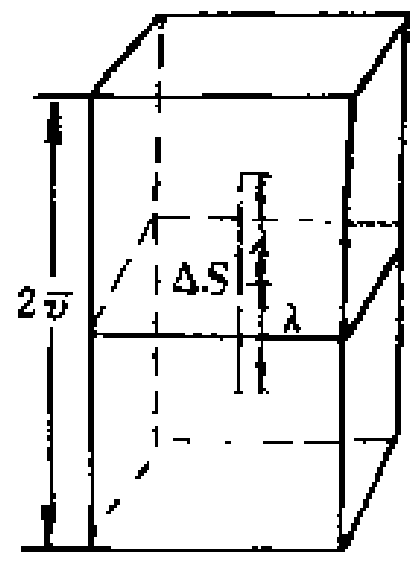


图 6-17 迁移现象

这些分子通过 ΔS 时,带过去的 A 值主要由在通过 ΔS 前分子最后一次碰撞的位置所决定. 因平均自由程是分子连续两次碰撞中的平均距离,所以,这 $\frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S$ 个分子虽对 ΔS 的距离有远有近,但平均地说,却可以认为它们都是在离 ΔS 的距离为 $\bar{\lambda}$ 处发生最后一次碰撞而通过该 ΔS 面的. 这情况对 ΔS 上下两侧都是一样的. 上下两侧分子作最后一次碰撞的位置因此将相距 $2\bar{\lambda}$,因两侧分子的相对迁移而在这段距离上每个分子带过来的 A 的迁移量就是 $2\bar{\lambda} \frac{dA}{dy}$. 用柱体内通过 ΔS 的分子数乘 $2\bar{\lambda} \frac{dA}{dy}$,即得单位时间内通过 ΔS 面积沿 y 轴方向迁移的 A 的净数量

$$\Gamma_A = -\frac{1}{6}n\bar{v}\Delta S \left(2\bar{\lambda} \frac{dA}{dy} \right) = -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda} \frac{dA}{dy} \Delta S \quad (6-34)$$

负号表示 A 沿 y 轴负方向迁移,与梯度 $\frac{dA}{dy}$ 的方向相反.

在扩散的情况中,设分子质量 m 相近的两种气体的分子数密度各为 n_1 与 n_2 ,它们都随 y 而变化,但 $n=n_1+n_2$ 却是均匀的气体分子数总密度. 现在,我们计算在 n 个分子的迁移中所带过来的第一种分子的质量. 为此,令 $\Gamma_A = \frac{\Delta M}{\Delta t}$,以及 $A = \frac{n_1 m}{n}$,由式(6-34)得

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda} \frac{d}{dy} \left(\frac{n_1 m}{n} \right) \Delta S = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} \frac{d(n_1 m)}{dy} \Delta S$$

与式(6-30)相比,考虑到 $n_1 m = \rho$, 不难得到

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$$

在粘滞现象中,令 $\Gamma_A = \frac{\Delta p}{\Delta t}$, p 为气流的定向动量. 因 $\frac{\Delta p}{\Delta t} = f$, 所以 $\Gamma_A = f$. 再令 A 等于分子的定向动量, 即 $A = mu$. 代入式(6-34), 即得单位时间内动量的净迁移或粘性力为

$$f = - \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{d(mu)}{dy} \Delta S = - \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} \frac{du}{dy} \Delta S$$

与式(6-28)相比, 即得

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$

式中 $\rho = nm$ 是气体的密度.

在热传导的情况中, 令 $\Gamma_A = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$, A 表示分子的平均动能, 即 $A = \frac{i}{2} kT$, 由式(6-34)得

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = - \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{d}{dy} \left(\frac{i}{2} kT \right) \Delta S = - \frac{1}{3} \left(\frac{i}{2} k \right) n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{dT}{dy} \Delta S$$

引入摩尔定体热容 C_v , 把 $\frac{i}{2} k$ 改写为 $\frac{m}{M_{\text{mol}}} C_v$. 与式(6-29)相比, 即得

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_v}{M_{\text{mol}}} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$

从上述迁移现象的分析中我们发现, 迁移过程具有明显的单方向性. 例如, 气体中的扩散只能沿着从高密度区到低密度区的方向进行, 虽然从分子无规则运动来说, 沿相反方向的分子运动也是可能的. 又如, 热量只能自动地从高温区向低温区传递, 却不能自动地从低温区移到高温区去. 不仅迁移过程如此, 我们还可举出不少例子说明过程的单方向性, 其中有气体可以自动地膨胀, 但不能自动地压缩等等. 过程的单方向性的存在, 是分子热运动现象的特征, 为了描述这种特征, 我们还需要采用新的物理量——熵, 这将

在下章进行介绍。

§ 6-10 真实气体 范德瓦耳斯方程

1. 真实气体的等温线

前面讲过,真实气体只是在温度不太低、压强不太高的条件

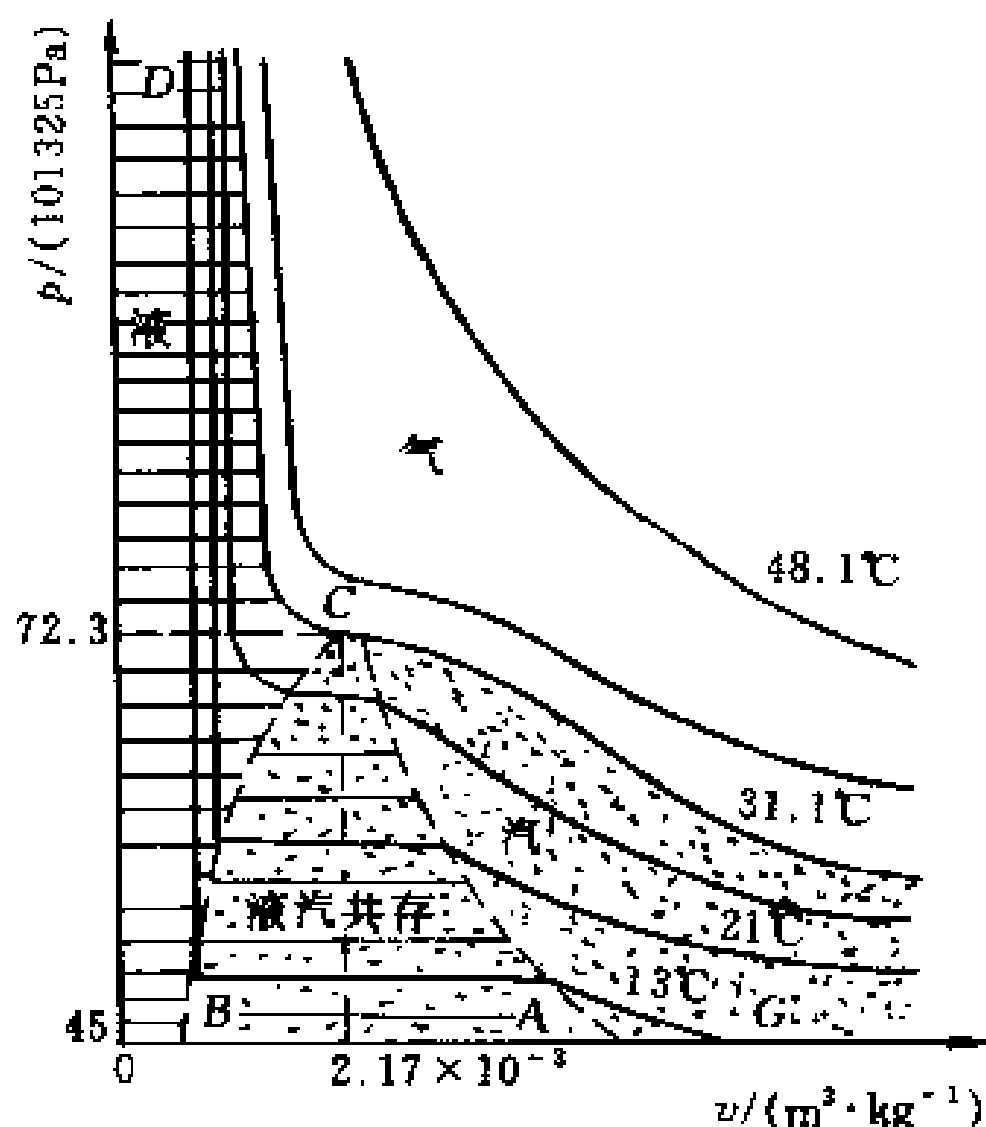


图 6-18 CO₂ 的实验等温线

下,才能遵守理想气体的状态方程.在 $p-v$ 图上,理想气体的等温线是等轴双曲线,而真实气体的等温线并非都是等轴双曲线.研究真实气体的等温线,就可了解真实气体偏离理想气体定律的情况,从而对真实气体的性质得到进一步的认识.

以二氧化碳为例,实验得出在不同温度下的等温线如图 6-18 所示.图中以压强为纵坐标,单位为 Pa,以比体积(单位质量的气体所占有的体积)为横坐标,单位为 m^3/kg .

现在我们先看 13°C 的等温线,在曲线 GA 部分,比体积随压

强增加而减小,与理想气体的等温线相似.在 A 点处,即在压强约为 $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ 时,二氧化碳开始液化,这时的气体叫做饱和蒸气.在从 A 到 B 的液化过程中,液气混合物的平均比体积减小了,但压强保持不变, AB 是一条平直线.在 B 点处,二氧化碳全部液化.等温线的平直部分就是气液共存状态的范围.可见,在一定温度下,饱和蒸气压强是个定值.从 B 点到 D 点, BD 线几乎与压强轴平行,这表示压强虽然不断增加,而比体积却减少不多,反映了液体不易压缩的事实.等温线 ABD 部分与理想气体的等温线相差悬殊,换句话说,二氧化碳在这种温度和压强下,不遵守理想气体状态方程.相应于 21°C 的等温线,形式与 13°C 的等温线相似,只是平直部分较短,而饱和蒸气压较高.温度逐渐升高,等温线的平直部分逐渐缩短,相应的饱和蒸气压也逐渐升高.由此可见,饱和蒸气压是温度的函数.当温度升至 31.1°C ,等温线的平直部分缩成一点,在气体压强与比体积的关系曲线上出现一个拐点.如果温度继续升高,无论压强多大,二氧化碳再也不可能液化.值得注意的是,温度愈高,相应的等温线愈接近于等轴双曲线.从图上可以看出, 48.1°C 的等温线与等轴双曲线相差无几.可知二氧化碳在高温时,它近似地遵守理想气体状态方程.其他的真实气体也都有类似的情况.

当等温线的平直部分正好缩成一拐点时的温度,叫做临界温度,以 T_k 表示,与临界温度相对应的等温线称为临界等温线.所谓临界温度,就是在这温度以上,压强无论怎样加大,气体不再可能液化.温度 31.1°C 为二氧化碳的临界温度,相应于 31.1°C 的等温线叫做二氧化碳的临界等温线.临界等温线上的拐点叫做临界点.临界点处的压强叫做临界压强,以 p_k 表示,相应的比体积叫做临界比体积.以 v_k 表示.上述 3 个物理量叫做气体的临界常量.实验结果指出,不同的气体具有不同的临界常量(参见表 6-5).氮的临界温度特别低,液化很不容易,直到 1908 年才把氮加以液化.

临界等温线把 p - v 图分成上下两个不同区域,上面只可能有

气体状态;下面又可分作三个区域.参看图 6-18,不同等温线上开始液化和液化终了的各点,可以连成虚曲线 ACB .虚线 AC 的右边完全是气体状态,在 ACB 虚线以内是气液共存的区域,虚线 BC 的左边完全是液体状态.

表 6-5 几种气体的临界数据

| 气 体 | 沸 点 T_B/K | $p_k/(10^5 Pa)$ | T_k/K | $\rho_k^{(1)}/(kg \cdot m^{-3})$ |
|------------------|----------------|-----------------|---------|----------------------------------|
| He | 4.2 | 2.26 | 5.3 | 69 |
| H ₂ | 20.4 | 12.8 | 33.3 | 31 |
| Ne | 27.2 | 25.9 | 44.5 | 481 |
| N ₂ | 77.3 | 33.5 | 126.1 | 331 |
| O ₂ | 90.1 | 49.7 | 154.4 | 430 |
| CO ₂ | 194.6 | 72.3 | 304.3 | 460 |
| SO ₂ | 263.0 | 77.7 | 430.4 | 520 |
| H ₂ S | 213.0 | 88.9 | 273.6 | — |
| H ₂ O | 373.1 | 217.7 | 647.2 | 400 |

① ρ_k 是气体在临界温度时的密度,即临界比体积的倒数.

2. 范德瓦耳斯方程

在近代工程技术和科学研究中,经常需要处理高压或低温条件下的气体问题,因此,在应用理想气体状态方程时,必须考虑到真实气体的特征而予以必要的修正.上世纪以来,许多物理学家先后提出了各种不同的修正意见,建立了各种不同形式的气体状态方程,其中形式较为简单物理意义比较清楚的就是范德瓦耳斯(Van der Waals)方程.

前面我们讨论压强时,曾对理想气体作如下假设:(1)气体分子可当作质点,分子本身体积忽略不计;(2)气体分子间的相互作用,除在碰撞时以外可以忽略.范德瓦耳斯认为这些假设是引起偏差的主要原因,对于真实气体必须考虑分子本身体积和分子间的作用力.

气体分子是个复杂系统,分子与分子之间有相互作用的引力和斥力存在,它们统称分子力.分子力随分子间距而变化的情况,如图 6-19 所示.图中 r_0 为分子间的平衡距离,当两分子彼此相距 r_0 时,每个分子上所受的斥力 f_1 与引力 f_2 恰好平衡[图 6-19(a) I], r_0 的数量级约为 10^{-10} m.当两分子的间距小于 r_0 时,分子力表现为斥力[图 6-19(a) II, (斥力) $f'_1 >$ (引力) f'_2].所谓分子本身

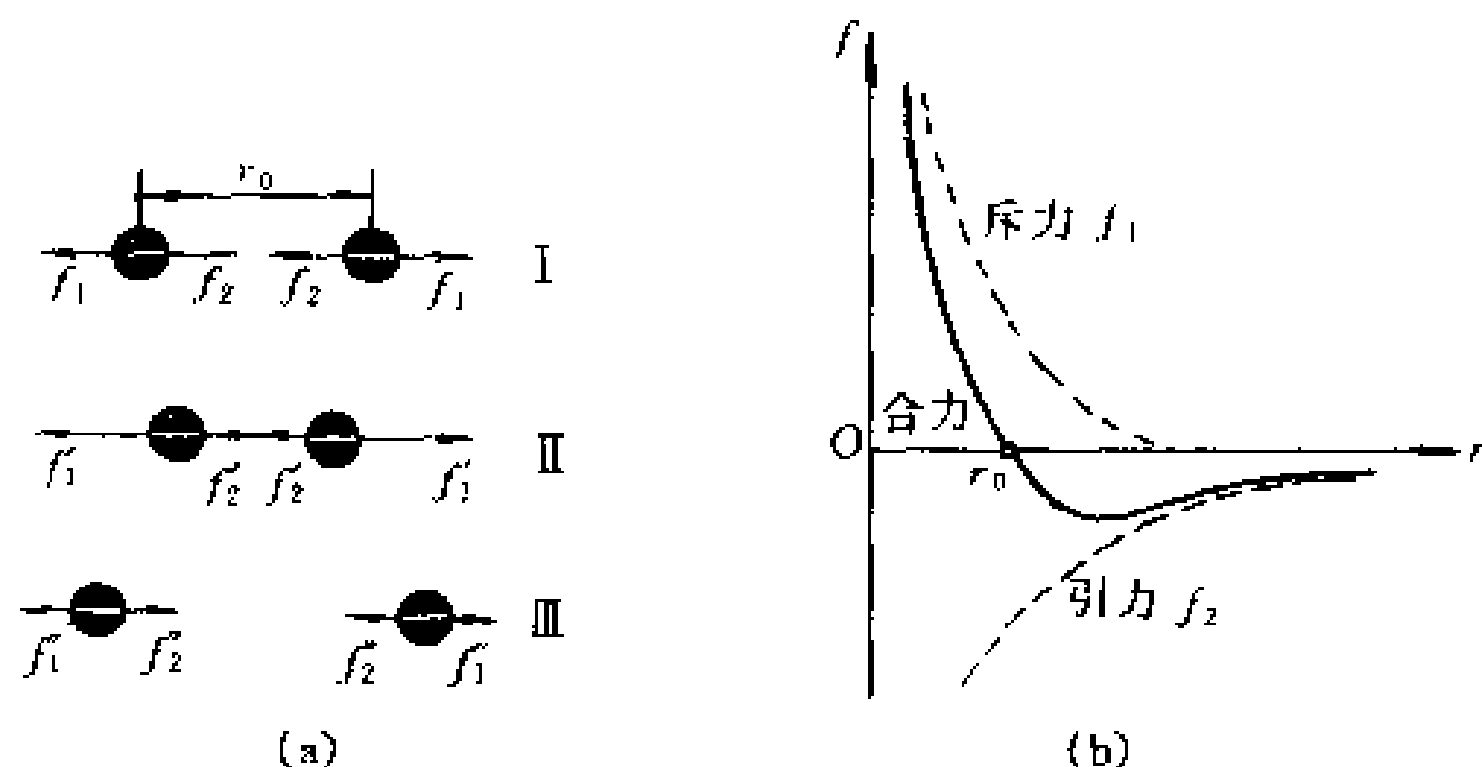


图 6-19 分子力示意图

有体积,不能尽量压缩,正反映了这种斥力的存在.当两分子的间距大于 r_0 时,分子力表现为引力[图 6-19(a) III, (引力) $f''_2 >$ (斥力) f''_1].这种引力随着距离增大时,很快地趋近于零.在一般压强下,气体分子间的力是引力.在低压状态下,分子间距离相当大,这种引力几乎可以忽略不计.

在 1 mol 的理想气体状态方程

$$pV_m = RT$$

中, V_m 表示 1 mol 气体可被压缩的空间;对理想气体来说,分子本身的体积略而不计,所以气体可被压缩的空间就是容器整个的容积.但对真实气体来说,分子占有一定的体积,所以气体可被压缩的空间应小于容器的容积一个量值 b , b 是与分子本身体积有关的量.对于给定的气体, b 是个恒量,可由实验来测定(参看表 6-5).据此,气体的状态方程应修正为

$$p(V_m - b) = RT$$

或写成

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$

以上考虑的是分子间斥力的存在,导致了气体可被压缩的空间的减少.

现在,我们要研究分子间引力对气体压强的影响.在容器中气体内部认定一个分子 β ,如图6-20所示.以 β 为中心,取分子间相互引力为零的距离 r 为半径作一球.对 β 有引力作用的其他分子,都分布在这个球内.这个球叫做分子引力作用球, r 叫做分子引力的作用半径.

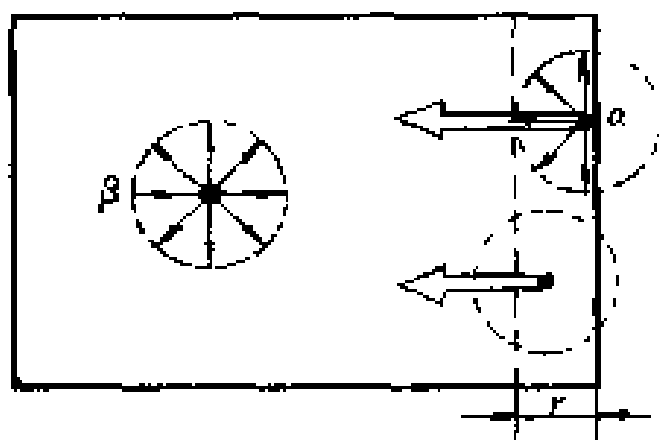


图6-20 气体分子所受的力

在引力作用球内其他分子对 β 是对称分布的,因此,对 β 分子的作用正好抵消.至于靠近器壁分子,情况就与 β 不同了,每个分子的引力作用球都是不完整的.例如, α 分子的引力作用球在气体内外各居一半.在外面的那一半,没有气体分子对 α 分子起引力作用;而在里面半个引力作用球内的气体分子,都对 α 分子有引力作用,这些引力的合力与边界面垂直且指向气体内部.当分子从气体内部进入这个分子层中,就要受到指向内部的引力作用,因而削弱了碰撞器壁时的动量,也就削弱了施予器壁的压强.因 p

$= \frac{RT}{V_m - b}$ 是不考虑分子引力作用的结果,如考虑分子间的引力则分子施予器壁的压强应减少一个量值 p_i .所以,器壁所受到的压强亦即实际的压强应为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - p_i$$

整理之,得

$$(p + p_i)(V_m - b) = RT \quad (1)$$

p_i 叫做内压强，它表示真实气体表面层所受到的内部分子的引力压强。因为引力压强一方面与器壁附近被吸引的气体分子数成正比，另一方面又与内部的吸引分子数成正比，而这两者又都是与单位体积内的分子数成正比的。因此， p_i 正比于 n^2 。考虑到 n 与气体的体积成反比，所以 p_i 与气体体积的平方成反比，即

$$p_i = \frac{a}{V_m^2}$$

式中的比例系数 a 取决于气体的性质，也可由实验来测定(参看表 6-6)。

表 6-6 气体的范德瓦耳斯常数

| 气 体 | 分子式 | $a/(0.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-2})$ | $b \times 10^6/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|------|--------------------------------|---|--|
| 氢 | H ₂ | 0.244 | 27 |
| 氮 | He | 0.034 | 24 |
| 氮 | N ₂ | 1.39 | 39 |
| 氧 | O ₂ | 1.36 | 32 |
| 氩 | A | 1.34 | 32 |
| 水 | H ₂ O | 5.46 | 30 |
| 二氧化碳 | CO ₂ | 3.59 | 43 |
| 正戊烷 | C ₅ H ₁₂ | 19.0 | 146 |
| 正辛烷 | C ₈ H ₁₈ | 37.3 | 237 |

将 p_i 的表式代入式(1)，即得范德瓦耳斯方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (6-35)$$

式(6-35)适用于 1 mol 的气体。如果气体的质量为 M ，每摩尔质量为 M_{mol} ，那么，在同温度同压强的条件下，气体的体积 V 和 1 mol 时的体积 V_m 的关系为 $V = \frac{M}{M_{\text{mol}}} V_m$ 。所以 $V_m = \frac{M_{\text{mol}}}{M} V$ ，把它代入式(6-35)，就可得到适用于气体质量为 M 的范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{M^2}{M_{\text{mol}}^2} \frac{a}{V^2} \right) \left(V - \frac{M}{M_{\text{mol}}} b \right) = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \quad (6-36)$$

关于范德瓦耳斯方程与理想气体状态方程准确度的比较，可

参看表 6-7. 显然, 范德瓦耳斯方程虽非绝对准确, 但与理想气体状态方程相比, 已能较好地反映客观实际.

表 6-7 范德瓦耳斯方程与理想气体状态方程准确度的比较(0°C 时的 N₂)

| $p/(10^{-5}\text{Pa})$ | $pV/(10^{-5}\text{Pa} \cdot \text{m}^3)$ | $\frac{\left(P + \frac{M^2 a}{M_{\text{mol}}^2 V^2}\right) \left(V - \frac{M b}{M_{\text{mol}}}\right)}{10^{-5}\text{Pa} \cdot \text{m}^3}$ |
|------------------------|--|---|
| 1 | 1.0000 | 1.000 |
| 100 | 0.9941 | 1.000 |
| 200 | 1.0483 | 1.009 |
| 500 | 1.3900 | 1.014 |
| 1000 | 2.0685 | 0.893 |

3. 范德瓦耳斯方程的等温线和真实气体的等温线

如果温度 T 保持恒定, 改写范德瓦耳斯方程为

$$V_{\text{m}}^3 - \left(\frac{pb + RT}{p}\right)V_{\text{m}}^2 + \frac{a}{p}V_{\text{m}} - \frac{ab}{p} = 0$$

可见 p 与 V_{m} 的关系是一个三次方程. 在不同温度下的 p - V 曲线如图 6-21 所示.

当我们把范德瓦耳斯等温线与真实气体的实验等温线作比较时, 就可发现二者都有一条临界等温线, 线上拐点处的切线和横轴平行. 在临界等温线以上, 二者比较接近; 在温度很高时, 二者之间没有区别; 在临界等温线以下, 却有显著的区别. 真实气体的等温线有一个液化过程, 即图 6-21 中的平直的虚线 AB , 在这过程中比体积减小而压强不变. 但在范德瓦耳斯等温线上, 与这一部分相应的却并不是直线, 而是曲线 $AA'B'B$. 液化的起点与终点也不明显.

曲线的 AA' 和 $B'B$ 部分在实验中是可以实现的, 但状态并不稳定. 如果真实气体内没有丝毫尘埃和自由电荷等, 那么在 A 点到达饱和状态以后, 可以继续压缩到 A' 点而暂时不发生液化. 这时蒸气密度大于该温度时的正常饱和蒸气密度, 这种蒸气称为过饱和蒸气, 即图 6-21 中的 AA' 部分. 如果先能驱尽溶解在液体中的气体, 这液体在 B 点仍可随压强的减小而继续膨胀, 暂时还不

汽化. 这种液体称为过热液体, 就是图 6-21 中的 $B'B$ 部分. 这时, 液体的密度减小, 甚至小于在较高温度的时的固有密度. 至于 $A'B'$ 部分所表示的比体积随压强的降低而继续缩小的情况, 实际上是不存在的.

4. 临界点

现在我们来说明如何从临界体积 V_k 和临界压强 p_k 的实验数据求出常数 a, b . 根据范德瓦耳斯方程, 1mol 物质的临界等温线方程是

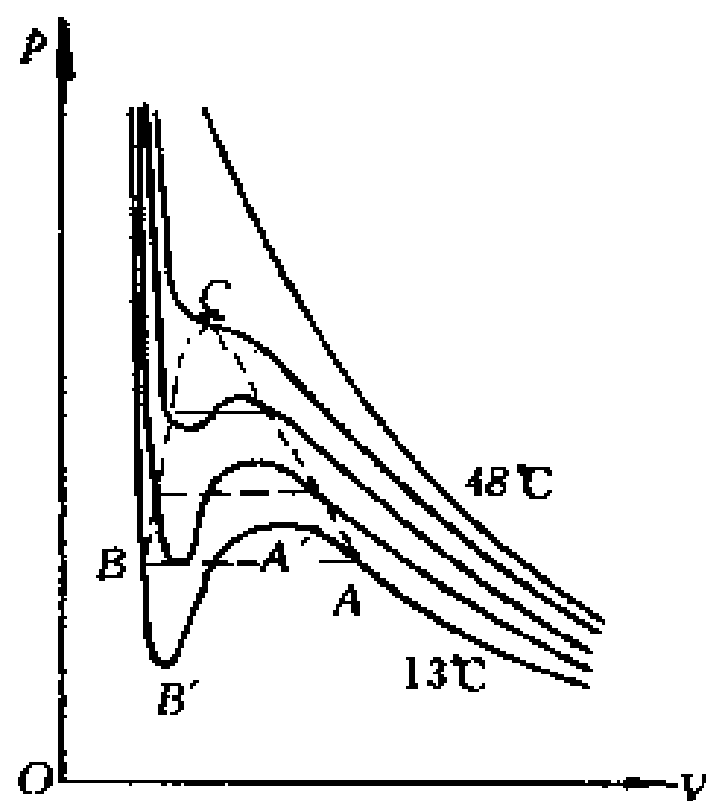


图 6-21 范德瓦耳斯等温线

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT_k \quad (2)$$

因为临界点位在这条等温线的拐点处, 根据拐点的数学条件, 要求 $\left.\frac{dp}{dV_m}\right|_{V_k} = 0$ 和 $\left.\frac{d^2p}{dV_m^2}\right|_{V_k} = 0$, 将方程(2)对 V_m 求导数, 我们可得到

$$\left(\frac{dp}{dV_m} - \frac{2a}{V_m^3}\right)(V_m - b) + \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) = 0 \quad (3)$$

对 V 再次求导数,

$$\left(\frac{d^2p}{dV_m^2} + \frac{6a}{V_m^4}\right)(V_m - b) + \left(\frac{dp}{dV_m} - \frac{2a}{V_m^3}\right) + \left(\frac{dp}{dV_m} - \frac{2a}{V_m^3}\right) = 0 \quad (4)$$

将 $p = p_k, V_m = V_k, \frac{dp}{dV_m} = 0$ 和 $\frac{d^2p}{dV_m^2} = 0$ 同时代入式(3)和式(4), 可得

$$p_k + \frac{a}{V_k^2} = \frac{2a(V_k - b)}{V_k^3} \quad (5)$$

$$\frac{6a}{V_k^4}(V_k - b) = \frac{4a}{V_k^3} \quad (6)$$

解式(5)和式(6)即得

$$a = 3V_k^2 p_k, \quad b = \frac{V_k}{3} \quad (6-37)$$

范德瓦耳斯方程在实用中也不够精确. 近年来, 常用各种经验与半经验的真实气体状态方程进行计算, 虽然计算繁复, 但准确度较高.

§ 6-11 物态和相变

物质是由原子和分子等大量微观粒子构成的. 在一定的温度和压强下形成的具有某种稳定结构的粒子聚集态叫做物态. 气态、液态与固态是三种常见的物态. 随着观察研究的深入发展, 人们发现物质远不止三种物态, 它们可以有晶态、非晶态、液晶态、等离子态、超导态、超固态和中子态等等. 物质从一种物态向另一种物态的转变叫做相变. 现在, 我们研究物质在相变时发生的物理现象.

1. 液体的汽化

液体中的分子逸出液面向空间扩散的过程叫做汽化. 液体中各个分子的速度不同, 因而动能也有大有小. 即将逸出液面的分子受到液体表面层分子的引力, 必须克服这个引力而消耗能量才能逸出; 因此, 只有那些速度足够大, 亦即动能足够大的分子, 才能逸出液面. 这样, 汽化的结果, 所剩下的液体分子的平均动能将要减小, 液体的温度将要降低. 汽化时, 要维持液体的温度恒定, 必须向液体传递热量. 1kg 液体在给定温度下完全汽化所需的热量叫做汽化热. 因液体分子紧密结合的程度在高温时比在低温时来得差, 需要把分子拆散的能量随温度的增加而变小. 例如, 水的汽化热在 10 °C 时为 2.47×10^6 J/kg, 在 100 °C 时为 2.26×10^6 J/kg. 汽化的逆过程是液化. 在液化中, 蒸汽分子相互吸引而凝结为液体, 这时要释放出汽化热.

当液体盛放在封闭容器中时, 液体汽化后, 分子留在液面上空, 有一些会因接触液面而再回到液体中, 这时, 液化与汽化将同时进行. 如果单位时间内离开液体的分子数等于从蒸气回到液体中的分子数, 这时, 宏观的汽化现象就停止了, 容器中的蒸气达到

饱和,我们把这时蒸气的压强定义为饱和蒸气压,上节提到的就是这种平衡状态的压强.

在上节已经看到,饱和蒸气压是随温度的升高而增大的.在图 6-22 的 $p-T$ 图中,表示饱和蒸气压与温度的变化关系的曲线 AD ,叫做汽化曲线.按饱和蒸气压的定义;可知汽化曲线上任一点的 p 、 T 的量值是表示这种物质液汽平衡共存的条件.

2. 固体的熔解及汽化

在一定的温度与压强下,固体将熔解为液体.固体熔解时,分子之间的势能增加,因此也要从外界吸取能量.

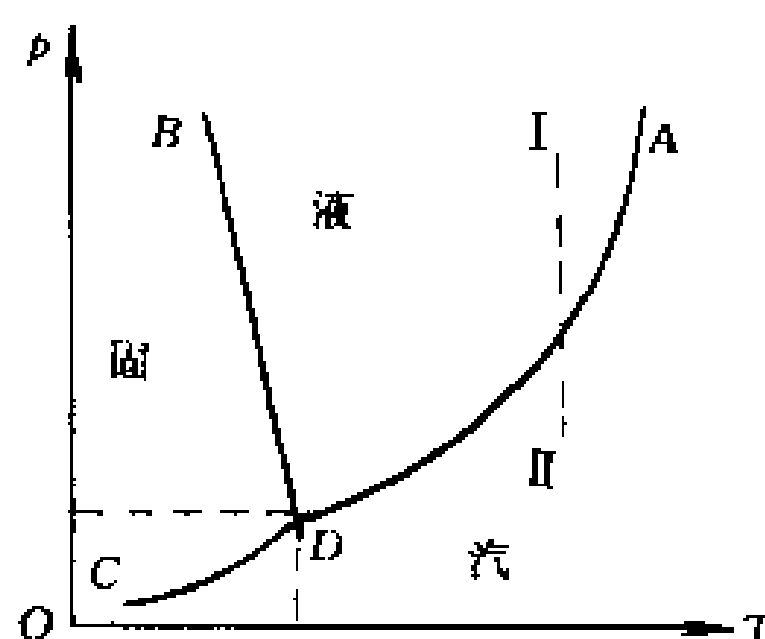


图 6-22 相变曲线

我们把熔解单位质量的固体所需要的热量,叫做熔解热.当单位质量的液体凝固时,同样的热量将被释放出来.在一定的压强下,固体的熔解温度叫做熔点.实验证明,熔点随固体的性质而异.对于给定的固体,当压强变化时,熔解热和熔点都有相应的变化.熔点随压强的变化关系,用 $p-T$ 图中曲线 BD 表示,叫做熔解曲线.熔解曲线表示固态与液态平衡共存的温度-压强条件.熔解曲线与汽化曲线不同,汽化曲线是有终点的,这个终点就是临界点.在临界点以上分不出气液两相.由于临界点的存在,可使物质从液态连续地变化到气态,而不经过两相平衡共存的阶段.熔解曲线没有终点,亦即液态与固态之间没有临界点.这是因为固体指的是晶态物质,晶态具有严格的对称性,而液态却没有这种对称性,两者在结构上存在着重大的差别.

通常叫做固体的某些物质并不是晶体,例如塑料中的聚乙烯只是一部分处于有秩序的对称性状态中,其余部分结构上是液体,但没有流动性,叫做过冷液体.这两部分紧密地混合在一起,使这些物质具有中间的物理性质.此外,这些晶态部分在完整程度上又各不相同.完整性差的晶体和完整性高的相比,是在较低的温度熔

解的,因此,这些物质显示出一个熔解范围,常常有 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或更大的温度范围.通常把这些物质所有结晶性都消失的温度作为它们的熔点.

固体也可以不通过熔解而直接汽化,这叫升华.当然蒸气也可以不通过液化而直接生成晶体.固体和蒸气达到动平衡时,蒸气的压强也叫做饱和蒸气压,它也是温度的函数,在 p - T 图上也可画出固体的升华曲线,如图 6-22 中的 CD 曲线.大多数固体的饱和蒸气压很小,升华现象也很不显著.只有少数物质如樟脑等在常温下表现升华现象.在冬天,我们常会看到冰的升华.

物质在相变时所需要的热量,不论是汽化热,还是熔解热,统称潜热.物质在相变时所需要的潜热,有两方面的作用:一是使物质的内能发生变化;二是使单位质量的物质体积变化时,能克服恒定的外部压强而作功.前者叫做内潜热,后者叫做外潜热.

3. 三相点

在 p - T 图上,物质的汽化曲线、熔解曲线和升华曲线相交于一点,这点叫做三态平衡点(图 6-22 中的 D 点),也叫三相点.因为三条曲线分别表示了两种不同物态平衡共存的条件,所以,三态平衡点的温度与压强反映了物质的三种物态可以平衡而共存的条件.三态平衡点的温度与压强的量值随物质而异,常见的一些物质的三相点的温度与压强有如下表.

表 6-8 物质的三态平衡点

| 物 质 | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 压强/ $(1.33 \times 10^3 \text{ Pa})$ |
|----------------------|------------------------|-------------------------------------|
| H_2O | 0.0098 | 4.58 |
| SO_2 | -72.7 | 16.3 |
| CO | -56.6 | 38.8 |
| O_2 | -128.4 | 2.0 |
| H_2 | -259.1 | 51.4 |

思 考 题

- 6-1 试解释气体为什么容易压缩,却又不能无限地压缩.
- 6-2 气体在平衡状态时有何特征?这时气体中有分子热运动吗?热力学中的平衡与力学中的平衡有何不同?
- 6-3 对一定量的气体来说,当温度不变时,气体的压强随体积的减小而增大;当体积不变时,压强随温度的升高而增大.就微观来看,它们是否有区别?
- 6-4 如果气体由几种类型的分子组成,写出混合气体的压强公式.
- 6-5 对汽车轮胎打气,使达到所需要的压强,问在夏天与冬天,打入轮胎内的空气质量是否相同?为什么?
- 6-6 试用气体的分子热运动说明为什么大气中氢的含量极少?
- 6-7 回答下列问题:
- (1) 气体中一个分子的速率在 $v - \Delta v$ 到 $v + \Delta v$ 间隔内的概率是多少?
 - (2) 一个分子具有最概然速率的概率是多少?
 - (3) 气体中所有分子在某一瞬时速率的平均值是 \bar{v} ,则一个气体分子在较长时间内的平均速率应如何考虑?
- 6-8 气体分子的最概然速率、平均速率以及方均根速率各是怎样定义的?它们的大小由哪些因素决定?各有什么用处?
- 6-9 在同一温度下,不同气体分子的平均平动动能相等.因氧分子的质量比氢分子的为大,则氢分子的速率是否一定大于氧分子的呢?
- 6-10 如盛有气体的容器相对于某坐标系从静止开始运动,容器内的分子速度相对于这坐标系也将增大,则气体的温度会不会因此升高呢?
- 6-11 速率分布函数的物理意义是什么?试说明下列各量的意义:
- (1) $f(v)dv$;
 - (2) $Nf(v)dv$;
 - (3) $\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$;
 - (4) $\int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv$;
 - (5) $\int_{v_1}^{v_2} vf(v)dv$;
 - (6) $\int_{v_1}^{v_2} Nvf(v)dv$.
- 6-12 何谓起伏现象?
- 6-13 一定质量的气体,保持容器的容积不变.当温度增加时,分子运动更趋剧烈,因而平均碰撞次数增多,平均自由程是否也因而减小呢?
- 6-14 平均自由程与气体的状态以及分子本身的性质有何关系?在计算平均自由程时,什么地方体现了统计平均?

6-15 分子热运动与分子间的碰撞,在迁移现象中各起什么作用?哪些物理量体现了它们的作用?

6-16 在推导迁移现象的宏观规律时,有人认为:既然分子的平均自由程是 λ ,则在 ΔS 两侧A、B两部分的分子通过 ΔS 面前最后一次碰撞应发生在与 ΔS 相距 $\frac{1}{2}\lambda$ 处,这样才能保证通过 ΔS 面的分子无碰撞地通过 λ 的路程.你是否同意这种看法?说明理由.

习 题

6-1 有一水银气压计,当水银柱为0.76 m高时,管顶离水银柱液面为0.12 m.管的截面积为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.当有少量氮气混入水银管内顶部,水银柱高下降为0.60 m.此时温度为 27°C ,试计算有多少质量氮气在管顶?(氮的摩尔质量为 0.004 kg/mol ,0.76 m水银柱压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)

6-2 一体积为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的容器中,含有 $4.0 \times 10^{-5} \text{ kg}$ 的氮气和 $4.0 \times 10^{-5} \text{ kg}$ 的氢气,它们的温度为 30°C ,试求容器中混合气体的压强.

6-3 一个封闭的圆筒,内部被导热的、不漏气的可移动活塞隔为两部分.最初,活塞位于筒中央,则圆筒两侧的长度 $l_1 = l_2$.当两侧各充以 T_1, p_1 与 T_2, p_2 的相同气体后,问平衡时活塞将在什么位置上(即 l_1/l_2 是多少)?已知 $p_1 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_1 = 680 \text{ K}$, $p_2 = 2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T_2 = 280 \text{ K}$.

6-4 20个质点的速率如下:2个具有速率 v_0 ,3个具有速率 $2v_0$,5个具有速率 $3v_0$,4个具有速率 $4v_0$,3个具有速率 $5v_0$,2个具有速率 $6v_0$,1个具有速率 $7v_0$.试计算:(1)平均速率;(2)方均根速率;(3)最概然速率.

6-5 计算在 300 K 温度下,氢、氧和水银蒸气分子的方均根速率和平均平动动能.

6-6 求速度大小在 v_p 与 $1.01v_p$ 之间的气体分子数占总分子数的百分之几.

6-7 求:(1)速度大小在0与 v_p 之间的气体分子的平均速率;(2)速度大小比 v_p 大的气体分子的平均速率.

$$\text{(提示: } \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 e^{-x^2} dx = 0.8427; \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = 1)$$

6-8 遵守麦克斯韦速率分布的分子的最概然能量 E_p 等于什么量值?它就是 $\frac{1}{2}mv_p^2$ 吗?

6-9 设 N 个粒子系统的速率分布函数为

$$dN_v = Kdv \quad (V > v > 0, K \text{ 为常量})$$

$$dN_v = 0 \quad (v > V)$$

(1) 画出分布函数图; (2) 用 N 和 V 定出常量 K ; (3) 用 V 表示出算术平均速率和方均根速率.

6-10 设氢气的温度为 300°C . 求速度大小在 3000 m/s 到 3010 m/s 之间的分子数 n_1 与速度大小在 v_p 到 $v_p + 10\text{ m/s}$ 之间的分子数 n_2 之比.

6-11 求氢气在 300 K 时分子速率在 $v_p - 10\text{ m/s}$ 与 $v_p + 10\text{ m/s}$ 之间的分子数所占百分比.

6-12 试求温度为 T 分子质量为 m 的气体中分子速率倒数的平均值 $\left(\frac{1}{v}\right)$, 它是否等于 $\frac{1}{\bar{v}}$? (提示: $\int_0^\infty e^{-ku^2} u du = \frac{1}{2b}$)

6-13 1 mol 氢气, 在温度为 27°C 时, 它的分子的平均动能和转动动能各为多少?

6-14 求上升到什么高度处, 大气压强减到地面的 75% . 设空气的温度为 0°C , 空气的摩尔质量为 0.0289 kg/mol .

6-15 求压强为 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ 、质量为 $2 \times 10^{-3}\text{ kg}$ 、容积为 $1.54 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ 的氧气的分子平均平动动能.

6-16 容器内贮有 1 mol 的某种气体, 今从外界输入 $2.09 \times 10^2\text{ J}$ 的热量, 测得其温度升高 10 K , 求该气体分子的自由度.

6-17 导体中自由电子的运动类似于气体分子的运动. 设导体中共有 N 个自由电子. 电子气中电子的最大速率 v_F 叫做费米速率. 电子的速率在 v 与 $v + dv$ 之间的概率为

$$\frac{dN}{N} = \begin{cases} \frac{4\pi v^2 A dv}{N}, & v_F > v > 0 \\ 0, & v > v_F \end{cases}$$

式中 A 为常量. (1) 由归一化条件求 A . (2) 证明电子气中电子的平均动能 $\bar{\epsilon} = \frac{3}{5} \left(\frac{1}{2} m v_F^2 \right) = \frac{3}{5} E_F$, 此处 E_F 叫做费米能.

6-18 无线电所用的真空管的真空度为 $1.33 \times 10^{-3}\text{ Pa}$, 试求在 27°C 时单位体积中的分子数及分子平均自由程. 设分子的有效直径为 $3.0 \times 10^{-10}\text{ m}$.

6-19 在标准状态下氦气(He)的粘度 $\eta = 1.89 \times 10^{-5}\text{ Pa} \cdot \text{s}$, 又 $M_{\text{mol}} =$

0.0040 kg/mol , $\bar{v} = 1.20 \times 10^3 \text{ m/s}$, 试求:

(1) 在标准状态下氮原子的平均自由程.

(2) 氮原子的半径.

6-20 设氮分子的有效直径为 10^{-10} m , (1) 求氮气在标准状态下的平均碰撞次数; (2) 如果温度不变, 气压降到 $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 则平均碰撞次数又为多少?

6-21 在温度 0°C 和压强 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下, 空气密度是 1.293 kg/m^3 , $\bar{v} = 4.6 \times 10^2 \text{ m/s}$, $\bar{\lambda} = 6.4 \times 10^{-8} \text{ m}$, 求粘度.

6-22 由实验测定在标准状态下, 氧气的扩散系数为 $1.9 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 根据这数据计算氧分子的平均自由程和分子的有效直径.

6-23 设有遵守范德瓦耳斯方程的 1 mol 气体, 试建立起临界点温度与压强、体积之间的关系.

6-24 CO_2 的临界温度为 31°C , 临界压强为 $73 \times 10^5 \text{ Pa}$, 求 1 mol 的 CO_2 的临界体积.

6-25 $M = 10^{-3} \text{ kg}$ 的氮气, 体积从 $0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 增大到 $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. 求氮分子间引力所作的功. 已知氮 $a = 1.408 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{m}^2/\text{mol}^2$.

6-26 已知氮的临界压强 $p_k = 3.4 \times 10^6 \text{ Pa}$, $V_k = 0.9 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$, 求它的范德瓦耳斯修正量 a 及 b .

阅读材料 D

非常温和非常压

1. 真空的获得及测量

真空技术已有很长的历史, 它的应用也很广泛. 首先在电真空器件制造工业的发展中起了重要的作用; 其次, 金属的冶炼、半导体的提纯以及仪器制造工业和医药工业等方面, 也都对真空技术有一定的要求.

抽气机也叫真空泵, 最常用的有两种. 第一种是转动式抽气机. 它能够直接在大气压下工作, 但产生的真空度并不很高, 通常

能达 $1\sim 10\text{ Pa}$. 第二种是需要在一定真空条件下才能实际工作的扩散抽气机,它要和转动式抽气机联合使用,可达 10^{-4} Pa ,甚至更高的真空度.现在对它们简单介绍如下.

(1) 转动式抽气机 图 D-1 表示该机的剖面,图中 F 是一个气缸,气缸内装有一个偏心圆柱体 E. 这样,在电动机使之迅速转动时,便经常与气缸紧密接触于 D 点. 沿该圆柱体的直径,分做两半,当中嵌入二金属翼片 S_1 及 S_2 ,在 S_1 及 S_2 之间联以强弹簧 C,使 S_1 及 S_2 恒与气缸的内壁压紧以防止漏气. 接触点 D 和 S_1 、 S_2 两翼片把气缸内部分成两或三个互不通气的区域(图 D-2). 在圆柱

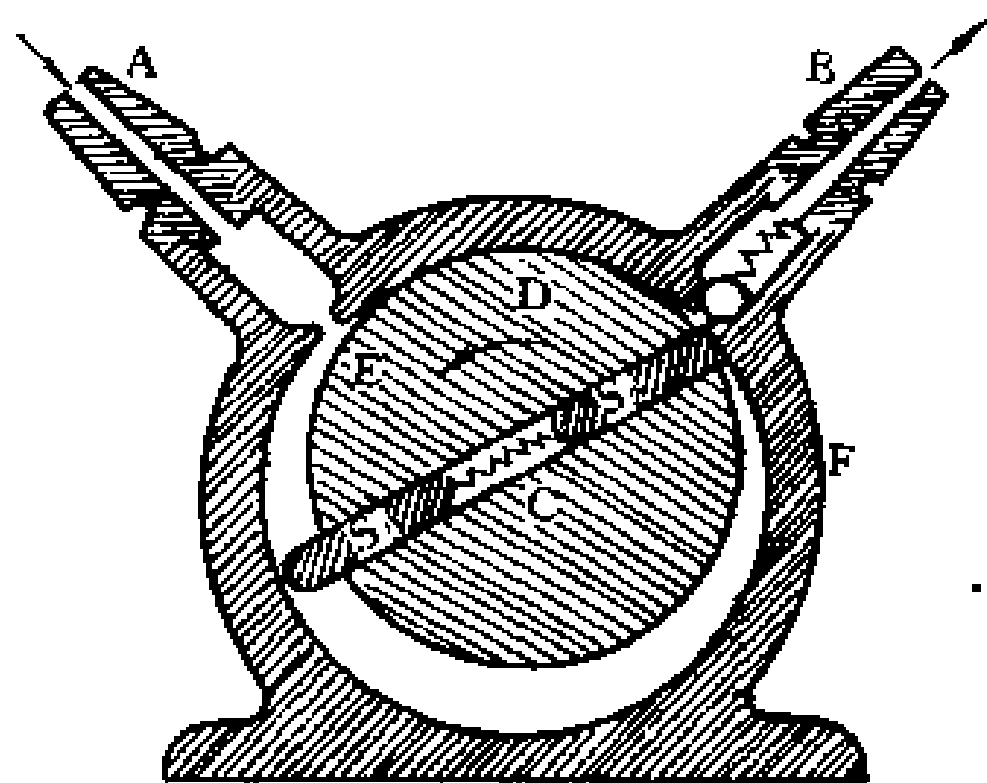


图 D-1 转动式抽气机

体 E 沿着箭头所指的方向转动一周的过程中,自进气口 A 进入第一区域的气体,开始时逐渐增加[图 D-2(a)和(b)],继而被隔离开来[图 D-2(c)],最后经出气口 B 而排出. 圆柱体 E 不断转动,自 A 口进入的气体不断由 B 口排出,和 A 口连通的容器内的气体就愈来愈稀薄.

(2) 高度真空扩散抽气机 朗缪尔(I. Langmuir)水银冷凝扩散抽气机,不能直接在大气压强下开始工作,通常恒与转动式抽气机联合使用.

图 D-3 表出全部真空系统的简图. 图中左端绘出扩散抽气机的部分. P 为转动式抽气机(或称预备真空抽气机),N 为水银蒸气

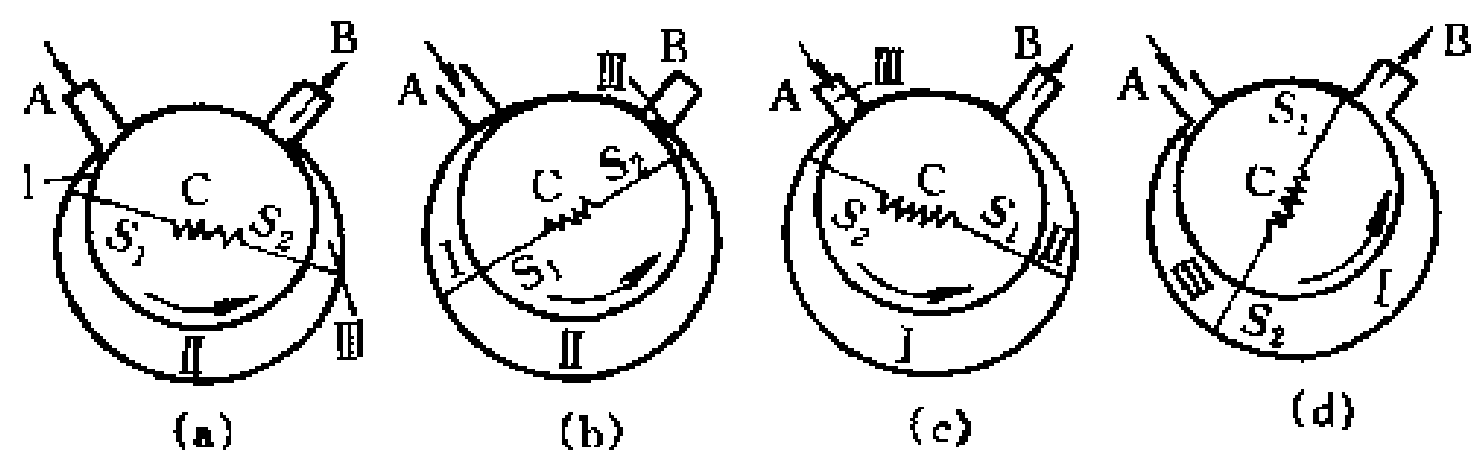


图 D-2 转动式抽气机的操作过程

捕集器, L 为杜瓦瓶, M_1 、 M_2 、 M_3 均为真空计, R 是待抽空的容器。

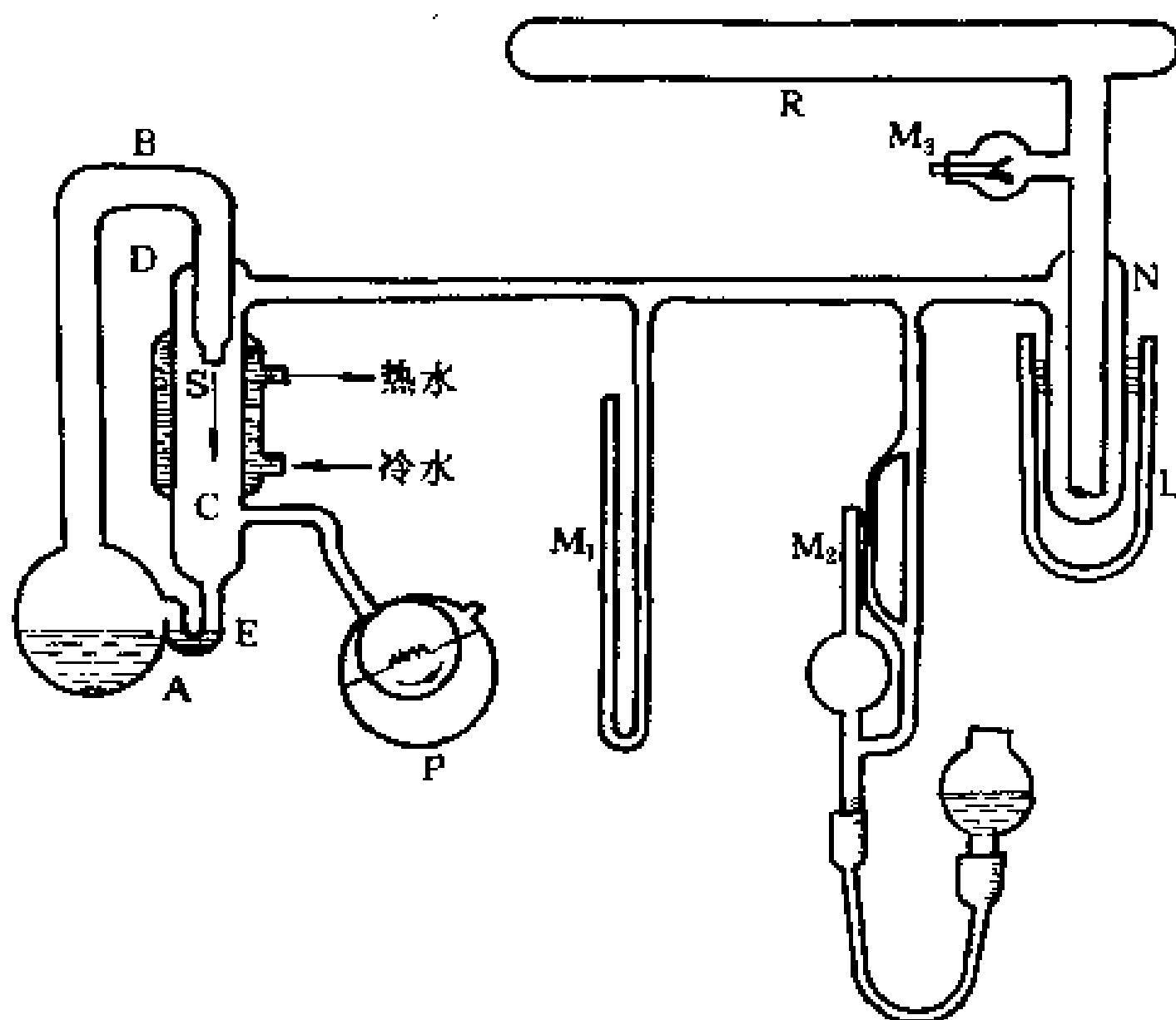


图 D-3 全部真空系统简图

在蒸发器 A 中放入水银, 用电炉或火焰(图中未绘出)加热至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右. 水银蒸发时, 其蒸气沿 B 管上升至 S 口高速向下喷射(蒸发器 A 与导管 B 外包有石棉, 以使蒸发器加热均匀, 并防止水银蒸气过早地作无益的凝结). 在 D 管的外围通以流动的冷水, 水银蒸气因冷却而凝结于 D 管的内壁, 形成细滴向下流动, 经 E 管而回到蒸发器 A. E 叫做缓冲管, 管内经常积存一段水银, 以防止 A 中的水银蒸气直接被转动式抽气机抽走.

当水银蒸气从喷口 S 高速喷出时, 其中气体的分压几乎为零,

而在C管上端气体的分压则由预备真空决定.这样就出现了气体的分压梯度,因此来自容器R的气体就会扩散到水银蒸气中去,被水银蒸气带到C管下方而被抽出.

水银扩散抽气机由于存在汞毒危害人体健康,常用难挥发的高分子油液代替水银,这种油扩散抽气机的结构和工作原理与水银扩散抽气机基本相同.

测量真空度的量具叫做真空计.下面介绍两种常用的真空计.

(3) 麦克劳真空计 它的主要原理是隔离一部分待测压强的气体加以压缩,直至压强放大到可以测量的地步,然后用玻意耳定律算出原始压强.图D-4表示常用的麦克劳真空计.B为一大玻璃泡,下端通过玻璃管C与真空系统连接,上端有毛细管 K_1 ,与 K_1 相平行的另有毛细管 K_2 ,两毛细管的内截面完全相等,借以避免因毛细现象而引起的高度差. α 为一标记,刻在B与C相连的地方.自 α 以上直到 K_1 的顶端,总体积为 V_0 ,是仪器的常数,可用适当方法测定之.

测定压强的步骤如下.升高玻璃瓶A,使水银上升到标记 α 处,此时禁闭在B泡中气体的压强即为真空系统的原始压强 p_0 .继续升高A,则B泡中的气体将被压缩到 K_1 管中,因而压强增大.再调节A的高度,使毛细管 K_2 中的水银面与 K_1 的顶端相齐,如图D-4所示.两毛细管 K_1 、 K_2 中的水银高度差 Δh 可直接用标尺R来测定. Δh 就表示压缩后气体的压强(K_2 上端微小的原始压强可忽略不计),如果毛细管 K_1 的内截面是 σ ,则压缩后气体的体积为 $\sigma\Delta h$,原来的体积为 V_0 ,原来的压强为 p_0 ,根据玻意耳定律

$$p_0 V_0 = pV = \Delta h \cdot \sigma \Delta h = \sigma (\Delta h)^2$$

故得

$$p_0 = \frac{\sigma}{V_0} (\Delta h)^2$$

式中 σ 与 V_0 是仪器常量,因此测定 Δh 就可得到 p_0 的数值.由上式可知,容器 V_0 愈大,毛细管愈细的麦克劳真空计可能测出的压强也愈小.用麦克劳真空计可以测定数量约为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa的

压强. 麦克劳真空计全部用玻璃制成, 易于破碎, 所以必须谨慎操作.

麦克劳真空计是以玻意耳定律为根据的, 所以它的读数只有当这种气体在被压缩的过程中一直能满足玻意耳定律的条件下才是正确的. 由于一般蒸气在压缩时会凝结, 不遵从玻意耳定律, 所以麦克劳真空计不能用来测量蒸气压.

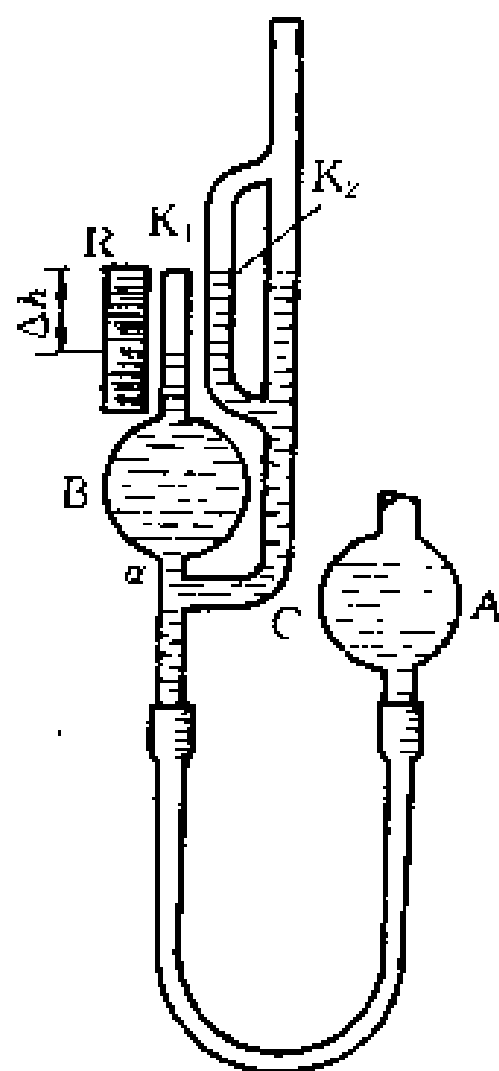


图 D-4 麦克劳真空计

(4) 热阴极电离真空计 气体导电时, 其中电子与气体分子的碰撞次数与分子的密度有关. 密度大, 碰撞次数多, 产生的离子也多, 气体中的电流也越大. 由于气体的压强由气体分子的密度决定, 因此测定气体中电流的大小就能确定气体的压强. 电离真空计就是根据这个原理制造的; 它的主要部分是个三极真空管, 其简单的线路如图 D-5 所示. 在应用时把电离真空计与被抽空系统在 S 口连接, 因此真空系统内的气体压强与电离真空计内相同. 如果在灯丝电路 F 中通以电流, 灯丝受热而发射电子. 使栅极的电压为正, 它就吸引灯丝发射出来的电子. 电子在趋向栅极的路程中, 要与气体分子撞击, 使气体分子电离成正负离子. 在板极与丝极间再加一电压, 使板极的电压为负, 则正离子被板极 B 吸引, 在板极电路中形成了电流 I_p , 气体分子的密度愈大 (即压强 p 越大), 撞击的次数多, 游离气体的离子多, I_p 也大, 实验告诉我们,

$$p = kI_p,$$

式中 k 表征仪器的特性, 是一个常量, 由检流计测出 I_p , 就可算出压强 p . 它能测的范围为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa.

如果把收集离子的板极改为细丝状, 则由灯丝发射的电子在轰击栅极时所产生的 X 光投射到板板上引起的光电发射, 将因而减弱, 它所测量的真空度可延伸到 10^{-9} Pa 的数量级.

2. 低温的获得

低温的获得和气体的液化是分不开的. 要使气体液化, 其基本原理是降低气体分子热运动的动能. 常用的方法有两种. 第一种是利用节流膨胀法, 使气体从压强较大的空间, 经过多孔性物质或小孔膨胀到压强较小的空间, 这时气体因膨胀做功而消耗内能, 从而降低了温度. 第二种是用绝热膨胀法使气体液化. 因为物质进行绝热膨胀而对外做功时, 内能要减少, 这就导致温度和压强的降低. 无论采用哪种方法, 要使气体液化, 气体的温度都必须降低到它的临界温度以下.

图 D-6 是用来液化气体的林德机的示意图. 经压缩机 A 高压压缩并事先用水冷却的气体, 沿 B 经冷却管 C 由冷水进一步冷却, 但气体仍在高压下离开 C 管, 在小孔 D 处节流膨胀而再度变冷. 这种循环反复进行, 压缩气体的温度愈来愈低, 达到临界温度后一部分气体开始液化.

实现绝热膨胀致冷的机器叫做膨胀机. 利用绝热膨胀的氮致冷机, 设备比较庞大, 因为需要用液氮或液氢预冷, 还得另外配备液化机. 图 D-7 是一种利用绝热汽化而致冷的方法. 把盛放液态气体的杜瓦瓶的上端封住, 用一个连通管接到抽气机上. 当抽气机工作时, 液态气体上面的饱和蒸气被不断抽走, 蒸气压不断降低, 使液态气体在绝热情形下不断汽化而变冷. 抽气愈快, 汽化愈速, 它的温度就降得愈低. 这种方法用在氮上, 能降到 0.71 K, 用在氮的同位素³He 上, 能降到 0.2 K.

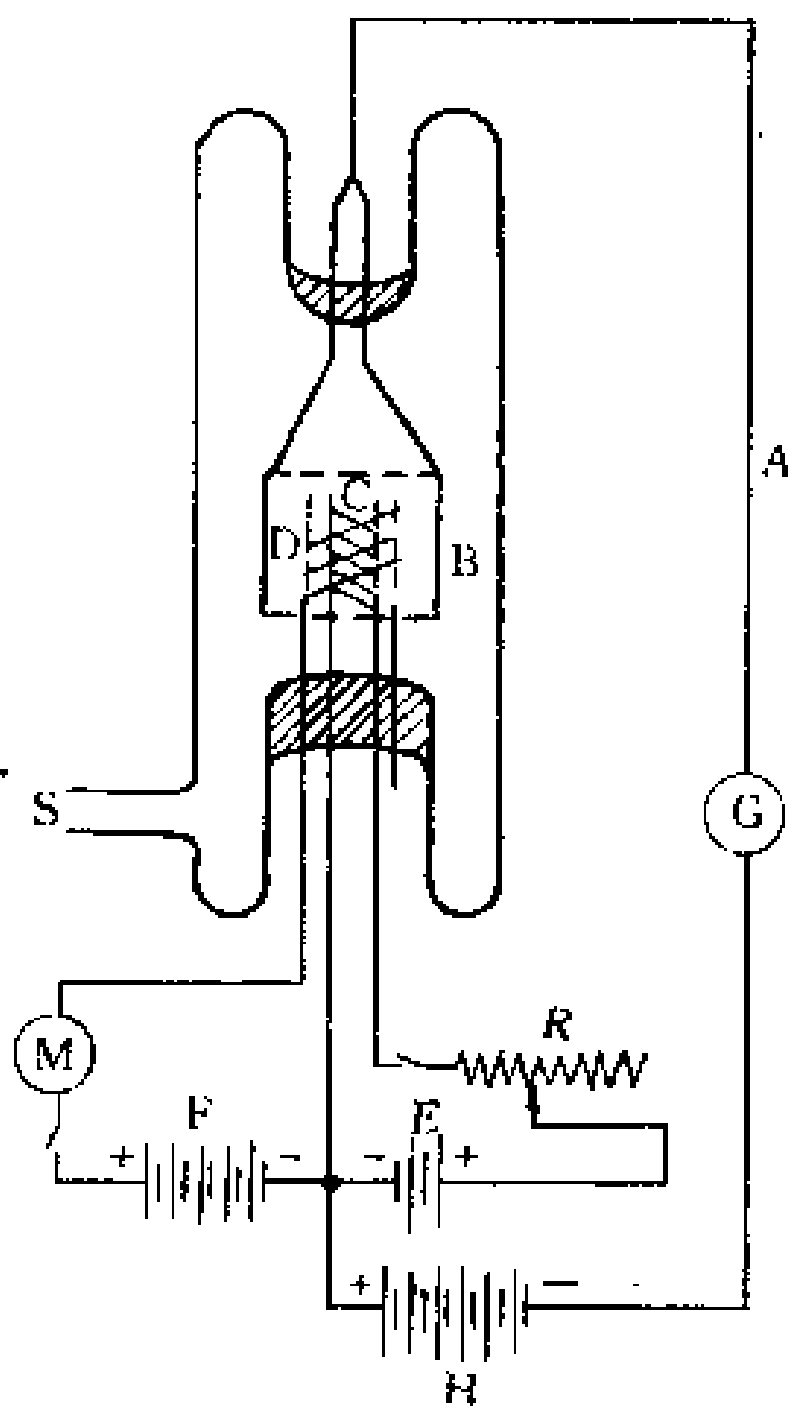


图 D-5 电离真空计线路简图

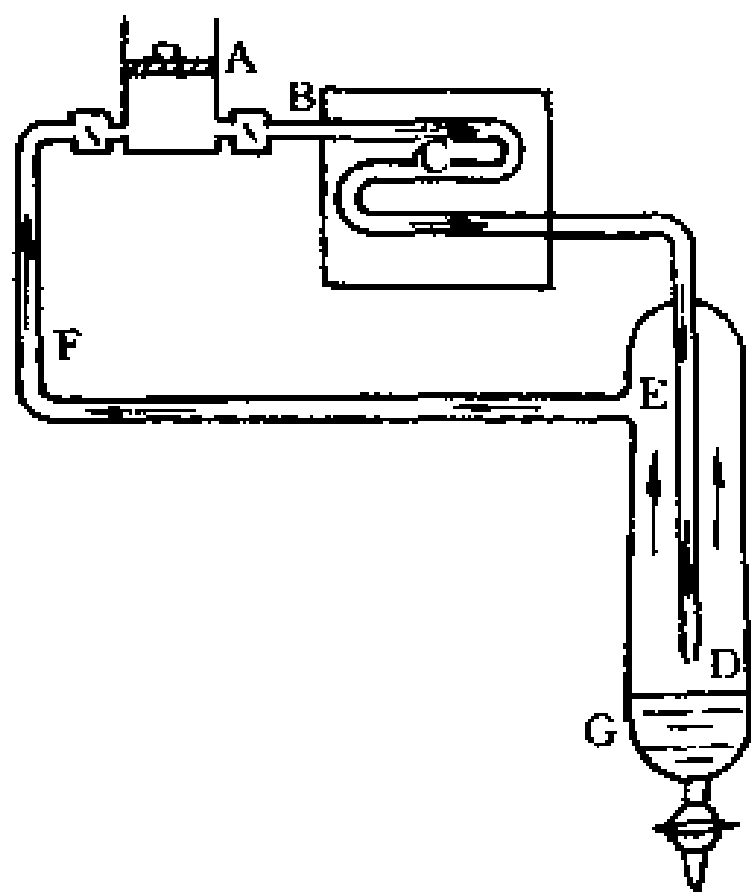


图 D-6 制造液态空气的林德机示意图

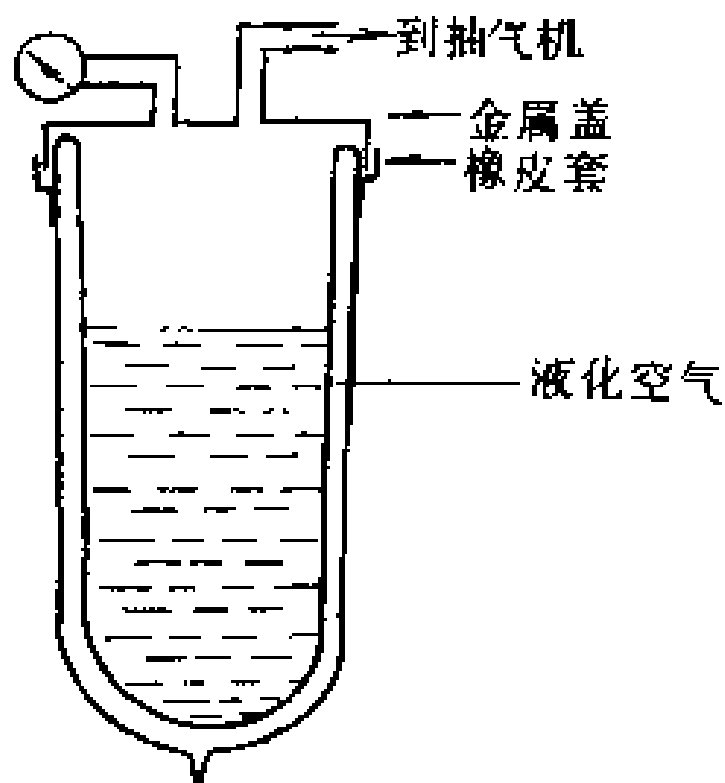


图 D-7 利用绝热汽化致冷

3. 低温的测定

测量一个系统的温度的仪器称温度计.它是根据系统的物理量随温度改变而改变的原理制成的.温度计种类很多,依据的原理也各不相同.按照不同的测温范围,可以采用不同的温度计.下面介绍两种测量低温时常用的温度计.

(1) 气体温度计 气体温度计有定体及定压两种,使用起来虽不如液体温度计那样方便,但由于精确度较高,测量范围也很广阔,所以物理学上就被选为标准温度计.许多气体的液化点很低,在液化点以上的任何温度,都可由气体温度计来测定.图 D-8 系一定体温度计.它是利用气体体积不变时,压强随温度改变的性质制成的,图中 G 泡贮有定量的气体,经 T 管与一水银压强计相连.将 G 泡放入待测温度的物体系统中,经过一段时间后,泡内气体压强就会达到稳定,这时沿标尺 S 上下移动压强计的 B 端,以保持其 A 端水银面固定在一定位置 D 处,就可读出泡内气体压强的大小,从而决定这个物体温度的高低.

(2) 蒸气压温度计 上面我们讨论绝热汽化来降低温度的方法时,这个温度与蒸气压间有一定的关系,因此可以从测定蒸气压来测定温度.蒸气压温度计就是根据这个关系来测定温度的.在14~83 K间的温度可采用氢或氮的饱和蒸气压温度计来测定;而在液氮的温度下,通常就只能采用氮的饱和蒸气压与温度关系的经验公式来计算.

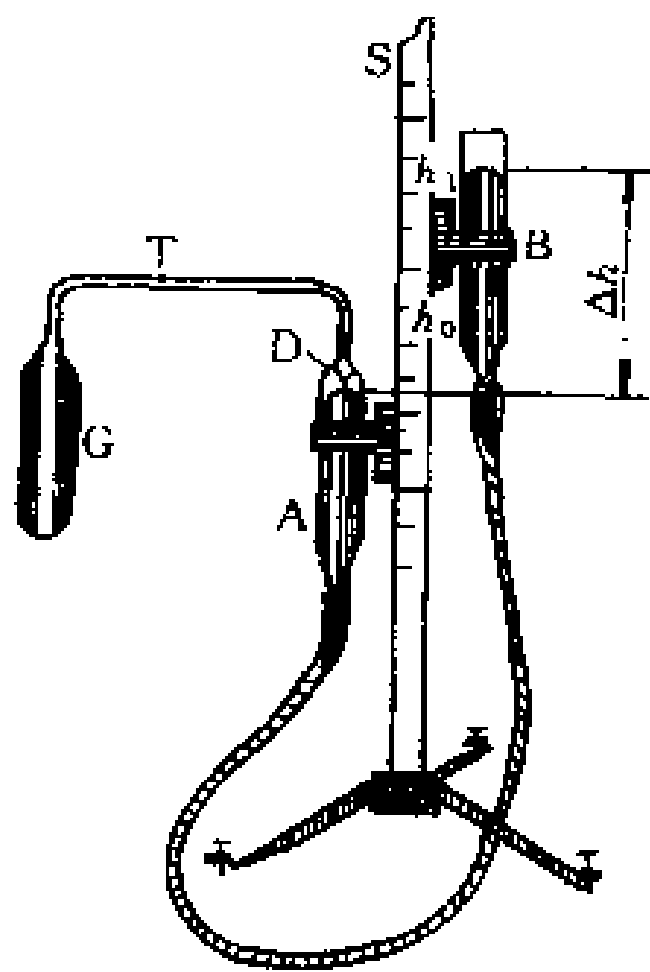


图 D-8 定体气体温度计

4. 高压的获得

产生高压的基本方法如图 D-9 所示,就是用很大的力把活塞压入一个圆筒中去,外力愈大,样品上所受的压强也就愈高.压强所能到达的限度,由活塞和圆筒的材料强度以及圆筒内样品的挤出或漏失等因素所决定.应用这样的方法所达到的压强,最大不过 10^6 Pa,对于 $10^9 \sim 10^{10}$ Pa 的巨大压强,这种简陋的装置当然就无能为力了.

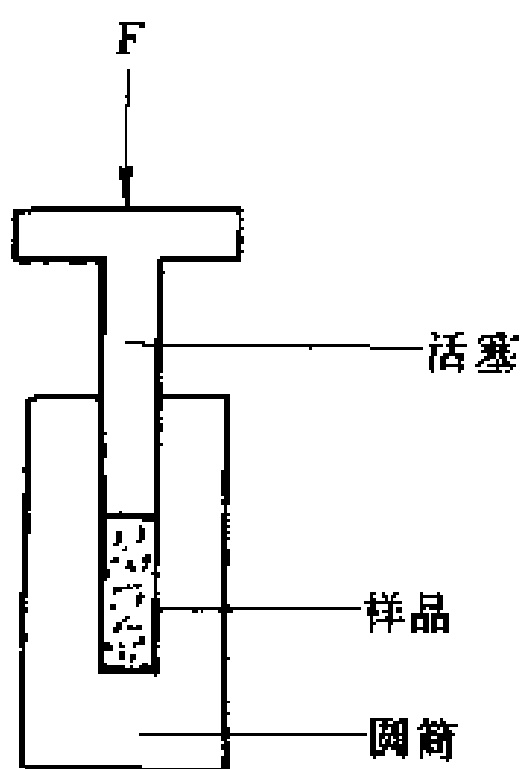


图 D-9 产生高压的基本方法

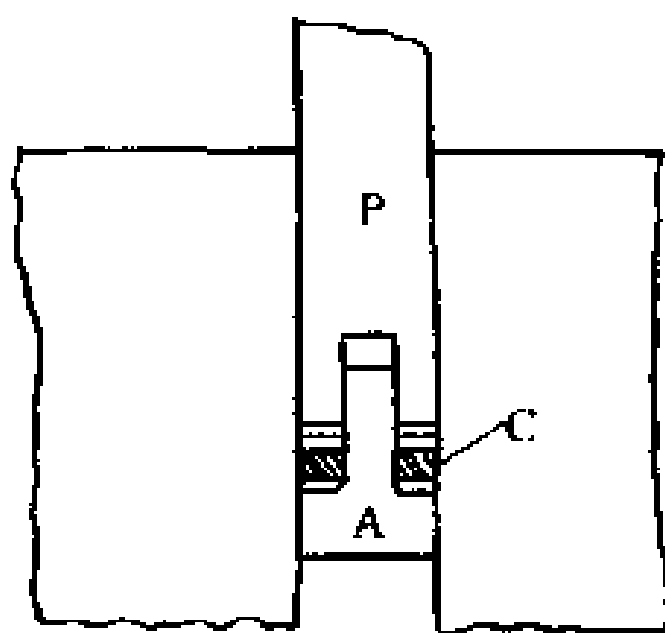


图 D-10 运动活塞的改进图

要使样品(如液体)不会从活塞和容器之间漏失或挤出,乃是一个十分困难的问题.布里奇曼(P. W. Bridgman)发明了一种很

巧妙的装置,成功地解决了这个问题.这种装置如图 D-10 所示.活塞 P 由硬钢制成,它的下端有一孔道,活塞头 A 的柄可以自由地插入这个孔道中,A 与 P 间放着橡皮软垫圈 C,在 C 上另外再放几个铜环和软钢环.由图可知,加到活塞上的外力是通过软垫圈而传递到 A 上的,而软垫圈的面积小于活塞头 A 下部的面积,所以作用在软垫圈上的压强大于作用在活塞头 A 上的压强,也就大于作用在样品上的压强.这样,样品的漏失是不可能的了.而铜环和钢环是用来防止橡皮漏失的.利用这种装置,加到样品上的压强可以达到成百上千 MPa,这时的限制因素就是活塞和圆筒材料的耐压程度.

5. 高压的测定

测定高压所用的压强计种类很多,现在选择两种介绍如下.

(1) 管状弹簧压强计 它的构造如图 D-11 所示,A 为椭圆形截面的管状弹簧,B 为夹持器,C 为接管并与待测压强的容器相连,D 为压强计的外壳,E 为连杆,F 为扇形齿轮并与指针 G 的轴上所装的小齿轮相啮合.当待测压强的物质由接管 C 进入管状弹簧里面时,管状弹簧即受到压强的作用而自动伸长,伸长的程度随压强的大小而定.弯管伸长时,指针 G 就随着转动,因而可以读出待测压强的数值.这种压强计一般可以测定 500~1 000 MPa.这种压强计的优点是制造简单,操作可靠,价格低廉,有均匀易读的刻度而且读数也相当精确.

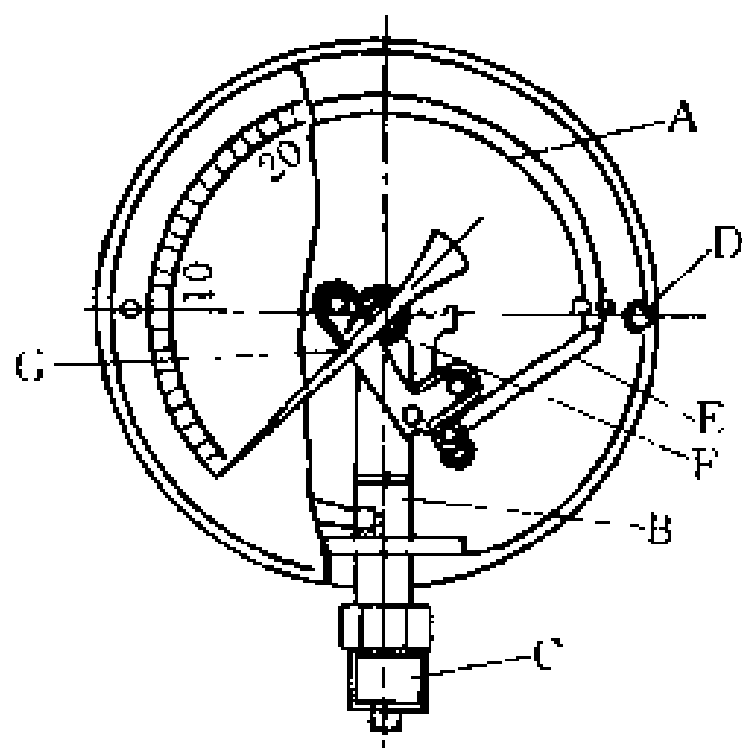


图 D 11 管状弹簧压强计

(2) 杠杆活塞式压强计 它的构造如图 D-12 所示. A 为压强计的圆筒,B 为活塞,C 为砝码盘,D 为杠杆,E 为活塞的转动装置.当待测压强作用在活塞的下端截面上,活塞就要上升,把砝码加到 C 盘上,就可通过杠杆系统把负荷传至活塞的上端截面上,

而将活塞向下压至原来位置. 设 p 为待测压强, S 为活塞的截面积, F 为加在活塞上端截面上的力. 当平衡时, $F = pS$, 即

$$p = \frac{F}{S}$$

F 可以从所加的砝码及应用杠杆原理的计算得到, 从而可以求出 p . 平衡 1 000 MPa 的压强只要用 10 kg 的砝码就够

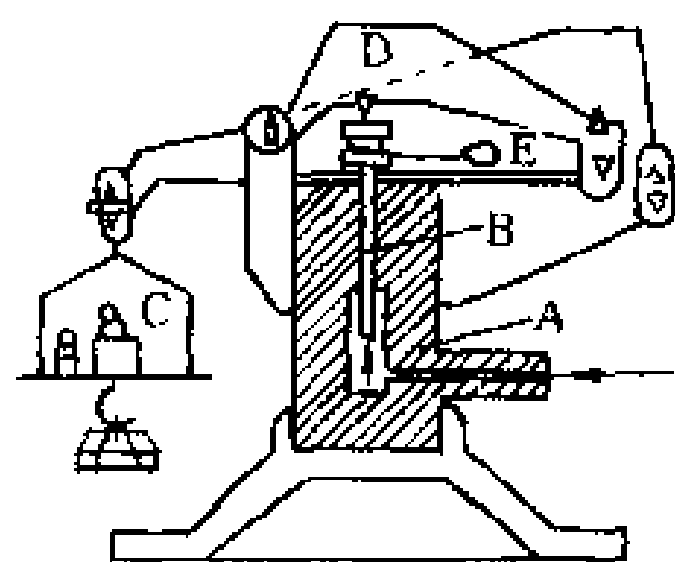


图 D-12 测量 1 000 MPa 用的
杠杆活塞式压强计

了. 如果自砝码盘上取下 1 g 砝码 (相当于 1.0×10^5 Pa 的变化), 活塞就会上升, 由此可见, 这种压强计的灵敏度是相当高的, 它的准确度也很高, 除用于测定压强外还可校准其他压强计.

6. 高温的获得

获得高温的常用方法是日光聚焦法和高频加热法. 日光聚焦法一般都采用大的抛物面反射镜, 将日光反射聚焦, 它可用来对真空中的样品进行加热. 至于高频加热法, 它所依据的基本原理是电磁学中的介电体极化和电磁感应现象. 图 D-13 为两种高频加热法的示意图. 图 (a) 表示交变磁场的感应加热法, 图 (b) 表示交变电场中介电体加热法.

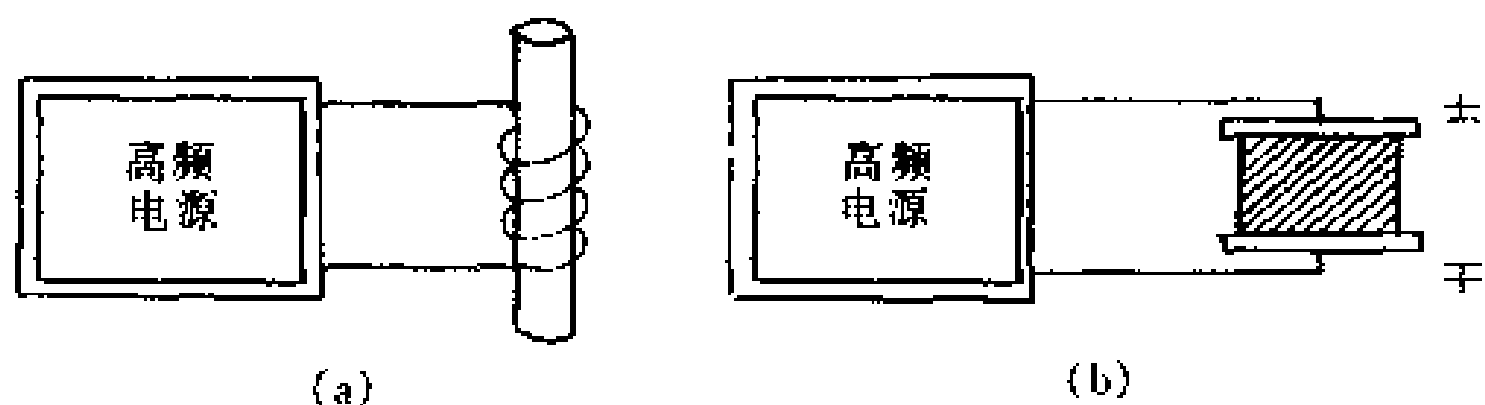


图 D-13 两种基本的高频加热示意图

交变磁场的感应加热法, 是利用涡流来发热的. 当交变电流通过线圈时, 在线圈的内部及其周围产生交变磁场, 如果在这交变磁场中放一圆柱导体, 那么, 由于电磁感应的结果, 在导体内将有涡流出现. 因圆柱导体的电阻很小, 涡流很大, 所以可把大量电能转换成热能. 如果磁场随时间变化的频率愈高, 即线圈内通过的电流

的频率愈高,那么导体中的涡流也愈大,同时导体内的涡流愈趋向于导体的表面.这个特性使我们既可在导体上选择加热的地位,又可选择加热的深度,节省了加热功率,缩短了操作时间,而为其他方法所不及.高频感应加热法,主要用来对导体加热,它不但可使磁性金属加热到很高的温度甚至熔化,也可使非磁性金属加热到很高的温度.至于介电体,由于电阻太大,很难产生涡流,但是利用介电体的极化,同样也可进行高频加热.我们知道将介电体放在外电场中,介电体内部的分子就将沿着电场方向发生极化,外电场对它作的功转化成分子定向极化的能量.在交变电场作用下,分子的极化方向亦将反复改变,分子定向极化的能量就转换成分子不规则运动的能量,而使介电体的温度升高.频率愈高,电场改变愈快,转换成分子不规则运动能量的过程也进行得愈迅速,而温度就升得愈高.这种加热方法所用的频率约在 1~50 MHz.

除上述两个方法外,电弧也是产生高温的常用方法之一.在两碳极上加以电压,使它们相互接触,因为接触处的电阻很大,两个电极强烈地发热,于是阴极上便有热电子发射出来.将两极分开,它们中间就出现一个明亮的电弧,这种现象叫做弧光放电.电弧中的温度很高,在阳极处约为 4 000 °C.在阴极处,实验指出,电弧的温度随气压的增加而升高.例如在 100 MPa 的气压下,温度可达 10 000 °C.

测定高温常用光测高温计,这将在第三册中介绍.

第七章 热力学基础

热力学是研究物质热现象与热运动规律的一门学科,它的观点与采用的方法与物质分子动理论中的观点和方法很不相同.在热力学中,并不考虑物质的微观结构和过程,而是以观测和实验事实作根据,从能量观点出发,分析研究热力学系统状态变化中有关热功转换的关系与条件.现代社会人们愈来愈注意能量的转换方案和能源的利用效率,其中所涉及的范围极广的技术问题,都可用热力学的方法进行研究,其实用价值很高.热力学的理论基础是热力学第一定律与热力学第二定律.热力学第一定律其实是包括热现象在内的能量转换与守恒定律.热力学第二定律则是指明过程进行的方向与条件的另一基本定律.人们发现,热力学过程包括自发过程和非自发过程,都有明显的单方向性,都是不可逆过程.但从理想的可逆过程入手,引进熵的概念以后,就可从熵的变化来说明实际过程的不可逆性.因此,在热力学中,熵是个十分重要的概念.热力学所研究的物质宏观性质,经过气体动理论的分析,才能了解其本质;气体动理论,经过热力学的研究而得到验证.它们两者相互补充,不可偏废.

§ 7-1 热力学第一定律

1. 热力学过程

在热力学中,一般常把所研究的物体或物体组叫做热力学系统,简称系统.典型的系统可以是容器内的气体分子集合或溶液中的分子集合,或者甚至象橡皮筋中分子集合那样的复杂系统.当系

统由某一平衡状态开始进行变化,状态的变化必然要破坏原来的平衡态,需要经过一段时间才能达到新的平衡态.系统从一个平衡态过渡到另一个平衡态所经过的变化历程就是一个热力学过程.热力学过程由于中间状态不同而被分成非静态过程与准静态过程两种.如果过程中任一中间状态都可看作是平衡状态,这个过程叫做准静态过程,也叫平衡过程.这后一名称,我们已在上一章介绍过了.如果中间状态为非平衡态,这个过程叫做非静态过程.以气缸中气体的压缩或膨胀为例,推拉活塞时,气体的平衡态就被破坏.如果活塞拉得很慢,气体的平衡态被破坏后,由于系统状态变化很小,它能很快地恢复平衡,这就构成准静态过程.反之,如果活塞拉得很快,系统状态的变化很大,它来不及马上重新恢复平衡,这就是个非静态过程.严格说来,准静态过程是无限缓慢的状态变化过程,它是实际过程的抽象,是一种理想的物理模型.要使一个热力学过程成为准静态过程或平衡过程,应该怎样办呢?例如,要使系统的温度由 T_1 升到 T_2 的过程是一个平衡过程,就必须采用温度极为相近的很多物体(例如装有大量水的很多水箱)作为中间热源.这些热源(如这里的水箱)的温度分别是 $T_1, T_1 + dT, T_1 + 2dT, \dots, T_2 - dT, T_2$ (图 7-1).其中 dT 代表极为微小的温度差.我们把温度为 T_1 的系统与温度为 $T_1 + dT$ 的热源相接触,系统的温度也将升到 $T_1 + dT$ 而与热源建立热平衡.然后,再把系统移到温度为 $T_1 + 2dT$ 的热源上,使系统的温度升到 $T_1 + 2dT$,而与这一

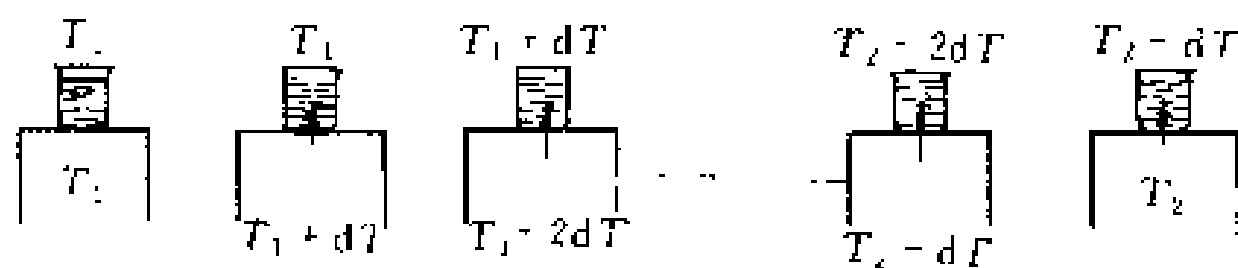


图 7-1 一系列有微小温度差的恒温热源

热源建立热平衡.依此类推,直到系统的温度升到 T_2 为止.由于所有热量的传递都是在系统和热源的温差极为微小的情形下进行的,所以,这个温度升高的过程无限接近于平衡过程.而且,这种

过程的进行一定是无限缓慢的,它好像是平衡状态的不断延续.热力学的研究是以平衡过程的研究为基础的.把理想的平衡过程弄清楚了,将有助于对实际的非静态过程的探讨.

2. 功、热量、内能

在热力学中,一般不考虑系统整体的机械运动.无数事实证明,热力学系统的状态变化,总是通过外界对系统做功,或向系统传递热量,或两者兼施并用而完成的.例如,一杯水,可以通过加热,用传递热量的方法,使这杯水从某一温度升高到另一温度;也可用搅拌做功的方法,使它升高到同一温度.前者是通过热量传递来完成的,后者则是通过外界做功来完成的.两者方式虽然不同,但能导致相同的状态变化.由此可见,做功与传递热量是等效的.过去,习惯上功用 J 作单位,热量用 cal(卡)作单位,1cal=4.186 J;现在,在国际单位制中,功与热量都用 J 作单位.

在力学中,我们把功定义为力与位移这两个矢量的标积,外力对物体做功的结果会使物体的状态变化;在做功的过程中,外界与物体之间有能量的交换,从而改变了它们的机械能.在热力学中,功的概念要广泛得多,除机械功外,还有电磁功等其他类型.对此,简单介绍如下:

(1) 流体体积变化所作的功 我们举气体膨胀为例,设有一气缸,其中气体的压强为 p ,活塞的面积为 S (图 7-2).当活塞缓慢移动一微小距离 dl 时,在这一微小的变化过程中,可认为压强 p 处处均匀而且不变,因此是个平衡过程.在此过程中,气体所作的功为

$$dA = pSdl = pdV \quad (7-1)$$

式中 dV 是气体体积的微小增量.在气体膨胀时, dV 是正的, dA 也是正的,表示系统对外做功;在气体被压缩时, dV 是负的, dA 也是负的,表示系统作负功,亦即外界对系统做功.

(2) 表面张力的功 在图 7-3 中,用铁丝弯成长方形框架,上

面张有液体薄膜. 框架的右边 ab (长度为 l) 可以移动. 由于液体表面张力的存在, 薄膜表面有收缩的趋势. 通常把表面上单位长度直线两侧液面的相互拉力叫做表面张力系数, 用 α 表示. 张在框架上的液体有两个与空气接触的表面, 它们使 ab 边受到一个大小为 $2\alpha l$ 的力, 方向向左. 在液膜收缩时, 设想有个向右的外力 F 作用在 ab 上, 使它缓慢地从 $a'b'$ 位置收缩到 ab 位置, 向左移动一距离 dx . 在此过程中, 表面张力所作的功为

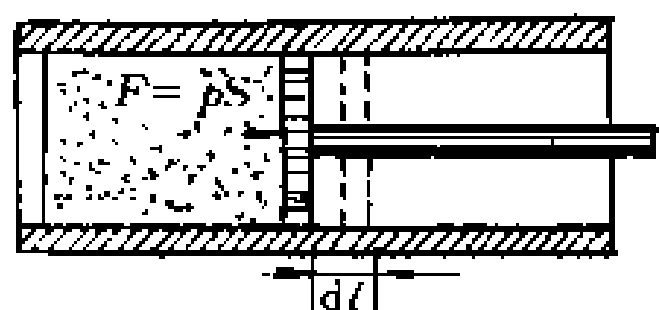


图 7-2 气体膨胀时所做的功

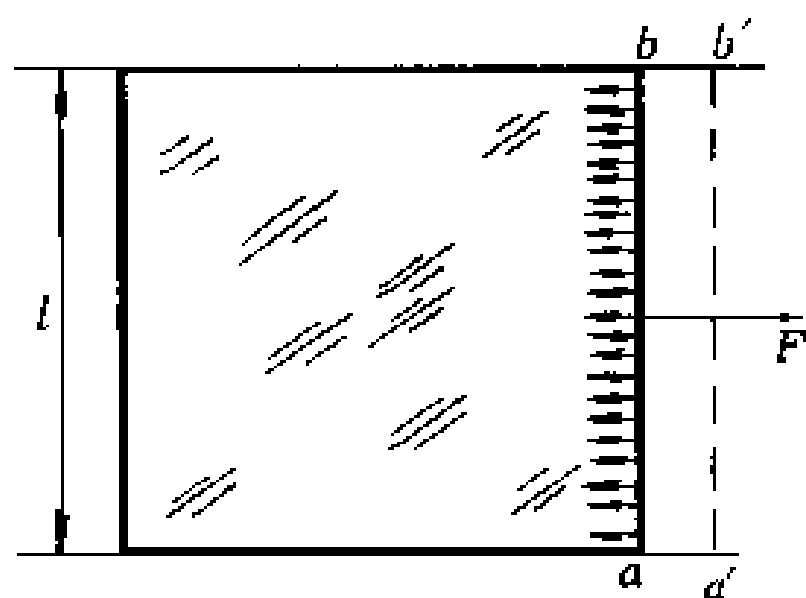


图 7-3 表面张力的功

$$dA = 2\alpha l dx = \alpha dS \quad (7-2)$$

式中 $dS = 2l dx$ 是 ab 移动中薄膜两个表面面积的总变化.

(3) 电流的功 设有一段导线 AB , 电阻为 R , 两端的电势差为 $V_1 - V_2$, 通过的电流为 I . 我们知道, 电荷受到导体内电场的作用, 就在导体内作有规则的移动, 同时, 电场力对电荷做功. 在稳恒电流的情形下, 在时间 t 内, 通过 A 点、 B 点或导线 AB 内任一点处的截面的电荷量都是 $q = It$. 因此在时间 t 内, 电场力对导线 AB 内各处运动电荷所作的功的总和, 相当于一个量值为 q 的电荷从 A 点移到 B 点时, 电场力对 q 所作的功. 所以在时间 t 内, 导线 AB 内的电场对运动电荷所作的功为

$$A = q(V_1 - V_2) = It(V_1 - V_2)$$

根据欧姆定律 $V_1 - V_2 = IR$, 可得

$$A = I(V_1 - V_2)t = \frac{(V_1 - V_2)^2}{R} t = I^2 R t \quad (7-3)$$

这就是电流的功.

由此可见,作功是系统与外界相互作用的一种方式,也是两者的能量相互交换的一种方式. 这种能量交换的方式是通过宏观的有规则运动(如机械运动、电流等)来完成的.我们把机械功、电磁功等统称为宏观功.

传递热量和作功不同, 这种交换能量的方式是通过分子的无规则运动来完成的.当外界物体(热源)与系统相接触时,不需借助于机械的方式,也不显示任何宏观运动的迹象,直接在两者的分子无规则运动之间进行着能量的交换,这就是传递热量.为了区别起见,也可把热量传递叫做微观功.宏观功与微观功都是系统在状态变化时与外界交换能量的量度,宏观功的作用是把物体的有规则运动转换为系统内分子的无规则运动,而微观功则是使系统外物体的分子无规则运动与系统内分子的无规则运动互相转换,它们只有在过程发生时才有意义,它们的大小也与过程有关,因此,它们都是过程量.

实验证明,系统状态发生变化时,只要初、末状态给定,则不论所经历的过程有何不同,外界对系统所作的功和向系统所传递的热量的总和,总是恒定不变的.我们知道,对一系统作功将使系统的能量增加,又根据热功的等效性,可知对系统传递热量也将使系统的能量增加.由此看来,热力学系统在一定状态下,应具有一定的能量,叫做热力学系统的“内能”.上述实验事实表明:内能的改变量只决定于初、末两个状态,而与所经历的过程无关.换句话说,内能是系统状态的单值函数.从气体动理论的观点来说,如不考虑分子内部结构,则系统的内能就是系统中所有的分子热运动的能量和分子与分子间相互作用的势能的总和.

3. 热力学第一定律

在一般情况下,当系统状态变化时,作功与传递热量往往是同时存在的.如果有一系统,外界对它传递的热量为 Q ,系统从内能为 E_1 的初始平衡状态改变到内能为 E_2 的终末平衡状态,同时系

统对外做功为 A ^①, 那么, 不论过程如何总有

$$Q = E_2 - E_1 + A \quad (7-4)$$

上式就是热力学第一定律. 式中各量应该用同一单位, 在国际单位制中, 它们的单位都是 J. 我们规定: 系统从外界吸收热量时, Q 为正值, 反之为负; 系统对外界做功时, A 为正值, 反之为负; 系统内能增加时, $E_2 - E_1$ 为正, 反之为负. 这样, 上式的意义就是: 外界对系统传递的热量, 一部分是使系统的内能增加, 另一部分是用于系统对外做功. 不难看出, 热力学第一定律其实是包括热量在内的能量守恒定律. 对微小的状态变化过程, 式(7-4)可写成

$$dQ = dE + dA \quad (7-5)$$

在热力学第一定律建立以前, 曾有人企图制造一种机器, 它不需要任何动力和燃料, 工作物质的内能最终也不改变, 却能不断地对外做功. 这种永动机叫做第一类永动机. 所有这种企图, 终经无数次的尝试, 都失败了. 热力学第一定律指出, 做功必须由能量转换而来, 很显然第一类永动机违反热力学第一定律, 所以它是不可能造成的.

当气体经历一个状态变化的平衡过程时, 利用式(7-1)可将式(7-4)写成

$$Q = E_2 - E_1 + \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (7-6)$$

式中 $\int_{V_1}^{V_2} p dV$ 在 p - V 图上是由代表这个平衡过程的实线对 V 轴所覆盖的阴影面积表示的(图 7-4). 如果系统沿图中虚线所表示的过程进行状态变化, 那么它所作的功将等于虚线下面的面积, 这比实线表示的过程中的功

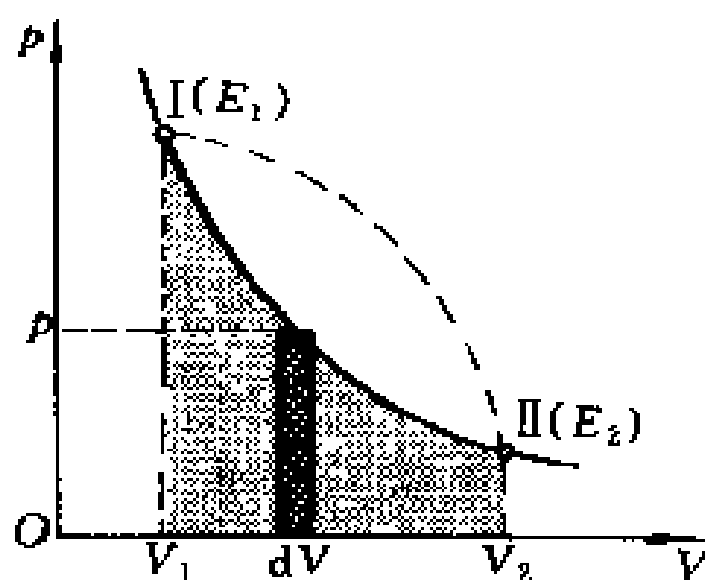


图 7-4 气体膨胀做功的图示

① 此处采用热工学的习惯用语, A 表示系统对外做功, 与以前在力学中所说外界对系统做功, 意义相反.

来得大. 因此, 根据图示可以清楚地看到, 系统由一个状态变化到另一状态时, 所作的功不仅取决于系统的初末状态, 而且与系统所经历的过程有关. 在式(7-6)中, $E_2 - E_1$ 与过程无关, 它与系统所作的功相加所决定的热量当然也随过程的不同而不同.

应该指出, 在系统的状态变化过程中, 功与热之间的转换不可能是直接的, 而是通过物质系统来完成的. 向系统传递热量可使系统的内能增加, 再由系统的内能减少而对外做功; 或者外界对系统做功, 使系统的内能增加, 再由内能的减少, 系统向外界传递热量. 通常我们说热转换为功或功转换为热, 这仅是为了方便而使用的通俗用语.

§ 7-2 热力学第一定律对于理想气体 等值过程的应用

热力学第一定律确定了系统在状态变化过程中被传递的热量、功和内能之间的相互关系, 不论是气体、液体或固体的系统都适用. 在本节中, 我们讨论在理想气体的几种平衡过程中, 热力学第一定律的应用.

1. 等体过程 气体的摩尔定体热容

等体过程的特征是气体的体积保持不变, 即 V 为恒量, $dV = 0$.

设有一气缸, 活塞保持固定不动, 把气缸连续地与一系列有微小温度差的恒温热源相接触, 使气体的温度逐渐上升, 压强增大, 但是气体的体积保持不变. 这样的平衡过程是一个等体过程[图 7-5(a)].

在等体过程中, $dV = 0$, 所以 $dA = 0$. 根据热力学第一定律, 得

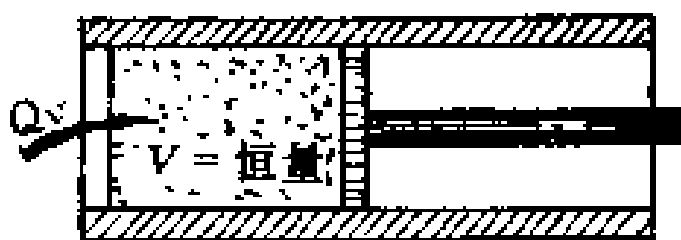
$$(dQ)_V = dE \quad (7-7a)$$

对于有限量变化, 则有

$$(Q)_v = E_2 - E_1 \quad (7-7b)$$

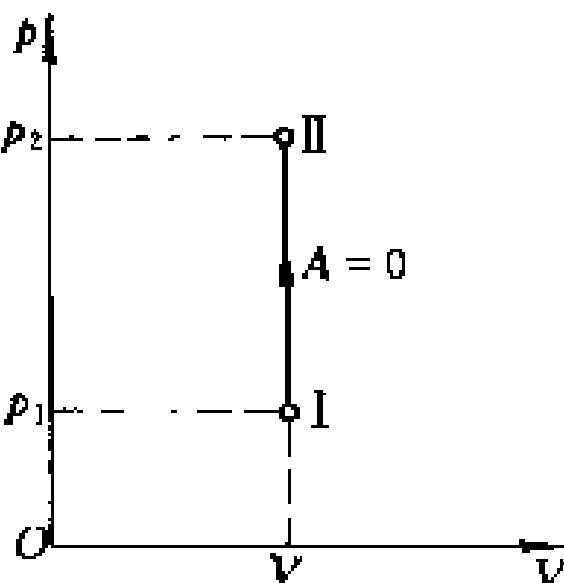
下角 V 表示体积保持不变.

根据上式, 我们看到在等体过程中, 外界传给气体的热量全部用来增加气体的内能, 而系统没有对外做功 [图 7-5 (b)].



(a) 气体的等体过程

为了计算向气体传递的热量, 我们要用到摩尔热容的概念. 同一种气体在不同过程中, 有不同的热容. 最常用的是等体过程与等压过程中的两种热容. 气体的摩尔定体热容, 是指 1 mol 气体在体积不变而且没有化学反应与相变的条件下, 温度改变 1 K (或 1 °C) 所吸收或放出的热量, 用 C_v 表示, 其值可由实验测定. 这样, 质量为 M 的气体在等体过程中, 温度改变 dT 时所需要的热量就是



(b) 等体过程中功的计算

图 7-5

$$(dQ)_v = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_v dT \quad (7-8)$$

而作为 C_v 的定义式, 可将上式改写成

$$C_v = \frac{(dQ)_v}{\frac{M}{M_{\text{mol}}} dT}$$

把式 (7-8) 代入式 (7-7a), 即得

$$dE = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_v dT \quad (7-9)$$

应该注意, 式 (7-9) 是计算过程中理想气体内能变化的通用式子, 不仅仅适用于等体过程. 前面已经指出, 理想气体的内能只与温度有关, 所以一定质量的理想气体在不同的状态变化过程中, 如果温度的增量 dT 相同, 那么气体所吸取的热量和所作的功虽然随过

程的不同而异,但是气体内能的增量却相同,与所经历的过程无关.现在从等体过程中我们知道理想气体温度升高 dT 时,内能的增量由式(7-9)给出,那么,在任何过程中都可用这个式子来计算理想气体的内能增量.

已知理想气体的内能为

$$E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

由此得

$$dE = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} R dT$$

把它与式(7-9)相比较,可见

$$\boxed{C_V = \frac{i}{2} R} \quad (7-10)$$

上式说明,理想气体的摩尔定体热容是一个只与分子的自由度有关的量.它与气体的温度无关.对于单原子气体, $i=3$, $C_V=12.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; 对于双原子气体, $i=5$, $C_V=20.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; 对于多原子气体, $i=6$, $C_V=24.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

2. 等压过程 气体的摩尔定压热容

等压过程的特征是系统的压强保持不变,即 p 为常量, $dp=0$.

设想气缸连续地与一系列有微小温度差的恒温热源相接触,同时活塞上所加的外力保持不变.接触的结果,将有微小的热量传给气体,使气体温度稍微升高,气体对活塞的压强也随之较外界所施的压强增加一微量,于是稍微推动活塞对外作功.由于体积的膨胀,压强降低,从而保证气体在内、外压强的量值保持不变的情况下进行膨胀.所以这一平衡过程是一个等压过程[图 7-6(a)].

现在我们来计算气体的体积增加 dV 时所作的功 dA . 根据理想气体状态方程

$$pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}}RT$$

如果气体的体积从 V 增加到 $V + dV$, 温度从 T 增加到 $T + dT$, 那么气体所作的功

$$dA = pdV = \frac{M}{M_{\text{mol}}}RdT \quad (7-11)$$

根据热力学第一定律, 系统吸收的热量

$$(dQ)_p = dE + \frac{M}{M_{\text{mol}}}RdT$$

式中下角 p 表示压强不变. 当气体从状态 I (p, V_1, T_1) 等压地变为状态 II (p, V_2, T_2) 时, 气体对外做功 [图 7-6(b)] 为

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1) \quad (7-12a)$$

或写成

$$A = \int_{T_1}^{T_2} \frac{M}{M_{\text{mol}}}RdT = \frac{M}{M_{\text{mol}}}R(T_2 - T_1) \quad (7-12b)$$

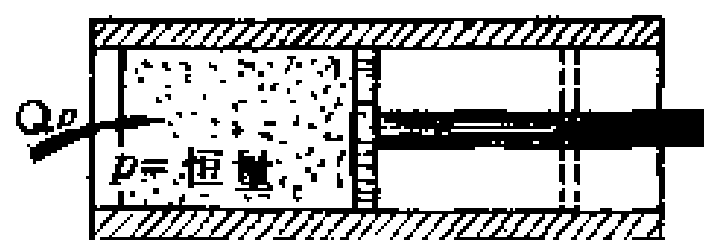
所以, 整个过程中传递的热量为

$$Q_p = E_2 - E_1 + \frac{M}{M_{\text{mol}}}R(T_2 - T_1) \quad (7-13)$$

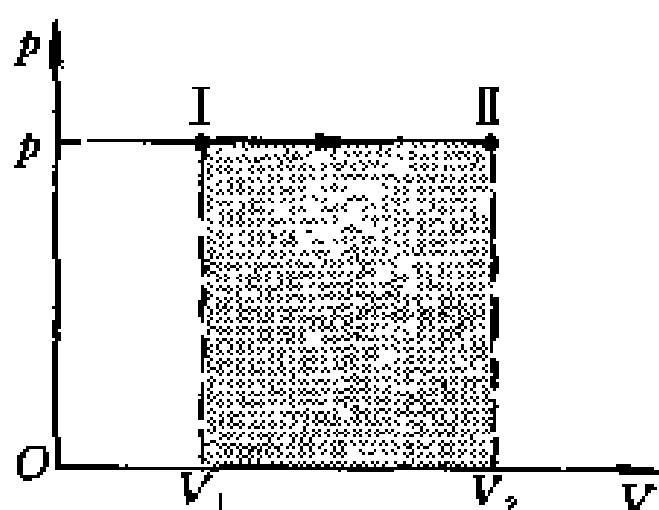
我们把 1 mol 气体在压强不变以及没有化学变化与相变的条件下, 温度改变 1 K 所需要的热量叫做气体的摩尔定压热容, 用 C_p 表示, 即

$$C_p = \frac{dQ_p}{\frac{M}{M_{\text{mol}}}dT}$$

根据这个定义可得



(a) 气体的等压过程



(b) 等压过程中功的计算

图 7-6

$$Q_p = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_p dT$$

又因 $E_2 - E_1 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_v (T_2 - T_1)$, 把这两个式子代入式(7-13), 不难看到

$$\boxed{C_p = C_v + R} \quad (7-14)$$

上式叫做迈耶(J. R. Meyer)公式. 它的意义是, 1 mol 理想气体温度升高 1 K 时, 在等压过程中比在等体过程中要多吸收 8.31 J 的热量, 为的是转化为膨胀时对外所作的功. 由此可见, 摩尔气体常量 R 等于 1 mol 理想气体在等压过程中温度升高 1 K 时对外所作的功. 因 $C_v = \frac{i}{2}R$, 从式(7-14)得

$$C_p = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R \quad (7-15)$$

摩尔定压热容 C_p 与摩尔定体热容 C_v 之比, 用 γ 表示, 叫做比热容比, 于是

$$\boxed{\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i}} \quad (7-16)$$

根据上式不难算出: 对于单原子气体, $\gamma = \frac{5}{3} = 1.67$; 双原子气体 $\gamma = 1.40$; 多原子气体 $\gamma = 1.33$. 它们也都只与气体分子的自由度有关, 而与气体温度无关.

表 7-1 中列举了一些气体摩尔热容的实验数据. 从表中可以看出: (1) 对各种气体来说, 两种摩尔热容之差 $C_p - C_v$ 都接近于 R . (2) 对单原子及双原子气体来说, C_p 、 C_v 、 γ 的实验值与理论值相接近. 这说明经典的热容理论近似地反映了客观事实. 但是我们也应该看到, 对分子结构较复杂的气体, 即三原子以上的气体, 理论值与实验值显然不符, 说明这些量和气体的性质有关. 不仅如此, 实验还指出, 这些量与温度也有关系, 因而上述理论是个近似理论, 只有用量子理论才能较好地解决热容的问题.

表 7-1 气体摩尔热容的实验数据

| 原子数 | 气体的种类 | C_p J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | C_v J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | $C_p - C_v$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ | $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ |
|-------------|-------|---|---|---|----------------------------|
| 单原子 | 氦 | 20.9 | 12.5 | 8.4 | 1.67 |
| | 氢 | 21.2 | 12.5 | 8.7 | 1.65 |
| 双原子 | 氢 | 28.8 | 20.4 | 8.4 | 1.41 |
| | 氮 | 28.6 | 20.4 | 8.2 | 1.41 |
| | 二氧化碳 | 29.3 | 21.2 | 8.1 | 1.40 |
| | 氧 | 28.9 | 21.0 | 7.9 | 1.40 |
| 3个以上的 原子 | 水蒸气 | 36.2 | 27.8 | 8.4 | 1.31 |
| | 甲烷 | 35.6 | 27.2 | 8.4 | 1.30 |
| | 氯仿 | 72.0 | 63.7 | 8.3 | 1.13 |
| | 乙醇 | 87.5 | 79.2 | 8.2 | 1.11 |

例题 7-1 一气缸中贮有氮气, 质量为 1.25 kg. 在标准大气压下缓慢地加热, 使温度升高 1 K. 试求气体膨胀时所作的功 A 、气体内能的增量 ΔE 以及气体所吸收的热量 Q_p . (活塞的质量以及它与气缸壁的摩擦均可略去.)

解 因过程是等压的, 由式(7-12b)得

$$A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R \Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times 8.31 \times 1 \text{ J} = 371 \text{ J}$$

因 $i=5$, 所以 $C_v = \frac{i}{2} R = 20.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. 由式(7-9)可得

$$\Delta E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_v \Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times 20.8 \times 1 \text{ J} = 929 \text{ J}$$

所以, 气体在这一过程中所吸收的热量为

$$Q_p = E_2 - E_1 + A = 1300 \text{ J}$$

3. 等温过程

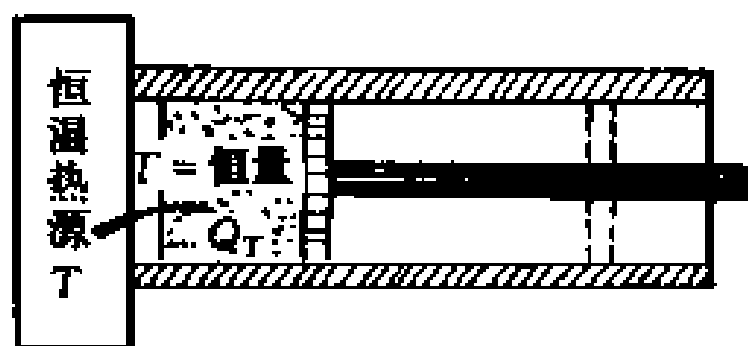
等温过程的特征是系统的温度保持不变, 即 $dT=0$. 由于理想气体的内能只取决于温度, 所以在等温过程中, 理想气体的内能也

保持不变,亦即 $dE=0$.

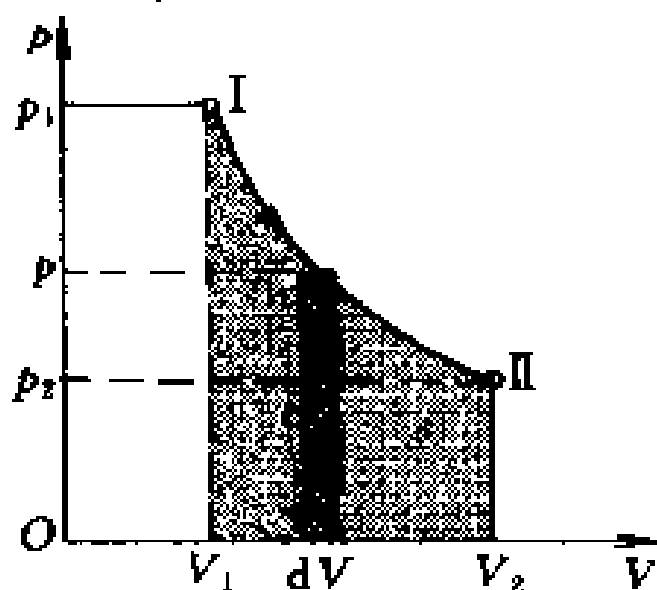
设想一气缸壁是绝对不导热的,而底部则是绝对导热的[图 7-7(a)]. 今将气缸的底部和一恒温热源相接触. 当活塞上的外界压强无限缓慢地降低时,缸内气体也将随之逐渐膨胀,对外做功. 气体内能就随之缓慢减少,温度也将随之微微降低. 可是,由于气体与恒温热源相接触,当气体温度比热源温度略低时,就有微量的热量传给气体,使气体温度维持原值不变. 这一平衡过程是一个等温过程.

在等温过程中, $p_1V_1=p_2V_2$, 系统对外作的功为

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1}{V} dV \\ &= p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$



(a) 气体的等温膨胀



(b) 等温过程中功的计算

图 7-7

根据理想气体状态方程可得

$$A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (7-17)$$

又根据热力学第一定律,系统在等温过程中所吸收的热量应和它所作的功相等,即

$$(Q)_T = A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (7-18)$$

等温过程在 $p-V$ 图上是一条等温线(双曲线)上的一段,如图 7-7(b)中所示的过程 $I \rightarrow I$ 是一等温膨胀过程. 在等温膨胀过程中,理想气体所吸取的热量全部转化为对外所作的功;反之,在等温压缩时,外界对理想气体所作的功,将全部转化为传给恒温热源的热量.

§ 7-3 绝热过程 * 多方过程

1. 绝热过程

在不与外界作热量交换的条件下,系统的状态变化过程叫做绝热过程. 它的特征是 $dQ=0$. 要实现绝热平衡过程,系统的外壁必须是完全绝热的,过程也应该进行得无限缓慢(图 7-8). 但在自然界中,完全绝热的器壁是找不到的,因此理想的绝热过程并不存在,实际进行的都是近似的绝热过程. 例如,气体在杜瓦瓶(即通常的热水瓶)内或在用绝热材料包起来的容器内所经历的变化过程,就可看作是近似的绝热过程. 又如声波传播时所引起的空气的压缩和膨胀,内燃机中的爆炸过程等,由于这些过程进行得很快,热量来不及与四周交换,也可近似地看作是绝热过程. 当然,这种绝热过程不是平衡过程.

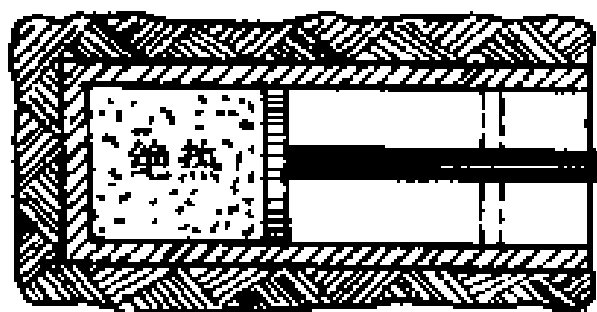


图 7-8 气体的绝热过程

下面讨论绝热的平衡过程中功和内能转换的情形.

根据绝热过程的特征,热力学第一定律($dQ=dE+pdV$)可写成

$$dE + pdV = 0$$

或

$$dA = pdV = -dE$$

这就是说,在绝热过程中,只要通过计算内能的变化就能计算系统

所作的功. 系统所作的功完全来自内能的变化. 据此, 质量为 M 的理想气体由温度为 T_1 的初状态绝热地变到温度为 T_2 的末状态, 在这过程中气体所作的功为

$$A = -(E_2 - E_1) = -\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1) \quad (7-19)$$

在绝热过程中, 理想气体的三个状态参量 p, V, T 是同时变化的. 可以证明, 对于平衡的绝热过程, 在 p, V, T 三个参量中, 每两者之间的相互关系式为

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{常量} \\ V^{\gamma-1}T &= \text{常量} \\ p^{\gamma-1}T^{-\gamma} &= \text{常量} \end{aligned} \quad (7-20)$$

这些方程叫做绝热过程方程, 式中 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ 为比热容比, 等号右方的常量的大小在三个式子中各不相同, 与气体的质量及初始状态有关. 我们可按实际情况, 选用一个比较方便的来应用.

当气体作绝热变化时, 也可在 $p-V$ 图上画出 p 与 V 的关系曲线, 这叫绝热线. 在图 7-9 中的实线表示绝热线, 虚线则表示同一气体的等温线, 两者有些相似, A 点是两线的相交点. 等温线 ($pV = \text{常量}$) 和绝热线 ($pV^\gamma = \text{常量}$) 在交点 A 处的斜率 $\left(\frac{dp}{dV}\right)$ 可以分别求出: 等温线的斜率 $\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$; 绝热线的斜率 $\left(\frac{dp}{dV}\right)_Q = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$. 由于 $\gamma > 1$, 所以在两线的交点处, 绝热线的斜率的绝对值较等温线的斜率的绝对值为大. 这表明同一气体从同一初状态作同样的体积压缩时, 压强的变化在绝热过程中比在等温过程中要大. 我们

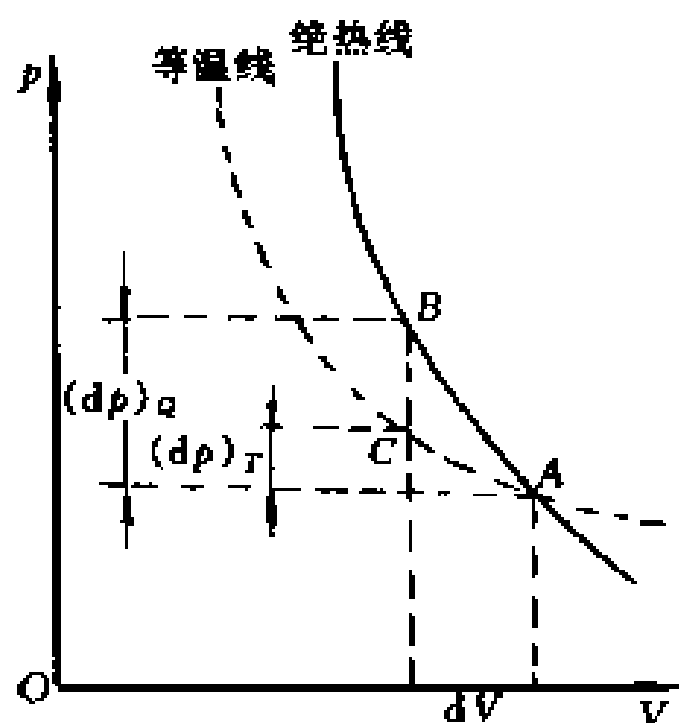


图 7-9 等温线与绝热线的斜率的比较

也可用物理概念来说明这一结论：假定从交点 A 起，气体的体积压缩了 dV ，那么不论过程是等温的或绝热的，气体的压强总要增加，但是，在等温过程中，温度不变，所以压强的增加只是由于体积的减小，在绝热过程中，压强的增加不仅由于体积的减小，而且还由于温度的升高。因此，在绝热过程中，压强的增量 $(dp)_Q$ 应较等温过程的 $(dp)_T$ 为多。所以绝热线在 A 点的斜率的绝对值较等温线的为大。

2. 绝热过程方程的推导

根据热力学第一定律及绝热过程的特征 ($dQ=0$)，可得

$$pdV = - \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_v dT \quad (1)$$

理想气体同时又要适合方程 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$ 。在绝热过程中，因 p 、 V 、 T 三个量都在改变，所以对理想气体状态方程取微分，得

$$pdV + Vdp = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R dT$$

自式(1)解出 dT ，代入上式，得

$$C_v(pdV + Vdp) = -RpdV$$

但 $R = C_p - C_v$

所以 $C_v(pdV + Vdp) = (C_v - C_p)pdV$

简化后，得 $C_v V dp + C_p pdV = 0$

或 $\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$

式中 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ 。将上式积分，得

$$pV^\gamma = \text{常量}$$

这就是绝热过程中 p 与 V 的关系式。应用 $pV = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT$ 和上式消去 p 或者 V ，即可分别求得 V 与 T 及 p 与 T 之间的关系，如式(7-20)所示。

例题 7-2 设有 8 g 氧气, 体积为 $0.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 温度为 300 K. 如氧气作绝热膨胀, 膨胀后的体积为 $4.10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 问气体做功多少? 如氧气作等温膨胀, 膨胀后的体积也是 $4.10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, 问这时气体做功多少?

解 氧气的质量是 $M=0.008 \text{ kg}$, 摩尔质量 $M_{\text{mol}}=0.032 \text{ kg}$. 原来温度 $T_1=300 \text{ K}$. 令 T_2 为氧气绝热膨胀后的温度, 则按式 (7-19)

$$A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_1 - T_2)$$

根据绝热方程中 T 与 V 的关系式

$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_2^{\gamma-1} T_2$$

得
$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

以 $T_1=300 \text{ K}$, $V_1=0.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_2=4.10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 及 $\gamma=1.40$ 代入上式, 得

$$T_2 = 300 \times \left(\frac{1}{10} \right)^{1.40-1} \text{ K} = 119 \text{ K}$$

又因氧分子是双原子分子, $i=5$, $C_V = \frac{i}{2} R = 20.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 于是由式 (7-19) 得

$$A = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_1 - T_2) = \frac{1}{4} \times 20.8 \times 181 \text{ J} = 941 \text{ J}$$

如氧气作等温膨胀, 气体所作的功为

$$A_T = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{4} \times 8.31 \times 300 \ln 10 \text{ J} = 1.44 \times 10^3 \text{ J}$$

例题 7-3 两个绝热容器, 体积分别是 V_1 和 V_2 , 用一带有活塞的管子连起来. 打开活塞前, 第一个容器盛有氮气, 温度为 T_1 ; 第二个容器盛有氩气, 温度为 T_2 , 试证打开活塞后混合气体的温度和压强分别是

$$T = \frac{\frac{M_1}{M_{\text{mol1}}}C_{V1}T_1 + \frac{M_2}{M_{\text{mol2}}}C_{V2}T_2}{\frac{M_1}{M_{\text{mol1}}}C_{V1} + \frac{M_2}{M_{\text{mol2}}}C_{V2}}$$

$$p = \frac{1}{V_1 + V_2} \left(\frac{M_1}{M_{\text{mol1}}} + \frac{M_2}{M_{\text{mol2}}} \right) RT$$

式中 C_{V1} 、 C_{V2} 分别是氮气和氩气的摩尔定体热容, M_1 、 M_2 和 M_{mol1} 、 M_{mol2} 分别是氮气和氩气的质量和摩尔质量。

解 打开活塞后, 原在第一个容器中的氮气向第二个容器中扩散, 氩气则向第一个容器中扩散, 直到两种气体都在两容器中均匀分布为止。达到平衡后, 氮气的压强变为 p'_1 , 氩气的压强变为 p'_2 , 混合气体的压强为 $p = p'_1 + p'_2$; 温度均为 T 。在这个过程中, 两种气体相互有能量交换, 但由于容器是绝热的, 总体积未变, 两种气体组成的系统与外界无能量交换, 总内能不变, 所以

$$\Delta(E_1 + E_2) = \Delta E_1 + \Delta E_2 = 0 \quad (1)$$

已知

$$\Delta E_1 = \frac{M_1}{M_{\text{mol1}}}C_{V1}(T - T_1)$$

$$\Delta E_2 = \frac{M_2}{M_{\text{mol2}}}C_{V2}(T - T_2)$$

代入式(1)得

$$\frac{M_1}{M_{\text{mol1}}}C_{V1}(T - T_1) + \frac{M_2}{M_{\text{mol2}}}(T - T_2) = 0$$

由此解得

$$T = \frac{\frac{M_1}{M_{\text{mol1}}}C_{V1}T_1 + \frac{M_2}{M_{\text{mol2}}}C_{V2}T_2}{\frac{M_1}{M_{\text{mol1}}}C_{V1} + \frac{M_2}{M_{\text{mol2}}}C_{V2}}$$

又因混合后的氮气与氩气仍分别满足理想气体状态方程

$$p'_1(V_1 + V_2) = \frac{M_1}{M_{\text{mol1}}}RT$$

$$p'_2 (V_1 + V_2) = \frac{M_2}{M_{\text{mol}2}} RT$$

由此得

$$p'_1 = \frac{1}{V_1 + V_2} \frac{M_1}{M_{\text{mol}1}} RT$$

$$p'_2 = \frac{1}{V_1 + V_2} \frac{M_2}{M_{\text{mol}2}} RT$$

二式相加, 即得混合气体的压强

$$p = \frac{1}{V_1 + V_2} \left(\frac{M_1}{M_{\text{mol}1}} + \frac{M_2}{M_{\text{mol}2}} \right) RT$$

*3. 多方过程

气体的很多实际过程可能既不是等值过程, 也不是绝热过程, 特别在实际过程中很难做到严格的等温或严格的绝热. 对于理想气体来说, 它的过程方程既不是 $pV = \text{常量}$, 也不是 $pV^\gamma = \text{常量}$. 在热力学中, 常用下述方程表示实际过程中气体压强和体积的关系:

$$pV^n = \text{常量} \quad (7-21)$$

式中 n 叫做多方指数, 满足上式的过程叫做多方过程.

理想气体从状态 I (p_1, V_1) 经多方过程而变为状态 II (p_2, V_2), 这时, $p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$. 在这个过程中, 气体所作的功为

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^n}{V^n} dV = p_1 V_1^n \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^n} \\ &= p_1 V_1^n \left(\frac{1}{1-n} V_2^{1-n} - \frac{1}{1-n} V_1^{1-n} \right) \\ &= \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n-1} \end{aligned} \quad (7-22)$$

多方过程也可用 p - V 图表示(这并不意味着在 p - V 图上任意画出的曲线都是多方过程). 气体在多方过程中的摩尔热容应是个常量. 对此我们证明如下:

为简便起见, 考虑 1 mol 理想气体. 设该气体在多方过程中,

当温度升高 dT 时, 气体所吸收的热量是 dQ , 按摩尔热容定义, $C_m = \frac{dQ}{dT}$. 所以, 当该气体经历一个微小的状态变化过程时, 气体所吸收的热量按热力学第一定律为

$$dQ = dE + pdV$$

这时, 气体内能的增量是

$$dE = C_v dT$$

因为过程是多方过程, 所以从式 (7-21) 得到 $nV^{n-1}pdV + V^n dp = 0$. 又由 $pV = RT$ 得 $pdV + Vdp = RdT$. 把这两个结果相结合, 求得气体所作的功是

$$dA = pdV = -\frac{R}{n-1}dT$$

把以上两式以及 $dQ = C_m dT$ 代入 $dQ = dE + pdV$ 中, 可得

$$C_m dT = C_v dT - \frac{R}{n-1}dT$$

整理得

$$C_m = C_v - \frac{R}{n-1}$$

因 $C_p - C_v = R, C_p = \gamma C_v$, 所以 $(\gamma - 1)C_v = R$, 代入上式得

$$C_m = \frac{n - \gamma}{n - 1} C_v = \frac{(n - \gamma)}{(n - 1)(\gamma - 1)} R \quad (7-23)$$

该式表明, 在多方过程中, 摩尔热容是依赖于多方指数的一个常量.

引入多方过程的概念后, 前面所讨论的等值过程和绝热过程都可归纳为指数不同的多方过程. 例如

$n=0$ 时, $C_m = C_p$, 过程方程为 $p = C_1$, 这是等压过程;

$n=1$ 时, $C_m = \infty$, 过程方程为 $pV = C_2$, 这是等温过程;

$n=\gamma$ 时, $C_m = 0$, 过程方程为 $pV^\gamma = C_3$, 这是绝热过程;

$n=\infty$ 时, $C_m = C_v$, 过程方程由 $p^{\frac{1}{n}}V = C_4$ 可在 $n=\infty$ 时导致 $V = C_4$, 这是等体过程.

表 7-2 列举了理想气体在上述各过程中的一些重要公式,可供参考.

表 7-2 理想气体各等值过程、绝热过程和多方过程有关公式对照表

| 过程 | 特征 | 过程方程 | 吸收热量 Q | 对外作功 A | 内能增量 ΔE |
|----|-----------------|---|--|--|--|
| 等体 | $V = \text{常量}$ | $\frac{p}{T} = \text{常量}$ | $\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$ | 0 | $\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$ |
| 等压 | $p = \text{常量}$ | $\frac{V}{T} = \text{常量}$ | $\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_p (T_2 - T_1)$ | $p(V_2 - V_1)$ 或 $\frac{M}{M_{\text{mol}}} R (T_2 - T_1)$ | $\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$ |
| 等温 | $T = \text{常量}$ | $pV = \text{常量}$ | $\frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $\frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ | $\frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $\frac{M}{M_{\text{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ | 0 |
| 绝热 | $dQ = 0$ | $pV^\gamma = \text{常量}$ $V^{\gamma-1} T = \text{常量}$ $p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{常量}$ | 0 | $-\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$ 或 $\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$ | $\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$ |
| 多方 | | $pV^n = \text{常量}$ | $A + \Delta E$ | $\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}$ | $\frac{M}{M_{\text{mol}}} C_V (T_2 - T_1)$ |

§ 7-4 焦耳-汤姆孙实验 真实气体的内能

1. 焦耳-汤姆孙(Joule-Thomson)实验

在反映真实气体内能的性质方面,有一个著名的焦耳-汤姆孙实验.如果气体分子间有相互作用的势能存在,那么,内能将不仅是温度的函数,而且还将是体积的函数.在这个实验中,使气体在绝热的条件下,从压强较大的空间,经过多孔性物质缓慢地迁移到压强较小的空间.这样的过程叫做焦耳-汤姆孙过程,也叫节流过程.

焦耳-汤姆孙实验的原理示意如图 7-10 所示. 在包有绝热材料的铁管的中部, 装有用压缩棉绒或丝绸制成的多孔塞. 气体通过多孔塞, 容易形成稳定气流. 因多孔塞对气流有较大的阻滞作用, 从而在两侧维持一定的压强差. 此外, 在多孔塞的两侧, 配有截面积均为 S 的两个活塞 A 与 B, 活塞与管壁间的摩擦力是非常微小的. 缓慢地推动活塞 A, 同时也缓慢地移动活塞 B, 使多孔塞左侧的气体经常维持一较大压强 p_1 , 右侧的气体经常维持一较小压强 p_2 . 多孔塞两侧还装有温度计, 用来量度两侧的温度. 节流过程是在气体和外界没有热交换的条件下进行的, 它是另一类型的绝热过程, 因为气体在节流过程中从初状态到末状态所经历的一系列的中间状态都是不平衡的.

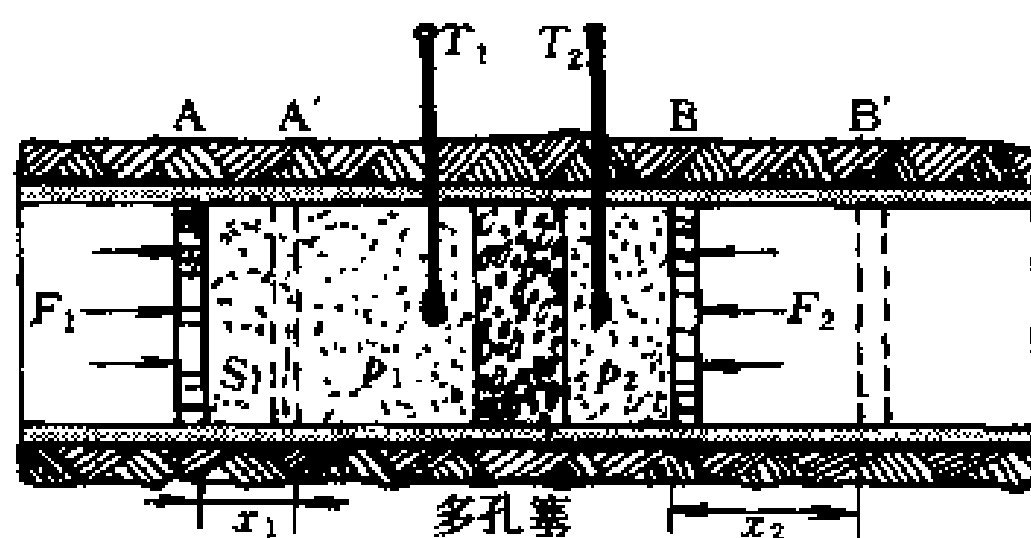


图 7-10 焦耳-汤姆孙实验

当气流到达稳定状态时, 实验指出, 在室温附近一切气体在节流过程中, 都要降低温度; 唯有氢, 有微小的温度升高. 气体经过这种膨胀过程而发生的温度改变的现象叫做焦耳-汤姆孙效应. 凡膨胀后温度降低者叫做正的焦耳-汤姆孙效应, 温度升高者叫做负的焦耳-汤姆孙效应. 多孔塞两侧的温度差, 随气体的性质和两侧压强的差值以及气体的原始温度等因素而异. 例如, 在室温下, 当压强差 $p_1 - p_2 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 空气、氮及氧的温度降低约为 0.25 K , 二氧化碳约为 0.75 K ; 在同样条件下, 氢的温度升高约为 0.03 K . 如果氢的原始温度低于 192.5 K , 膨胀后, 温度也将降低. 在某一温度下, 焦耳-汤姆孙效应的正负将发生改变, 这一温度叫

做反转温度。每一气体都有其反转温度。空气、氮及氧等的反转温度高于室温，氢的反转温度就是 192.5 K。

焦耳-汤姆孙效应是一个相当复杂的现象，详细的分析讨论超出了本书的范围。现在，我们来证明：如果用理想气体进行焦耳-汤姆孙实验，就不会发生温度的改变。因为按定义，在理想气体中，分子之间除碰撞时外没有相互作用，分子本身的大小又是可以忽略不计的。设在实验过程中，活塞 A 右移至 A' 位置上，移动的距离为 x_1 ；又设流过多孔塞的气体为 1 mol。为了维持多孔塞右侧的压强不变，活塞 B 将右移至 B' 位置上，移动的距离为 x_2 。外力 F_1 对气体所作的功为 F_1x_1 ，而气体对外所作的功为 F_2x_2 。因此，外力对 1 mol 气体所作的净功为

$$\Delta A = F_1x_1 - F_2x_2$$

因 $F_1 = p_1S$, $F_2 = p_2S$, 而 $Sx_1 = V_1$, $Sx_2 = V_2$, 所以

$$\Delta A = p_1Sx_1 - p_2Sx_2 = p_1V_1 - p_2V_2$$

如上所说，气体在节流过程中是绝热的，外力对气体所作的功应等于气体内能的增量 ΔE 。因此有

$$\Delta E = p_1V_1 - p_2V_2$$

对理想气体来说，没有分子与分子之间的势能，内能的增量就是分子各种运动（平动、转动和振动）的能量的总增量， $\Delta E = C_v\Delta T = C_v(T_2 - T_1)$ 。又按理想气体状态方程得： $p_1V_1 = RT_1$ 及 $p_2V_2 = RT_2$ 。代入上式，即得

$$C_v(T_2 - T_1) = R(T_1 - T_2)$$

或 $(C_v + R)(T_2 - T_1) = 0$

因 $C_v + R$ 不会等于零，所以

$$T_1 = T_2$$

亦即理想气体在节流过程中是不会有温度改变的。

2. 真实气体的内能

与理想气体不同，用一般气体进行焦耳-汤姆孙实验时却表明

有温度的改变,这说明在节流过程中,理想气体不能反映真实气体的行为,或者说真实气体在膨胀前后,内能的增量 ΔE 不能再用 $C_V(T_2 - T_1)$ 表示. 用 $C_V(T_2 - T_1)$ 代表的仅是分子各种运动能量的改变,而真实气体的内能除了包含各种分子动能外,还应该包含分子间相互作用的势能. 焦耳-汤姆孙实验的重要意义在于它揭示了真实气体内能中分子相互作用势能的存在.

焦耳-汤姆孙效应不仅在理论上具有重要意义,而且在工业生产上也有巨大的实用价值. 利用气体膨胀时产生的正焦耳-汤姆孙效应,可使气体温度降到临界温度以下,从而使气体液化. 高压二氧化碳(约 3×10^6 Pa 左右)从钢瓶的阀口喷向拴在阀上的布袋中时,这种小孔喷射也是节流过程,因膨胀而使气体温度从室温下降到 -78 °C 以下,于是成为干冰. 家用电冰箱的致冷也应用了焦耳-汤姆孙效应.

§ 7-5 循环过程 卡诺循环

1. 循环过程

物质系统经历一系列的变化过程又回到初始状态,这样的周而复始的变化过程称为循环过程,或简称循环. 循环所包括的每个过程叫做分过程. 这物质系统叫做工作物. 在 p - V 图上,工作物的循环过程用一个闭合的曲线来表示. 由于工作物的内能是状态的单值函数,所以经历一个循环,回到初始状态时,内能没有改变. 这是循环过程的重要特征.

在实践中,往往要求利用工作物继续不断地把热转换为功,这种装置叫做热机. 表面看来,理想气体的等温膨胀过程是最有利的,工作物吸取的热量可完全转化为功. 但是,只靠单调的气体膨胀过程来作功的机器是不切实际的,因为气缸的长度总是有限的,气体的膨胀过程就不可能无限制地进行下去. 即使不切实际地把

气缸做得很长,最终当气体的压强减到与外界的压强相同时,也是不能继续做功的.十分明显,要连续不断地把热转化为功,只有利用上述的循环过程;使工作物从膨胀做功以后的状态,再回到初始状态,一次又一次地重复进行下去,并且必须使工作物在返回初始状态的过程中,外界压缩工作物所作的功少于工作物在膨胀时对外所作的功,这样才能得到工作物对外所作的净功.

获得低温装置的致冷机也是利用工作物的循环过程来工作的,不过它的运行方向与热机中工作物的循环过程恰恰相反.

循环过程的理论是热机和致冷机的基本理论.下面我们以卡诺循环为例,简要地说明热机和致冷机的基本原理.

2. 卡诺循环

卡诺循环的研究,在热力学中是十分重要的.这种循环过程是1824年法国青年工程师卡诺(N. L. S. Carnot)对热机的最大可能效率问题进行理论研究时提出的,曾为热力学第二定律的确立起了奠基性的作用.

卡诺循环是在两个温度恒定的热源(一个高温热源,一个低温热源)之间工作的循环过程.在整个循环中,工作物只和高温热源或低温热源交换能量,没有散热漏气等因素存在.现在,我们来研究由平衡过程组成的卡诺循环.因为是平衡过程,所以在工作物与温度为 T_1 的高温热源接触的过程中,基本上没有温度差,亦即工作物与高温热源接触而吸热的过程是一个温度为 T_1 的等温膨胀过程.同样,与温度为 T_2 的低温热源接触而放热的过程是一个温度为 T_2 的等温压缩过程.因为工作物只与两个热源交换能量,所以,当工作物脱离两热源时所进行的过程,必然是绝热的平衡过程.因此,卡诺循环是由两个平衡的等温过程和两个平衡的绝热过程组成的.图7-11(a)为理想气体卡诺循环的 p - V 图,曲线 ab 和 cd 表示温度为 T_1 和 T_2 的两条等温线,曲线 bc 和 da 是两条绝热线.我们先讨论以状态 a 为始点,沿闭合曲线 $abcd$ 所作的循环过

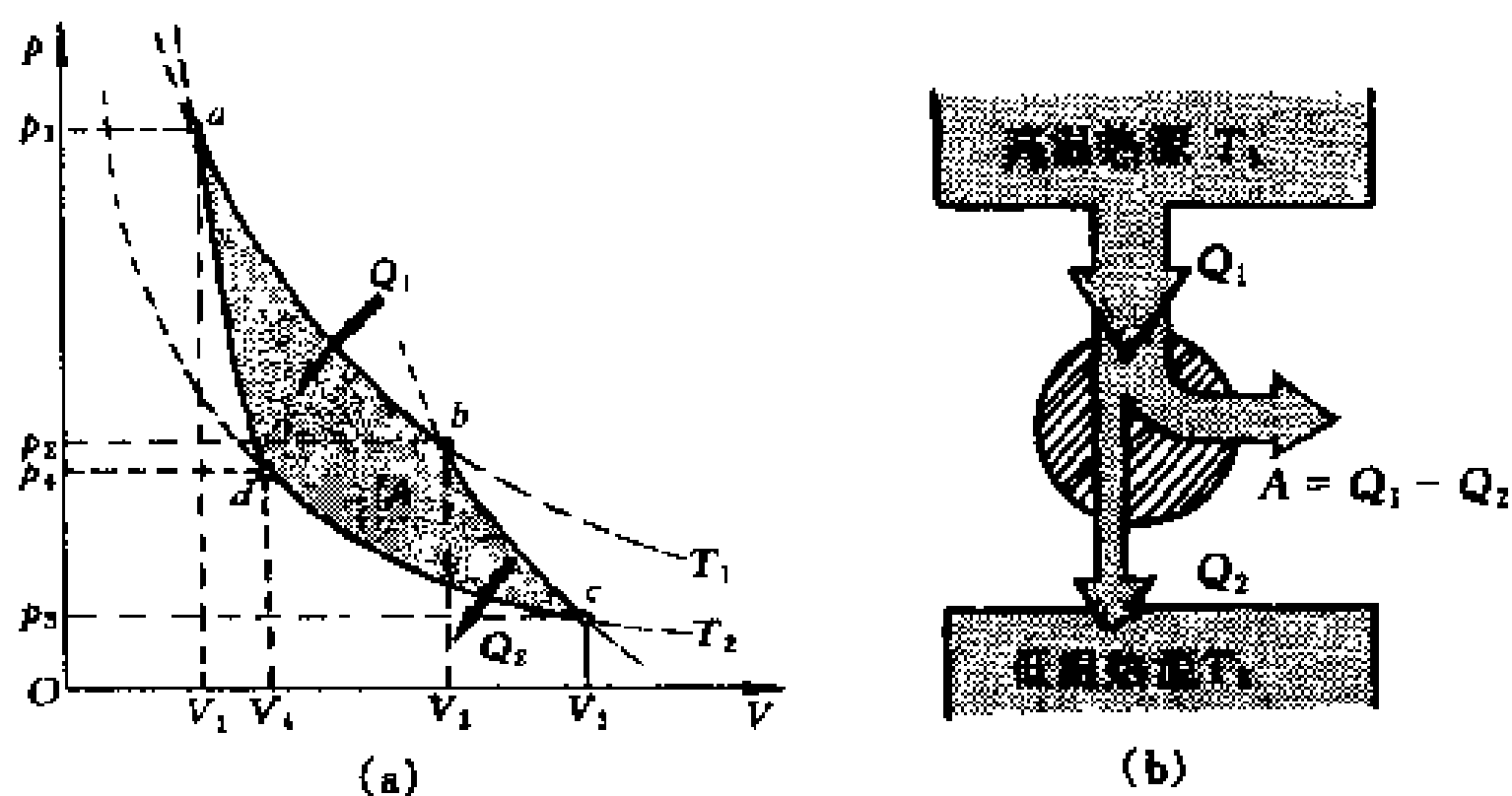


图 7-11 卡诺循环(热机)的 p - V 图及工作示意图

程. 在完成一个循环后, 气体的内能回到原值不变, 但气体与外界通过传递热量和作功而有能量的交换. 在 abc 的膨胀过程中, 气体对外所作的功 A_1 是曲线 abc 下面的面积, 在 cda 的压缩过程中, 外界对气体所作的功 A_2 是曲线 cda 下面的面积. 因为 $A_1 > A_2$, 所以气体对外所作净功 $A (= A_1 - A_2)$ 就是闭合曲线 $abcd$ 所围的面积. 热量交换的情况是, 气体在等温膨胀过程 ab 中, 从高温热源吸取热量

$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

气体在等温压缩过程 cd 中向低温热源放出热量 Q_2 , 取绝对值, 有

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

应用绝热方程 $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ 和 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$ 可得

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \quad \text{或} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

所以
$$Q_2 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

取 Q_1 与 Q_2 的比值, 可得

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

根据热力学第一定律可知, 在每一个循环中高温热源传给气体的热量是 Q_1 , 其中一部分热量 Q_2 由气体传给低温热源, 同时气体对外所作净功为 $A = Q_1 - Q_2$, 所以这个循环是热机循环, 工作示意图如图 7-11(b) 所示. 利用这种循环可以把热不断地转变为功. 热机把热转换为功的效率 η 由下式定义:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (7-24)$$

因此卡诺热机的效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (7-25)$$

从以上的讨论中可以看出:

(1) 要完成一次卡诺循环必须有高温和低温两个热源(有时分别叫做热源与冷源);

(2) 卡诺循环的效率只与两个热源的温度有关, 高温热源的温度愈高, 低温热源的温度愈低, 卡诺循环的效率愈大, 也就是说当两热源的温差愈大, 从高温热源所吸取的热量 Q_1 的利用价值愈大;

(3) 卡诺循环的效率总是小于 1 的(除非 $T_2 = 0 \text{ K}$).

热机的效率能不能到达 100% 呢? 如果不可能到达 100%, 最大可能效率又是多少呢? 有关这些问题的研究促成了热力学第二定律的建立.

现在, 我们再讨论理想气体以状态 a 为始点, 沿着与热机循环相反的方向按闭合曲线 $adcba$ 所作的循环过程[图 7-12(a)]. 显然, 气体将从低温热源吸取热量 Q_2 , 又接受外界对气体所作的功 A , 向高温热源传递热量 $Q_1 = A + Q_2$.

由于循环从低温热源吸热, 可导致低温热源(一个要使之降温

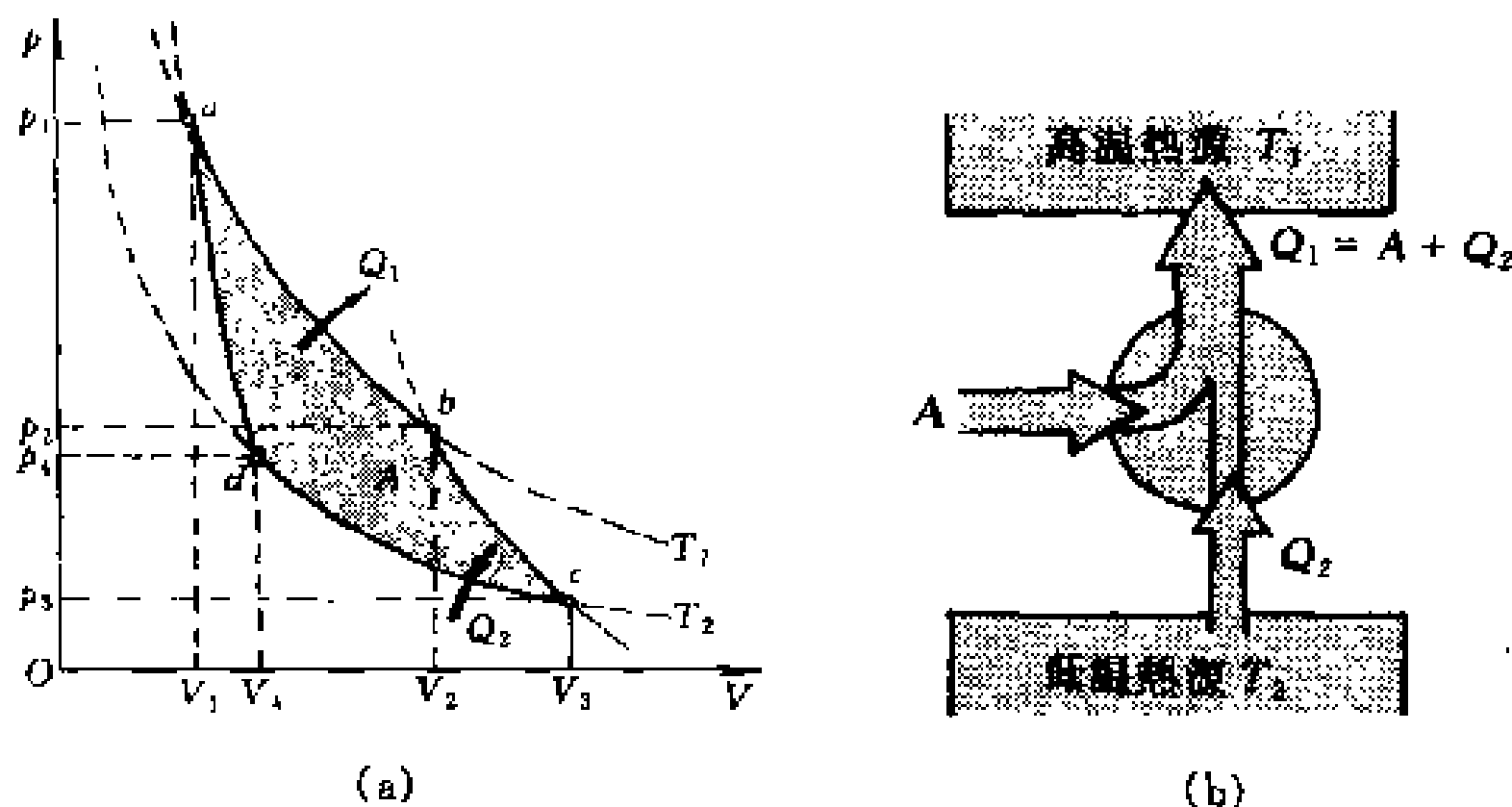


图 7-12 卡诺循环(致冷机)的 $p-V$ 图及工作示意图

的物体)的温度降得更低,这就是致冷机可以致冷的原理.要完成致冷机这个循环,必须以外界对气体所作的功为代价.致冷机的功效常用从低温热源中所吸取的热量 Q_2 和所消耗的外功 A 的比值来衡量,这一比值被叫做致冷系数,即

$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (7-26)$$

对卡诺致冷机来说,

$$w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (7-27)$$

上式告诉我们: T_2 愈小, w_c 也愈小,亦即要从温度很低的低温热源中吸取热量,所消耗的外功也是很多的.

致冷机向高温热源所放出的热量($Q_1 = Q_2 + A$)也是可以利用的.从这个卡诺循环能降低低温热源的温度的来说,它是个致冷机,而从它把热量从低温热源输送到高温热源来说,它又是个热泵.在近代工程上,热泵已获得了广泛的应用.

图 7-13 是压缩型致冷机示意图.它利用压缩机对氟利昂^①作

^① 氟利昂是二氟二氯甲烷及其类似化合物的一个商业名称.由于它的害处,现在已力求改用其他物质致冷,此处只作举例用.

功,使气体变热. 这高度压缩的热气体在右方蛇形管中运行,因蛇形管被鼓风机吹风而带走热量,于是氟利昂在这个高压下略有冷

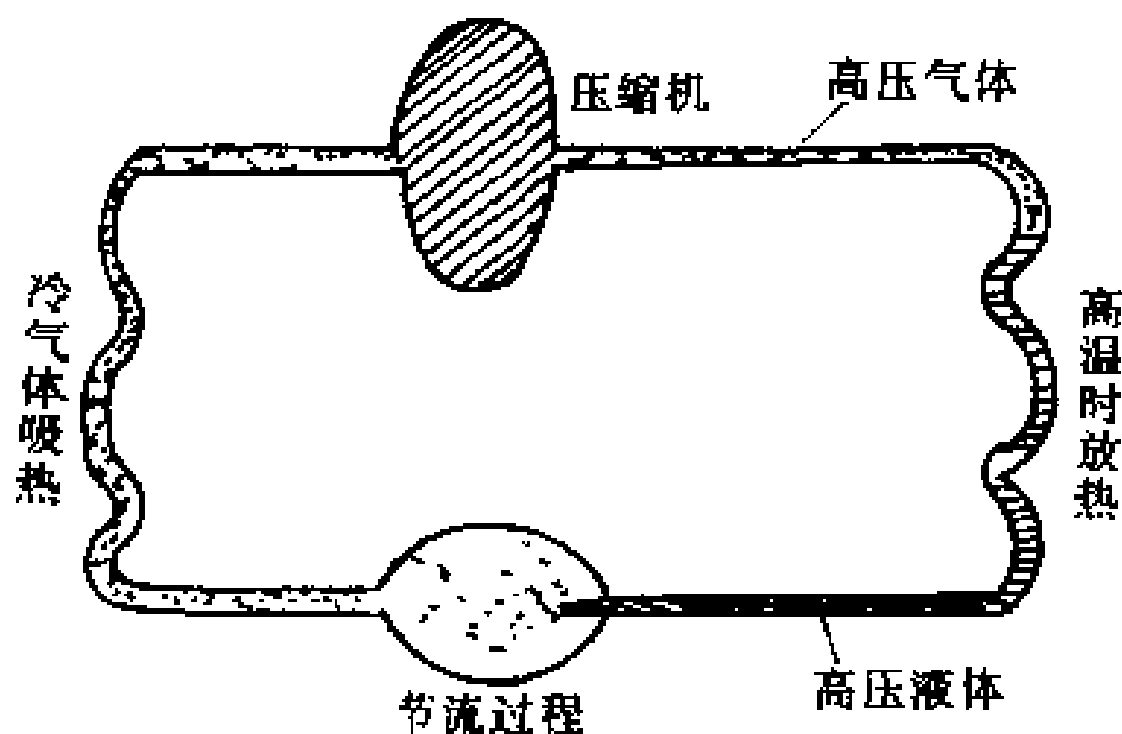


图 7-13

却,它凝聚为液体. 然后,这液体进入喷嘴系统. 这个系统的作用和节流过程相似,氟利昂突然膨胀到低压区去,焦耳-汤姆孙效应使之极度冷却. 这个冷却气体运行到左方蛇形管中时,将从周围(冷区)吸取热量,从而稍许变暖,流回压缩机去. 此处,我们看到,压缩机所作的功是用来把热从冷区运送到热区(右方蛇形管周围)的,排出的热比吸收的热多,所以起到致冷的作用,而对热区来说,由于不断地吸收热量,其温度将愈来愈高.

例题 7-4 有一卡诺致冷机,从温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷藏室吸取热量,而向温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的物体放出热量. 设该致冷机所耗功率为 15 kW ,问每分钟从冷藏室吸取的热量为多少?

解 令 $T_1 = 293\text{ K}$, $T_2 = 263\text{ K}$, 则

$$w = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{263}{30}$$

每分钟做功为

$$A = 15 \times 10^3 \times 60\text{ J} = 9 \times 10^5\text{ J}$$

所以每分钟从冷藏室中吸取的热量为

$$Q_2 = wA = \frac{263}{30} \times 9 \times 10^5\text{ J} = 7.89 \times 10^6\text{ J}$$

此时,每分钟向温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的物体放出的热量为

$$Q_1 = Q_2 + A = 8.79 \times 10^6 \text{ J}$$

例题 7-5 内燃机的循环之一——奥托(N. A. Otto)循环. 内燃机利用液体或气体燃料,直接在气缸中燃烧,产生巨大的压强而做功. 内燃机的种类很多,我们只举活塞经过四个过程完成一个循环(图 7-14)的四动程汽油内燃机(奥托循环)为例. 说明整个循环中各个分过程的特征,并计算这一循环的效率.

解 奥托循环的 4 个分过程如下:

(1) 吸入燃料过程 气缸开始吸入汽油蒸气及助燃空气,此时压强约等于 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$,这是个等压过程(图中过程 ab).

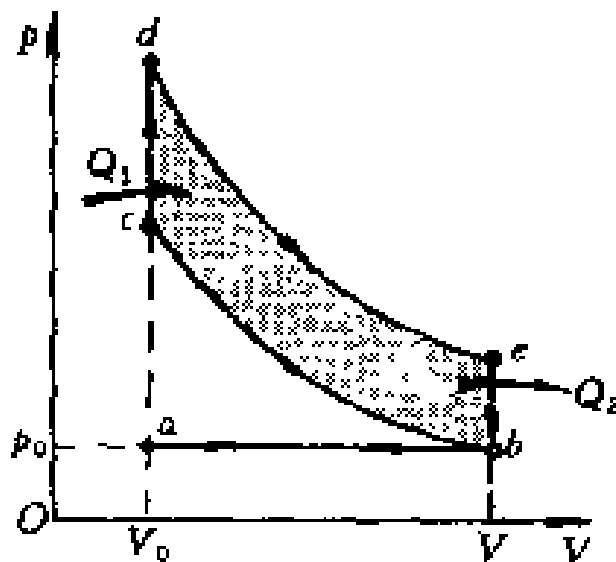


图 7-14 奥托循环

(2) 压缩过程 活塞自右向左移动,将已吸入气缸内的混合气体加以压缩,使之体积减小,温度升高,压强增大. 由于压缩较快,气缸散热较慢,可看作一绝热过程(图中过程 bc).

(3) 爆炸、做功过程 在上述高温压缩气体中,用电火花或其他方式引起气体燃烧爆炸,气体压强随之骤增,由于爆炸时间短促,活塞在这一瞬间移动的距离极小,这近似是个等体过程(图中过程 cd). 这一巨大的压强把活塞向右推动而做功,同时压强也随着气体的膨胀而降低,爆炸后的做功过程可看成一绝热过程(图中过程 de).

(4) 排气过程 开放排气口,使气体压强突然降为大气压,这过程近似于一个等体过程(图中过程 eb),然后再由飞轮的惯性带动活塞,使之从右向左移动,排出废气,这是个等压过程(图中过程 ba).

严格地说,上述内燃机进行的过程不能看作是个循环过程,因为过程进行中,最初的工作物为燃料及助燃空气,后经燃烧,工作

物变为二氧化碳、水汽等废气,从气缸向外排出不再回复到初始状态.但因内燃机做功主要是在 p - V 图上 $bcdeb$ 这一封闭曲线所代表的过程中,为了分析与计算的方便,我们可换用空气作为工作物,经历 $bcdeb$ 这个循环,而把它叫做空气奥托循环.

气体主要在循环的等体过程 cd 中吸热(相当于在爆炸中产生的热),而在等体过程 eb 中放热(相当于随废气而排出的热).设气体的质量为 M ,摩尔质量为 M_{mol} ,摩尔定体热容为 C_v ,则在等体过程 cd 中,气体吸取的热量 Q_1 为

$$Q_1 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_v (T_d - T_c)$$

而在等体过程 eb 中放出的热量则为

$$Q_2 = \frac{M}{M_{\text{mol}}} C_v (T_e - T_b)$$

所以,这个循环的效率应为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_e - T_b}{T_d - T_c} \quad (1)$$

把气体看作理想气体,从绝热过程 de 及 bc 可得如下关系:

$$T_e V^{\gamma-1} = T_d V_0^{\gamma-1}$$

$$T_b V^{\gamma-1} = T_c V_0^{\gamma-1}$$

两式相减得

$$(T_e - T_b) V^{\gamma-1} = (T_d - T_c) V_0^{\gamma-1}$$

亦即

$$\frac{T_e - T_b}{T_d - T_c} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\gamma-1}$$

代入式(1),可得

$$\eta = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

式中 $r = \frac{V}{V_0}$ 叫做压缩比. 计算表明,压缩比愈大,效率愈高. 汽油内

燃机的压缩比不能大于 7, 否则汽油蒸气与空气的混合气体在尚未压缩至 c 点时温度已高到足以引起混合气体燃烧了. 设 $r=7, \gamma=1.4$, 则

$$\eta = 1 - \frac{1}{7^{0.4}} = 55\%$$

实际上汽油机的效率只有 25% 左右.

§ 7-6 热力学第二定律

1. 热力学第二定律

在 19 世纪初期, 由于热机的广泛应用, 使提高热机的效率成为一个十分迫切的问题. 人们根据热力学第一定律, 知道制造一种效率大于 100% 的循环动作的热机只是一种空想, 因为第一类永动机违反能量转换与守恒定律, 所以不可能实现. 但是, 制造一个效率为 100% 的循环动作的热机, 有没有可能呢? 设想的这种热机, 它只从一个热源吸取热量, 并使之全部转变为功; 它不需要冷源, 也没有释放出热量. 这种热机可不违反热力学第一定律, 因而对人们有很大的吸引力. 从一个热源吸热, 并将热全部转变为功的循环动作的热机, 叫做第二类永动机. 有人早就计算过, 如果能制成第二类永动机, 使它从海水吸热而作功的话, 全世界大约有 10^{18} t 海水, 只要冷却 1 K, 就会给出 10^{21} kJ 的热量, 这相当于 10^{14} t 煤完全燃烧所提供的热量! 无数尝试证明, 第二类永动机同样是一种幻想, 也是不可能实现的. 就以上节介绍的卡诺循环来说, 它是个理想循环; 工作物从高温热源吸取热量, 经过卡诺循环, 总要向低温热源放出一部分热量, 才能回复到初始状态. 卡诺循环的效率也总是小于 1 的.

根据这些事实, 开尔文 (W. Thomson, Lord Kelvin) 总结出—条重要原理, 叫做热力学第二定律. 热力学第二定律的开尔文叙述

是这样的：不可能制成一种循环动作的热机，只从一个热源吸取热量，使之全部变为有用的功，而其他物体不发生任何变化。在这一叙述中，我们要特别注意“循环动作”几个字。如果工作物进行的不是循环过程，例如气体作等温膨胀，那么，气体只使一个热源冷却作功而不放出热量便是可能的了。从文字上看，热力学第二定律的开尔文叙述反映了热功转换的一种特殊规律。

1850年，克劳修斯(R. J. E. Clausius)在大量事实的基础上提出热力学第二定律的另一种叙述：热量不可能自动地从低温物体传向高温物体。从上一节卡诺致冷机的分析中可以看出，要使热量从低温物体传到高温物体，靠自发地进行是不可能的，必须依靠外界作功。克劳修斯的叙述正是反映了热量传递的这种特殊规律。

在热功转换这类热力学过程中，利用摩擦，功可以全部变为热；但是，热量却不能通过一个循环过程全部变为功。在热量传递的热力学过程中，热量可以从高温物体自动传向低温物体，但热量却不能自动从低温物体传向高温物体。由此可见，自然界中出现的热力学过程是有单方向性的，某些方向的过程可以自动实现而另一方向的过程则不能。热力学第一定律说明在任何过程中能量必须守恒，热力学第二定律却说明并非所有能量守恒的过程均能实现。热力学第二定律是反映自然界过程进行的方向和条件的一个规律，在热力学中，它和第一定律相辅相成，缺一不可，同样是非常重要的。

从这里还可以看到，我们为什么在热力学中要把作功及传递热量这两种能量传递方式加以区别，就是因为热量传递具有只能自动从高温物体传向低温物体的方向性。

2. 两种表述的等价性

热力学第二定律的两种表述，乍看起来似乎毫不相干，其实，二者是等价的。可以证明，如果开尔文叙述成立，则克劳修斯叙述也成立；反之，如果克劳修斯叙述成立，则开尔文叙述也成立。下

面,我们用反证法来证明两者的等价性.

假设开尔文叙述不成立,亦即允许有一循环 E 可以只从高温热源 T_1 取得热量 Q_1 ,并把它全部转变为功 A (图 7-15). 这样我们再利用一个逆卡诺循环 D 接受 E 所作的功 $A(=Q_1)$,使它从低温热源 T_2 取得热量 Q_2 ,输出热量 Q_1+Q_2 给高温热源. 现在,把这两个循环总的看成一部复合致冷机,其总的结果是,外界没有对它做功而它却把热量 Q_2 从低温热源传给了高温热源. 这就说明,如果开尔文叙述不成立,则克劳修斯叙述也不成立. 反之,也可以证明如果克劳修斯叙述不成立,则开尔文叙述也必然不成立.

热力学第二定律可以有多种叙述,人们之所以公认开尔文叙述和克劳修斯叙述是该定律的标准叙述,其原因之一是热功转换与热量传递是热力学过程中最有代表性的典型事例,又正好分别被开尔文和克劳修斯用作定律的叙述,而且这两种叙述彼此等效;原因之二是他们两人是历史上最先完整地提出热力学第二定律的人,为了尊重历史和肯定他们的功绩,所以就采用了这两种叙述.

例题 7-6 试证在 p - V 图上两条绝热线不能相交.

解 假定两条绝热线 I 与 II 在 p - V 图上相交于一点 A,如图 7-16 所示. 现在,在图上再画一等温线 III,使它与两条绝热线组成

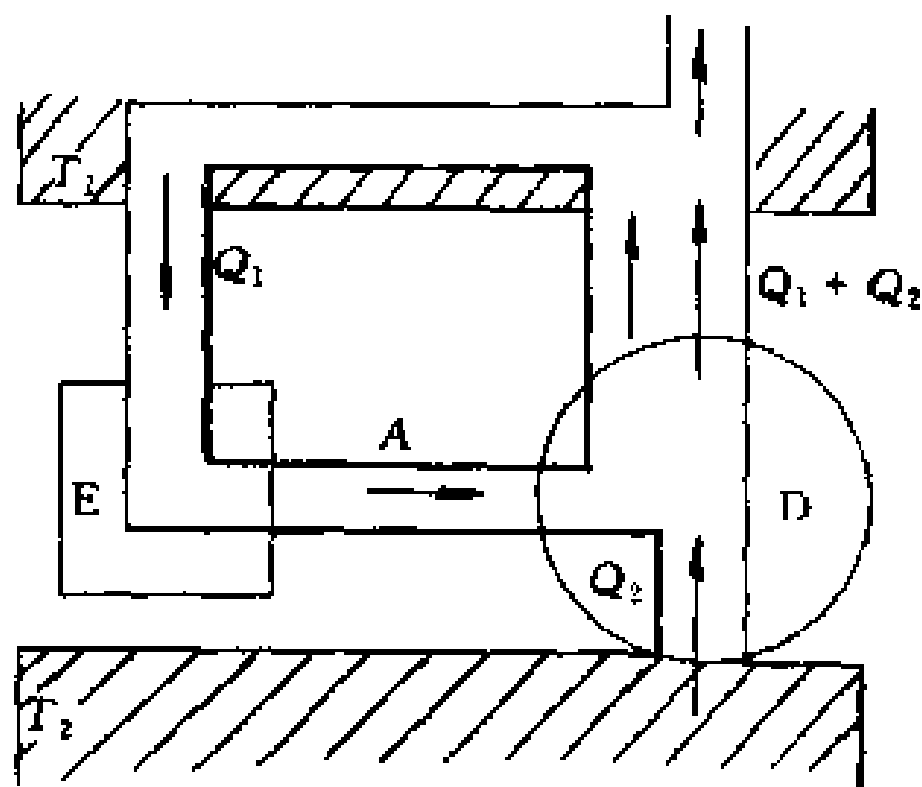


图 7-15

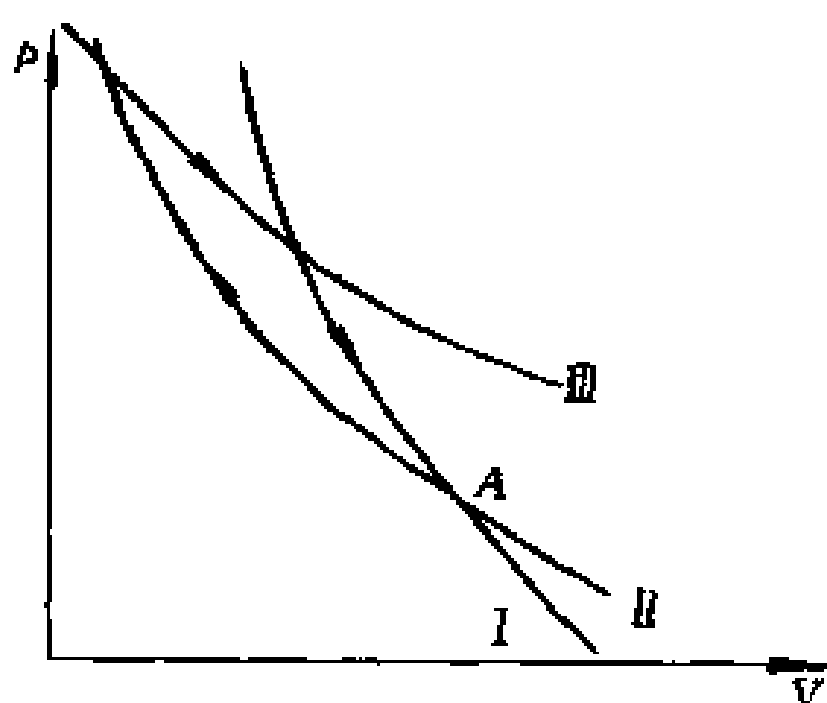


图 7-16

一个循环. 这个循环只有一个单热源, 它把吸收的热量全部转变为功即 $\eta=100\%$, 并使周围没有变化. 显然, 这是违反热力学第二定律的, 因此两条绝热线不能相交.

§ 7-7 可逆过程与不可逆过程 卡诺定理

1. 可逆过程与不可逆过程

为了进一步研究热力学过程方向性的问题, 有必要介绍可逆过程与不可逆过程的概念.

设有一个过程, 使物体从状态 A 变为状态 B. 对它来说, 如果存在另一个过程, 它不仅使物体进行反向变化, 从状态 B 回复到状态 A, 而且当物体回复到状态 A 时, 周围一切也都各自回复原状, 则从状态 A 进行到状态 B 的过程是个可逆过程. 反之, 如对于某一过程, 不论经过怎样复杂曲折的方法都不能使物体和外界恢复到原来状态而不引起其它变化, 则此过程就是不可逆过程.

如果单摆不受到空气阻力和其他摩擦力的作用, 则当它离开某一位置后, 经过一个周期又回到原来位置, 且周围一切都没有变化, 因此单摆的摆动是一可逆过程. 由此可以看出, 单纯的、无机械能耗散的机械运动过程是可逆过程.

现在我们分析热力学过程的性质. 例如, 通过摩擦, 功变为热量的过程, 根据热力学第二定律, 热量不可能通过循环过程全部变为功, 因此功通过摩擦转换为热量的过程就是一不可逆过程. 又如热量直接从高温物体传向低温物体也是一不可逆过程, 因为根据热力学第二定律, 热量不能再自动地从低温物体传向高温物体.

以上两个例子是可以直接用热力学第二定律来判明的不可逆过程. 现在我们再举两个不可逆过程的例子, 它们要间接用热力学第二定律来判明.

设有一容器分为 A、B 两室, A 室中贮有理想气体, B 室中为

真空(图 7-17). 如果将隔板抽开, A 室中的气体将向 B 室膨胀, 这是气体对真空的自由膨胀, 最后气体将均匀分布于 A、B 两室中, 温度与原来温度相同. 气体膨胀后, 我们仍可用活塞将气体等温地压回 A 室, 使气体回到初始状态; 不过应该注意, 此时我们必须对气体做功, 所作的功转化为气体向外界传出的热量, 根据热力学第二定律, 我们无法通过循环过程再将这热量完全转化为功, 所以气体对真空的自由膨胀过程是不可逆过程.

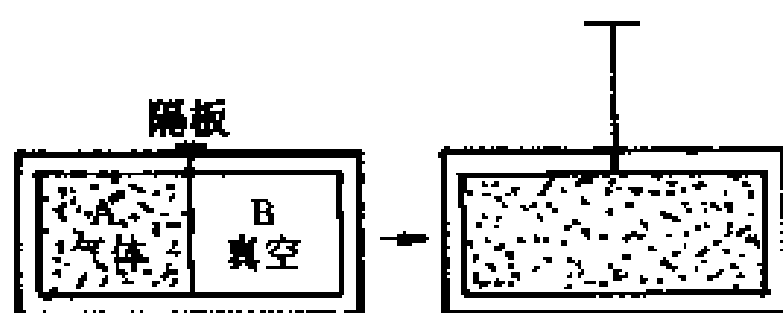


图 7-17 气体的自由膨胀

气体迅速膨胀的过程也是不可逆的. 气缸中气体迅速膨胀时, 活塞附近气体的压强小于气体内部的压强. 设气体内部的压强为 p , 气体迅速膨胀一微小体积 ΔV , 则气体所作的功 A_1 将小于 $p\Delta V$. 然后, 将气体压回原来体积, 活塞附近气体的压强不能小于气体内部的压强, 外界所作的功 A_2 不能小于 $p\Delta V$. 因此, 迅速膨胀后, 我们虽然可以将气体压缩, 使它回到原来状态, 但外界必须多作功 $A_2 - A_1$; 功将增加气体的内能, 而后以热量形式放出. 根据热力学第二定律, 我们不能通过循环过程再将这部分热量全部变为功; 所以气体迅速膨胀的过程也是不可逆过程. 只有当气体膨胀非常缓慢, 活塞附近的压强非常接近于气体内部的压强 p 时, 气体膨胀一微小体积 ΔV 所作的功恰好等于 $p\Delta V$, 那么我们就可能非常缓慢地对气体做功 $p\Delta V$, 将气体压回原来体积. 所以, 只有非常缓慢的亦即平衡的膨胀过程, 才是可逆的膨胀过程. 同理, 我们也可以证明, 只有非常缓慢的亦即平衡的压缩过程, 才是可逆的压缩过程.

由上可知, 在热力学中, 过程的可逆与否和系统所经历的中间状态是否平衡密切相关. 只有过程进行得无限地缓慢, 没有由于摩

擦等引起机械能的耗散,由一系列无限接近于平衡状态的中间状态所组成的平衡过程,才是可逆过程.当然,这在实际情况中是办不到的.我们可以实现的只是与可逆过程非常接近的过程,也就是说可逆过程只是实际过程在某种精确度上的极限情形.

实践中遇到的一切过程都是不可逆过程,或者说只是或多或少地接近可逆过程.研究可逆过程,也就是研究从实际情况中抽象出来的理想情况,可以基本上掌握实际过程的规律性,并可由此出发去进一步找寻实际过程的更精确的规律.

自然现象中的不可逆过程是多种多样的,各种不可逆过程之间存在着内在的联系.由热功转化的不可逆性证明气体自由膨胀的不可逆性,就是反映了这种内在联系.

2. 卡诺定理

卡诺循环中每个过程都是平衡过程,所以卡诺循环是理想的可逆循环.由可逆循环组成的热机叫做可逆机.

从热力学第二定律可以证明热机理论中非常重要的卡诺定理,它指出:

(1) 在同样高低温热源(高温热源的温度为 T_1 , 低温热源的温度为 T_2)之间工作的一切可逆机,不论用什么工作物,效率都等于 $\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$.

(2) 在同样高低温热源之间工作的一切不可逆机的效率,不可能高于(实际上是小于)可逆机,即

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺定理指出了提高热机效率的途径.就过程而论,应当使实际的不可逆机尽量地接近可逆机.对高温热源和低温热源的温度来说,应该尽量地提高两热源的温差,温差愈大则热量的可利用的价值也愈大.但是在实际热机中,如蒸气机等,低温热源的温

度,就是用来冷却蒸气的冷凝器的温度.想获得更低的低温热源温度,就必须用致冷机,而致冷机要消耗外功,因此用降低低温热源的温
 度来提高热机的效率是不经济的,所以要提高热机的效率应当从提高高温热源的温
 度着手.

3. 卡诺定理的证明

(1) 在同样高低温热源之间工作的一切可逆机,不论用什么工作物,它们的效率均等于 $\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$.

设有两热源:高温热源,温度为 T_1 ;低温热源,温度为 T_2 .一卡诺理想可逆机 E 与另一可逆机 E' (不论用什么工作物),在此两热源之间工作(图 7-18),设法调节使两热机可作相等的功 A .现在使两机结合,由可逆机 E' 从高温热源吸取热量 Q'_1 ,向低温热源放出热量 $Q'_2 = Q'_1 - A$,它的效率为 $\eta' = \frac{A}{Q'_1}$.可逆机 E' 所做的功 A 恰好供给卡诺机 E ,而使 E 逆向进行,从低温热源吸取热量 $Q_2 = Q_1 - A$,向高温热源放出热量 Q_1 ,卡诺机效率为 $\eta = \frac{A}{Q_1}$.我们试用反证法,先假设 $\eta' > \eta$.由

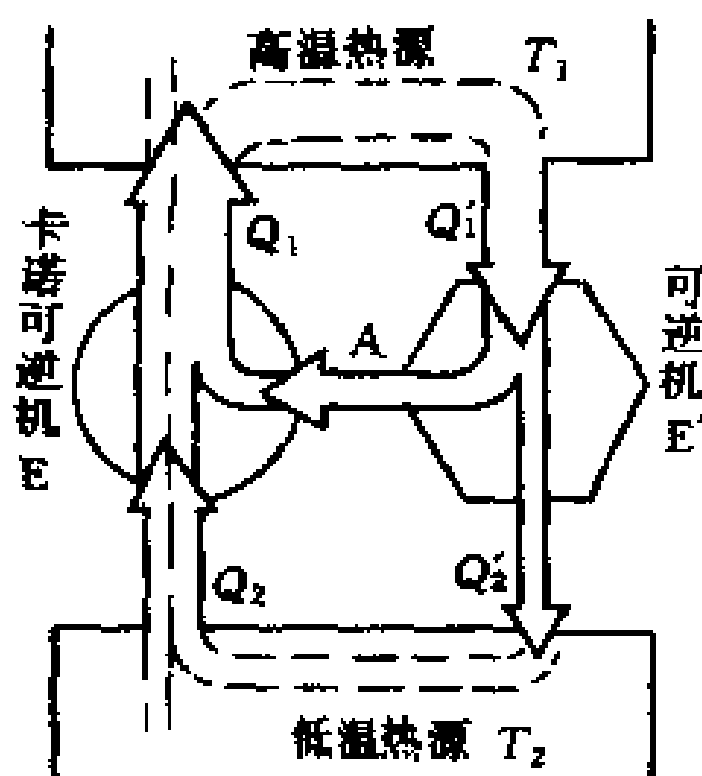


图 7-18 卡诺定理的证明

$$\frac{A}{Q'_1} > \frac{A}{Q_1}, \text{ 可知 } Q'_1 < Q_1$$

由

$$Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2, \text{ 可知 } Q'_2 < Q_2$$

在两机一起运行时,可把它们看作一部复合机,结果成为外界没有对这复合机做功,而复合机却能将热量 $Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1$ 从低温热源送至高温热源,这就违反了热力学第二定律.所以 $\eta' > \eta$ 为不

可能,即 $\eta \geq \eta'$.

反之,使卡诺机 E 正向运行,而使可逆机 E' 逆向运行,则又可证明 $\eta > \eta'$ 为不可能,即 $\eta \leq \eta'$. 从上述两个结果中可知 $\eta' > \eta$, 或 $\eta > \eta'$ 均不可能,只有 $\eta = \eta'$ 才成立,也就是说在相同的 T_1 和 T_2 两温度的高低温热源间工作的一切可逆机,其效率均等于 $1 - \frac{T_2}{T_1}$.

(2) 在同样的高温热源和同样的低温热源之间工作的不可逆机,其效率不可能高于可逆机.

如果用一只不可逆机 E'' 来代替上节中所说的 E'. 按同样方法,我们可以证明 $\eta'' > \eta$ 为不可能,即只有 $\eta \geq \eta''$. 由于 E'' 是不可逆机,因此无法证明 $\eta \leq \eta''$.

所以结论是 $\eta \geq \eta''$, 也就是说,在相同的 T_1 和 T_2 两温度的高低温热源间工作的不可逆机,它的效率不可能大于可逆机的效率.

§ 7-8 熵

1. 熵的存在

根据热力学第二定律,我们论证了一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的. 这就是说,一个过程产生的效果,无论用什么曲折复杂的方法,都不能使系统恢复原状而不引起其它变化. 例如,在一系统中,有两个温度不同的物体相接触,这时热量总是从高温物体向低温物体传递,直到两物体处于热平衡为止. 与之相反的过程,即热量自动地从低温物体向高温物体传递,而把前一过程的效果完全消除的现象则绝无发生的可能. 又如,气体能自动地向真空作自由膨胀,从而充满整个容器,但是不可能产生气体自动地向一边收缩而使另一边出现真空的现象.

从这些现象的共同特点可以看出:当给定系统处于非平衡态时,总要发生从非平衡态向平衡态的自发性过渡;反之,当给定系

统处于平衡态时,系统却不可能发生从平衡态向非平衡态的自发性过渡. 我们希望能找到一个与系统平衡状态有关的状态函数, 根据这个状态函数单向变化的性质来判断实际过程进行的方向. 下面, 我们将看到, 这个新的状态函数确实是存在的.

已知理想气体卡诺热机的效率是

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

这里, 我们改用 Q_2 表示气体从低温热源吸收的热量, 因为 Q_2 是负值, 所以上式中 Q_2 之前用了正号. 从上式可知

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

根据卡诺定理, 这个公式对任何可逆卡诺机都适用, 并与工作物质无关. 现把上式改写成

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

或
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

此式说明在卡诺循环中, 量 $\frac{Q}{T}$ 的总和等于零. (注意到 Q_1 和 Q_2 都表示气体在等温过程中所吸收的热量.)

现在让我们考虑一个可逆循环 $abcdefghija$, 如图 7-19 所示, 它由几个等温过程和绝热过程组成. 把绝热线 bh 和 cg 画出后, 可以看出, 这个循环过程相当于 3 个可逆卡诺循环 $abija$, $bcghb$, $defgd$. 因此, 对整个循环过程, 量 $\frac{Q}{T}$ 的和就简单地等于 3 个卡诺循环的 $\frac{Q}{T}$ 的和, 所以有

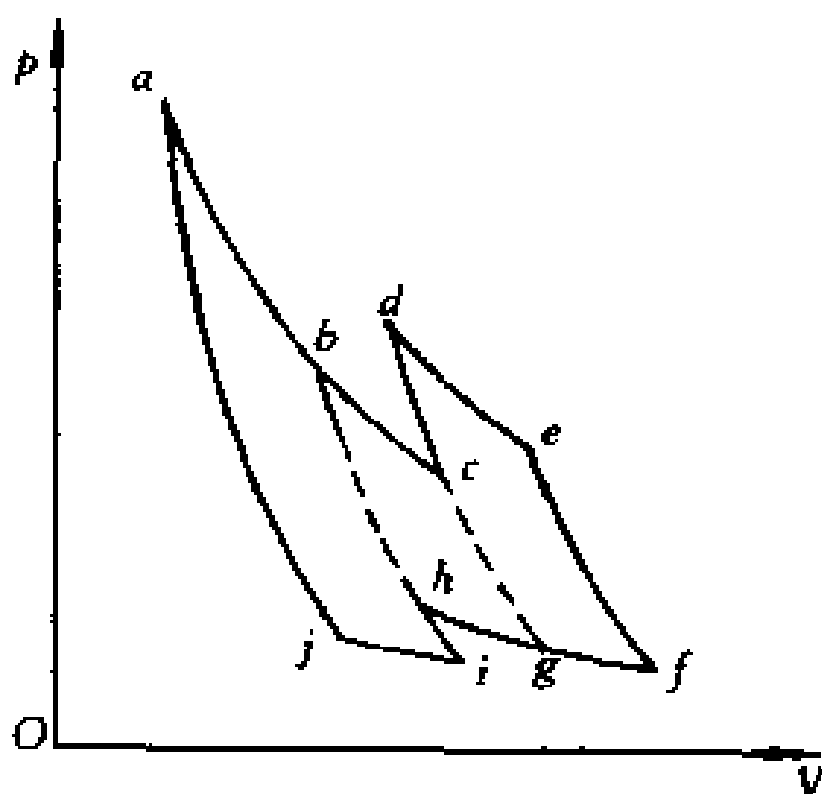


图 7-19 一个可逆循环, 具有

$$\sum \frac{Q}{T} = 0 \text{ 的特性}$$

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

实际上,对于任意可逆循环,一般都可近似地看作由许多卡诺循环组成,而且所取的卡诺循环数目越多就越接近于实际的循环过程,如图 7-20 所示.在极限情况下,循环的数目趋于无穷大,因

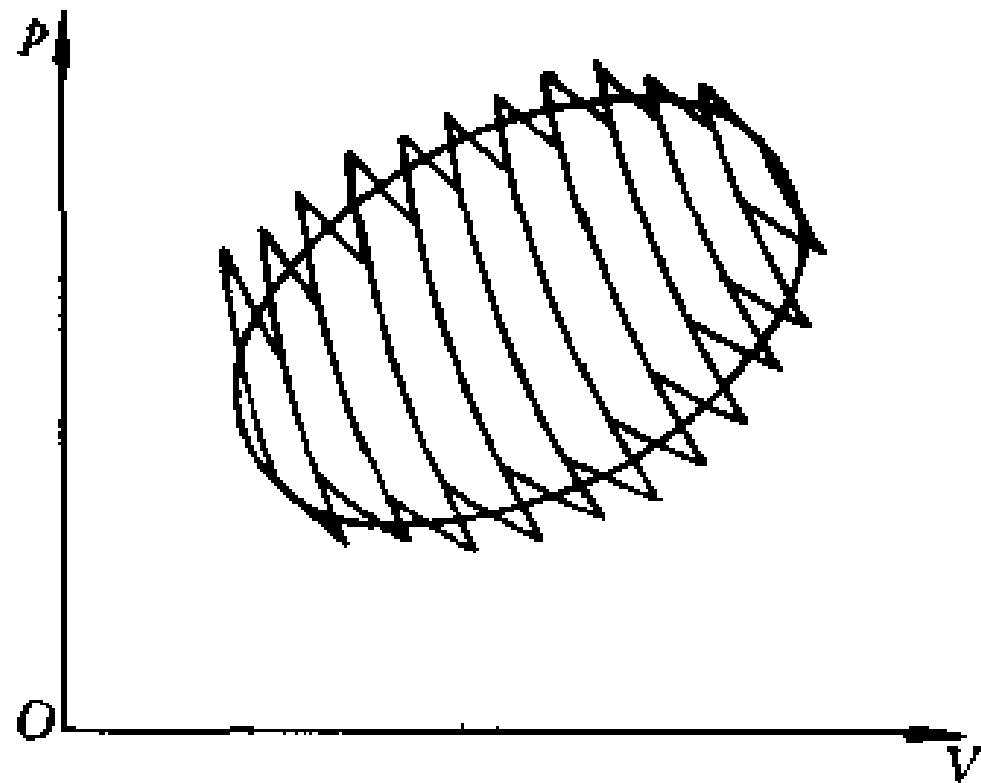


图 7-20 任一可逆循环,具有 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ 的特性

而对 $\frac{Q}{T}$ 由求和变为积分.于是,对任一可逆循环有

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = 0 \quad (7-28)$$

式中 \oint 表示积分沿整个循环过程进行, dQ 表示在各无限短的过程中吸收的微小热量.

我们把式(7-28)用于图 7-21 中的 $1a2b1$ 循环,就可得出熵存在的结论.这时

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \int_{1a2} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} + \int_{2b1} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = 0$$

或写成

$$\int_{1a2} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = - \int_{2b1} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \int_{1b2} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$$

上式表明,系统从状态 1 变为状态 2,可用无限多种方法进行;在所有这些可逆过程中,系统可得到极不同的热量,但在所有情况

中, $\int \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$ 将有相同的数值. 这就是说, $\int \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}$ 与过程无关,

只依赖于始末状态. 因此, 系统确实存在一个状态函数, 我们把这个状态函数叫做熵, 并以 S 表示之. 如以 S_1 和 S_2 分别表示状态 1 和状态 2 时的熵, 那么系统沿可逆过程从状态 1 变到状态 2 时熵的增量

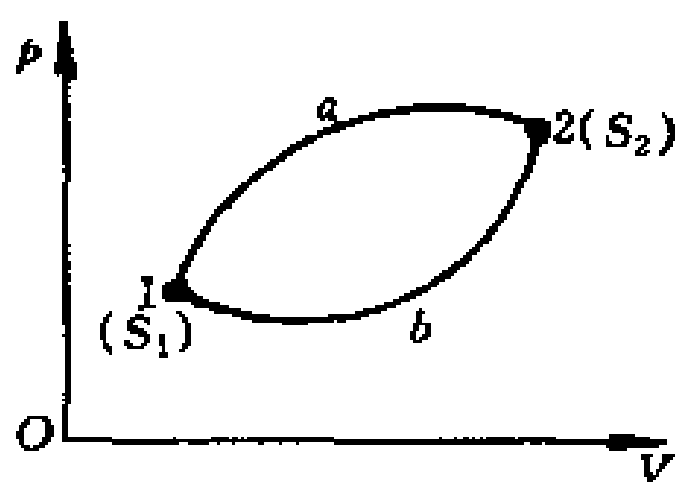


图 7-21 一个新的状态函数
——熵的引入

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} \quad (7-29)$$

对于一段无限小的可逆过程, 上式可写成微分形式,

$$\boxed{dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}}} \quad (7-30)$$

亦即, 在可逆过程中, 可把 $\frac{dQ}{T}$ 看作系统的熵变. 而且, 从式(7-28)还可看出: 在一个可逆循环中, 系统的熵变等于零. 这些结论都是很重要的.

2. 自由膨胀的不可逆性

现在, 我们应用熵的概念讨论不可逆过程. 自由膨胀是不可逆过程的典型例子, 通过对它的不可逆性所作的微观剖析, 将使我们认识更加深刻.

设理想气体在膨胀前的体积为 V_1 , 压强为 p_1 , 温度为 T , 熵为 S_1 , 膨胀后体积变为 $V_2 (V_2 > V_1)$, 压强降为 $p_2 (p_2 < p_1)$, 而温度不变. 因气体现在的状态不同于初状态, 它的熵可能变化, 用 S_2 表示这时的熵. 我们来计算这一过程中的熵变. 有人考虑到在自由膨胀中, $dQ=0$, 于是由式(7-30)求得 $dS = \frac{dQ}{T} = 0$, 这是错误的. 因为只

有对可逆过程,才能把 $\frac{dQ}{T}$ 理解为熵的变化.为了计算系统在不可逆过程中的熵变,要利用熵是状态函数的性质.这就是说,熵的变化只决定于初态与终态,而与所经历的过程无关.因此,我们可任意设想一个可逆过程,使气体从状态1变为状态2,从而计算这一过程中的熵变,所得结果应该是一样的.在自由膨胀的情况下,我们假设一可逆等温膨胀过程,让气体从 V_1, p_1, T 和 S_1 变化为 V_2, p_2, T 和 S_2 .在这等温过程中,系统的熵也是从 S_1 变到 S_2 ,但所吸收的热量 $dQ > 0$.因在等温过程中,气体温度不变,系统对外做功,其值与气体从外界吸收的热量相等,所以熵的变化为

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} \\ &= \frac{M}{M_{\text{mol}}} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= \frac{M}{M_{\text{mol}}} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned}$$

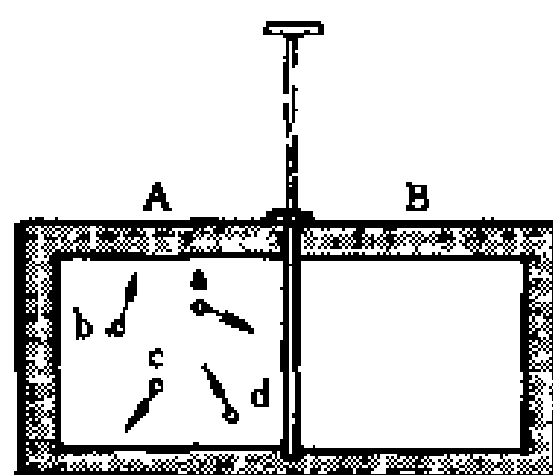


图 7-22 气体自由膨胀
不可逆性的统计意义

这就是说,气体在自由膨胀这个不可逆过程中,它的熵是增加的.

气体自由膨胀的不可逆性,可用气体动理论的观点给以解释.

如图 7-22 所示,用隔板将容器分成容积相等的 A、B 两室,使 A 部充满气体, B 部保持真空.我们考虑气体中任一个分子,比如分子 a.在隔板抽掉前,它只能在 A 室运动;把隔板抽掉后,它就在整个容器中运动,由于碰撞,它就可能一会儿在 A 室,一会儿又跑到 B 室.因此,就单个分子看来,它是有可能自动地退回到 A 室的,因为它在 A、B 两室的机会是均等的,所以退回到 A 室的概率是 $\frac{1}{2}$.如果我们考虑 4 个分子,把隔板抽掉后,它们将在整个容器内运动,如果以 A 室和 B 室来分类,则这 4 个分子在容器中的分布有 16 种可能.每一种分布状态出现的概率相等,情况见下表:

| | | 分 子 的 分 布 | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|---|-----------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|--------|
| 容 器 的 部 分 | A | 0 | abcd | a | b | c | d | bcd | acd | abd | abc | ab | ac | ad | bc | bd | cd | 总 计 |
| | B | abcd | 0 | bcd | acd | abd | abc | a | b | c | d | cd | bd | bc | ad | ac | ab | |
| 状态数 | | 1 | 1 | 4 | | | | 4 | | | | 6 | | | | 16 | | |

从表中可以看出：4 个分子同时退回到 A 室的可能性是存在的，其概率为 $\frac{1}{16} = \frac{1}{2^4}$ 。但比一个分子退回到 A 室的概率少多了。相应的计算可以证明：如果共有 N 个分子，若以分子处在 A 室或 B 室来分类，则共有 2^N 种可能的分布，而全部 N 个分子都退回到 A 室的概率为 $\frac{1}{2^N}$ 。例如，对 1 mol 的气体来说， $N \approx 6 \times 10^{23}$ ，所以当气体自由膨胀后，所有这些分子全都退回到 A 室的概率是 $\frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}}$ ，这个概率是如此之小，实际上是不会实现的。

由以上的分析可以看到，如果我们以分子在 A 室或 B 室分布的情况来分类，把每一种可能的分布称为一个微观状态，则 N 个分子共有 2^N 个可能的概率均等的微观状态，但是全部气体都集中在 A 室这样的宏观状态却仅包含了一个可能的微观状态，而基本上是均匀分布的宏观状态却包含了 2^N 个可能的微观状态中的绝大多数。一个宏观状态，它所包含的微观状态的数目愈多，分子运动的混乱程度就愈高，实现这个宏观状态的方式为数也愈多，亦即这个宏观状态出现的概率也愈大。就全部气体都集中回到 A 室这样的宏观状态来说，它只包含了一个可能的微观状态，分子运动显得很有秩序，很有规则，亦即混乱程度极低，实现这种宏观状态的方式只有一个，因而这个宏观状态出现的概率也就小得接近于零。由此可见，自由膨胀的不可逆性，实质上反映了这个系统内部发生的过程总是由概率小的宏观状态向概率大的宏观状态进行，亦即由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行的，与之相反的过程，没有外界的影响是不可能自动实现

的。

3. 玻尔兹曼关系

根据上面的分析,我们用 W 表示系统(宏观)状态所包含的微观状态数,或把 W 理解为(宏观)状态出现的概率,并叫做热力学概率或系统的状态概率。考虑到在不可逆过程中,有两个量同时在增加:一个是状态概率 W ,一个是熵,因此自然可以设想这两者之间应有如下联系:

$$S = k \ln W \quad (7-31)$$

其中 k 是玻尔兹曼常量,上式叫做玻尔兹曼关系,是玻尔兹曼首先从理论上予以证明的。熵的这个定义表明它是分子热运动无序性或混乱性的量度。为什么这样说呢?以气体为例,分子数目愈多,它可以占有体积愈大,分子所可能出现的位置与速度就愈多样化。这时,系统可能出现的微观状态就愈多,我们说分子运动的混乱程度就愈高。如果把气体分子设想为都处于同一速度元间隔与同一空间元间隔之内,则气体的分子运动将是很有规则的,混乱程度应该是零。显然,由于这时宏观状态只包含一个微观状态,亦即系统的宏观状态只能以一种方式产生出来,所以状态的热力学概率是 1,代入式(7-31)而得到熵等于零的结果。但是,如果系统的宏观状态包含许多微观状态,那么,它就能以许多方式产生出来, W 将是很大的。高度可能的宏观状态的熵因而也是大的。对自由膨胀这类不可逆过程来说,实质上表明这个系统内自发进行的过程总是沿着熵增加的方向进行的。

最后,我们将通过具体过程中分子运动无序性的增减来说明熵的增减。例如,在等压膨胀过程中,由于压强不变,所以体积增大的同时温度也在上升。体积的增大,表明气体分子空间分布的范围变大了;而温度的升高,则意味着气体内大部分分子的速率分布范围在扩大。这两种分布范围的变大,使气体分子运动的混乱程度增加,因而熵是增大的。又如在等温膨胀过程中,在内能不变条件下,

因气体体积的增大,分子可能占有的空间位置增多了,可能出现的微观状态的数目(即状态概率)也因而增加,混乱度增高,熵是变大的.在等体降温过程中,由于温度的降低,麦克斯韦速率分布曲线变得高耸起来,气体中大部分分子速率分布的范围变窄,因此分子运动的混乱程度有所改善,熵将是减小的.最有意义的是绝热过程,对绝热膨胀来说,因系统体积的增大,分子运动的混乱程度是增大的,但系统温度的降低,却使分子运动的混乱程度减少.计算表明,在可逆的绝热过程中,这两个截然相反的作用恰好相互抵消.因此,可逆的绝热过程是个等熵过程.

例题 7-7 试用式(7-31)计算理想气体在等温膨胀过程中的熵变.

解 在这个过程中,对于一指定分子,在体积为 V 的容器内找到它的概率 W_1 是与这个容器的体积成正比的,即

$$W_1 = cV$$

式中 c 是比例系数,对于 N 个分子,它们同时在 V 中出现的概率 W ,等于各单个分子出现概率的乘积,而这个乘积也就是在 V 中由 N 个分子所组成的宏观状态的概率,即

$$W = (W_1)^N = (cV)^N$$

由式(7-31)得系统的熵为

$$S = k \ln W = kN \ln(cV)$$

经等温膨胀,熵的增量为

$$\begin{aligned} \Delta S &= kN \ln(cV_2) - kN \ln(cV_1) = kN \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{R}{N_A} \frac{N_A M}{M_{\text{mol}}} \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{M}{M_{\text{mol}}} R \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

事实上,这个结果已在自由膨胀的论证中用式(7-29)计算出来了.

§ 7-9 熵增加原理 热力学第二定律的统计意义

1. 熵增加原理

我们在上节已经指出,可逆的绝热过程是个等熵过程,系统的熵是不变的.上节讨论的自由膨胀过程也是个绝热过程,但它是个不可逆的绝热过程,具有明显的单方向性.这时,系统的熵不是不变而是增加了.

不可逆过程的另一典型例子是热传导,它也是一个具有明显单方向性的过程,在这个过程中,系统的熵又是怎样变化的呢?设有温度不同的两物体 1 和 2,它们与外界没有能量交换.当两者相互接触,如果 $T_1 > T_2$,那么,在一个很短时间内将有热量 dQ 从物体 1 传到物体 2.显然,对每个物体来说,进行的都不是绝热过程,但它们与外界没有能量交换.我们把与外界不发生任何相互作用的系统叫做封闭系统.这样,物体 1 与物体 2 组成了一个封闭系统.对一个封闭系统来说,不论系统内各物体间发生了什么过程(包括热传导),作为整个系统而言,过程是绝热的.现在,我们考察上述这个封闭系统中的熵变情况.当物体 1 向物体 2 传递微小热量 dQ 时,两者的温度都不会显著改变,我们可设想一可逆的等温过程来计算熵变.这样,物体 1 的熵变是 $-\frac{dQ}{T_1}$,物体 2 的熵变是

$\frac{dQ}{T_2}$.于是,系统总的熵变为

$$\frac{dQ}{T_2} - \frac{dQ}{T_1}$$

由于 $T_1 > T_2$,上式将大于零.这说明在封闭系统中的热传导过程也引起了整个系统熵的增加.

综上所述,无论是自由膨胀还是热传导,对于这些发生在封闭系统中的典型的不可逆过程,系统的熵总是增加的.在实际过程

中,无论是自由膨胀,或者是摩擦,或者是热传导,都是不可避免的.实际过程的不可逆性,都归结为它们或多或少地和这些典型的不可逆过程有关联.因此,我们的结论是,在封闭系统中发生的任何不可逆过程,都导致了整个系统的熵的增加,系统的总熵只有在可逆过程中才是不变的.这个普遍结论叫做熵增加原理.熵增加原理只能用之于封闭系统或绝热过程.倘若不是封闭系统或不是绝热过程,则借助外界作用,使系统的熵减小是可能的.例如,在可逆的等温膨胀中熵增加,而在可逆的等温压缩中熵减少.但是,如把系统和外界作为整个封闭系统考虑,则系统的总熵是不可能减少的.在可逆过程的情况下,总熵保持不变,而在不可逆过程的情况下,总熵一定增加,因此,我们可以根据总熵的变化判断实际过程进行的方向和限度.也正是基于这个原因,我们把熵增加原理看作是热力学第二定律的另一叙述形式.

2. 热力学第二定律的统计意义

在气体自由膨胀的讨论中,我们介绍了玻尔兹曼关系,从统计意义上了解了自由膨胀的不可逆性.现在,将对另外几个典型的不可逆过程作类似的讨论.

对于热量传递,我们知道,高温物体分子的平均动能比低温物体分子的平均动能要大,两物体相接触时,能量从高温物体传到低温物体的概率显然比反向传递的概率大很多.对于热功转换,功转化为热是在外力作用下宏观物体的有规则定向运动转变为分子无规则运动的过程,这种转换的概率大.反之,热转化为功则是分子的无规则运动转变为宏观物体的有规则运动的过程,这种转化的概率小.所以热力学第二定律在本质上是一条统计性的规律.

一般说来,一个不受外界影响的封闭系统,其内部发生的过程,总是由概率小的状态向概率大的状态进行,由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行.这才是熵增加原理的实质,也是热力学第二定律统计意义之所在.

例题 7-8 今有 1 kg 0 °C 的冰融化成 0 °C 的水, 求其熵变(设冰的熔解热为 3.35×10^5 J/kg).

解 在这个过程中, 温度保持不变, 即 $T = 273$ K. 计算时设冰从 0 °C 的恒温热源中吸热, 过程是可逆的, 则

$$\begin{aligned} S_{*} - S_{*} &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} \\ &= \frac{1 \times 3.35 \times 10^5}{273} \text{ J/K} = 1.22 \times 10^3 \text{ J/K} \end{aligned}$$

在实际熔解过程中, 冰须从高于 0 °C 的环境中吸热. 冰增加的熵超过环境损失的熵, 所以, 若将系统和环境作为一个整体来看, 在这过程中熵也是增加的.

如让这个过程反向进行, 使水结成冰, 将要向低于 0 °C 的环境放热. 对于这样的系统, 同样导致熵的增加.

例题 7-9 有一热容为 C_1 、温度为 T_1 的固体与热容为 C_2 、温度为 T_2 的液体共置于一绝热容器内. (1) 试求平衡建立后, 系统最后的温度; (2) 试确定系统总的熵变.

解 (1) 因能量守恒, 要求一物体丧失的热量等于另一物体获得的热量; 设最后温度为 T' , 则有

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 &= -\Delta Q_2 \\ C_1(T' - T_1) &= -C_2(T' - T_2) \end{aligned}$$

由此得

$$T' = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

(2) 对于无限小的变化来说, $dQ = CdT$. 设固体的升温过程是可逆的, 则 $\Delta S_1 = \int \frac{dQ_1}{T}$; 设想液体的降温过程也是可逆的, 则 $\Delta S_2 = \int \frac{dQ_2}{T}$. 于是, 我们求得总的熵变为

$$\Delta S = \int \frac{dQ_1}{T} + \int \frac{dQ_2}{T}$$

$$\begin{aligned}
&= C_1 \int_{T_1}^{T'} \frac{dT}{T} + C_2 \int_{T_2}^{T'} \frac{dT}{T} \\
&= C_1 \ln \frac{T'}{T_1} + C_2 \ln \frac{T'}{T_2}
\end{aligned}$$

读者应当证明 $\Delta S > 0$, 并说明这是为什么。

3. 熵增与能量退化

熵与能都是状态函数, 两者关系密切, 而意义完全不同。“能”这一概念是从正面量度运动的转化能力的, 能愈大, 运动转化的能力愈大; 熵却是从反面, 即运动不能转化的一面量度运动转化的能力, 熵愈大, 系统的能量将有越来越多的部分不再可供利用, 所以熵表示系统内部能量的“退化”或“贬值”, 或者说, 熵是能量不可用程度的量度。我们知道的能量不仅有形式上的不同, 而且还有质的差别。机械能和电磁能是可以被全部利用的有序能量, 而内能则是不能全部转化的无序能量。无序能量的可资利用的部分要视系统对环境的温差而定, 其百分比的上限是 $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ 。由此可见, 无序能量总有一部分被转移到环境中去, 而无法全部用来作功。当一个高温物体与一个低温物体相接触, 其间发生热量的传递, 这时系统的总能量没有变化, 但熵增加了。这部分热量传给低温物体后, 成为低温物体的内能。要利用低温物体的内能作功, 必须使用热机和另一个温度比它更低的冷源。但因低温物体和冷源的温差要比高温物体和同一冷源的温差为小, 所以内能转变为功的可能性, 两相比较, 由于热量的传递而降低了。熵增加意味着系统能量中成为不可用能量的部分在增大, 这叫做能量的退化。

4. 熵增和热寂

伴随着热力学第二定律的确立, “热寂”说几乎一直在困扰着 19 世纪的一些物理学家。他们把热力学第二定律推广到整个宇宙, 认为宇宙的熵将趋于极大, 因此一切宏观的变化都将停止, 全

宇宙将进入“一个死寂的永恒状态”；宇宙的能量总值虽然没有变化，但都成为不可用能量，使人无法利用，而最令人不可理解的则是现实的宇宙并没有达到热寂状态。有人认为热寂说把热力学第二定律推广到整个宇宙是不对的，因为宇宙是无限的，不是封闭的。1922年，苏联学者弗里德曼在爱因斯坦引力场方程的理论研究中，找到一个临界密度，如果现在宇宙的平均密度小于这个临界密度，则宇宙是开放的，无限的，会一直膨胀下去，否则，膨胀到一定时刻将转为收缩。1929年，美国天文学家哈勃的天文研究表明，星系愈远，光谱线的红移愈大。该现象可用星系的退行运动引起的多普勒效应来解释。据此，人们会很自然地得出宇宙在膨胀的推论。对于一个膨胀着的系统，每一瞬时熵可能达到的极大值 S_m 是与时俱增的。当膨胀得足够快时，系统不能每时每刻跟上进程以达到新的平衡，实际上熵值 S 的增长将落后于 S_m 的增长，二者的差距愈拉愈大。这样，系统的熵虽不断增加，但它距平衡态（热寂状态）却愈来愈远。正如现实中的宇宙充满了由无序向有序的发展与变化，呈现在我们面前的是一个丰富多彩、千差万别、生气勃勃的世界。

思 考 题

7-1 怎样区别内能与热量？下面哪种说法是正确的？

- (1) 物体的温度愈高，则热量愈多；
- (2) 物体的温度愈高，则内能愈大。

7-2 说明在下列过程中热量、功与内能变化的正负：

- (1) 用气筒打气；(2) 水沸腾变成水汽。

7-3 为什么气体热容的数值可以有无穷多个？什么情况下，气体的摩尔热容是零？什么情况下，气体的摩尔热容是无穷大？什么情况下是正值？什么情况下是负值？

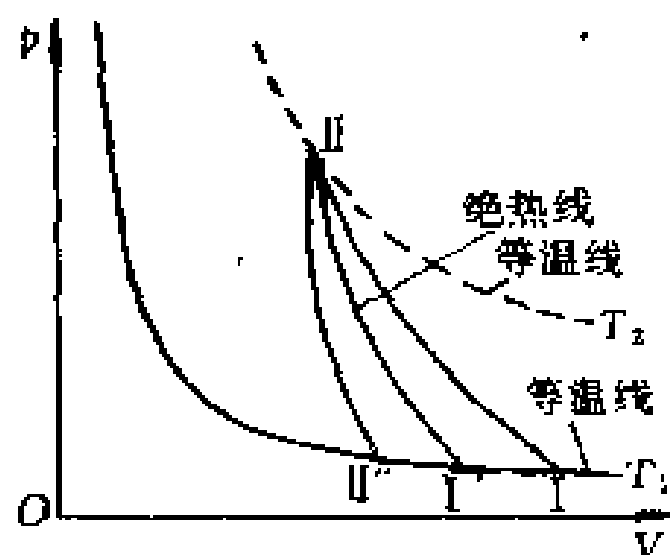
7-4 一理想气体经图示的各过程，试讨论其摩尔热容的正负：

- (1) 过程 I—II；
- (2) 过程 I'—II（沿绝热线）；

(3) 过程 I' -- II.

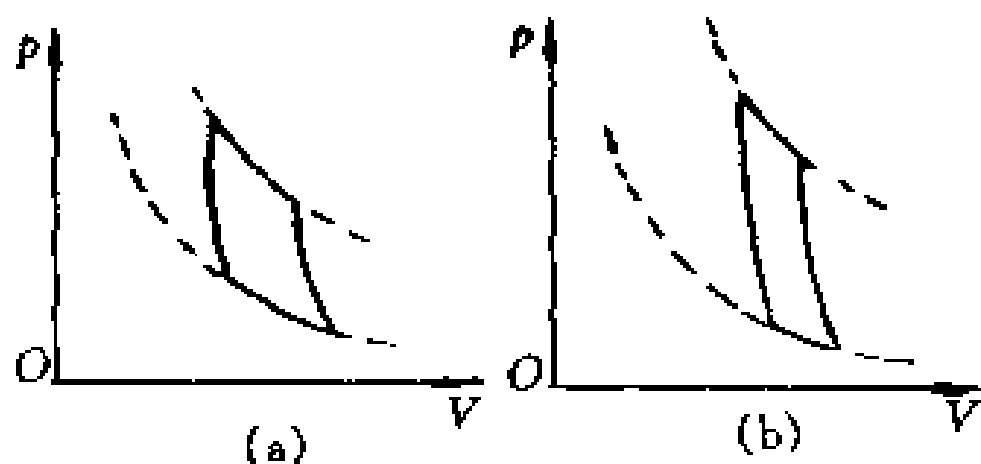
7-5 对物体加热而其温度不变,有可能吗? 没有热交换而系统的温度发生变化,有可能吗?

7-6 为什么卡诺循环是最简单的循环过程? 任意可逆循环需要多少个不同温度的热源?

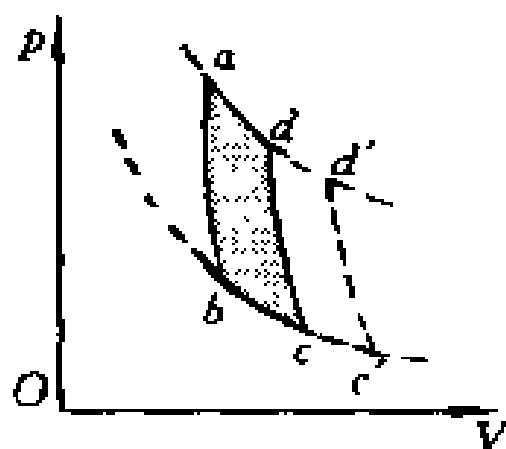


思考题 7-4 图

7-7 有两个可逆机分别用不同热源作卡诺循环,在 p - V 图上,它们的循环曲线所包围的面积相等,但形状不同,如图所示,它们吸热和放热的差值是否相同? 对外所作的净功是否相同? 效率是否相同?



思考题 7-7 图



思考题 7-8 图

7-8 p - V 图中表示循环过程的曲线所包围的面积,代表热机在一个循环中所作的净功. 如图所示,如果体积膨胀得大些,面积就大了(图中面积 $S_{abc'd'} > S_{abcd}$),所作的净功就多了,因此热机效率也就可以提高了,这种说法对吗?

7-9 有一可逆的卡诺机,它作热机使用时,如果工作的两热源的温差愈大,则对于做功就愈有利. 当作致冷机使用时,如果两热源的温差愈大,对于致冷是否也愈有利? 为什么?

7-10 一条等温线与一条绝热线能否相交两次,为什么?

7-11 两条绝热线与一条等温线能否构成一个循环,为什么?

7-12 从原理上如何计算物体在始末状态之间进行不可逆过程所引起的熵变?

7-13 在日常生活中,经常遇到一些单方向的过程,如:(1)桌上热餐变凉;(2)无支持的物体自由下落;(3)木头或其他燃料的燃烧. 它们是否都与热

力学第二定律有关?在这些过程中熵变是否存在?如果存在,则是增大还是减小?

7-14 一杯热水放在空气中,它总是冷却到与周围环境相同的温度,因为处于比周围温度高或低的概率都较小,而与周围同温度的平衡却是最概然状态,但是这杯水的熵却是减小了,这与熵增加原理有无矛盾?

7-15 一定量的气体,初始压强为 p_1 , 体积为 V_1 , 今把它压缩到 $\frac{V_1}{2}$, 一种方法是等温压缩, 另一种方法是绝热压缩, 问哪种方法最后的压强较大? 这两种方法中气体的熵改变吗?

7-16 判别下面说法是否正确?

- (1) 功可以全部转化为热, 但热不能全部转化为功;
- (2) 热量能从高温物传到低温物, 但不能从低温物传到高温物.

习 题

7-1 1 mol 单原子理想气体从 300 K 加热至 350 K,

- (1) 容积保持不变;
- (2) 压强保持不变;

问在这两过程中各吸收了多少热量? 增加了多少内能? 对外作了多少功?

7-2 在 1g 氦气中加进 1 J 的热量, 若氦气压强并无变化, 它的初始温度为 200 K, 求它的温度升高多少?

7-3 压强为 1.0×10^5 Pa, 体积为 0.0082 m^3 的氦气, 从初始温度 300 K 加热到 400 K, 如加热时 (1) 体积不变, (2) 压强不变, 问各需热量多少? 哪一个过程所需热量大? 为什么?

7-4 2 mol 氦气, 在温度为 300 K、压强为 1.0×10^5 Pa 时, 等温地压缩到 2.0×10^5 Pa. 求气体放出的热量.

7-5 质量为 1 kg 的氧气, 其温度由 300 K 升高到 350 K. 若温度升高是在下列 3 种不同情况下发生的:

- (1) 体积不变;
- (2) 压强不变;
- (3) 绝热;

问其内能改变各为多少?

7-6 将 500 J 的热量传给标准状态下 2 mol 的氢.

- (1) 若体积不变,问这热量变为什么? 氢的温度变为多少?
- (2) 若温度不变,问这热量变为什么? 氢的压强及体积各变为多少?
- (3) 若压强不变,问这热量变为什么? 氢的温度及体积各变为多少?

7-7 有一定量的理想气体,其压强按 $p = \frac{c}{V^2}$ 的规律变化, c 是个常量. 求气体从容积 V_1 增加到 V_2 所作的功. 该理想气体的温度是升高还是降低?

7-8 1 mol 氢,在压强为 1.0×10^5 Pa,温度为 20°C 时,其体积为 V_0 . 今使它经以下两种过程达同一状态:

- (1) 先保持体积不变,加热使其温度升高到 80°C ,然后令它作等温膨胀,体积变为原体积的 2 倍;
- (2) 先使它作等温膨胀至原体积的 2 倍,然后保持体积不变,加热到 80°C .

试分别计算以上两种过程中吸收的热量,气体对外作的功和内能的增量;并作出 p - V 图.

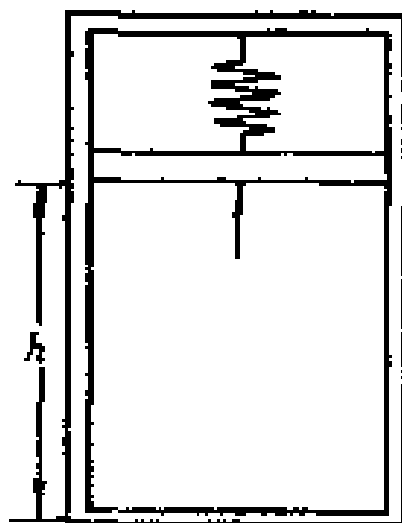
7-9 理想气体作绝热膨胀,由初状态 (p_0, V_0) 至末状态 (p, V) .

(1) 试证明在此过程中气体所作功为

$$A = \frac{p_0 V_0 - pV}{\gamma - 1};$$

(2) 设 $p_0 = 1.0 \times 10^6$ Pa, $V_0 = 0.001$ m³, $p = 2.0 \times 10^5$ Pa, $V = 0.00316$ m³, 气体的 $\gamma = 1.4$, 试计算气体所作的功为多少 J?

7-10 在一密闭的抽空气缸中,有个劲度系数为 k 的弹簧,下面吊着一个质量不计且没有摩擦的滑动活塞,如图所示. 弹簧下活塞的平衡位置位于气缸的底部. 当活塞下面的空间引进一定量的摩尔定体热容为 C_V 的理想气体时,活塞上升到高度 h , 如图示. 弹簧作用在活塞上的力正比于活塞的位移. 如果该气体从原来的温度 T 升高到 T_1 并吸热 Q . 问活塞所在的高度 h' 等于多少?



习题 7-10 图

7-11 气缸内有单原子理想气体,若绝热压缩使其容积减半,问气体分子的平均速率变为原来速率的几倍? 若为双原子理想气体,又为几倍.

7-12 一高压容器中含有未知气体,可能是 N_2 或 A . 在 298 K 时取出试样,从 5×10^{-3} m³ 绝热膨胀到 6×10^{-2} m³, 温度降到 277 K. 试判断容器

中是什么气体?

7-13 (1)有 10^{-6} m^3 的 373 K 的纯水,在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的压强下加热,变成 $1.671 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 的同温度的水蒸气.水的汽化热是 $2.26 \times 10^6 \text{ J/kg}$.问水变汽后,内能改变多少?(2)在标准状态下 10^{-6} kg 的 273 K 的冰化为同温度的水,试问内能改变多少?标准状态下水与冰的比体积各为 $10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ 与 $\frac{11}{10} \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.冰的熔解热为 $3.34 \times 10^5 \text{ J/kg}$.

7-14 室温 $27 \text{ }^\circ\text{C}$ 下一定量理想气体氧的体积为 $2.3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,压强为 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$,经过一多方过程后,体积变为 $4.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,压强为 $0.5 \times 10^5 \text{ Pa}$.求:(1)多方指数 n ;(2)内能的改变;(3)吸收的热量;(4)氧膨胀时对外作的功.已知氧的 $C_V = \frac{5}{2}R$.

$\Delta 7-15$ 设某理想气体的摩尔热容随温度按 $C = aT$ 的规律变化, a 为一常数,求此理想气体 1 mol 的过程方程式.

7-16 声音在空气中的传播可以看作是一绝热过程.它的速度可按公式 $v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$ 计算,式中 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, p 为空气的压力, ρ 为空气的密度.试证明声音在空气中的传播速度仅是温度的函数

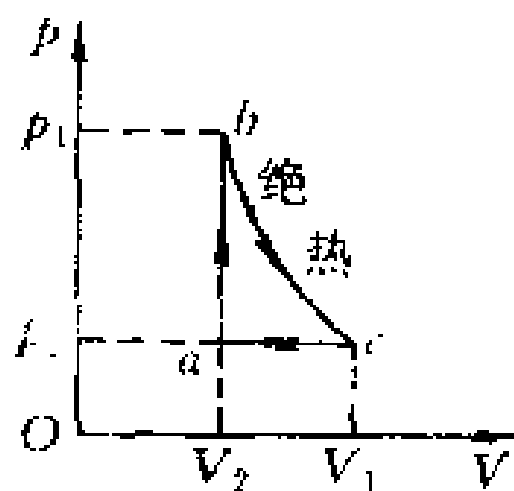
7-17 如果在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下空气中的声速 $v = 332 \text{ m/s}$,空气的密度 $\rho = 1.29 \text{ kg/m}^3$.求空气的 γ .

$\Delta 7-18$ 1 mol 范德瓦耳斯气体,初始体积为 V_1 ,向真空作绝热膨胀至体积 V_2 .

- (1) 求温度的增量 ΔT .
- (2) 气体温度的变化是否由于其内能变化了?
- (3) 如果这是理想气体,温度变化如何?

7-19 设有一以理想气体为工作物质的热机循环,如图所示,试证明其效率为

$$\eta = 1 - \gamma \frac{\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - 1}{\left(\frac{p_1}{p_2}\right) - 1}$$



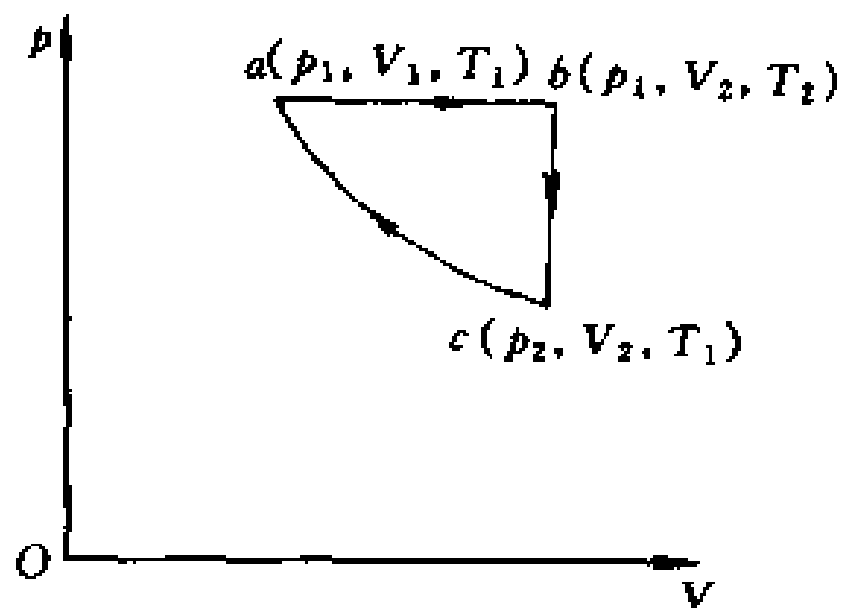
习题 7-19 图

7-20 1 mol 理想气体在 400 K 与 300 K 之间完成一卡诺循环,在 400 K 的等温线上,起始体积为 0.0010 m^3 ,最后体积为 0.0050 m^3 ,试计

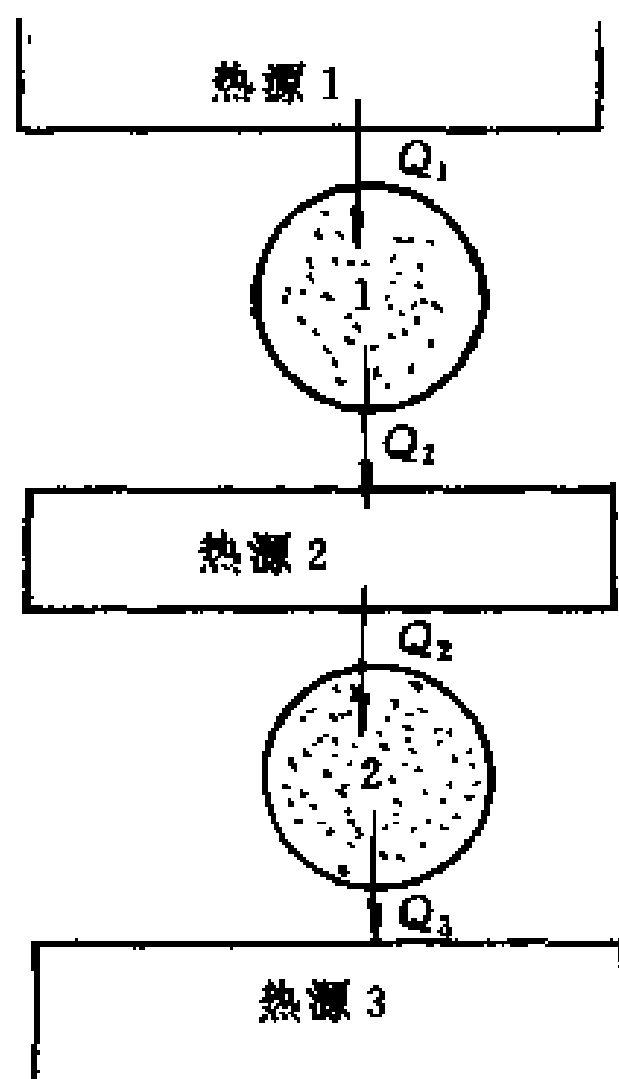
算气体在此循环中所作的功,以及从高温热源吸收的热量和传给低温热源的热量.

7-21 一热机在1 000 K 和 300 K 的两热源之间工作. 如果(1)高温热源提高到1 100 K,(2)低温热源降到 200 K,求理论上的热机效率各增加多少? 为了提高热机效率哪一种方案更好?

7-22 有 25 mol 的某种气体,作图示循环过程(ac 为等温过程). $p_1 = 4.15 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, $V_2 = 3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$. 求:(1)各过程中的热量、内能改变以及所作的功;(2)循环的效率.



习题 7-22 图



习题 7-23 图

7-23 两部可逆机串联起来,如图所示.可逆机 1 工作于温度为 T_1 的热源 1 与温度为 $T_2 = 400 \text{ K}$ 的热源 2 之间.可逆机 2 吸入可逆机 1 放给热源 2 的热量 Q_2 ,转而放热给 $T_3 = 300 \text{ K}$ 的热源 3. 在(1)两部热机效率相等,(2)两部热机做功相等的情况下求 T_1 .

7-24 一热机每秒从高温热源 ($T_1 = 600 \text{ K}$) 吸取热量 $Q_1 = 3.34 \times 10^4 \text{ J}$, 做功后向低温热源 ($T_2 = 300 \text{ K}$) 放出热量 $Q_2 = 2.09 \times 10^4 \text{ J}$. (1)问它的效率是多少? 它是不是可逆机? (2)如果尽可能地提高了热机的效率,问每秒从高温热源吸热 $3.34 \times 10^4 \text{ J}$,则每秒最多能作多少功?

7-25 一绝热容器被铜片分成两部分,一边盛 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水,另一边盛

20 °C 的水, 经过一段时间后, 从热的一边向冷的一边传递了 4 186 J 的热量, 问在这个过程中熵变是多少? 假定水足够多, 传递热量后的温度没有明显变化.

7-26 把质量为 5 kg、比热容(单位质量物质的热容)为 514 J/(kg · °C) 的铁棒加热到 300 °C, 然后浸入一大桶 27 °C 的水中, 求在这冷却过程中铁的熵变.

7-27 一固态物质, 质量为 m , 熔点为 T_m , 熔解热为 L , 比热容(单位质量物质的热容)为 c . 如对它缓慢加热, 使其温度从 T_0 上升为 T_m , 试求熵的变化. 假设供给物质的热量恰好使它全部熔化.

7-28 两个体积相同的容器盛有不同的理想气体, 一种气体质量为 M_1 , 摩尔质量为 M_{m1} ; 另一种质量为 M_2 , 摩尔质量为 M_{m2} . 它们的压强与温度都相同. 两者相互连通起来, 开始了扩散, 求这个系统总的熵变.

7-29 一房间有 N 个气体分子, 半个房间的分子数为 n 的概率为

$$W(n) = \sqrt{\frac{2}{N\pi}} e^{-2(n - \frac{N}{2})^2 / N}$$

(1) 写出这种分布的熵的表达式 $S = k \ln W$;

(2) $n=0$ 状态与 $n = \frac{1}{2}N$ 状态之间的熵变是多少?

(3) 如果 $N = 6 \times 10^{23}$, 计算这个熵差.

7-30 1 kg 水银, 初始温度为 100 °C. 如果加足够的热量使其温度升到 100 °C, 问水银的熵变有多大? 水银的熔点为 -39 °C, 熔解热为 1.17×10^4 J/(kg · °C), 而比热容为 138 J/(kg · °C).

7-31 有 2 mol 的理想气体, 经过可逆的等压过程体积从 V_0 膨胀到 $3V_0$. 求在这一过程中的熵变. 提示: 设想气体从初始状态到最终状态是先沿等温曲线, 然后沿绝热曲线(在这个过程中熵没有变化)进行的.

阅读材料 E

熵与能源

1. 熵与能

熵的概念对许多人是陌生的, 它很抽象, 也很费解. 其实, 熵的

规律对我们每个人来说,都有着不少的感性认识.

当把一杯开水放到桌子上,通过热传导,热量从水传到空气中,最后水温与空气温度一致.在自然状态下,绝不会出现与此相反的过程,把热量从空气传到水,使水升温成开水,而空气的温度则自动降低.当把几滴墨水滴入一杯清水中,墨水分子会自动在水中扩散,最后水的颜色处处均匀一致,变成一杯黑色溶液.与之相反,要墨水分子从这种均匀混合的状态中自动聚集起来,凝成几滴墨水的过程是绝不会发生的.一辆沿一个方向运动着的汽车,由于轮子与地面的摩擦,会不断地把它的动能转变成使轮子和地面发热的热能,这意味着汽车一个自由度上的能量被分配到许多自由度上,使轮子和地面的无数粒子作无规则的热运动.而相反的过程是无法实现的,即不能通过加热轮子和地面使汽车获得动能.这些都是不可逆过程的例子.伴随着不可逆过程的进行,有一个量在一直增加着,这就是熵.所有参与不可逆过程的物体的熵之和是单调增加的,这就是熵演变的规律,它概括了不可逆过程的普遍特征.

熵的概念一开始就和能的概念关系密切.克劳修斯把它定名为 Entropie,是德语“能量”的词冠“En-”和“变易”的词根“tropien”相组合,他说:“我有意把这个词拼成 Entropie,以便与 Energie(能量)尽可能地相似,因为这两个词表示的量在物理学上都有重要意义而且关系密切,所以名称上的相似,我认为是有好处的.”从热力学意义上看,熵与能的关系是这样的:熵增加意味着系统的能量从数量上讲虽然守恒,但“品质”却越来越差,越来越不中用,被用来作功的可能性越来越小,不可用程度越来越高.这就是“能量退化”.例如,汽车轮子与地面摩擦生热的过程是个熵增加的过程,摩擦的机械运动变成分子的热运动,机械能变成热能;虽然能量守恒,但让热能作功,再全自动地变成机械能却无此可能.显然,热能的“品质”要比机械能差,热能的不可用程度比机械能高.熵的增加意味着能量在质方面的“退化”.所以,熵和不可用能关系十分密切.

从统计意义上看,熵反映了分子运动的混乱程度,它是混乱程度的量度.熵增加反映自发过程总是从热力学概率小(或微观态数少,亦即混乱度低)的宏观态向热力学概率大(或微观态数多,亦即混乱度高)的宏观态进行.系统的最终状态是对应于热力学概率最大,也即最混乱的状态——平衡态.墨水分子在清水中的扩散,就是从有序到无序(混乱)、从概率小的状态向概率大的状态的演变.

如上所说,不可逆过程的熵增加意味着宏观能量的退化和微观混乱度的增加,可见这两者是一致的.汽车轮子与地面摩擦生热,把机械能变成热能;与之相应,微观上,车轮一个自由度上的机械运动变成了地面及轮子分子多个自由度上的热运动,混乱程度显然是增加了.

总之,热力学第一定律反映了能量转化的等值性,而热力学第二定律则反映了能量转化的不可逆性.能量与熵这两个物理量,它们既有密切联系又有本质的不同.

2. 熵和能源

“能源”的本意是指能量的来源.例如,太阳辐射到地球表面上的能量,就是人类使用的能量的主要来源.“能源”的另一层意思,是指能量资源.例如,存在于自然界中的煤、石油、天然气等化石燃料,铀、钍等核燃料,以及生物体等都属于能源;由这些物质加工而得的焦炭、煤气、液化气、煤油、电、沼气等也是能源.前者以现存的形式存在于自然界中,为一次能源.后者为从一次能源直接或间接转换而来的人工能源,为二次能源.根据能源本身性质的不同,我们把能量比较集中的含能物质,如化石燃料、核燃料、生物体、地热蒸气、高位水库等称为“含能体能源”,而把能量比较集中的物质运动过程,如流水、潮汐、风、地震、太阳能等称为“过程性能源”.也可根据能源使用方式的不同,把直接燃烧而释放能量的物质称为“燃料性能源”,而把可以直接用来驱动机器作功的能源称为“动力性能源”.前者的例子是煤、天然气等,后者的例子如电、高压水、压缩空气等.

能源是人类生活和生产资料的来源,是人类社会和经济发展的物质基础.随着科学的进步,经济的飞速发展,以及人口的急剧增长,人们已经开始认识到能源是有限的,如果不高度重视能源枯竭问题,将会出现不堪设想的后果.

能源问题的物理实质是物质与能量的转化问题,这些转化都为以下三条基本规律所支配.

(1) 物质守恒定律 物质可以从一种形式转化为另一种形式,但它既不能产生,也不能消灭.

(2) 能量守恒定律 普遍的能量守恒与转化定律是大家所熟悉的,对一个孤立系统,其总能量是一个恒量.力学中的机械能守恒定律、流体力学中的伯努利方程、热学中的热力学第一定律、电学中的基尔霍夫第一定律、量子物理中的爱因斯坦光电效应方程等,都是能量守恒定律在不同物理过程中的具体表现.

历史上,有不少人为解决能源问题而试图设计一种无需输入能量而不断对外作功的机器,这种“第一类永动机”之所以失败,就是由于违背了能量守恒定律.

(3) 熵增加原理 效率为100%的循环动作的热机,即所谓第二类永动机的失败,导致了热力学第二定律的发现.不论是热量传递还是热功转换,这些不可逆过程的非对称性行为,相当于孤立系统中熵总是增加的(至少是保持不变),这就是熵增加原理.

熵增加原理是个统计性原理,它指出一切宏观自发过程都是沿着从低概率到高概率、从有序到无序的方向进行的.用这个原理考察涉及物质转化和能量转化的各种过程时,就可发现,一切宏观自发过程的结果,必然是导致物质密度的均值化(均匀分布)和分子能量的均值化.我们以燃煤火力发电为例对此予以说明.煤炭是一种植物化石燃料,燃烧过程中释放出来的热能实际上是贮存在古代植物体中又在地下保存了千百万年的太阳能.在火力发电过程中,由于受汽轮发电机的效率及燃烧的不完全性等因素的制约,贮存在煤炭中的化学能只有一小部分转变成了有用能——电能,

而大部分热能(存在于废气、冷却剂中的热能以及机械部件摩擦产生的热能等)却被排放入周围环境(空气、水和大地)中,成了不可用能.由此可见,人类利用能源的过程,实际上是一种能量转化过程,在此过程中,总能量保持不变;但集中在能源中的有用能的数量在不断减少,而均匀分布在环境中的不可用能的数量在不断增加(熵增加原理).所以,所谓“能源枯竭”、“能源危机”只是能源消耗而导致有用能急剧减少,不可用能急剧增加的代名词,是熵增加原理的反映,并不违背能量守恒定律.另一方面,煤的燃烧是一种氧化反应,其生成物 CO_2 、 CO 、 SO_2 等的总质量等于燃烧前煤和氧的总质量,这些生成物排放到环境中以后,扩散开来均匀分布,造成环境污染.由此可见,人类利用能源的过程,又是一种物质转化过程,在此过程中物质总量保持不变,但集中的能源的数量不断减少,而均匀分布在环境中的无用物、废物、污染物的数量在不断增加,这也是熵增加原理的一种反映.

所以,人类开发和利用能源,实现能量与物质的转化,在取得巨大经济效益的同时,也带来了能源枯竭和环境污染两大问题.