



普通高等教育“九五”国家级重点教材



清华大学教材

大学物理学

第二册

热学

第二版

张三慧 主编



清华大学出版社

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>



C589116

清华大学教材

张三慧 主编

大学物理学(第二册)

热 学

(第二版)

清华大学出版社

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书是清华大学教材《大学物理学》的第二册,讲述热学基本理论,包括温度的概念、气体动理论、热力学第一定律和第二定律,书中特别加强了统计概念的讲述,包括气体分子速度分布律和熵的统计概念等。除了基本内容外,还专题介绍了宇宙大爆炸、耗散结构等今日物理趣闻和若干现代技术以及著名科学家传略,以扩大学生的现代知识领域。基本内容简明扼要,附加内容通俗易懂。

本书宜作为各类工科院校的物理学教材,也可以作为其他高等院校师生及中学物理教学和自学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

大学物理学 第2册:热学/张三慧主编. —2版. —北京:清华大学出版社,1999.6

ISBN 7-302-03485-0

I. 大… II. 张… III. 热学-高等学校-教材 IV. 04

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第17196号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者:昌平环球印刷厂

发行者:新华书店总店北京发行所

开 本:850×1168 1/32 印张:7.75 字数:199千字

版 次:1999年7月第2版 1999年8月第2次印刷

书 号:ISBN 7-302-03485-0/O·210

印 数:108001~116000

定 价:9.50元

2.3	能量均分定理	43
2.4	麦克斯韦速率分布律	47
2.5	麦克斯韦速率分布律的实验验证	57
*2.6	玻耳兹曼分布律	60
2.7	实际气体等温线	63
*2.8	范德瓦耳斯方程	66
2.9	气体分子的平均自由程	73
*2.10	输运过程	76
	提要	83
	思考题	85
	习题	86
	科学家介绍 玻耳兹曼	92
	物理学与现代技术 I 真空的获得	95
第3章	热力学第一定律	100
3.1	准静态过程	100
3.2	功	102
3.3	热量 热力学第一定律	106
3.4	热容	109
3.5	绝热过程	118
3.6	循环过程	124
3.7	卡诺循环	128
3.8	致冷循环	132
	提要	135
	思考题	137
	习题	139
	科学家介绍 焦耳	147
	物理学与现代技术 II 热泵	150
	物理学与现代技术 III 低温的获得	153



今日物理趣闻 D 耗散结构

D.1 宇宙真的正在走向死亡吗?	217
D.2 生命过程的自组织现象	218
D.3 无生命世界的自组织现象	219
D.4 开放系统的熵变	221
D.5 偏离平衡的系统	223
D.6 远离平衡的系统	224
D.7 通过涨落达到有序	226



数值表	228
习题答案	229
索引	233

热 学 概 述

热学研究的是自然界中物质与冷热有关的性质及这些性质变化的规律。

冷热是人们对自然界的一种最普遍的感觉,人类文化对此早有记录。我国山东大汶口文化(6 000年前)遗址发现的陶器刻划符号,就有如图 0.1 所示的“热”字。该符号是“繁体字”,上面是日,中间是火,下面是山。它表示在太阳照射下,山上起了火。这当然反映了人们对热的感觉。现今的“热”字虽然和这一符号不同,但也离不开它下面那四点所代表的火字。



图 0.1 古老的“热”字

对冷热的客观本质以及有关现象的定量研究约起自 300 年前。先是人们建立了温度的概念,用它来表示物体的冷热程度。伽利略就曾制造了一种“验温器”(图 0.2)。他用一根长玻璃管,上端和一玻璃泡连通,下端开口,插在一个盛有带颜色的水的玻璃容器内,他根据管内水面的高度来判断其周围的“热度”。他的玻璃管上没有刻度,因此还不能定量地测定温度。此后,人们不断设计制造了比较完善的能定量测定温度的温度计,并建立了几种温标。今天仍普遍使用的摄氏温标就是 1742 年瑞典天文学家摄尔修斯(A. Celsius)建立的。

温度概念建立之后,人们就探讨物体的温度为什么会有高低

的不同。最初人们把这种不同归因于物体内部所含的一种假想的无

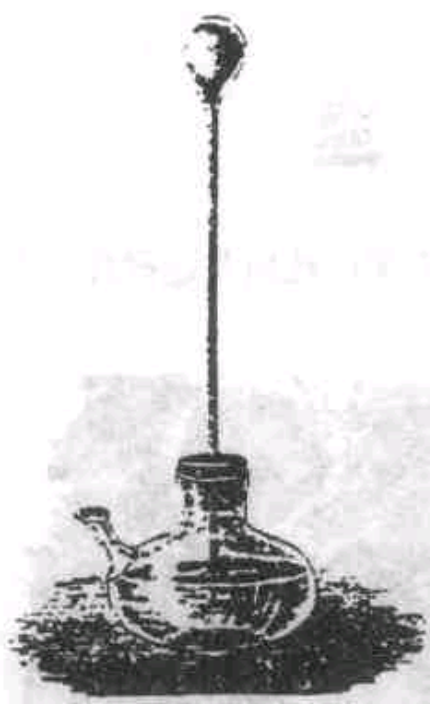


图 0.2 伽利略验温器

重量的“热质”的多少。利用这种热质的守恒规律曾定量地说明了许多有关热传递、热平衡的现象,甚至热机工作的一些规律。18 世纪末伦福特伯爵(Count Rumford)通过观察大炮膛孔工作中热的不断产生,否定了热质说,明确指出热是“运动”。这一概念随后就被迈耶(R. J. Mayer)通过计算和焦耳(J. P. Joule)通过实验得出的热功当量加以定量地确认了。此后,经过亥姆霍兹(Hermann von Helmholtz)、克劳修斯(R. Clausius)、开尔文(Kelvin, William Thomson, Lord)等人的努力,逐步精确地建立了热量是能量传

递的一种量度的概念,并根据大量实验事实总结出了关于热现象的宏观理论——热力学。热力学的主要内容是两条基本定律——热力学第一定律和热力学第二定律。这些定律都具有高度的普遍性和可靠性,但由于它们不涉及物质的内部具体结构,所以显得不够深刻。

对热现象研究的另一途径是从物质的微观结构出发,以每个微观粒子遵循的力学定律为基础,利用统计规律来导出宏观的热学规律。这样形成的理论称为统计物理或统计力学。统计力学是从 19 世纪中叶麦克斯韦等对气体动理论的研究开始,后经玻耳兹曼(L. Boltzmann)、吉布斯(J. W. Gibbs)等人在经典力学的基础上发展为系统的经典统计力学。20 世纪初,建立了量子力学。在量子力学的基础上,狄拉克(P. A. M. Dirac)、费米(E. Fermi)、玻色(S. Bose)、爱因斯坦等人又创立了量子统计力学。由于统计力学

是从物质的微观结构出发的,所以更深刻地揭露了热现象以及热力学定律的本质。这不但使人们对自然界的认识深入了一大步,而且由于了解了物质的宏观性质和微观因素的关系,也使得人们在实践中,例如在控制材料的性能以及制取新材料的研究方面,大大提高了自觉性。因此,统计力学在近代物理各个领域都起着很重要的作用。

在本书《热学》中,我们将介绍统计物理的基本概念和气体动理论的基本内容以及热力学的基本定律,并尽可能相互补充地加以讲解。

第1章 温 度

本章先介绍热学的最基本的概念,如系统、外界、宏观、微观、平衡状态等,然后借助于宏观现象引入温度的概念。最后介绍一个与温度有直接关系的最简单的物质性质的规律——理想气体状态方程。

1.1 宏观与微观

在热学中,一般的研究对象都是一些相对较大的,能为我们感官所察觉的物体,这些物体称为**热力学系统**或简称**系统**。系统以外的

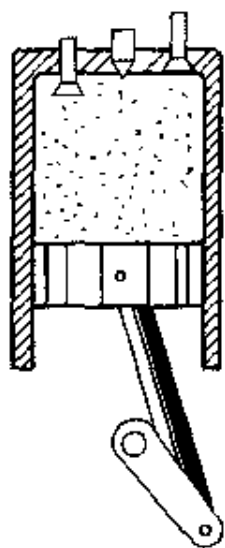


图 1.1 系统和外界

的物体统称**外界**。例如研究气缸内气体的体积、压强等变化时,这气体就是系统,而气缸壁、活塞、发动机的其它部分以及大气等都是外界(图 1.1)。

要研究一个系统的性质及其变化规律,首先要对系统的状态加以描述。对于一个系统的状态从整体上加以描述的方法叫**宏观描述**。这时所用的表征系统状态和属性的物理量称**宏观量**。例如描述气缸内气体的整体属性所用的化学组成、体积、压强、温度、内能等物理量就是宏观量。宏观量可以直接用仪器测量,而且一般能被人的感官所觉察。

任何宏观物体都是由大量分子或原子组成的。分子或原子统称为**微观粒子**,其线度一般约 $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{m}$ 。很多有机物分子比

这大得多。任何宏观物体中所包含的微观粒子数都是非常巨大的，典型的数值是阿伏伽德罗常量 $N_A = 6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$ 。分子或原子都以不同的形式不停地运动着，它们之间存在着或强或弱的相互作用。可以通过对微观粒子运动状态的说明而对系统的状态加以描述，这种方法称为**微观描述**。描述一个微观粒子运动状态的物理量叫**微观量**，如分子质量、速度、位置、能量等等。微观量不能被我们的感官直接观察到，一般也不能直接测量。

宏观描述和微观描述是描述同一物理现象的两种不同方法，因此它们之间有一定的内在联系。由于宏观物体所发生的各种现象都是它所包含的大量微观粒子运动的集体表现，因此宏观量总是一些微观量的**统计平均值**。例如，气体对容器壁的压力是大量气体分子撞击容器壁的集体效果，所以气体的压强就和气体分子因撞击器壁而引起的动量变化率的平均值有关。对热现象的研究，一方面要发现热力学系统的各宏观参量之间的关系——宏观热力学规律，另一方面，更重要的是，通过求微观量的统计平均值的方法来了解宏观规律的本质。

在本书中，我们将主要涉及热力学系统的**平衡态**的研究。所谓平衡态，是指在不受外界影响的条件下，一个系统的宏观性质不随时间改变的状态。平衡态只是一种宏观上的寂静状态，在微观上系统并不是静止不变的。在平衡态下，组成系统的大量分子还在不停地运动着，这些微观运动的总效果也随时间不停地急速地变化着，只不过其总的平均效果不随时间变化罢了。因此我们讲的平衡态从微观统计的角度应该理解为**动态平衡**。

系统的平衡态可以用不多的几个宏观状态参量来描述。如在一定体积内单一成分的气体，在平衡态下，如果忽略重力的影响，其压强、温度是处处一样的。因此就可以用体积 V 、压强 p 和温度 T 来描述它的状态。实验结果表明，对一定的系统，在平衡态下，它的状态参量满足一定的关系。这个关系叫**状态方程**，例如 1.4 节将

要介绍的理想气体状态方程为

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

由于一个系统总要受到外界的干扰,所以严格的不随时间变化的平衡态是不存在的。平衡态是一个理想的概念,是在一定条件下对实际情况的概括和抽象。但在许多实际问题中,往往可以把系统的实际状态近似地当作平衡态来处理,而比较简便地得出与实际情况基本相符的结论。因此,平衡态是热学理论中的一个很重要的概念。

1.2 温度的概念

热学中用来描述系统状态的一个独特的宏观状态参量是温度,它是和热平衡概念直接相联系的。设两个系统 A, B 被一刚性板隔开,如图 1.2 所示。刚性板可以隔断两系统的机械相互作用,如相互推力。但是实际的刚性板并不能隔绝两系统的所有的相互作用,它们仍可以通过刚性板或快或慢地传递能量而发生相互影响。为了便于理论分析,我们设想两类刚性板。一类叫“隔能板”,它能隔绝两系统间的能量传递,被它隔开的两个系统的状态可以各自独立地改变而互不影响。厚的石棉板、水泥板或聚苯乙烯板等可近似地当做隔能板。另一种叫做“导能板”,被它隔开的两个系统

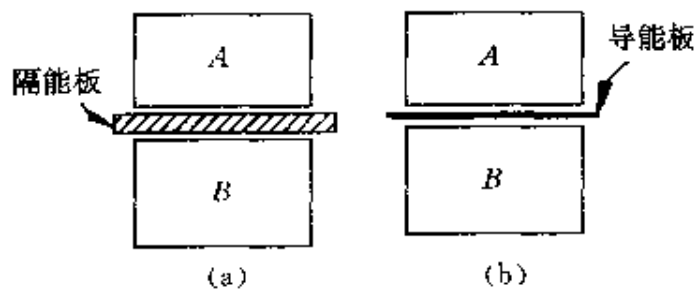


图 1.2 两个系统用刚性板隔开

可以通过它传递能量,因而发生相互影响,其中一个系统的状态改变会引起另一系统的状态也发生改变。金属板就是一种导能板(两个系统通过硬的边界直接接触而能发生相互影响时,也可以认为是**有导能板隔开**的情形)。

被导能板隔开的两个系统不可能任意地各自达到自己的任一平衡态,二者的平衡态总是联系在一起的。由导能板隔开(或直接接触)的两个系统达到一个共同的平衡态(即二者的状态同时都不再改变)时,我们说这两个系统处于**热平衡状态**,或者说,它们达到了**热平衡**。

关于热平衡有一个很重要的实验规律(参看图 1.3)是:如果系统 A 和系统 B 分别与系统 C 的同一状态处于热平衡,那么当 A 和 B 接触时,它们也必定处于热平衡。这一规律叫做**热力学第零定律**。这条定律看起来简单,但并不是什么逻辑推理的结果。因为,例如, A 和 B 两人都和另一人 C 相识, A 和 B 两人不一定就相互认识。

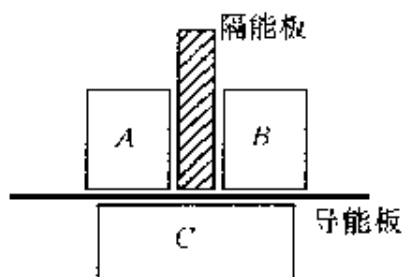


图 1.3 热力学第零定律说明

两个(或许多)热力学系统处于同一热平衡状态时,它们必然具有某种共同的宏观性质。我们将这一共同的宏观性质称为系统的**温度**,并因而说处于热平衡的多个系统具有相同的温度。同样地,具有相同温度的几个系统放到一起,它们也必然处于热平衡。可见,温度就是决定一个系统是否能与其它系统处于热平衡的宏观性质。

这样的温度概念和我们日常对温度的理解(冷热程度)是一致的。日常经验告诉我们,当两个冷热不同的物体接触时,热的变冷,冷的变热,最后它们的状态都不再变化时,其冷热程度一样即温度相同。反过来,把冷热程度一样的物体放到一起,那么它们不会再

发生什么变化。这就是说,温度相同的物体放到一起是会处于热平衡的。

温度的测量就是根据热力学第零定律和温度的这种概念进行的。我们可以选择合适的系统作为标准,把它叫做温度计。测量时,使温度计与待测系统接触,经过一段时间待它们达到热平衡后,温度计的温度就等于待测系统的温度。

以上所讲的温度的概念是它的宏观定义。温度的微观本质,即它和分子运动的关系将在第 2 章 2.2 节中介绍。

1.3 理想气体温标

为了定量地进行温度的测量,必须确定温度的数值表示方法。温度的数值表示法叫**温标**。理想气体温标是一种有重要理论和实际意义的温标。下面介绍它的确定方法。

玻意耳定律指出:一定质量的气体,在一定温度下,其压强 p 和体积 V 的乘积是个常量,即

$$pV = \text{常量} \quad (\text{温度不变}) \quad (1.1)$$

对不同的温度,这一常量的数值不同。各种气体都近似地遵守这一定律,而且压强越小,与此定律符合得也越好。为了表示气体的这种共性,我们引入理想气体的概念。**理想气体就是在各种压强下都严格遵守玻意耳定律的气体**。它是各种实际气体在压强趋于零时的极限情况,是一种理想模型。

既然对一定质量的理想气体,它的 pV 乘积只决定于温度,所以我们就可以**定义**一个温标,叫**理想气体温标**,这一温标指示的温度值与该温度下一定质量的理想气体的 pV 乘积成正比,以 T 表示理想气体温标指示的温度值,则应有

$$pV \propto T \quad (1.2)$$

这一定义只能给出两个温度数值的比,为了确定某一温度的数值,

还必须规定一个特定温度的数值。1954 年国际上规定的**标准温度定点**为水的三相点,即水、冰和水汽共存而达到平衡态时(图 1.4 所示装置的中心管内)的温度(这时水汽的压强是 $4.58\text{mmHg}^{(1)}$, 约 609Pa)。这个温度称为水的**三相点温度**,以 T_3 表示此温度,它的数值规定为

$$T_3 = 273.16\text{K} \quad (1.3)$$

式中 K 是理想气体温标的温度单位的符号,该单位的名称为开[尔文]。

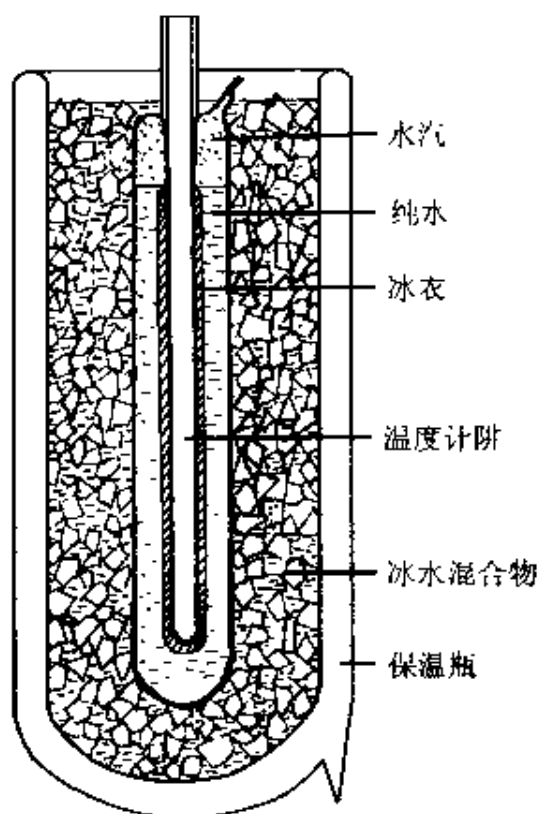


图 1.4 水的三相点装置

以 p_3, V_3 表示一定质量的理想气体在水的三相点温度下的压强和体积,以 p, V 表示该气体在任意温度 T 时的压强和体积,由

⁽¹⁾ $1\text{mmHg} = 13.6 \times 10^3 \text{kg/m}^3 \times 9.80 \text{m/s}^2 \times 10^{-3} \text{m} = 133.3 \text{Pa}$

(1.2)和(1.3)式, T 的数值可由下式决定:

$$\frac{T}{T_3} = \frac{pV}{p_3V_3}$$

或
$$T = T_3 \frac{pV}{p_3V_3} = 273.16 \frac{pV}{p_3V_3} \quad (1.4)$$

这样,只要测定了某状态的压强和体积的值,就可以确定和该状态相应的温度数值了。

实际上测定温度时,总是保持一定质量的气体的体积(或压强)不变而测它的压强(或体积),这样的温度计叫定体(或定压)气体温度计。图 1.5 是定体气体温度计的结构示意图。在充气泡 B (通常用铂或铂合金做成)内充有气体,通过一根毛细管 C 和水银压强计的左臂 M 相连。测量时,使 B 与待测系统相接触。上下移动压强计的右臂 M' ,使 M 中的水银面在不同的温度下始终保持与指示针尖 O 接触,以保持 B 内气体的体积不变。当待测温度不同时,由气体实验定律知,气体的压强也不同,它可以由 M 与 M' 中的水银面高度差 h 及当时的大气压强测出。如以 p 表示测得的气体压强,则根据(1.4)式可求出待测温度数值应是

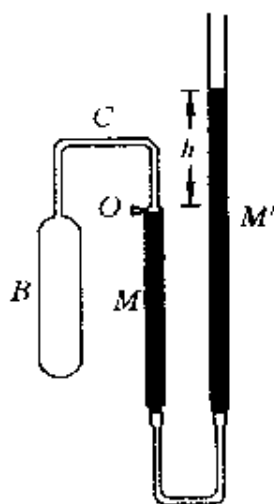


图 1.5 定体气体温度计

$$T = 273.16 \frac{p}{p_3} \quad (1.5)$$

由于实际仪器中的充气泡内的气体并不是“理想气体”,所以利用此式计算待测温度时,事先必须对压强加以修正。此外,还需要考虑由于容器的体积、水银的密度随温度变化而引起的修正。

理想气体温标利用了气体的性质,因此在气体要液化的温度下,当然就不能用这一温标表示温度了。气体温度计所能测量的最低温度约为 0.5K(这时用低压 ^3He 气体),低于此温度的数值对

理想气体温标来说是无意义的。

在热力学中还有一种不依赖于任何物质的特性的温标叫**热力学温标**(也曾叫绝对温标)。它在历史上最先是由开尔文引进的(见2.7节),通常也用 T 表示,这种温标指示的数值,叫**热力学温度**(也曾叫绝对温度)。它的国际制单位叫开[尔文],符号为K。可以证明,在理想气体温标有效范围内,理想气体温标和热力学温标是完全一致的,因而都用K作单位。

表 1.1 一些实际的温度值

激光管内正发射激光的气体	$<0\text{K}$ (负温度)
宇宙大爆炸后的 10^{-4}s	10^{32}K
氢弹爆炸中心	10^8K
实验室内已获得的最高温度	$6 \times 10^7\text{K}$
太阳中心	$1.5 \times 10^7\text{K}$
地球中心	$4 \times 10^3\text{K}$
乙炔焰	$2.9 \times 10^3\text{K}$
金的凝固点*	1337.33K
铝的凝固点*	933.473K
锡的凝固点*	505.078K
月球向阳面	$4 \times 10^2\text{K}$ (127℃)
地球上出现的最高温度(利比亚)	331K(58℃)
吐鲁番盆地最高温度	323K(50℃)
水的三相点*	273.16K(0.01℃)
地球上出现的最低温度(南极)	185K(-88℃)
月球背阴面	90K(-183℃)
氮的沸点(1atm) ⁽¹⁾	77K
氧的三相点*	54.3584K
氢的三相点*	13.8033K
氮的沸点(1atm)	4.2K
星际空间	2.7K
实验室内已获得的最低温度:核自旋冷却法	$2 \times 10^{-10}\text{K}$
激光冷却法	$2.4 \times 10^{-11}\text{K}$

(1) 1atm = $1.01325 \times 10^5\text{Pa}$

实用上,为了在广大的温度范围内标定各种实际的温度计,国际上按最接近热力学温标的数值规定了一些温度的固定点。用这些固定点标定的温标叫**国际温标**。现在采用的1990国际温标的一些固定点在表1.1中用*号标记。

生活和技术中常用的温标有摄氏温标。以 t 表示摄氏温度(单位为 $^{\circ}\text{C}$),它的定义是

$$t - T = 273.15 \quad (1.6)$$

表1.1给出了一些实际的温度值。

表1.1第一行所列的激光管内正在发射激光的气体,如氦氖激光管中发出红光的氖气,它的温度为负值。这个负温度不是摄氏零下几度,而是负热力学温度!它的数值要“小”于 0K 。但就其物理意义来说,负热力学温度比任何正热力学温度(如第二行所列的 10^{32}K)还要“高”,或说更热。关于这一点的详细说明见本册“今日物理趣闻C”。

表中最后一行给出了目前实验室内已获得的最低温度为 $2.4 \times 10^{-10}\text{K}$ 。这已经非常接近 0K 了,但还不到 0K 。实际上,要想获得越低的温度就越困难,而热学理论已给出:**热力学零度**(也称绝对零度)是不能达到的!这个结论叫**热力学第三定律**。

1.4 理想气体状态方程

由(1.4)式可得,对一定质量的同种理想气体,任一状态下的 pV/T 值都相等(都等于 p_3V_3/T_3),因而可以有

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} \quad (1.7)$$

其中 p_0, V_0, T_0 为**标准状态**下相应的状态参量值。

实验又指出,在一定温度和压强下,气体的体积和它的质量 M 或摩尔数 ν 成正比。若以 $V_{m,0}$ 表示气体在标准状态下的摩尔体

积, 则 ν mol 气体在标准状态下的体积应为 $V_0 = \nu V_{m,0}$, 以此 V_0 代入(1.7)式, 可得

$$pV = \nu \frac{p_0 V_{m,0}}{T_0} T \quad (1.8)$$

阿伏伽德罗定律指出, 在相同温度和压强下, 1 mol 的各种理想气体的体积都相同, 因此上式中的 $p_0 V_{m,0}/T_0$ 的值就是一个对各种理想气体都一样的常量。用 R 表示此常量, 即令

$$R = \frac{p_0 V_{m,0}}{T_0} = \frac{1.013 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3}}{273.15} \\ = 8.31 \text{ (J/(mol} \cdot \text{K))} \quad (1.9)$$

称 R 为普适气体常量, 则(1.8)式可写做

$$pV = \nu RT \quad (1.10)$$

或

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1.11)$$

上式中 m 是气体的质量, M 是气体的摩尔质量。(1.10)或(1.11)式表示了理想气体在任一平衡态下各宏观状态参量之间的关系, 称理想气体状态方程。它是由实验结果(玻意耳定律、阿伏伽德罗定律)和理想气体温标的定义综合得到的。各种实际气体, 在通常的压强和不太低的温度的情况下, 都近似地遵守这个状态方程, 而且压强越低, 近似程度越高。

1 mol 的任何气体中都有 N_A 个分子,

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$$

这一数值叫阿伏伽德罗常量。

若以 N 表示体积 V 中的气体分子总数, 则 $\nu = N/N_A$, 引入另一普适量, 称为玻耳兹曼常量, 用 k 表示:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (1.12)$$

则理想气体状态方程(1.10)又可写做

$$pV = NkT \quad (1.13)$$

或
$$p = nkT \quad (1.14)$$

其中 $n = N/V$ 是单位体积内气体分子的个数, 叫气体分子数密度。

按上式计算, 在标准状态下, 1cm^3 空气中约有 2.9×10^{19} 个分子。

例 1.1 求大气压强 p 随高度 h 变化的规律。设空气的温度不随高度改变。

解 如图 1.6 所示, 设想在高度 h 处有一薄层空气, 其底面积为 S , 厚度为 dh , 上下两面的气体压强分别为 $p + dp$ 和 p 。该处空气密度为 ρ , 则此薄层受的重力为 $dmg = \rho g S dh$ 。力学平衡条件给出

$$(p + dp)S - \rho g S dh = pS$$

$$dp = -\rho g dh$$

视空气为理想气体, 由 (1.11) 式可以导出

$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

将此式代入上一式可得

$$dp = -\frac{pMg}{RT} dh \quad (1.15)$$

将右侧的 p 移到左侧, 再两边积分:

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = - \int_0^h \frac{Mg}{RT} dh = - \frac{Mg}{RT} \int_0^h dh$$

可得

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{Mg}{RT} h$$

或

$$p = p_0 e^{-\frac{Mg}{RT} h} \quad (1.16)$$

即大气压强随高度按指数规律减小。这一公式称做恒温气压公式。

按此式计算, 取 $M = 29.0 \text{ g/mol}$, $T = 273\text{K}$, $p_0 = 1.00\text{atm}$ 。在珠穆朗玛峰峰顶, $h = 8848\text{m}$, 大气压强应为 0.33atm 。实际上由于珠峰峰顶温度很低, 该处大气压强要比这一计算值小。一般地说, 恒温气压公式 (1.16) 式只能在高度不超过 2km 时才能给出比较符合实际的结果。

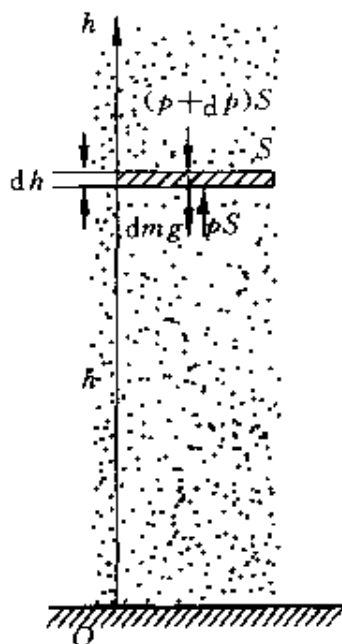


图 1.6 例 1.1 用图

提 要

1. 系统和外界, 宏观量和微观量。

2. 平衡态: 在不受外界影响的条件下, 一个系统的宏观性质不随时间改变的状态。

3. 热平衡: 刚性导能板隔开的(或相互接触的)两个(或多个)系统所达到的共同的平衡状态。

4. 热力学第零定律: 如果系统 A 和系统 B 分别都与系统 C 的同一状态处于热平衡, 那么当 A 和 B 接触时, 它们也必定处于热平衡。

5. 温度: 决定一个系统能否与其它系统处于热平衡的宏观性质。处于热平衡的各系统的温度相同。

6. 理想气体温标(和热力学温标一致):

$$pV \propto T, \quad T_0 = 273.16\text{K}$$

7. 热力学第三定律: 热力学零度是不能达到的。

8. 理想气体状态方程: 在平衡态下,

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

或

$$p = nkT$$

式中, 普适气体常量

$$R = 8.31\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

玻耳兹曼常量

$$k = 1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$$

思 考 题

- 1.1 对热力学系统的宏观描述和微观描述的方法有何不同? 有何联系?
- 1.2 什么是热力学系统的平衡态? 气体在平衡状态时有何特征? 当气体

处于平衡态时还有分子热运动吗?

1.3 什么是热平衡?怎样根据热平衡来引进温度的概念?对于非平衡态能否用温度概念?

1.4 平衡态和热平衡态的意义有何异同?

1.5 用温度计测量温度是根据什么原理?

1.6 理想气体温标是利用气体的什么性质建立的?

1.7 理想气体状态方程是根据什么定律导出的?

1.8 温度的高低与人的感觉的冷热之间有必然的联系吗?或者,温度高表示更热只是一种约定俗成的说法?如果像当初摄氏本人的规定把水的沸点定为 0°C 而冰点定为 100°C , 则温度高低与冷热的关系又将如何?如果将水的三相点温度定为 -273.16 度则温度高低与冷热的关系又如何?

1.9 设大气的温度不随高度改变,则分子数密度随高度按指数规律减小。试由(1.16)式证明这一结论

1.10 在大气中随着高度的增加,氮气分子数密度与氧气分子数密度的比值也增大,为什么?

习 题

1.1 定体气体温度计的测温气泡放入水的三相点管的槽内时,气体的压强为 $6.65 \times 10^3 \text{Pa}$ 。

(1) 用此温度计测量 373.15K 的温度时,气体的压强是多大?

(2) 当气体压强为 $2.20 \times 10^4 \text{Pa}$ 时,待测温度是多少 K ? 多少 $^{\circ}\text{C}$?

1.2 有一端封闭的长 $l = 0.7 \text{m}$ 的细玻璃管竖直放置,开口端向上。今向其中注入水银。注入过程中,少许空气外逸。当管内水银柱高为 $h = 0.2 \text{m}$ 时,水银面恰与管顶相齐。用手指将管口封住,将管轻轻倒转。再到竖直位置时,放开手指,这时有部分水银泄出。若空气温度不变,大气压为 $p = 9.98 \times 10^4 \text{Pa}$,问留在管内的水银柱的长度是多少?

1.3 “28”自行车车轮直径为 71.12cm (相当于 28 英寸),内胎截面直径为 3cm 。在 -3°C 的天气里向空胎里打气。打气筒长 30cm ,截面半径 1.5cm 。打了 20 下,气打足了,问此时车胎内压强是多少? 设车胎内最后气体温度

为 7°C 。

1.4 上层大气若干高度的空气的压强和密度如下表所示,求各高度处相应的温度。空气的摩尔质量取 29.0g/mol 。

高度/km	压强/ 10^2Pa	密度/ (kg/m^3)
20	5.3×10	8.8×10^{-2}
32	8.7	1.2×10^{-2}
53	5.8×10^{-1}	1.1×10^{-4}
90	1.8×10^{-1}	3.2×10^{-6}

1.5 一个大热气球的容积为 $2.1 \times 10^4\text{m}^3$,气球本身和负载质量共 $4.5 \times 10^3\text{kg}$,若其外部空气温度为 20°C ,要想使气球上升,其内部空气最低要加热到多少度?

1.6 某柴油机的气缸充满空气,压缩前其中空气的温度为 47°C ,压强为 $8.61 \times 10^4\text{Pa}$ 。当活塞急剧上升时,可把空气压缩到原体积的 $1/17$,其时压强增大到 $4.25 \times 10^6\text{Pa}$,求这时空气的温度(分别以 K 和 $^{\circ}\text{C}$ 表示)。

1.7 一氢气球在 20°C 充气后,压强为 1.2atm ,半径为 1.5m 。到夜晚时,温度降为 10°C ,气球半径缩为 1.4m ,其中氢气压强减为 1.1atm 。求已经漏掉了多少氢气。

1.8 一气缸内储有理想气体,气体的压强、摩尔体积和温度分别为 p_1 , V_{m1} 和 T_1 。现将气缸加热,使气体的压强和体积同比例地增大,即在初态和末态,气体的压强 p 和摩尔体积 V_m 都满足关系式

$$p = CV_m$$

其中 C 为常数,

(1) 求常数 C (用 p_1, T_1 和普适气体常量 R 表示)。

(2) 设 $T_1 = 200\text{K}$,当摩尔体积增大到 $2V_{m1}$ 时,气体的温度是多少?

1.9 目前可获得的极限真空度为 $1.00 \times 10^{-14}\text{atm}$ 。求在此真空度下 1cm^3 空气内平均有多少个分子? 设温度为 20°C 。

1.10 “火星探路者”航天器发回的 1997 年 7 月 26 日火星表面白天天气情况是:气压为 6.71mbar ($1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$),温度为 -13.3°C ,这时火星表面 1cm^3 内平均有多少个分子?

1.11 星际空间氢云内的氢原子数密度可达 $10^{10}/\text{m}^3$, 温度可达 10^4K 。求这云内的压强。

1.12 (1) 太阳内部距中心约 20% 半径处氢核和氦核的质量百分比分别约为 70% 和 30%。该处温度为 $9.0 \times 10^6\text{K}$, 密度为 $3.6 \times 10^4\text{kg}/\text{m}^3$ 。求此处的压强是多少 atm? (视氢核和氦核都构成理想气体而分别产生自身的压强。)

(2) 由于聚变反应, 氢核聚变为氦核, 在太阳中心氢核和氦核的质量百分比变为 35% 和 65%。此处的温度为 $1.5 \times 10^7\text{K}$, 密度为 $1.5 \times 10^5\text{kg}/\text{m}^3$, 试求压强是多少 atm?

1.13 设地球大气是等温的, 温度为 5.0C 。已知海平面上气压为 750mmHg 时, 某山顶上的气压是 590mmHg 。求山顶的高度。空气的摩尔质量以 $29.0\text{g}/\text{mol}$ 计。

1.14 温度高于环境的物体会逐渐冷却。实验指出, 在物体温度 T 和环境温度 T_0 差别不太大的情况下, 物体的冷却速率和温差 $(T - T_0)$ 成正比, 即

$$-\frac{dT}{dt} = A(T - T_0)$$

其中 A 是比例常量。试由上式导出, 在 T_0 保持不变, 物体初温度为 T_1 的情况下, 经过时间 t , 物体的温度变为

$$T = T_0 + (T_1 - T_0)e^{-At}$$

一天早上房内温度是 25C 时停止供暖, 室外气温为 -10C 。40min 后房内温度降为 20C , 再经过多长时间房内温度将降至 15C ?

1.15 在较高的范围内大气温度 T 随高度 y 的变化可近似地取下述线性关系:

$$T = T_0 - \alpha y$$

其中 T_0 为地面温度, α 为一常量。

(1) 试证明在这一条件下, 大气压强随高度变化的关系为

$$p = p_0 \exp \left[\frac{Mg}{aR} \ln \left(1 - \frac{\alpha y}{T_0} \right) \right]$$

(2) 证明 $\alpha \rightarrow 0$ 时, 上式转变为 (1.15) 式。

(3) 通常取 $\alpha = 0.6\text{C}/100\text{m}$, 试求珠穆朗玛峰峰顶的温度和大气压强。已知 $M = 29.0\text{g}/\text{mol}$, $T_0 = 273\text{K}$, $p_0 = 1.00\text{atm}$ 。

今日物理趣闻

A 大爆炸和宇宙膨胀

A.1 现时的宇宙

我们生活在地球上,地球是太阳系的一颗行星。太阳是个恒星,看来很亮很大,其实也不过是和天上那许多星一样的一颗星,只是离地球特别近($1.5 \times 10^8 \text{ km}$ 或仅仅只有 $1.6 \times 10^{-5} \text{ l. y.}$)罢了。天上有许多星,人用肉眼可以看到的不过 2 000 颗,看来绵延不断的银河其实也是由许多星组成的。这一点最早是伽利略用自己发明的望远镜发现的,现在用更大的望远镜看得更清楚了。观测指出,银河大约包含 10^{11} 颗星。这些星聚集成铁饼的形状(图 A.1),直径约 10^5 l. y. ,中间厚度约 10^4 l. y. 。太阳系就处在这铁饼中离中心 $3 \times 10^4 \text{ l. y.}$ 的地方。由于在地球上只能从侧面看这一群星,再加上肉眼不能细辨,所以就看成是一条亮河了,这就是我们的银河系。



图 A.1 从侧面看的我们的银河系

早在 200 年前人们还观察到我们的银河系中有许多发出微光的亮片,有

的其中还杂有亮星。人们把这些亮片叫“星云”，认为它们也在银河系内，直到20世纪初，天文学家还一直认为宇宙就限于我们的银河系。他们认为离我们最远的恒星就在银河系的边缘上，离我们有30 000 l. y.。在这以外就是黑暗的虚无空间了。

美国天文学家哈勃(E. P. Hubble)首先打破了这种看法。1923年他在威尔逊山天文台上用当时最大的2.5m的望远镜发现了仙女座星云中亮度作周期性变化的“变星”。当时已建立了一种通过变星测量到遥远星系的距离的方法。用这种方法计算仙女座星云中的变星到我们的距离时，发现它并不在我们的银河系内，而是远在银河系之外离我们 10^6 l. y.的地方，它和我们的银河系一样，也是由许多星聚集而成，因此叫做**星系**。此后他还计算了几十个星系的距离，由此揭开了探索更大宇宙的新的一页。

以往观察天体的望远镜都安装在地面上，尽管在高山上，但也往往受大气层的干扰。1990年4月美国航天飞机“发现号”把质量为11.6t的精密的哈勃望远镜送入了约600km高空的近地轨道上。在那里它的观测距离可达140亿光年，设计寿命为15年。它不断地发回的各种信息，帮助人们更深入地了解宇宙深处的情况。

到目前为止，用大的望远镜(包括光学的和无线电的)在我们的银河系之外已经发现了约 10^{11} 个星系，其中大的包括 10^{13} 颗恒星，小的则只有 10^6 颗恒星。这些星系的形状有球形的(图A.2(a))，椭球形的，涡旋状的(图A.2(b))，我们的银河系从正面看就是这个样子)，棒旋状的(图A.2(c))，还有许多稀奇古怪不规则形的(图A.2(d))，这些星系离我们都在百万光年以上。近年来又发现有“红移”异常的“类星体”，它们离我们更远。例如，1989年发现的一个类星体(PC—1158+4635)离我们的距离估计为 1.40×10^{10} l. y.。

在浩瀚的太空里，星系又组成**星系团**，我们的银河系就属于一个叫做“**本星系群**”的小星系团。星系团还可能组成超星系团，哈勃曾对天空各个方向的不同空间体积计算过遥远星系的数目。他发现体积越大，所包含的星系越多，并且星系的分布几乎不随方向改变。后来的观测又说明宇宙中星系的分布在大尺度上是均匀的，例如当把半径为30亿光年的一些遥远区域进行比较时，发现它们的星系和类星体的数目在1%的误差范围内是相等的。宇宙的质量分布在大尺度上均匀这一结论叫做**宇宙学原理**。

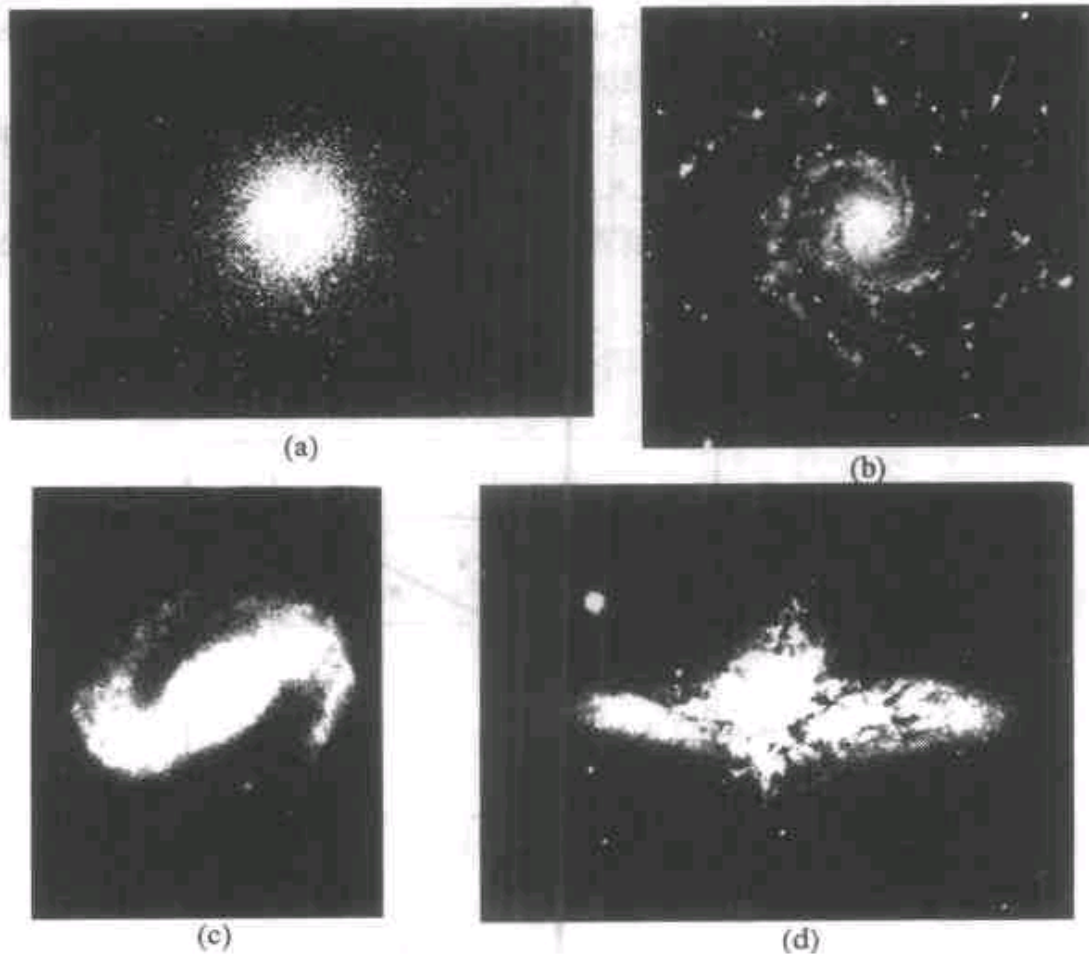


图 A.2 几种星系的图象

(a) 球状星系；(b) 涡旋星系；(c) 棒旋星系；(d) 不规则星系

宇宙有多大？形状如何？结构如何？又是如何发展的？从大尺度上研究宇宙的这些问题的科学叫**宇宙学**。它在近年来有很大的发展，大爆炸理论就是宇宙学中关于宇宙发展的一个得到某些证明的颇能引人入胜的理论。

A.2 宇宙膨胀和大爆炸

在 20 世纪最初的 20 年里，斯里夫尔 (V. Slipher) 在劳威尔天文台曾仔细地研究过星系的光谱。发现光谱有**红移**现象 (也有极少的星系，如仙后座星系，有蓝移现象)。所谓红移，就是整个光谱结构向光谱红色一端偏移的现象。这现象可以用**多普勒效应**加以解释，它起源于星系的**退行**，即离开我们的运

动。从红移的大小还可以算出这种退行的速度。根据这种解释,斯里夫伯里发现了,绝大多数星系都以不同的速度离开我们运动着。

1929年,哈勃把他所测得各星系的距离和它们各自的退行速度画到一张图上(图 A.3),他发现,在大尺度上,星系的退行速度是和它们离开我们的距离成正比,越远的星系退行得越快。这一正比关系叫做哈勃定律,它的数学表达式为

$$v_0 = H_0 r \quad (\text{A.1})$$

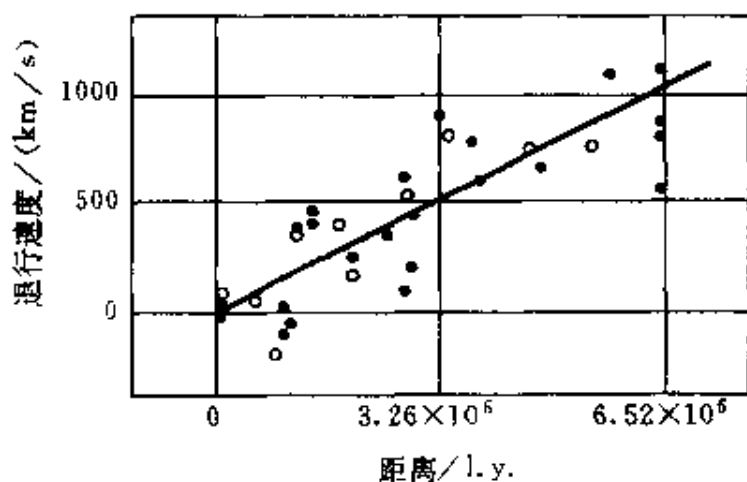


图 A.3 哈勃的星系退行速度与距离图

式中比例系数 H_0 叫哈勃常量。目前对 H_0 的最好的估计值为

$$\begin{aligned} H_0 &= 2.1 \times 10^5 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) / \text{Ml. y.} \\ &= 2.2 \times 10^{-18} \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

主要是由于远处星系距离的不确定性,这一常量的误差至少有 25%。

根据哈勃的理论,可以想象出如图 A.4 所示的图象。图中 \odot 是我们的银河系,其它的星系都离开我们而去。这个图容易给我们一个错觉,好像我们的银河系处于宇宙的中心。其实我们的银河系在 10^{11} 个星系中并没有占据任何特殊的地位,其它星系也并非只是离开我们而去,而是彼此离去。从任何一个星系上看,其它星系都离开它而退行,这实际上显示了一幅宇宙膨胀的图景。

膨胀怎么可能没有中心呢?这涉及到广义相对论所揭示的时空本身的性质。在我们生活的这个三维空间内是不容易形象地理解这一点的。为了说明这一点,可设想二维的膨胀,如图 A.5 所示的氢气球的表面就是一个“二维

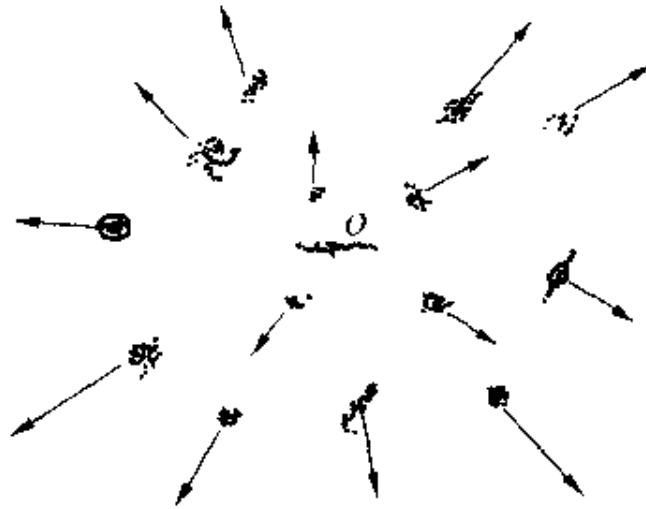


图 A.4 宇宙膨胀图景示意

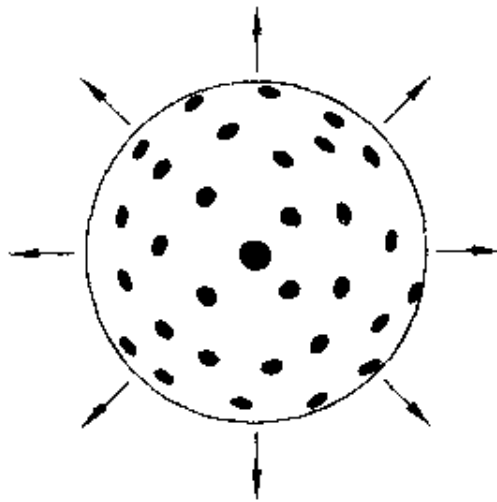


图 A.5 二维宇宙膨胀模型

空间”，上面有许多黑点代表一个个星系。当氢气球膨胀时，表面上各点间的距离都要增大，因而从任何一个黑点望去，周围的黑点都是离它而去的，这种“膨胀”就没有中心。

还有一点要说明的。宇宙膨胀是宇宙本身的膨胀，不能想象成一个什么实体在一个更大的“空间”内膨胀。在时间和空间上，宇宙是无“外”的。

尽管这样，宇宙膨胀的图景还是可以用一个简单的类比来描述。当手榴弹在空中爆炸后，弹片向各方向飞散，不同的碎片可以有不同的速度。从爆炸开始经过一段时间 t ，速度为 v 的碎片离开爆炸中心的距离为

$$r = vt$$

将此公式改写成

$$v = \frac{1}{t}r \quad (\text{A.2})$$

就可以看出,在任意时刻,碎片的飞散速度与离爆炸点的距离成正比。除去手榴弹爆炸有一个爆炸中心而星系进行没有中心外,(A.2)式和(A.1)式是完全一样的。这就向人们显示,星系的运动可能是许多年前的一次爆炸引起的,宇宙的那一次起始的爆炸就叫大爆炸。

如果真是这样,我们就可以算出宇宙的年龄,即从大爆炸开始到现在的时间。在(A.2)式中, t 表示从爆炸开始的时间。和此式对比,可知哈勃公式(A.1)式中的 H_0 的倒数就应该是宇宙的年龄 T_0 ,即

$$T_0 = \frac{1}{H_0} = \frac{1}{2.2 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}} = 4.5 \times 10^{17} \text{ (s)} = 1.4 \times 10^{10} \text{ (a)}$$

考虑到 H_0 有25%的误差,宇宙年龄大约在1到 1.8×10^{10} a,即100到200亿年之间。

这样计算出来的宇宙年龄有任何意义吗?如果大爆炸发生在140亿年之前,那么宇宙中任何物体的年龄都不能大于此值。地球和太阳的年龄仅45亿年,这太短了,因此需要和一些更老的星体比较。根据星系演化理论,星体发展到老年时,进入“红巨星”阶段,光偏红而体积胀大。计算一个星系中红巨星的数目就可以算出星系的年龄。用这种方法测算出的最老的星系的年龄在100亿年到160亿年之间,这一年龄和上面计算出来的宇宙年龄相符。

还可以从化学元素的年龄来判定我们的银河系中最老的星体的年龄。可以认为元素是在银河系形成时产生的,这些元素后来也成了太阳系以及地球的组成部分。知道了化学元素的年龄,也就知道了星体的年龄。可以根据放射性元素如铀、钍等的放射性来测定其年龄。实测的结果是70至150亿年,这也和上面计算出来的宇宙年龄相符。

在比较上述年龄时,如果最老星系的年龄和元素的年龄与哈勃时间不符,当然就能说明大爆炸的假设是错的。但是,即使像上面那样相符,也不足以完全肯定大爆炸的假设是正确的。要肯定大爆炸假设是正确的,还需要其它的证据。这将涉及大爆炸理论对宇宙形成过程的具体描述,这些我们将在下一节作些简短的说明。

这里可以由哈勃常量导出另一个有意义的数字——宇宙的大小。按相对论的结论,光速是宇宙中最大的速度,在宇宙年龄 140 亿年这段时间里,光走过的距离 R_0 就应是 140 亿光年,即

$$R_0 = 1.4 \times 10^{10} \text{ l.y.}$$

R_0 这一距离可以作为宇宙大小的量度,它叫做**可观察的宇宙**的半径。只要有足够大的望远镜,在这一范围内的任何星体我们都能看到,当然看到的是它们百万年甚至百亿年前的情况。超出这个范围的星体,我们就都看不到了,因为它们发出的光还没有足够时间到达我们这里。值得注意的是,随着时间的推移, R_0 越来越大,可观察的宇宙也将包括整个宇宙越来越多的部分。

A.3 从大爆炸到今天

大爆炸概念首先是比利时数学家勒默策(G. E. Lemaitre)于 1927 年提出的。他说宇宙最初是个致密的“宇宙蛋”,它的爆炸产生了我们今天的宇宙。1942 年美籍俄人伽莫夫(G. Gamow)把这一概念具体化,经过计算描绘了大爆炸。从他开始到今天,大爆炸宇宙学家作出的关于宇宙诞生以后的延续过程大致如下。

大爆炸 宇宙开始于一个奇点,那时它有无限高的温度和无限大的密度。目前还不能用已知的数学和物理的规律说明当时的情况。时间从此爆炸开始,空间从此爆炸扩大。

最初半小时 根据现有的有关基本粒子的理论(现在已发现,至小的基本粒子的理论和至大的宇宙的演化的理论是相通的),可以推知大爆炸后 10^{-13} s 的情况。那时宇宙的密度是 10^{46} kg/m^3 ,温度为 10^{32} K (地球的平均密度为 $5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,温度为 300 K ;宇宙现时的平均密度估计为 10^{-27} kg/m^3 ,温度为 3 K)。这时宇宙极其简单而对称,只有时间、空间和真空场。在 10^{-35} s,温度为 10^{28} K 时,宇宙发生了一次**暴涨**,其直径在 10^{-12} s 内增大了 10^{50} 倍。这引起了数目惊人的粒子的产生。这时虽然引力已从统一的力分离出来,但由于能量过高,强力、弱力和电磁力都还是统一的而未分开,而产生的粒子也没有区分。这一时期重子数不守恒的过程大量进行,造成重子略多于反重子。(其后温度降低,等数目的重子和反重子相遇湮灭,就留下了只有中子和质子而几乎看不到反重子的不对称的现时的宇宙。)暴涨过后,宇宙继续膨胀,强作

用、弱作用和电磁作用逐渐区分开来。这一期间宇宙中有各种粒子,包括现今各种高能加速器中产生的那些粒子。由于温度很高(10^{10}K 以上),各个粒子的生存时间都是极短的,它们通过相互碰撞而相互转化。原子这时还不可能形成。粒子转化主要是质子和反质子、电子和正电子相遇时的湮灭。这种湮灭产生了大量的光子、中微子以及反中微子,以至在半小时后有质量的粒子数和光子数的比约为 10^{-9} 。

半小时后,由于宇宙的膨胀,温度大大降低(10^9K)。这时各种粒子在相互碰撞中由于能量不够,不能相互转化了(少量的湮灭除外)。因此,从这时起宇宙中各种粒子数的丰度就基本保持不变了,此时各种粒子的丰度如表 A.1 所示。

表 A.1 半小时后宇宙中各种粒子的相对丰度(按粒子数计)

粒子种类	半小时后的相对丰度 (理论计算值)	现时太阳系和类似星体 中的相对丰度
质子	1	1
电子	1.16	1.16
氦核	0.08	0.08
碳核	1.6×10^{-6}	3.7×10^{-4}
氮核	4×10^{-7}	1.15×10^{-4}
氧核	4×10^{-8}	6.7×10^{-4}
氟核	1.8×10^{-10}	1.1×10^{-4}
钠和其它重核	2.5×10^{-9}	2.2×10^{-4}
光子	1×10^9	—
中微子和反中微子	0.82×10^9	—

在表 A.1 中,需要说明的是氢和氦的丰度。观测表明,现今星体中主要物质就是氢和氦。不论是老年恒星,中年的像太阳这样的恒星,或年轻得多的恒星,其氦丰度差不多都是一样的,像表中所列那样:按粒子数算氦约占 93%,氢 7%;按质量算,氦占 24%。这一结果对大爆炸理论有重要的意义。大爆炸理论给出氦元素基本上是在大爆炸后几分钟宇宙温度是 10^9K 时,由质

子的聚变形成的。但这一炽热状态时间不长,由此可算出这种反应产生的氦和氦的丰度的质量比约为 75 比 25。这一比值半小时后就被一直保持下来了。(这也幸运地为我们今天的物质世界保留了大量可贵的中子。)今天实测的氦丰度和这一理论在数量上的相符,是大爆炸理论的令人信服的证据之一。

随后的一百万年 从表 A.1 中可以看出,在半小时后,宇宙中有比粒子数大到 10^8 倍的光子,所以当时宇宙是光子的海洋。由于这时温度仍然很高,光子有足够的能量击碎任何短暂形成的原子,把后者的电子剥去,所以当时没有可能出现原子。但是随着宇宙的膨胀,光子的能量在不断减小,这是多普勒效应的结果。由于宇宙的膨胀,光子到达任何一点(例如一个刚刚形成的原子)时都将由于退行引起的多普勒效应而使其波长增大而能量减小,由于退行速度随着宇宙的膨胀而逐渐增大,这些光子的波长也就不断增大而能量不断减小。大约经过一百万年,这些由在爆炸初期产生的光子的能量就降到了不足以击碎原子甚至激发原子的程度。宇宙这时就进入了**退耦代**,即光子和原子相互分离,宇宙也变成了透明的。这时宇宙的温度约为 3 000K。从这时开始,原子开始形成,但也只能产生较轻的元素。至于较重的元素,那是在星系、恒星形成后,在恒星内部形成的。在恒星形成后,在各恒星内部也就有各自不同的温度了。

从退耦代开始,随着宇宙的膨胀,那些在爆炸初期产生的光子继续在太空中游曳,能量也在不断减小。伽莫夫据此提出在一百几十亿年之后这种显示大爆炸遗迹的光子应该仍然存在。他还计算出这种光子的波长应该是 1mm,即相当于无线电微波,和这种光子相应的温度应该是 5K 左右。这一预言惊人地被证实了。

1964 年彭齐亚斯(A. Penzias)和威尔孙(R. Wilson)在贝尔实验室用他们新制成的非常灵敏的微波天线和卫星进行通讯联络时,发现无论天线指向何方,总会接收到微波段的噪声。他们公布了这一发现后,普林斯顿的科学家们马上就意识到了这一发现的宇宙学意义,指出它可能就是大爆炸的遗迹而称之为“宇宙背景辐射”。接着就有其他人也作了类似的测量,并测出了不同波长噪声的强度。有的人还把探测器发射到大气层上面进行测量。特别是在 1989 年 1 月美国发射了一颗专门的宇宙背景辐射探测器(COBE),它发回的测量结果如图 A.6 所示。图中横轴表示背景辐射光子的频率(以 3×10^{10} Hz

为单位),纵轴表示不同频率的相对光子数,即辐射强度,方点表示测量数据。连续曲线表示一个标准发光体(绝对黑体)在温度为 2.735K 时发射的辐射强度随光子频率分布的理论曲线,测量结果和理论曲线的完美重合而且温度值和伽莫夫的预言基本相符是大爆炸理论的又一个令人信服的证据。

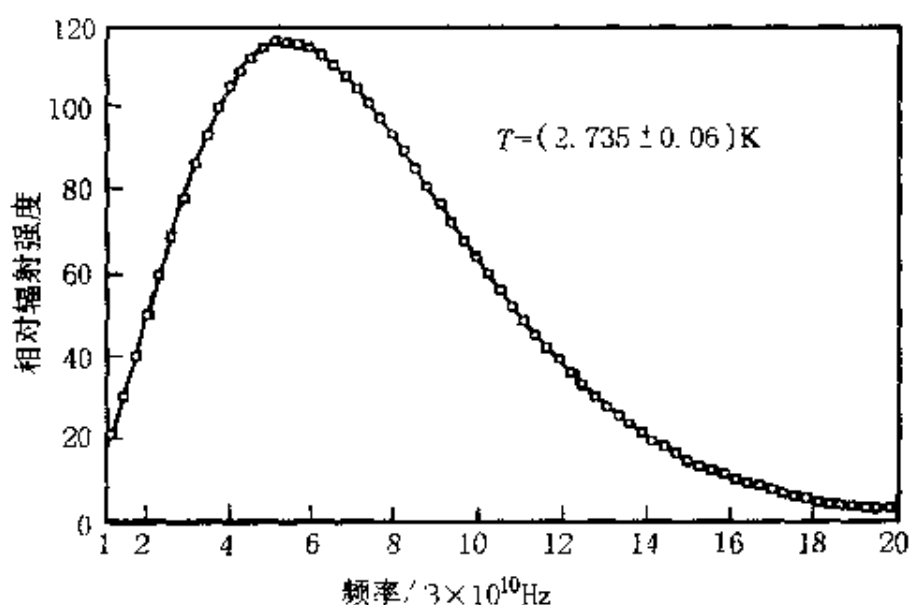


图 A.6 COBE 关于宇宙背景辐射的测量结果

为了对大爆炸理论描述的宇宙史有个粗略的了解,在表 A.2 中列出了从奇点开始的宇宙的大事记。表中所列 50 亿年前的事件的时标应该看作是假定,因为我们现在还不能精确地知道宇宙的年龄。

表 A.2 宇宙史大事表

宇宙时间	时代	事件	温度/K	距今年前
0	奇点	大爆炸	∞	140 亿年
10^{-43} s		时间,空间,真空场,引力	10^{32}	
10^{-36} s		暴涨,粒子产生,强力	10^{27}	
10^{-6} s	强子代	质子-反质子湮灭,弱力,电磁力	10^{13}	
1s	轻子代	电子-正电子湮灭	10^{10}	
1min	辐射代	中子和质子聚变成氦核	10^9	

续表

宇宙时间	时代	事 件	温度/K	距今年前
30min		粒子间停止强烈相互作用		
100 万年	退耦代	光子和粒子相互分离,宇宙成为透明的,原子生成	3×10^3	140 亿年
10 亿年		星系、恒星开始形成		130 亿年
100 亿年		我们的银河系、太阳、行星		40 亿年
101 亿年	始生代	最古老的地球岩石		39 亿年
120 亿年	原生代	生命产生		20 亿年
138 亿年	中生代	哺乳类		2 亿年
140 亿年		智人	3	10 万年

A.4 宇宙的未来

宇宙的未来如何呢?是继续像现今这样永远膨胀下去,还是有一天会收缩呢?要知道,收缩是可能的,因为各星系间有万有引力相互作用着。我们可以设想万有引力已在减小着星系的退行速度,那就可能有一天退行速度减小到零,而此后由于万有引力作用,星系开始聚拢,宇宙开始收缩,收缩到一定时候会回到一个奇点,于是又一次大爆炸开始。这实际上可能吗?它和宇宙现时的什么特征有关系呢?

我们可考虑万有引力的作用而作如下的计算。我们已说过,在大尺度上宇宙是均匀的(图 A.7)。如果考虑某一个半径为 r_0 的球体内的星系,由于周围星系均匀分布,它们对球内星系的引力互相抵消,球内星系的膨胀将只受到它们自己相互的万有引力的约束。在这一球体边界上的星体的**逃逸速度**是

$$v_0 = \sqrt{\frac{2GM}{r_0}} \quad (\text{A.3})$$

其中 M 是球内星系的总质量。可想而知,如果现今星系的退行速度 $v_{11} \geq v_0$, 则星系将互相逃逸而宇宙将永远膨胀下去。现今的退行速度可以取哈勃公式给

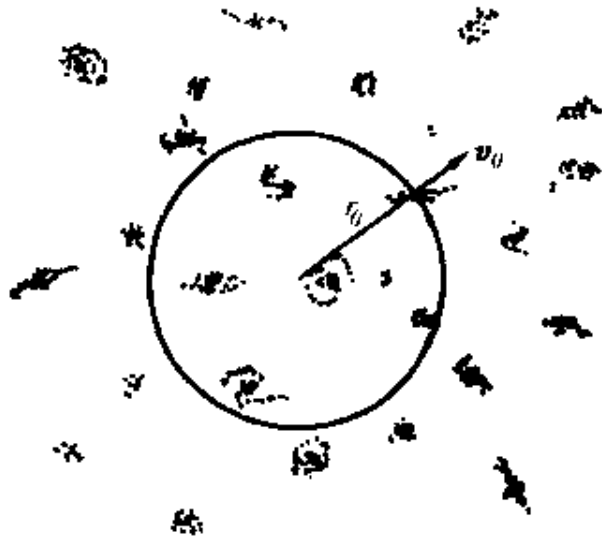


图 A.7 星系逃逸速度的计算

出的速度,即

$$v = H_0 r_0$$

这样,宇宙永远膨胀下去的条件就是 $v_0 \geq v$,即

$$H_0 r_0 \geq \sqrt{\frac{2GM}{r_0}} \quad (\text{A.4})$$

以 ρ_0 表示宇宙现时的平均密度,则

$$M = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \rho_0$$

将此式代入(A.4)式,消去 r_0 后可得宇宙永远膨胀下去的条件是,现时宇宙的平均密度

$$\rho_0 \leq \frac{3}{8\pi G} H_0^2$$

以 $H_0 = 2.2 \times 10^{-18} \text{s}^{-1}$ 代入上式可得

$$\rho_0 \leq 1 \times 10^{-26} \text{kg/m}^3$$

$1 \times 10^{-26} \text{kg/m}^3$ 这一数值叫**临界密度**。这样,我们就可以根据现时宇宙的平均密度来预言宇宙的前途了,那么,现时宇宙的平均密度是多大呢?

测量与估算现今宇宙的平均密度是个相当复杂而困难的事情。因为对于星系质量,目前还只能通过它们发的光(包括无线电波、X射线等)来估计,现今估计出的发光物质的密度不超过临界密度的 1/10 或 1/100。因此,除非这

些发光物质只占宇宙物质的很小的一部分,例如小于 $1/10$,宇宙将是要永远膨胀下去的。

但是,人们相信,宇宙中除了发光的星体外,一定还有不发光的物质。这些物质包括宇宙尘、黑洞、中微子等。(中微子也可能有质量,即使它只有电子质量的 $1/10^5$,那它们的总质量就会比所有质子和氦核的质量大。)近年来,天文学家趋向于认为宇宙中主要是不发光的物质。例如在我们的银河系内就有可能多到 80% 或 90% 的物质是不发光的。如果是这样,宇宙将来就可能收缩。

还有一个线索表明现今宇宙的密度不是太大的,这来自宇宙中氦的丰度。在大自然中,氦总是和氢共存的,例如在地球上的水中,6 000 个水分子中就有一个氢原子被氦原子取代。天体物理学家相信氦是在大爆炸初期的核反应中产生的。由理论计算得出当时产生的氦的丰度和当时的宇宙密度有关,从而和膨胀后现今的宇宙的平均密度有关。这样可由现今宇宙中氦的丰度算出现今宇宙的平均密度,结果是最大不超过 10^{-27}kg/m^3 ,它小于临界密度。如果这一计算是正确的,宇宙将永远膨胀下去。

宇宙将来到底如何,是膨胀还是收缩? 目前的数据还不足以完全肯定地回答这一问题,我们只能期望将来的研究。因此,我们在图 A.8 中还是只能画出宇宙前途的各种设想。图中横轴表示时间 t ,纵轴表示星系间的距离 s 。

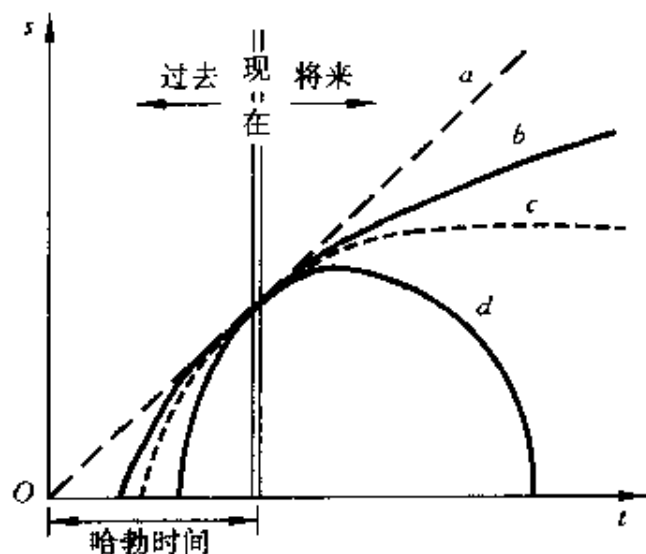


图 A.8 宇宙发展的各种设想

直线 a 表示宇宙以恒速膨胀。曲线 b 表示永远膨胀, 是 ρ_0 小于临界密度的情况。曲线 c 表示膨胀速度越来越慢, 但最后不会出现收缩, 即 ρ_0 等于临界密度的情况。曲线 d 表示宇宙将有一天要开始收缩而且继续收缩, 这是 ρ_0 大于临界密度的情况。不同的设想还回溯着不同的过去, 给出不同的迄今为止的宇宙的年龄。例如, 膨胀模型给出的宇宙年龄是哈勃时间 ($1/H_0$) 的 $2/3$ 。

这里需要指出, 以上文所述为其梗概的大爆炸理论虽然得到了重要的观测支持, 但也还有不少观测与它给出的结果不符。于是, 就有其它宇宙发展理论的提出。原苏联的科学家现旅居美国的林德 (Andrei Linde) 就提出了“混沌暴涨论”, 认为存在一个大宇宙, 它由许多不同步发展的宇宙组成。我们所在的大约 100 亿光年的宇宙不过是这些众多性质不同的小宇宙之一。

宇宙不断发展, 人们对它的认识也在不断发展。

A.5 至大和至小的理论结合起来了

当代物理学有两个热门的前沿领域。一个是研究“至小”的粒子物理学, 它的标准模型理论的基本常识已在本《大学物理学》第一册《力学》的开篇介绍了。另一个是研究“至大”的宇宙学, 它研究宇宙的起源与演化, 其标准模型理论就是上面介绍过的大爆炸理论。读者已经看到, 这两部分的研究在理论上多处使用了同一的语言。正是这样! 先是物理学在粒子领域获得了巨大的成就。后来, 大爆炸模型利用粒子理论成功地说明了许多宇宙在演化初期起高能或高能状态时的性状。大爆炸理论的成功又反过来证明了粒子物理理论的正确性。由于在地球上现时人为的超高能状态难以实现, 物理学家还期望利用对宇宙早期演化的观测 (哈勃太空望远镜就担负着这方面的任务) 来验证极高能量下的粒子理论。至大 (大到 10^{61}m 以上) 和至小 (小到 10^{-18}m 以下) 领域的理论竟这样奇妙地联系在一起!

当然, 作为研究物质基本结构和运动基本规律的科学的物理学, 当代前沿决不只是在已相衔接的至大和至小的两“端”。在这两“端”之间, 还有研究对象的尺度各不相同的许多领域。粗略地说, 有研究星系和恒星的起源与演化的天体物理学, 有研究地球山川大气海洋的地球物理学, 有研究容易观察到的现象的宏观物理学, 有研究生物大分子如蛋白质、DNA 等的生物物理学, 有研究原子和分子的原子分子物理学, 等等。在这些领域, 人类都已获得

了丰富的知识,但也都有更多更深入的问题有待探索。人们对自然界的认识是不会有止境的!

有人将当今物理学的研究领域画成了一只口吞自己尾巴的大蟒(图 A.9),形象化地显示了各领域的理论联系。聪明的画家!

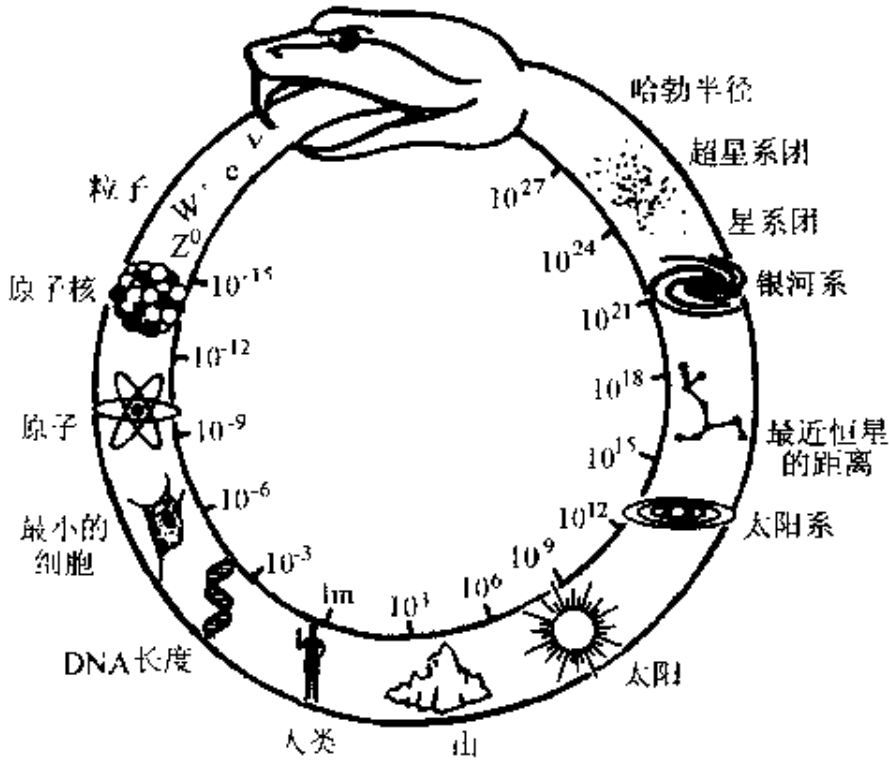


图 A.9 物理学大蟒

第2章 气体动理论

宏观物体是由大量不停息地运动着的、彼此间或强或弱地相互作用着的分子或原子组成的。现在有很多仪器可以用来观察或测量分子或原子的大小和它们在物体中的排布,例如 X 光分析仪、电子显微镜、扫描隧道显微镜、原子力显微镜(见封面彩图)等。图 2.1 是一幅用扫描隧道显微镜“拍摄”的石墨晶体表面碳原子排列的照片。现在不仅能这样清楚地“看”到原子,而且也已经能摆弄单个的原子了。图 2.2 就是利用扫描隧道显微镜技术把一个个铁原子排列成“原子”两个字的照片。

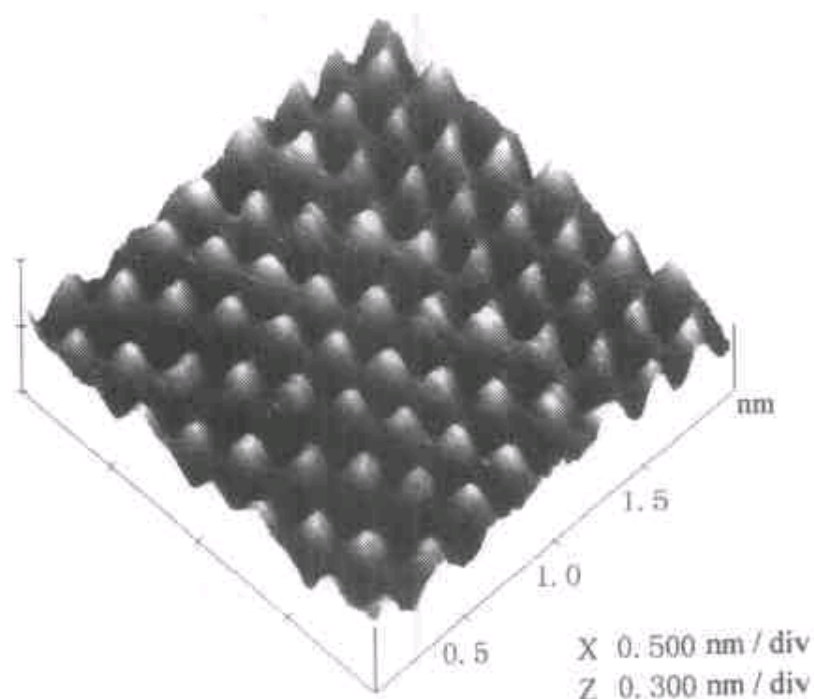


图 2.1 石墨晶体表面碳原子排列照片

能的。对于由大量分子组成的热力学系统从微观上加以研究时，必须用统计方法，即对微观量求统计平均值的方法。本章先用这种方法说明气体压强和温度的微观意义，然后说明如何对分子集体的运动状态从微观上加以描述——气体分子按速率和按能量的分布。这些说明都是关于理想气体的。之后介绍一个更接近实际的气体状态方程——范德瓦尔斯方程。以上这些都是关于气体平衡态的规律。本章最后还对非平衡态，即气体的输运过程——内摩擦、热传导和扩散——作一些简单的说明。

2.1 理想气体的压强

气体对容器壁作用有压强，此压强可以用气体动理论定量地加以微观解释。为简单起见，我们先讨论理想气体的压强。关于理想气体，我们在1.3节中已给出**宏观**的定义。为了从微观上解释气体的压强，需要先了解理想气体的分子及其运动的特征。对于这些我们只能根据气体的表现作出一些假设，建立一定的模型，然后进行理论推导，最后再将导出的结论与实验结果进行比较，以判定假设是否正确。

气体动理论关于理想气体模型的基本微观假设的内容可分为两部分。一部分是关于分子个体的，另一部分是关于分子集体的。

1. 关于每个分子的力学性质的假设

(1) 分子本身的线度比起分子之间的平均距离来说，小得很多，以至可以忽略不计。

(2) 除碰撞瞬间外，分子之间和分子与容器壁之间均无相互作用。

(3) 分子在不停地运动着，分子之间及分子与容器壁间发生着频繁的碰撞，这些碰撞都是完全弹性的，即在碰撞前后气体分子的动能是守恒的。

(4) 分子的运动遵从经典力学规律。

以上这些假设可概括为理想气体分子的一种微观模型:理想气体分子像一个个极小的彼此间无相互作用的遵守经典力学规律的弹性质点。

2. 关于分子集体的统计性假设

(1) 每个分子运动速度各不相同,而且通过碰撞不断发生变化。

(2) 平衡态时,若忽略重力的影响,每个分子的位置处在容器内空间任何一点的机会(或概率)是一样的,或者说,分子按位置的分布是均匀的。如以 N 表示容器体积 V 内的分子总数,则分子数密度应到处一样,并且有

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} \quad (2.1)$$

(3) 在平衡态时,每个分子的速度(相对于质心系)指向任何方向的机会(或概率)是一样的,或者说,分子速度按方向的分布是均匀的。因此速度的每个分量的平方的平均值应该相等,即

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (2.2)$$

其中各速度分量的平方的平均值按下式定义:

$$\overline{v_x^2} = \frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \cdots + v_{Nx}^2}{N}$$

由于每个分子的速率 v 和速度分量有下述关系:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

所以取等号两侧的平均值,可得

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

将式(2.2)代入上式得

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_x^2} + \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (2.3)$$

上述(2),(3)两个假设实际上是关于分子无规则运动的假设。

它是一种统计性假设,只适用于大量分子的集体。上面的 $n, \overline{v_x^2}, \overline{v_y^2}, \overline{v_z^2}, \overline{v^2}$ 等都是统计平均值,只对大量分子的集体才有确定的意义。因此在考虑如式(2.1)中的 dV 时,从宏观上来说,为了表明容器中各点的分子数密度,它应该是非常小的体积元;但从微观上来看,在 dV 内应包含大量的分子。因而 dV 应是宏观小,微观大的体积元,不能单纯地按数学极限来了解 dV 的大小。在我们遇到的一般情形,这个物理条件完全可以满足。例如,在标准状态下, 1cm^3 空气中有 2.7×10^{19} 个分子,若 dV 取 10^{-9}cm^3 (即边长为 0.001cm 的正立方体),这在宏观上看是足够小的了。但在这样小的体积 dV 内还包含 10^{10} 个分子,因而 dV 在微观上看还是非常大的。分子数密度 n 就是对这样的体积元内可能出现的分子数统计平均的结果。当然,由于分子不停息地无规则运动,不断地进进出出,因而 dV 内的分子数 dN 是不断改变的。这样,各个时刻的 dN/dV 值也是不断改变的。各时刻的 dN/dV 值相对于平均值 n 的差别叫涨落。通常 dV 总是取得这样大,使这一涨落比起平均值 n 可以小到忽略不计。

在上述假设的基础上,可以定量地推理想气体的压强公式。为此设一定质量的某种理想气体,被封闭在体积为 V 的容器内并处于平衡态。分子总数为 N ,每个分子的质量为 m 。各个分子的运动速度不同。为了讨论方便,我们把所有分子按速度区间分为若干组,在每一组内各分子的速度大小和方向都差不多相同。例如,第 i 组分子的速度都在 v_i 到 $v_i + dv_i$ 这一区间内,它们的速度基本上都是 v_i ,以 n_i 表示这一组分子的数密度,则总的分子数密度应为

$$n = n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots$$

从微观上看,气体对容器壁的压力是气体分子对容器壁频繁碰撞的总的平均效果。为了计算相应的压强,我们选取容器壁上一个小块面积 dA ,取垂直于此面积的方向为直角坐标系的 x 轴方向

(图2.3),首先考虑速度在 v_x 到 $v_x + dv_x$ 这一区间内的分子对器壁的碰撞。设器壁是光滑的。(由于分子无规则运动,大量分子对器壁碰撞的平均效果在沿器壁方向上都相互抵消了,对器壁无切向力作用。这相当于器壁是光滑的。)在碰撞前后,每个分子在 y, z 方向的速度分量不变。由于碰撞是完全弹性的,分子在 x 方向的速度分量由 v_{ix} 变为 $-v_{ix}$,其动量的变化是 $m(-v_{ix}) - mv_{ix} = -2mv_{ix}$ 。按动量定理,这就等于每个分子在一次碰撞器壁的过程中器壁对它的冲量。根据牛顿第三定律,每个分子对器壁的冲量应是 $2mv_{ix}$,方向与器壁 dA 垂直。

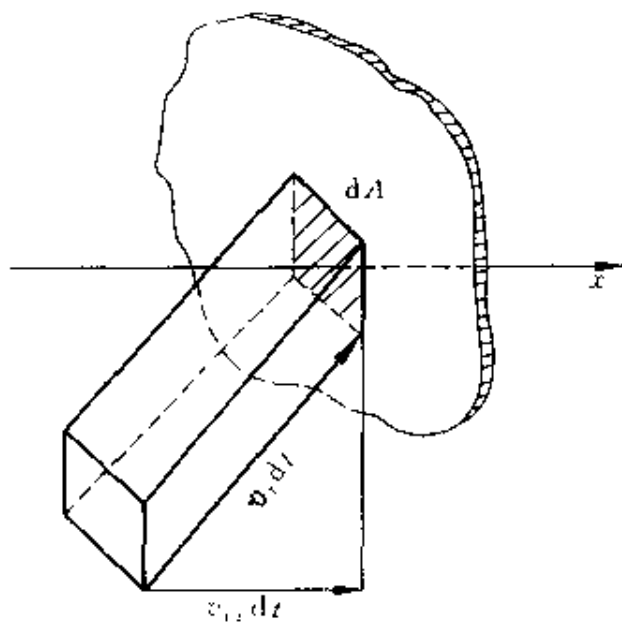


图 2.3 速度基本上是 v_x 的这类分子对 dA 的碰撞

在 dt 时间内有多少个速度基本上是 v_x 的分子能碰到 dA 面积上呢?凡是在底面积为 dA ,斜高为 $v_x dt$ (高为 $v_{ix} dt$)的斜形柱体内的分子在 dt 时间内都能与 dA 相碰。由于这一斜柱体的体积为 $v_{ix} dt dA$,所以这类分子的数目是

$$n_x v_{ix} dA dt$$

这些分子在 dt 时间内对 dA 的总冲量为

$$n_i v_{ix} dA dt (2mv_{ix})$$

计算 dt 时间内碰到 dA 上所有分子对 dA 的总冲量 dI , 应把上式对所有 $v_{ix} > 0$ 的各个速度区间的分子求和 (因为 $v_{ix} < 0$ 的分子不会向 dA 撞去), 因而有

$$dI = \sum_{v_{ix} > 0} 2mn_i v_{ix}^2 dA dt$$

由于分子运动的无规则性, $v_{ix} > 0$ 与 $v_{ix} < 0$ 的分子数应该各占分子总数的一半。又由于此处求和涉及的是 v_{ix} 的平方, 所以如果 \sum 表示对所有分子 (即不管 v_{ix} 为何值) 求和, 则应有

$$dI = \frac{1}{2} \left[\sum_i 2mn_i v_{ix}^2 dA dt \right] = \sum_i mn_i v_{ix}^2 dA dt$$

各个气体分子对器壁的碰撞是断续的, 它们给予器壁冲量的方式也是一次一次断续的。但由于分子数极多, 因而碰撞极其频繁。它们对器壁的碰撞总起来讲就成了连续地给予冲量, 这也就在宏观上表现为气体对容器壁有持续的压力作用。根据牛顿第二定律, 气体对 dA 面积上的作用力应为 $dF = dI/dt$ 。而气体对容器壁的宏观压强就是

$$p = \frac{dF}{dA} = \frac{dI}{dt dA} = \sum_i mn_i v_{ix}^2 = m \sum_i n_i v_{ix}^2$$

由于
$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n}$$

所以
$$p = nm \overline{v_x^2}$$

再由 (2.3) 式又可得

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

或
$$p = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_t} \quad (2.4)$$

其中
$$\epsilon_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad (2.5)$$

为分子的平均平动动能。

(2.4)式就是气体动理论的压强公式,它把宏观量 p 和统计平均值 n 和 $\bar{\epsilon}_t$ (或 $\overline{v^2}$) 联系起来,典型地显示了宏观量和微观量的关系。它表明气体压强具有统计意义,即它对于大量气体分子才有明确的意义。实际上,在推导压强公式的过程中所取的 dA, dt 都是“宏观小微观大”的量。因此在 dt 时间内撞击 dA 面积上的分子数是非常大的,这才使得压强有一个稳定的数值。对于微观小的时间和微观小的面积,碰撞该面积的分子数将很少而且变化很大,因此也就不会产生有一稳定数值的压强。对于这种情况宏观量压强也就失去意义了。

2.2 温度的微观意义

将(2.4)式与(1.14)式对比,可得

$$\frac{2}{3}n\epsilon_t = nkT$$

或
$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2}kT \quad (2.6)$$

此式说明,各种理想气体在平衡态下,它们的分子平均平动动能只和温度有关,并且与热力学温度成正比。

(2.6)式是一个很重要的关系式。它说明了温度的微观意义,即热力学温度是分子平均平动动能的量度。粗略地说,温度反映了物体内部分子无规则运动的激烈程度。再详细一些,关于温度概念应注意以下几点:

(1) 温度是描述热力学系统平衡态的一个物理量。这一点在第1章从宏观上引入温度概念时就明确地说明了。当时曾提到热平衡是一种动态平衡,(2.6)式更定量地显示了“动态”的含义。对处于非平衡态的系统,不能用温度来描述它的状态。(如果系统整体上处于非平衡态,但各个微小局部和平衡态差别不大时,也往往以不同的温度来描述各个局部的状态。)

(2) 温度是一个统计概念。(2.6)式中的平均值就表明了这一点。因此,温度只能用来描述大量分子的集体状态,对单个分子谈论它的温度是毫无意义的。

(3) 温度所反映的运动,是在质心系中表现的分子的无规则运动(又叫热运动)。(2.6)式中分子的平均动能是相对于质心参考系测量的,所有分子的这种平均动能的总和也就是系统的内动能。温度和物体的整体运动无关,物体的整体运动是其中所有分子的一种有规则运动的表现。例如,物体在平动时,其中所有分子都有一个共同的速度,和这一速度相联系的动能是物体的轨道动能。温度和物体的轨道动能无关。例如,匀高速行驶的车厢内的空气温度并不一定比停着的车厢内的空气的温度高,冷气开放时前者温度会更低一些。

(4) (2.6)式根据气体分子的热运动的平均平动动能说明了温度的微观意义。实际上,不仅是平均平动动能,而且分子热运动的平均转动动能和振动动能也都和温度有直接的关系。这将在下一节介绍。

由(2.5)和(2.6)两式可得

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

由此得

$$\bar{v}^2 = 3kT/m$$

于是有

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.7)$$

$\sqrt{\bar{v}^2}$ 叫气体分子的方均根速率,常以 v_{rms} 表示,是分子速率的一种统计平均值。(2.7)式说明,在同一温度下,质量大的分子其方均根速率小。

例 2.1 求0℃时氢分子和氧分子的平均平动动能和方均根速率。

解 已知

$$T = 273.15\text{K}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2.02 \times 10^{-3} \text{kg/mol}$$

$$M_{O_2} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

H₂与O₂分子的平均平动动能相等,均为

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_t &= \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273.15 \\ &= 5.65 \times 10^{-21} \text{ (J)} = 3.53 \times 10^{-2} \text{ (eV)} \end{aligned}$$

H₂分子的方均根速率

$$\begin{aligned} v_{\text{rms},H_2} &= \sqrt{\frac{3RT}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273.15}{2.02 \times 10^{-3}}} \\ &= 1.81 \times 10^3 \text{ (m/s)} \end{aligned}$$

O₂分子的方均根速率

$$v_{\text{rms},O_2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{O_2}}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273.15}{32.00 \times 10^{-3}}} = 461 \text{ (m/s)}$$

此结果说明,在常温下气体分子的速率与声波在空气中的传播速率数量级相同。

例 2.2 按(2.6)式,当温度趋近 0 K 时,气体分子的平均平动动能趋近于 0,即分子要停止运动。这是经典理论的结果。金属中的自由电子也在不停地做热运动,组成“电子气”,在低温下并不遵守经典统计规律。量子理论给出,即使在 0 K 时,电子气中电子的平均平动动能并不等于零。例如,铜块中的自由电子在 0 K 时的平均平动动能为 4.23 eV。如果按经典理论计算,这样的能量相当于多高的温度?

解 由(2.6)式可得

$$T = \frac{2\bar{\epsilon}_t}{3k} = \frac{2 \times 4.23 \times 1.6 \times 10^{-19}}{3 \times 1.38 \times 10^{-23}} = 3.19 \times 10^4 \text{ (K)}$$

量子理论给出的结果与经典理论结果的差别如此之大!

2.3 能量均分定理

上节讲了在平衡态下气体分子的平均平动动能和温度的关系,那里只考虑了分子的平动。实际上,各种分子都有一定的内部结构。例如,有的气体分子为单原子分子(如 He, Ne),有的为双原

子分子(如 $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$), 有的为多原子分子(如 $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}$)。因此, 气体分子除了平动之外, 还可能有转动及分子内原子的振动。为了用统计的方法计算分子的平均转动动能和平均振动动能, 以及平均总动能, 需要引入运动自由度的概念。

确定一个物体在空间的位置时, 需要引入的**独立坐标**的数目称为该物体的**自由度**。单原子分子、双原子分子和多原子分子的自由度不同。单原子分子仍可当质点处理。确定一个自由质点的位置需要 3 个坐标, 如 x, y, z (图 2.4(a)), 因此气体中单原子分子的自由度是 3, 这 3 个自由度叫**平动自由度**。以 t 表示平动自由度, 则 $t=3$ 。

对气体中的双原子分子, 可暂不考虑其中原子的振动, 即认为分子是**刚性的**。确定这种分子的位置时, 除了需用三个坐标确定其质心位置(相应于 3 个平动自由度)外, 还需要确定它的两个原子的连线的方位(图 2.4(b)), 这又需要两个独立坐标(一条直线在

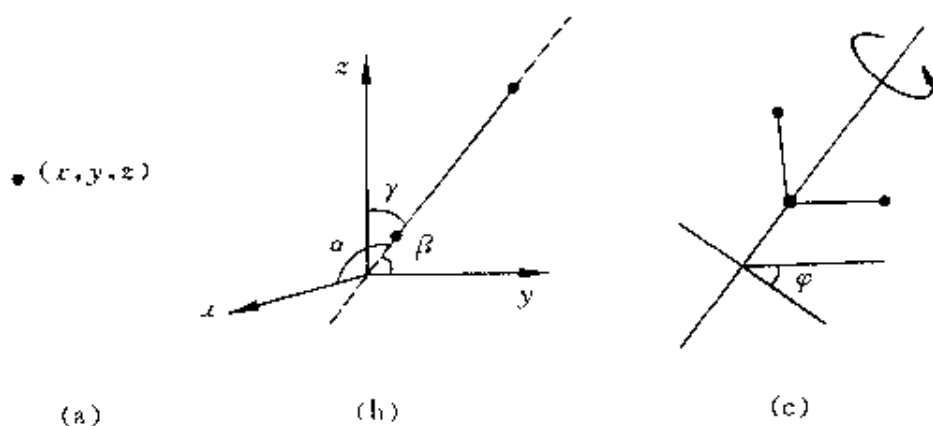


图 2.4 几种分子的自由度

(a) 单原子分子; (b) 刚性双原子分子; (c) 刚性多原子分子

空间的方位, 可用它与 x, y, z 轴的三个夹角 α, β, γ 确定。但因总有 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$, 所以只有两个夹角是独立的)。这两个坐标实际上给出了分子的转动状态, 所以和它们相应的自由度叫

转动自由度。以 r 表示转动自由度, 则对气体中的刚性双原子分子, $r=2$ 。

如果认为气体中的多原子分子也是刚性的, 则除了说明质心位置的三个坐标和确定通过质心的任意轴的方位的两个坐标以外, 还需要一个说明分子绕该轴转动的角度坐标 φ (图 2.4(c)), 这后一个坐标相应为第 3 个转动自由度。

已讨论的几种气体分子的自由度如表 2.1 所示。

表 2.1 气体分子的自由度

分子种类	平动自由度 t	转动自由度 r	总自由度 $i(t=r)$
单原子分子	3	0	3
刚性双原子分子	3	2	5
刚性多原子分子	3	3	6

仔细来讲, 考虑双原子分子或多原子分子的能量时, 还应考虑分子中原子的振动。但是, 由于关于分子振动的能量经典物理不能作出正确的说明, 正确的说明需要量子力学; 另外在常温下用经典方法认为分子是刚性的也能给出与实验大致相符的结果, 所以作为统计概念的初步介绍, 下面将不考虑分子内部的振动且认为分子都是刚性的。

现在考虑气体分子的每一个自由度的平均**动能**。上一节已讲过, 一个分子的平均平动动能为

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

利用分子运动的无规则性表示式(2.3)式

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

可得

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{1}{2} kT \quad (2.8)$$

此式中前三个平方项的平均值各和一个平动自由度相对应,因此它说明分子的每一个平动自由度的平均动能都相等,而且等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

(2.8)式所表示的规律是一条统计规律,它只适用于大量分子的集体。各平动自由度的平动动能相等,是气体分子在无规则运动中不断发生碰撞的结果。由于碰撞是无规则的,所以在碰撞过程中动能不但在分子之间进行交换,而且还可以从一个平动自由度转移到另一个平动自由度上去。由于在各个平动自由度中并没有哪一个具有特别的优势,因而平均来讲,各平动自由度就具有相等的平均动能。

这种能量的分配,在分子有转动的情况下,应该还扩及转动自由度。这就是说,在分子的无规则碰撞过程中,平动和转动之间以及各转动自由度之间也可以交换能量(试想两个枣仁状的橄榄球在空中的任意碰撞),而且就能量来说这些自由度中也没有哪个是特殊的。因而就得出更为一般的结论:各自由度的平均动能都是相等的。在理论上,经典统计物理可以更严格地证明:在温度为 T 的平衡态下,气体分子每个自由度的平均动能都相等,而且等于 $\frac{1}{2}kT$ 。这一结论称为能量均分定理。在经典物理中,这一结论也适用于液体和固体分子的无规则运动。

根据能量均分定理,如果一个气体分子的总自由度数是 i ,则它的平均总动能就是

$$\epsilon_k = \frac{i}{2}kT \quad (2.9)$$

将表 2.1 的 i 值代入,可得几种气体分子的平均总动能如下:

$$\text{单原子分子} \quad \epsilon_k = \frac{3}{2}kT$$

$$\text{刚性双原子分子} \quad \epsilon_k = \frac{5}{2}kT$$

刚性多原子分子 $\epsilon_k = 3kT$

作为质点系的总体,宏观上气体具有内能。气体的内能是指它的内动能,即它所包含的所有分子的动能(相对于质心参考系)和分子间的相互作用势能的总和。对于理想气体,由于分子之间无相互作用力,所以分子之间无势能,因而理想气体的内能就是它的所有分子的动能的总和。以 N 表示一定的理想气体的分子总数,由于每个分子的平均动能由(2.9)式决定,所以这理想气体的内能就应是

$$E = N\epsilon_k = N \frac{i}{2} kT$$

由于 $k=R/N_A$, $N/N_A=\nu$,即气体的摩尔数,所以上式又可写成

$$E = \frac{i}{2} \nu RT \quad (2.10)$$

对已讨论的几种理想气体,它们的内能如下:

单原子分子气体 $E = \frac{3}{2} \nu RT$

刚性双原子分子气体 $E = \frac{5}{2} \nu RT$

刚性多原子分子气体 $E = 3\nu RT$

这些结果都说明一定的理想气体的内能只是温度的函数,而且和热力学温度成正比。这个经典统计物理的结果在与室温相差不大的温度范围内和实验近似地符合。在本书中也只按这种结果讨论有关理想气体的能量问题。

2.4 麦克斯韦速率分布律

在2.1节中关于理想气体的气体动理论的统计假设中,有一条是每个分子运动速度各不相同,而且通过碰撞不断发生变化,对任何一个分子来说,在任何时刻它的速度的方向和大小受到许多偶然因素的影响,因而是不能预知的。但从整体上统计地说,气体分

子的速度还是有规律的。早在1859年(当时分子概念还是一种假说)麦克斯韦就用概率论证明了(见本节末[注])在平衡态下,理想气体的分子按速度的分布是有确定的规律的,这个规律现在就叫**麦克斯韦速度分布律**。如果不管分子运动速度的方向如何,只考虑分子按速度的大小即速率的分布,则相应的规律叫做**麦克斯韦速率分布律**。作为统计规律的典型例子,我们在本节介绍麦克斯韦速率分布律。

先介绍**速率分布函数**的意义。从微观上说明一定质量的气体中所有分子的速率状况时,因为分子数极多,而且各分子的速率通过碰撞又在不断地改变,所以不可能逐个加以说明。因此就采用统计的说明方法,也就是指出在总数为 N 的分子中,具有各种速率的分子各有多少或它们各占分子总数的百分比多大。这种说明方法就叫**给出分子按速率的分布**。正像为了说明一个学校的学生年龄的总状况时,并不需要指出一个个学生的年龄,而只要给出各个年龄段的学生是多少,即学生按年龄的分布,就可以了。

按经典力学的概念,气体分子的速率 v 可以连续地取 0 到无限大的任何数值。因此,说明分子按速率分布时就需要采取按速率区间分组的办法,例如可以把速率以 10m/s 的间隔划分为 $0\sim 10$, $10\sim 20$, $20\sim 30\text{m/s}$, \dots , 的区间,然后说明各区间的分子数是多少。一般地讲,速率分布就是要指出速率在 v 到 $v+dv$ 区间的分子数 dN_v 是多少,或是 dN_v 占分子总数 N 的百分比,即 dN_v/N 是多少。这一百分比在各速率区间是不相同的,即它应是速率 v 的函数。同时,在速率区间 dv 足够小的情况下,这一百分比还应和区间的大小成正比,因此,应该有

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)dv \quad (2.11)$$

或
$$f(v) = \frac{dN_v}{Ndv} \quad (2.12)$$

式中函数 $f(v)$ 就叫**速率分布函数**,它的物理意义是:**速率在 v 附**

近的单位速率区间的分子数占分子总数的百分比。

将(2.11)式对所有速率区间积分,将得到所有速率区间的分子数占总分子数百分比的总和。它显然等于1,因而有

$$\int_0^{\infty} \frac{dN_v}{N} = \int_0^{\infty} f(v)dv = 1 \quad (2.13)$$

所有分布函数必须满足的这一条件叫做归一化条件。

速率分布函数的意义还可以用**概率**的概念来说明。各个分子的速率不同,可以说成是一个分子具有各种速率的概率不同。(2.11)式的 dN_v/N 就是一个分子的速率在 v 附近 dv 区间内的概率,(2.12)式中的 $f(v)$ 就是一个分子的速率在速率 v 附近单位速率区间的概率。在概率论中, $f(v)$ 叫做分子速率分布的**概率密度**。它对所有可能的速率积分就是一个分子具有不管什么速率的概率。这个“总概率”当然等于1,这也就是(2.13)式所表示的归一化条件的概率意义。

麦克斯韦速率分布律就是在一定条件下的速率分布函数的具体形式。它指出:在平衡态下,气体分子速率在 v 到 $v+dv$ 区间内的分子数占总分子数的百分比为

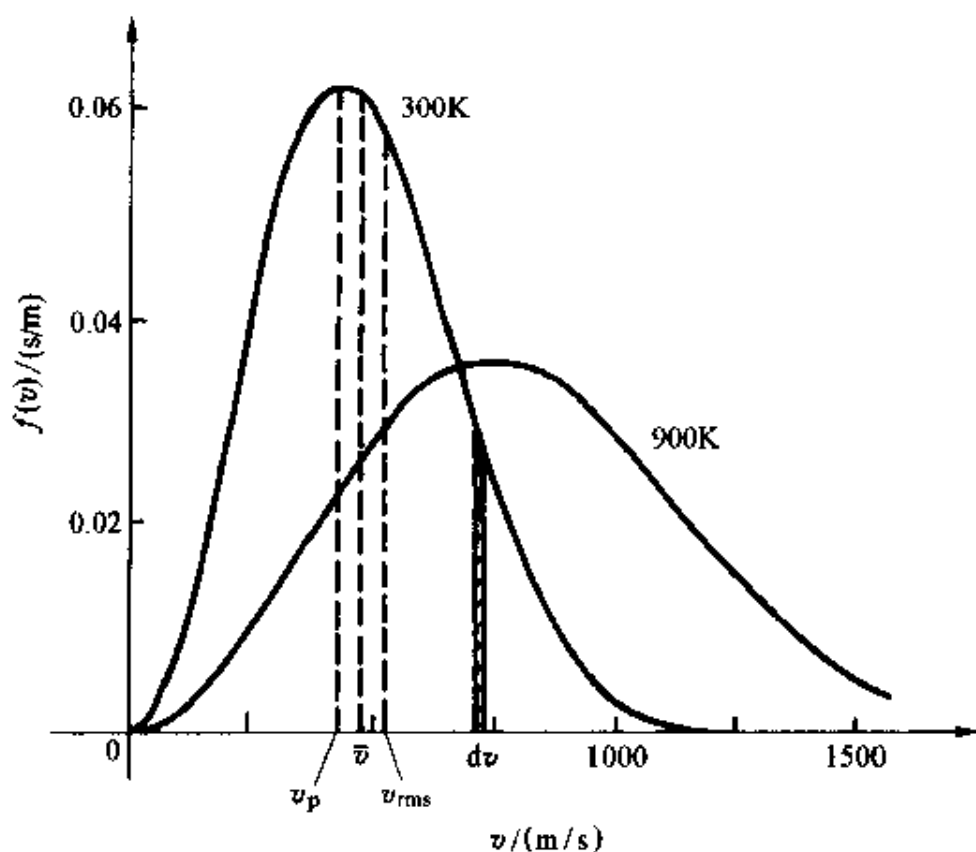
$$\frac{dN_v}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad (2.14)$$

和(2.11)式对比,可得麦克斯韦速率分布函数为

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \quad (2.15)$$

式中 T 是气体的热力学温度, m 是一个分子的质量, k 是玻耳兹曼常数。由(2.15)式可知,对一给定的气体(m 一定),麦克斯韦速率分布函数只和温度有关。以 v 为横轴,以 $f(v)$ 为纵轴,画出的图线叫做麦克斯韦速率分布曲线(图2.5),它能形象地表示出气体分子按速率分布的情况。图中曲线下面宽度为 dv 的小窄条面积就等于在该区间内的分子数占分子总数的百分比 dN_v/N 。

从图中可以看出,按麦克斯韦速率分布函数确定的速率很小

图 2.5 N_2 气体的麦克斯韦速率分布曲线

和速率很大的分子数都很少。在某一速率 v_p 处函数有一极大值, v_p 叫**最概然速率**, 它的物理意义是: 若把整个速率范围分成许多相等的小区间, 则 v_p 所在的区间内的分子数占分子总数的百分比最大。 v_p 可以由下式求出:

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v_p} = 0$$

由此得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (2.16)$$

而 $v=v_p$ 时,

$$f(v_p) = \left(\frac{8m}{\pi kT} \right)^{1/2} / e \quad (2.17)$$

(2.16)式表明, v_p 随温度的升高而增大, 又随 m 增大而减小。图 2.5 画出了氮气在不同温度下的速率分布函数, 可以看出温度对速率分布的影响, 温度越高, 最概然速率越大, $f(v_p)$ 越小。由于曲线下的面积恒等于 1, 所以温度升高时曲线变得平坦些, 并向高速区域扩展。也就是说, 温度越高, 速率较大的分子数越多。这就是通常所说的温度越高, 分子运动越剧烈的真正含义。

应该指出, 麦克斯韦速率分布定律是一个统计规律, 它只适用于大量分子组成的气体。由于分子运动的无规则性, 在任何速率区间 v 到 $v+dv$ 内的分子数都是不断变化的。(2.14)式中的 dN_v 只表示在这一速率区间的分子数的统计平均值。为使 dN_v 有确定的意义, 区间 dv 必须是宏观小微观大的。如果区间是微观小的, dN_v 的数值将十分不确定, 因而失去实际意义。至于说速率正好是某一确定速率 v 的分子数是多少, 那就根本没有什么意义了。

已知速率分布函数, 可以求出分子运动的**平均速率**。平均速率的定义是

$$\bar{v} = \left(\sum_{i=1}^N v_i \right) / N = \int v dN_v / N = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad (2.18)$$

将麦克斯韦速率分布函数(2.15)式代入(2.18)式, 可求得平衡态下理想气体分子的平均速率为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (2.19)$$

还可以利用速率分布函数求 v^2 的平均值。由平均值的定义

$$\overline{v^2} = \left(\sum_{i=1}^N v_i^2 \right) / N = \int v^2 dN_v / N = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

将麦克斯韦速率分布函数(2.15)式代入, 可得

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \int_0^{\infty} v^4 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv \\ &= 3kT/m \end{aligned}$$

这一结果的平方根, 即方均根速率为

$$\begin{aligned}
 v_{\text{rms}} &= \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \\
 &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (2.20)
 \end{aligned}$$

此结果与(2.7)式相同。

由(2.16), (2.19), (2.20)式确定的三个速率值 $v_p, \bar{v}, v_{\text{rms}}$ 都是在统计意义上说明大量分子的运动速率的典型值。它们都与 \sqrt{T} 成正比, 与 \sqrt{m} 成反比。其中 v_{rms} 最大, \bar{v} 次之, v_p 最小。三种速率有不同的应用, 例如, 讨论速率分布时要用 v_p , 计算分子的平均平动动能时要用 v_{rms} , 以后讨论分子的碰撞次数时要用 \bar{v} 。

例 2.3 计算 He 原子和 N_2 分子在 20°C 时的方均根速率, 并以此说明地球大气中为何没有氦气和氢气而富有氮气和氧气。

解 由(2.20)式可得

$$\begin{aligned}
 v_{\text{rms, He}} &= \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{He}}}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 293}{4.00 \times 10^{-3}}} = 1.35 \text{ (km/s)} \\
 v_{\text{rms, N}_2} &= \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{N}_2}}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 293}{28.0 \times 10^{-3}}} = 0.417 \text{ (km/s)}
 \end{aligned}$$

地球表面的逃逸速度为 11.2km/s , 例2.3中算出的 He 原子的方均根速率约为此逃逸速率的 $1/8$, 还可算出 H_2 分子的方均根速率约为此逃逸速率的 $1/6$ 。这样, 似乎 He 原子和 H_2 分子都难以逃脱地球的引力而散去。但是由于速率分布的原因, 还有相当多的 He 原子和 H_2 分子的速率超过了逃逸速率而可以散去。现在知道宇宙中原始的化学成分(现在仍然如此)大部分是氢(约占总质量的 $3/4$)和氦(约占总质量的 $1/4$)。地球形成之初, 大气中应该有大量的氢和氦。正是由于相当数目的 H_2 分子和 He 原子的方均根速率超过了逃逸速率, 它们不断逃逸。几十亿年过去后, 如今地球大气中就没有氢气和氦气了。与此不同的是, N_2 和 O_2 分子的方均根

速率只有逃逸速率的1/25,这些气体分子逃逸的可能性就很小了。于是地球大气今天就保留了大量的氮气(约占大气质量的76%)和氧气(约占大气质量的23%)。

实际上大气化学成分的起因是很复杂的,许多因素还不清楚。就拿氦气来说,1963年根据人造卫星对大气上层稀薄气体成分的分析,证实在几百千米的高空(此处温度可达1000K),空气已稀薄到接近真空,那里有一层氦气,叫“氦层”,其上更有一层“氢层”,实际上是“质子层”。

[注] 麦克斯韦速度分布律和速率分布律的推导

根据麦克斯韦在1859年发表的论文《气体动力理论的说明》,速度分布律及速率分布律的推导过程大致如下。设总粒子数为 N , 粒子速度在 x, y, z 三个方向的分量分别为 v_x, v_y, v_z 。

(1) 以 dN_{v_x} 表示速度分量 v_x 在 v_x 到 $v_x + dv_x$ 之间的粒子数, 则一个粒子在此 dv_x 区间出现的概率为 dN_{v_x}/N 。粒子在不同的 v_x 附近区间 dv_x 内出现的概率不同, 用分布函数 $g(v_x)$ 表示在单位 v_x 区间粒子出现的概率, 则应有

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = g(v_x)dv_x \quad (2.21)$$

系统处于平衡态时, 容器内各处粒子数密度 n 相同, 粒子朝任何方向运动的概率相等。因此相应于速度分量 v_y, v_z 也应有相同形式的分布函数 $g(v_y), g(v_z)$, 使得相应的概率可表示为

$$\frac{dN_{v_y}}{N} = g(v_y)dv_y$$

$$\frac{dN_{v_z}}{N} = g(v_z)dv_z$$

(2) 假设上述三个概率就是彼此独立的, 又根据独立概率相乘的概率原理, 得到粒子出现在 v_x 到 $v_x + dv_x, v_y$ 到 $v_y + dv_y, v_z$ 到 $v_z + dv_z$ 间的概率为

$$\frac{dN_{v_x v_y v_z}}{N} = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z = F dv_x dv_y dv_z$$

式中 $F = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$, 即为速度分布函数。

(3) 由于粒子向任何方向运动的概率相等,所以速度分布应与粒子的速度方向无关,因而速度分布函数应只是速度大小

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

的函数。这样,速度分布函数就可以写成下面的形式:

$$g(v_x)g(v_y)g(v_z) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

要满足这一关系,函数 $g(v_x)$ 应具有 $Ce^{Av_x^2}$ 的形式。因此可得

$$F = Ce^{Av_x^2} \cdot Ce^{Av_y^2} \cdot Ce^{Av_z^2} = C^3 e^{A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = C^3 e^{Av^2}$$

现在来定常数 C 及 A 。考虑到具有无限大速率的粒子出现的概率极小,故 A 应为负值。令 $A = -1/\alpha^2$, 则

$$\frac{dN_{\mathbf{v}}}{N} = C^3 e^{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/\alpha^2} dv_x dv_y dv_z \quad (2.22)$$

由于粒子的速率在从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的全部速率区间内出现的概率应等于 1, 即分布函数应满足归一化条件, 所以

$$\int \frac{dN_{\mathbf{v}}}{N} = C^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v_x^2/\alpha^2} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v_y^2/\alpha^2} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-v_z^2/\alpha^2} dv_z = 1$$

利用数学公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u^2} du = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

得

$$C^3 (\pi\alpha^2)^{3/2} = 1$$

由此得

$$C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}$$

代入(2.22)式得

$$\frac{dN_{\mathbf{v}}}{N} = \frac{1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} e^{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/\alpha^2} dv_x dv_y dv_z \quad (2.23)$$

这就是麦克斯韦速度分布律。

(4) 由(2.23)式还可以导出速率分布律。为此设想一个用三个相互垂直的轴分别表示 v_x, v_y, v_z 的“速度空间”。在这一空间内从原点到任一点 (v_x, v_y, v_z) 的连线都代表一个粒子可能具有的速度(图2.6)。由于速率分布与速度的方向无关,所以粒子的速率出现在同一速率 v 处的速率区间 dv 内的概

率相同。这一速率区间是半径为 v ，厚度为 dv 的球壳，其总体积为 $4\pi v^2 dv$ 。将 (2.23) 式中的 dv_x, dv_y, dv_z 换成 $4\pi v^2 dv$ 即可得粒子的速率在 v 到 $v+dv$ 区间出现的概率为

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{4}{a^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/a^2} dv \quad (2.24)$$

这就是麦克斯韦速率分布律。

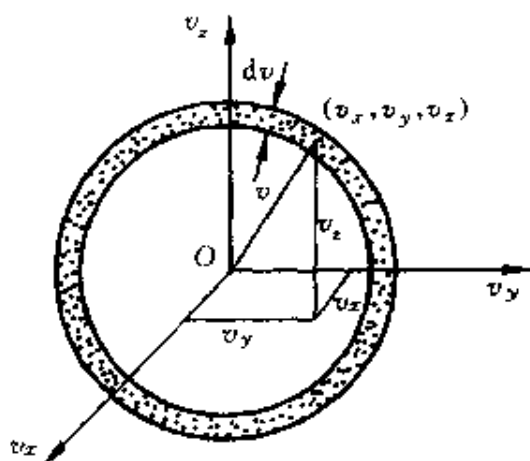


图 2.6 速度空间

(5) 确定常数 a 。用 (2.24) 式可求出粒子的速率平方的平均值为

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2} a^2 \quad (2.25)$$

2.1 节曾由压强微观公式和理想气体状态方程得出

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

与 (2.25) 式比较可得

$$a^2 = \frac{2kT}{m}$$

将此 a^2 的值代入 (2.23) 式和 (2.24) 式就可得到现代物理教科书中的麦克斯韦速度分布律及速率分布律，即

$$F(\mathbf{v}) = \frac{dN_v}{N dv_x dv_y dv_z} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

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

沿 x 方向的速度分量 v_x 的分布律应为

$$g(v_x) = \frac{dN_{v_x}}{Ndv_x} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

例 2.4 用麦克斯韦按速度分量分布函数, 求单位时间内碰撞到单位面积容器壁上的分子数 Γ 。

解 先计算 dt 时间内碰到 dA 面积容器壁上速度在 dv_x 区间的分子数。如图 2.7 所示, 设 x 轴方向垂直于 dA 向外, 则此分子数为

$$dn_{v_x} v_x dt dA$$

dn_{v_x} 为在 dv_x 区间的分子数密度, 它和总的分子数密度 n 的关系为

$$dn_{v_x} = ng(v_x)dv_x$$

代入上式, 并除以 $dt dA$, 可得单位时间内碰撞到单位器壁面积上, 速度在 dv_x 区间的分子数为

$$d\Gamma = ng(v_x)v_x dv_x$$

由于

$$g(v_x) = Ce^{-mv_x^2/2kT} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

所以单位时间内碰撞到单位面积器壁上的分子总数应为

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int_0^{\infty} n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} v_x dv_x$$

注意, 此积分的积分域只能取 $v_x > 0$, 因为 $v_x < 0$ 的分子不可能碰上 dA 。此积分很容易用变换变量法求出, 其结果为

$$\Gamma = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

注意到平均速率 $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$, 上式又可写成

$$\Gamma = \frac{1}{4} n\bar{v} \quad (2.27)$$

如果器壁有一小孔, 则(2.26)和(2.27)式给出的 Γ 值就是单位时间内

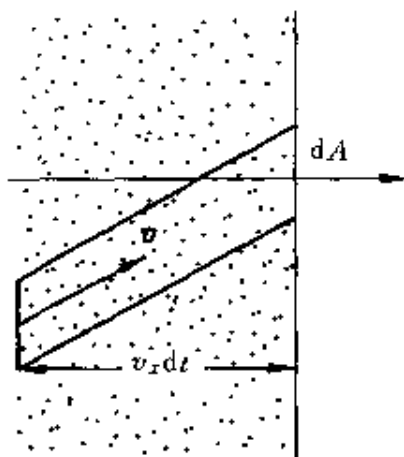


图 2.7 例 2.4 用图

泄漏出单位面积小孔的分子数,由(2.26)式可知,相同时间内泄漏出的分子数和分子的质量的平方根成反比。这个关系被用来富集天然铀中的 ^{235}U 。天然铀中 ^{238}U 的丰度为99.3%, ^{235}U 的丰度仅为0.7%。链式反应实际用到的是 ^{235}U ,为了把 ^{235}U 从天然铀中分离出来,就先把固态铀转换成气体化合物 UF_6 ,其中 ^{235}U 的丰度和天然铀相同。将此气体通入一容器中,使它通过一多孔隔膜向另一容器中泄漏,然后再通过一多孔隔膜向第三级容器中泄漏,并如此逐级泄漏下去。由于每一级泄漏都会使质量较小的 $^{235}\text{UF}_6$ 的密度增大一些,最后 $^{235}\text{UF}_6$ 的丰度就会大大增加。经过两千多级的泄漏, ^{235}U 的丰度可达99%以上。

2.5 麦克斯韦速率分布律的实验验证

由于未能获得足够高的真空,所以在麦克斯韦导出速率分布律的当时,还不能用实验验证它。直到20世纪20年代后由于真空技术的发展,这种验证才有了可能,史特恩(Stern)于1920年最早测定分子速率,1934年我国物理学家葛正权曾测定过铋(Bi)蒸气分子的速率分布,实验结果都与麦克斯韦分布律大致相符。下面介绍1955年密勒(Miller)和库什(P. Kusch)做的比较精确地验证麦克斯韦速率分布定律的实验。

他们的实验所用的仪器如图2.8所示。图(a)中 O 是蒸气源,选用钾或铯的蒸气。在一次实验中所用铯蒸气的温度是870K,其蒸气压为0.4256Pa。 R 是一个用铝合金制成的圆柱体,图(b)表示其真实结构。该圆柱长 $L=20.40\text{cm}$,半径 $r=10.00\text{cm}$,可以绕中心轴转动,它用来精确地测定从蒸气源开口逸出的金属原子的速率,为此在它上面沿纵向刻了很多条螺旋形细槽,槽宽 $l=0.0424\text{cm}$,图中画出了其中一条。细槽的入口狭缝处和出口狭缝处的半径之间夹角为 $\varphi=4.8^\circ$ 。在出口狭缝后面是一个检测器 D ,用它测定通过细槽的原子射线的强度,整个装置放在抽成高真空($1.33\times 10^{-5}\text{Pa}$)的容器中。

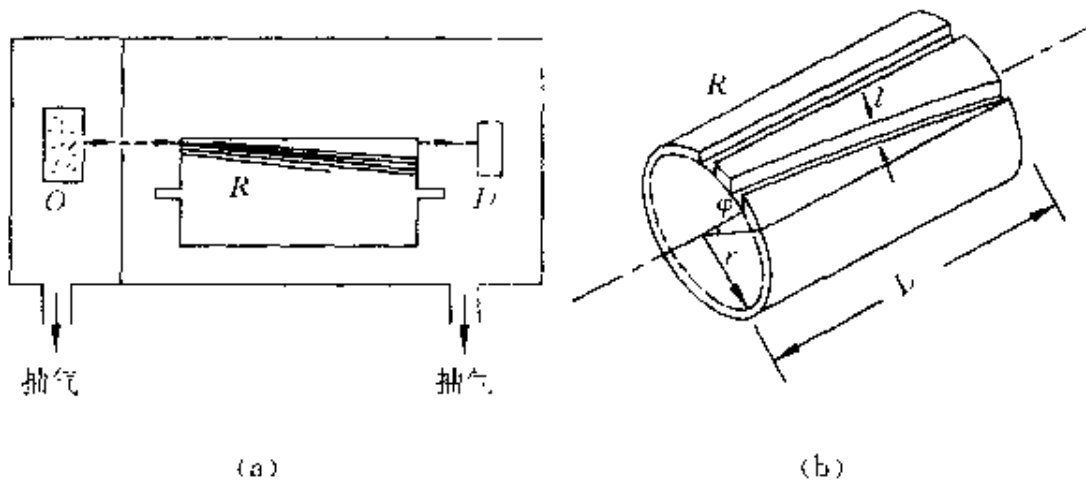


图 2.8 密勒 库什的实验装置

当 R 以角速度 ω 转动时,从蒸气源逸出的各种速率的原子都能进入细槽,但并不都能通过细槽从出口狭缝飞出,只有那些速率 v 满足关系式

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

或

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

的原子才能通过细槽,而其它速率的原子将沉积在槽壁上,因此, R 实际上是个滤速器,改变角速度 ω ,就可以让不同速率的原子通过。槽有一定宽度,相当于夹角 φ 有一 $\Delta\varphi$ 的变化范围,相应地,对于一定的 ω ,通过细槽飞出的所有原子的速率并不严格地相同,而是在一定的速率范围 v 到 $v + \Delta v$ 之内。改变 ω ,对不同速率范围内的原子射线检测其强度,就可以验证原子速率分布是否与麦克斯韦速率分布律给出的一致。

需要指出的是,通过细槽的原子和从蒸气源逸出的射线中的原子以及蒸气源内原子的速率分布都不同。在蒸气源内速率在 v 到 $v + \Delta v$ 区间内的原子数与 $f(v)\Delta v$ 成正比。由于速率较大的原子有更多的机会逸出,所以在原子射线中,在相应的速率区间的原

子数还应和 v 成正比,因而应和 $v f(v) \Delta v$ 成正比。据上面求速率的公式可知,能通过细槽的原子的速率区间: $|\Delta v| = \frac{\omega L}{\varphi} \Delta \varphi = \frac{v}{\varphi} \Delta \varphi$ 。因而通过细槽的速率在 Δv 区间的原子数应与 $v^2 f(v) \Delta \varphi$ 成正比。由于 $\Delta \varphi = l/r$ 是常数,所以由(2.15)式可知,通过细槽到达检测器的、速率在 v 到 $v + \Delta v$ 区间的原子数以及相应的强度应和 $v^3 e^{-mv^2/2kT}$ 成正比,其极大值应出现在 $v'_p = (4kT/m)^{1/2}$ 处。图2.9中

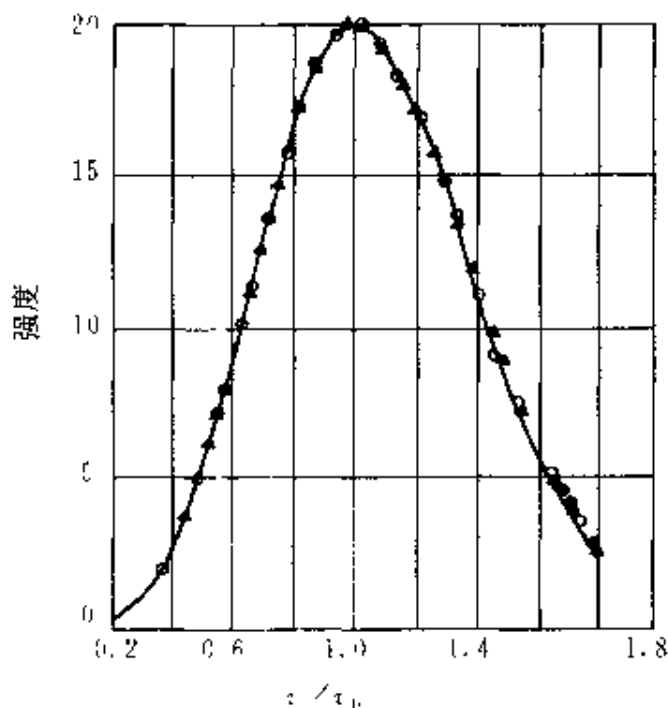


图 2.9 密勒-库什的实验结果

的理论曲线(实线)就是根据这一关系画出的,横轴表示 v/v'_p ,纵轴表示检测到的原子射线强度。图中小圆圈和三角黑点是密勒和库什的两组实验值,实验结果与理论曲线的密切符合,说明蒸气源内的原子的速率分布是遵守麦克斯韦速率分布律的。

在通常情况下,实际气体分子的速率分布和麦克斯韦速率分布律能很好地符合,但在密度大的情况下就不符合了,这是因为在密度大的情况下,经典统计理论的基本假设不成立了。在这种情况下

下必须用量子统计理论才能说明气体分子的统计分布规律。

* 2.6 玻耳兹曼分布律

2.4 与 2.5 节讨论了理想气体分子按速率的分布。那里未考虑分子速度的方向,更仔细的讨论应该指出分子按速度是如何分布的,即指出速度分量分别在 v_x 到 $v_x + dv_x$, v_y 到 $v_y + dv_y$, v_z 到 $v_z + dv_z$ 区间的分子数或百分比是多少。这里 dv_x, dv_y, dv_z 叫**速度区间**。除了分子按速度分布外,更一般的情况下,如对在外力场中的气体,还需要指明它们的分子按**空间位置**的分布,即要指出位置坐标分别在 x 到 $x + dx$, y 到 $y + dy$, z 到 $z + dz$ 区间的分子数或百分比。这里 $dx dy dz$ 叫**位置区间**。这样,一般来讲,从微观上统计地说明理想气体的状态时,以速度和位置表示一个分子的状态就需要指出其分子在 $dv_x, dv_y, dv_z, dx dy dz$ 所限定的各个**状态区间**的分子数或百分比。这种一般的分布遵守什么规律呢?

在麦克斯韦速率分布函数中,可能已注意到指数因子 $e^{-mv^2/2kT}$ 。由于 $\frac{1}{2}mv^2 = E_k$ 是分子的平动动能,所以分子的速率分布与它们的平动动能有关。实际上,麦克斯韦已导出了理想气体分子按**速度**的分布,即在**速度区间** dv_x, dv_y, dv_z 的分子数与该区间内分子的平动动能 E_k 有关,而且与 $e^{-E_k/kT}$ 成正比。玻耳兹曼将这一规律推广,得出:在温度为 T 的平衡态下,任何系统的微观粒子按**状态**的分布,即在某一**状态区间**的粒子数与该**状态区间**的一个粒子的**能量 E** 有关,而且与 $e^{-E/kT}$ 成正比。这个结论叫**玻耳兹曼分布律**,它是统计物理中适用于任何系统的一个基本定律, $e^{-E/kT}$ 就叫**玻耳兹曼因子**。这个定律说明,在能量越大的**状态区间**内的粒子数越小,而且随着能量的增大,大小相等的**状态区间**的粒子数按指数规律急剧地减小。

作为玻耳兹曼分布律的实例,我们考虑在重力场中理想气体

分子按位置的分布。由于重力的影响,分子的位置分布不再是均匀的,而是下密上疏,定性地如图2.10所示。由于在状态区间 $dv_x, dv_y, dv_z, dx dy dz$ 分子的总能量为

$$\begin{aligned} E &= E_k + E_p = \frac{1}{2}mv^2 + E_p \\ &= \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + E_p \end{aligned}$$



图 2.10 重力场中分子的分布

所以玻耳兹曼分布律给出在该区间的分子数为

$$dN = C e^{-(E_k + E_p)/kT} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \quad (2.28)$$

其中 C 是比例常数,与速度和位置无关。

如果要计算体积元 $dx dy dz$ 中的总分子数,就可以将上式对所有速度进行积分。由于 E_p 与速度无关,所以在这体积元中的分子数就是

$$dN' = C \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \right] e^{-E_p/kT} dx dy dz$$

由于方括号内的积分是一个定积分,其值可与 C 合并成另一常数 C' , 所以

$$dN' = C' e^{-E_p/kT} dx dy dz$$

由此可得在体积元 $dx dy dz$ 内的分子数密度为

$$n = \frac{dN'}{dx dy dz} = C' e^{-E_p/kT}$$

如果以 n_0 表示在 $E_p = 0$ 处的分子数密度, 则上式给出

$$n_0 = C'$$

因此, 上式可写成

$$n = n_0 e^{-E_p/kT}$$

将 $E_p = mgh$ (此处以 h 代替纵坐标 z) 代入, 则可得

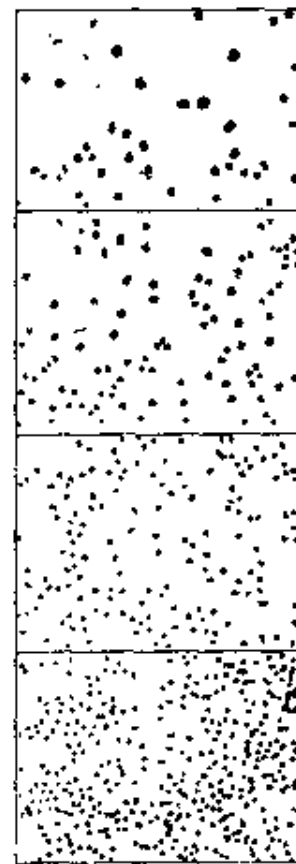
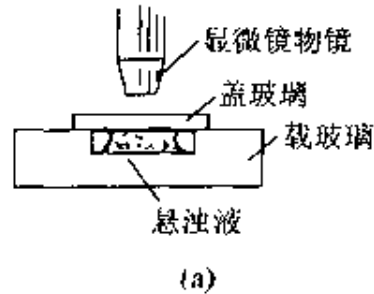
$$n = n_0 e^{-mgh/kT} \quad (2.29)$$

其中 m 是一个分子的质量, 以 $m/k = M/R$ 代入上式还可得

$$n = n_0 e^{-Mgh/RT} \quad (2.30)$$

这两个公式就是玻耳兹曼分布律给出的在重力场中的分子或粒子按高度分布的定律。这一定律说明粒子数密度随高度按指数规律减小。1909年皮兰(M. J. Perrin)曾数了在显微镜下的悬浊液内不同高度处悬浮的粒子的数目(图2.11), 其结果直接证实了这一分布规律, 并求出了阿伏伽德罗常数 N_A 。这个实验结果在物理学史上最后确立了分子存在的真实性。

还可以根据(2.30)式导出大气压强随高度的变化关系。由(1.14)式, $p = nkT$, 再利用(2.30)式, 即可得在 h 高度处的大气压



(b)

图 2.11 皮兰实验

强为

$$p = n_0 c \cdot \frac{Mg}{RT} kT = p_0 e^{-Mgh/RT} \quad (2.31)$$

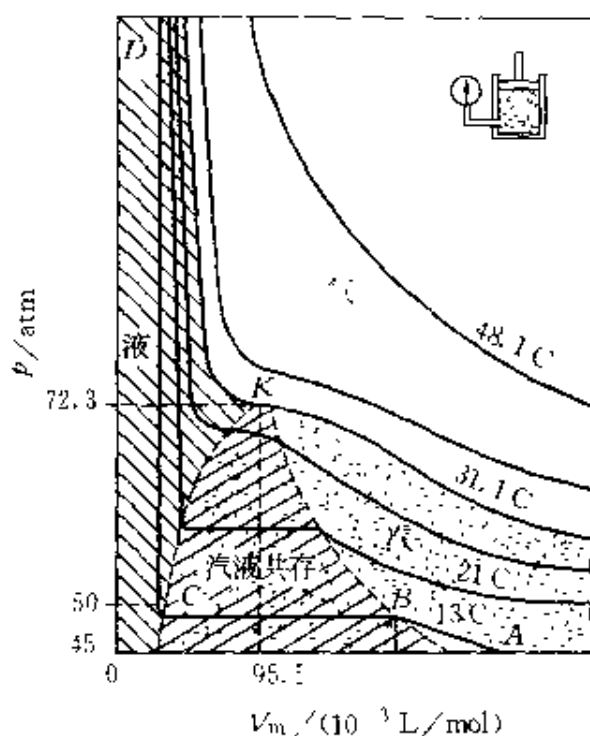
式中 $p_0 = n_0 kT$ 是高度为零处的压强, 这就是**恒温气压公式**(1.16)式, 由它给出每升高10m, 大气压强约降低 133Pa。这就是一种**高度计**的原理。

2.7 实际气体等温线

上面我们用气体动理论说明了理想气体的性质, 它能相当近似地解释实际气体在通常温度和压强范围内的宏观表现。下面我们要用气体动理论说明在温度和压强更大的范围内实际气体的性质。首先介绍由实验得出的实际气体等温线。

在 p - V 图上理想气体的等温线是双曲线($pV = \text{常数}$)。实验测得的实际气体等温线, 特别在较大压强和较低温度范围内, 与双曲线有明显的背离。1869年安德鲁斯首先仔细地对 CO_2 气体的等温变化做了实验, 得出的几条等温线如图 2.12 所示(图中横坐标为摩尔体积 V_m)。在较高温度(如 48.1°C)时, 等温线与双曲线接近, CO_2 气体表现得和理想气体近似。在较低温度(如 13°C)下, 等温压缩气体时, 最初随着体积的减小, 气体的压强逐渐增大(图中 AB 段)。当压强增大到约 49atm 后, 进一步压缩气体时, 气体的压强将保持不变(图中 BC 段), 但气缸中出现了液体, 压缩只能使气体等压地向液体转变。在这个过程中**液体与其蒸气共存而且能处于平衡的状态**。这时的蒸气叫**饱和蒸气**, 对应的压强叫**饱和蒸气压**。在一定的温度下饱和蒸气压有一定的值。当蒸气全部液化(C 点)后, 再增大压强只能引起液体体积的微小收缩(图中 CD 段), 这说明液体的可压缩性很小。

在稍高一些的温度下压缩气体, 也观察到同样的过程, 只是温度越高时, 气体开始液化时的摩尔体积越小, 而完全变成液体时的

图 2.12 CO_2 的等温线

摩尔体积越大,致使表示液汽共存的水平饱和线段越来越短,且温度越高,饱和蒸气压越大。

CO_2 的 31.1°C 等温线是一条特殊的等温线。在这一温度下,没有液汽共存的转变过程。较低温度时见到的水平线段(BC 段)在这一温度时缩为一点 K 。在 K 点所表示的状态下,气体和液体的摩尔体积一样而没有区别,在高于 31.1°C 的温度下,对气体进行等温压缩,它就再不会转变为液体,如 48.1°C 等温线所示。我们把 31.1°C 称**临界温度** T_c ,它是区别气体能否被等温压缩成液体的温度界限。相应的等温线叫**临界等温线**。在临界等温线上汽液转变点 K 是该曲线上斜率为零的一个拐点。 K 点叫做**临界点**,它所表示的状态叫**临界态**,其压强和摩尔体积分别叫做**临界压强** p_c 和**临界摩尔体积** $V_{m,c}$,而 T_c, p_c 和 $V_{m,c}$ 统称为**临界参量**。几种物质的临界参量如表 2.2 所示。从表中可以看出,有些物质(如 NH_3 ,

H_2O)的临界温度高于室温,所以在常温下压缩就可以使之液化。但有些物质(如氧、氮、氢、氦等)的临界温度很低,所以在19世纪上半叶还没有办法使它们液化。当时还未发现临界温度的规律,于是人们就称这些气体为“永久气体”或“真正气体”。在认识到物质具有临界温度这一事实后,人们就努力发展低温技术。在19世纪后半叶到20世纪初所有气体都能被液化了。在进一步发展低温技术后,还做到使所有的液体都能凝成固体。最后一个被液化的气体是氦,它在1908年被液化,并在1928年被进一步凝成固体。

表 2.2 几种物质的临界参量

物质种类	T_c / K	$p_c / (1.013 \times 10^5 \text{Pa})$	$V_{m,c} / (10^{-3} \text{L/mol})$
He	5.3	2.26	57.6
H_2	33.3	12.8	64.9
N_2	126.1	33.5	84.6
O_2	154.4	49.7	74.2
CO_2	304.3	72.3	95.5
NH_3	408.3	113.3	72.5
H_2O	647.2	217.7	45.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	516	63.0	153.9

从图2.12可看出,临界等温线和连结各等温线上的液化开始点(如B点)和液化终止点(如C点)的曲线(如图中虚线),把物质的 p - V 图分成了四个区域。在临界等温线以上的区域是气态,其性质近似于理想气体。在临界等温线以下, KB 曲线右侧,物质也是气态,但由于能通过等温压缩被液化而称为蒸气或汽。 BKC 曲线以下是汽液共存的饱和状态。在临界等温线和 KC 曲线以左的状态是液态。

* 2.8 范德瓦耳斯方程

实际气体的宏观性质为什么和理想气体有差别呢?这可以追溯到它们的分子性质的差别。对于理想气体,我们认为它们的分子之间除了在碰撞的瞬时外没有相互作用力。但是实际的分子都是由电子和带正电的原子核组成的,它们之间实际上总存在着相互作用力。对实验结果的理论分析表明,两个分子间的相互作用力随两分子中心之间的距离 r 变化的情况可用图2.13中的曲线表示。当 $r < r_0$ 时,两分子的相互作用表现为斥力。当 $r > r_0$ 时,表现为引力。两分子分离较远时,例如, $r > s$ 时,两分子的相互作用几乎等于零,而可以忽略。 s 称为分子力的**有效作用距离**。当 $r = r_0$ 时,两分子也无相互作用。此 r 称为**平衡距离**。由图可看出,当两个相向运动的分子彼此接近至 $r < r_0$ 时,相互斥力迅速增大。这强大的斥力将阻止两者进一步靠近,好像两个分子都是有一定大小的球体一样。

为了初步考虑分子间相互作用对气体宏观性质的影响,我们就简化地认为当两个分子的中心距离达到某一值 d 时,斥力变为无限大,因而两个分子中心距离不可能再小于 d 。这相当于把分子设想为直径为 d 的刚性球,这 d 就叫做分子的**有效直径**。实验表明,分子有效直径的数量级为 10^{-10} m。中心距离超过 d 时,两分子间只有引力作用,其有效作用距离 s 大约是分子有效直径的几十到几百倍。这样,我们就建立了比理想气体分子模型更接近实际气体分子的分子模型——有吸引力的刚性球模型。下面根据这个粗略模型来修正理想气体状态方程,从而得出更接近实际气体性质的状态方程。

我们知道,1mol 理想气体的状态方程可写成

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad (2.32)$$

式中 V'_m 是 1mol 气体所占的可被压缩的,也就是分子能在其中自由活动的空间的体积。对理想气体来说,由于分子本身的大小可忽略不计,所以这一体积就等于实验测出的气体的体积,即气体所占的容器的容积 V_m 。

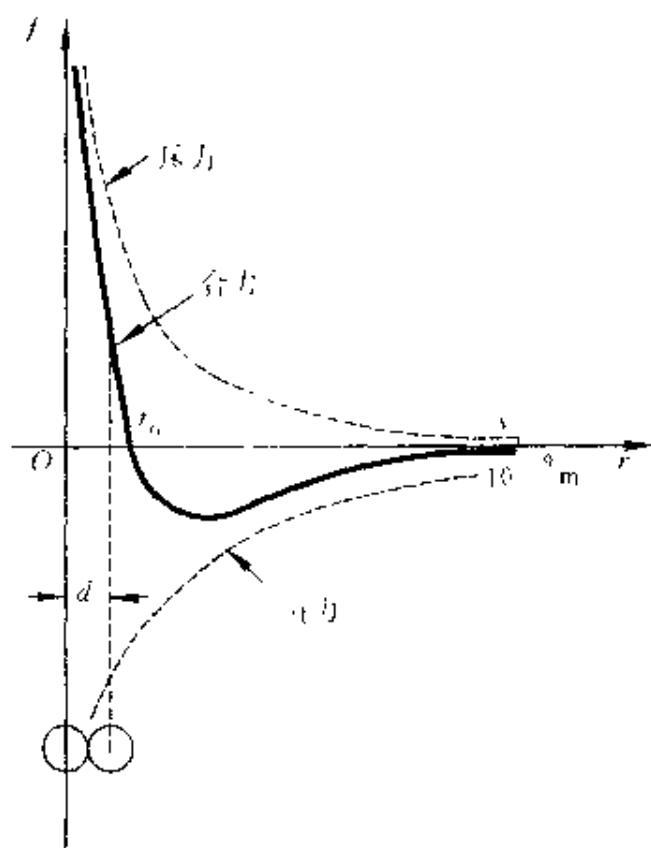


图 2.13 分子力示意图

如果认为气体分子是刚性球,则分子本身具有一定体积。这时 1mol 气体所占的可被压缩的空间体积,不再等于容器的容积 V_m ,而应该等于 V_m 减去一个反映气体分子本身体积的改正项 b 。因此,考虑到分子本身的体积(2.32)式应修正为

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \quad (2.33)$$

理论指出, b 约等于 1mol 气体分子本身总体积的 4 倍。由于

分子有效直径的数量级为 10^{-10}m , 所以可估计出 b 的大小为

$$b = 4N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{10^{-10}}{2} \right)^3 \approx 10^{-6} (\text{m}^3) = 1 (\text{cm}^3)$$

标准状态下, 1mol 气体所占容积为 $V_{m,0} = 22.4 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 。这时 b 仅为 $V_{m,0}$ 的 $4/10^5$, 所以可以忽略。但是如果压强增大, 例如增大到 1000 倍约 10^8Pa 时, 设想玻意耳定律仍能应用, 则气体所占容积将缩小到 $22.4 \times 10^{-3} / 1000 = 22.4 \times 10^{-6} \text{m}^3$, b 是它的 $1/20$, 这时修正量 b 就必须考虑了。

再看考虑分子引力所引起的修正。气体动理论指出, 气体的压强是大量分子无规则运动中碰撞器壁的平均总效果。对理想气体来说, 分子间无相互作用, 各个分子都无牵扯地撞向器壁。当分子间有吸引力时情况又怎样呢? 如图 2.14 所示, 先看处于容器当中

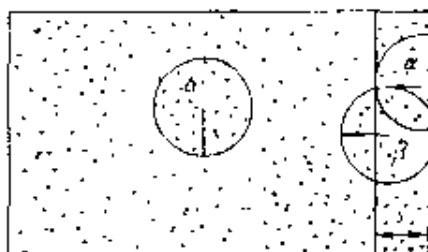


图 2.14 气体内压强的产生

的一个分子 α , 凡中心位于以 α 为球心, 以分子引力有效作用距离 s 为半径的球内的分子都对 α 有引力作用, 但由于在平衡态时这些分子分布均匀, 对 α 来说是对称分布, 所以它们对 α 的引力平均来说相互抵消, 其结果使 α 好像不受引力的作用一样。处于器壁附近厚度为 s 的表面层内的分子如 β , 情况就不同了。由于对 β 有引力作用的分子分布不对称, 平均来说 β 受到一个指向气体内部的合力。气体分子要与器壁碰撞, 必然要通过这个区域, 那么这个指向气体内部的力将减小分子撞击器壁的动量, 从而减小它对器壁的冲力。这层气体分子受到的指向气体内部的力所产生的总效果

相当于一个指向内部的压强,叫**内压强** p_{in} 。

(2.33)式是不考虑分子间引力时气体对容器壁的压强。如果考虑分子间的引力时,气体分子实际作用于器壁的由实验测得的压强 p 应该是(2.33)式的压强减去内压强 p_{in} ,即

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - p_{in} \quad (2.34)$$

p_{in} 与哪些因素有关呢?由于 p_{in} 等于表面层内分子受内部分子的通过单位面积的作用力,那么这力一方面应与被吸引的表面层内的分子数密度 n 成正比,另一方面还应与施加引力的那些内部分子的数密度 n 成正比。而这两个 n 的数值是一样的,所以 p_{in} 与 n^2 成正比。又由于 n 与测出的气体体积 V_m 成反比,所以有

$$p_{in} \propto n^2 \propto \frac{1}{V_m^2}$$

或

$$p_{in} = \frac{a}{V_m^2} \quad (2.35)$$

式中 a 为反映分子间引力的一个常数。

将(2.35)式代入(2.34)式就可得到将气体分子视为有吸引力的刚性球时气体的状态方程,即

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (2.36)$$

此式适用于1mol的气体。对质量为 m 的任何气体,其体积 $V = \frac{m}{M} V_m$,所以 $V_m = \frac{M}{m} V$ 。以此式代入(2.36)式可得适用于质量为 m 的气体的状态方程为

$$\left(p + \frac{m^2 a}{M^2 V^2} \right) \left(V - \frac{m}{M} b \right) = \frac{m}{M} RT \quad (2.37)$$

(2.36)和(2.37)式叫**范德瓦耳斯方程**,是荷兰物理学家范德瓦耳斯(Van der Waals)在1873年首先导出的。各种气体的 a, b 值称

为范德瓦耳斯常量,可由实验测得。例如,对于氮气,在常温和压强低于 $5 \times 10^7 \text{Pa}$ 范围内, a 和 b 的值可取

$$a = 0.84 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2, \quad b = 0.0305 \text{L}/\text{mol}$$

实际气体在相当大的压强范围内,更近似地遵守范德瓦耳斯方程。这可以由表 2.3 所列的实验结果和理论值相比较看出来。当 1mol 氮气在等温压缩过程中,压强增大 1 000 倍时, pV_m 乘积已增大到两倍,因而玻意耳定律明显失效,但范德瓦耳斯方程中两乘积的数值基本保持不变。当然,这后一乘积也并非准确地保持一定,说明范德瓦耳斯方程也只是近似地表示了实际气体的宏观性质。理论上把完全遵守范德瓦耳斯方程的气体叫**范德瓦耳斯气体**。

表 2.3 1 mol 氮气在 0°C 时的数据

实验值		计算值	
p/atm	V_m/L	$pV_m/\text{atm}\cdot\text{L}$	$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)/(V_m - b)(\text{atm}\cdot\text{L})$
1	22.41	22.41	22.41
100	0.222 4	22.24	22.40
500	0.062 35	31.17	22.67
700	0.053 25	37.27	22.65
900	0.048 25	43.46	22.4
1000	0.046 4	46.4	22.0

根据范德瓦耳斯方程(2.36)式画出的等温线叫**范德瓦耳斯等温线**。图 2.15 中画出了一系列这样的等温线,它们和实际气体等温线(图2.12)十分相似,也有一条“临界等温线”。图 2.15 中某一较低温度下的等温线 $ABEFCD$ 与实际气体等温线(图2.12 中的低温等温线)相比较,可发现在气态和液态部分,曲线的形状基本

一致。这说明,范德瓦耳斯方程能很好地说明实际气体(包括转化为液体后)的性质。实际气体等温线在 BC 间是一段与横轴平行的直线,但范德瓦耳斯等温线在相应部分有一个弯曲,其中 FE 段表示气体的体积随压强增加而增大,这在实际上是不可能实现的状态,但 BE 和 CF 段所表示的状态,在实际上是可以实现的。若蒸气中基本上没有尘埃或带电粒子作为**凝结核**,当被压缩时虽然达到了饱和状态 B 仍可能不凝结,甚至在超过同温度的饱和蒸气压的压强下仍以蒸气状态存在,而体积不断缩小(即 BE 段)。这时的蒸气称为**过饱和蒸气**。这是一种不太稳定的状态,只要引入一些微尘或带电粒子,蒸气分子就会以它们为核心而迅速凝结,过饱和蒸气也就立即回到 BC 直线上饱和蒸气和液体共存的状态。近代研究宇宙射线或粒子反应的实验中常利用这一现象。先使一容器内的蒸气形成过饱和状态,再让高速粒子射入。高速粒子与其它分子相碰时在沿途产生许多离子,蒸气分子就以这些离子为核心而凝结成一连串很小的液珠,从而高速粒子的**径迹**就以白色的雾状细

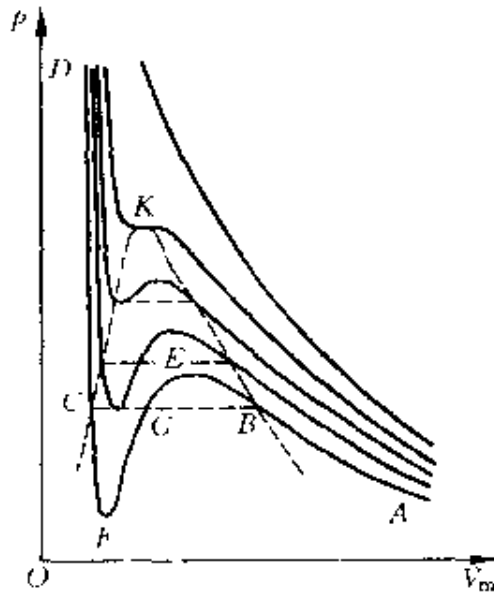


图 2.15 范德瓦耳斯等温线

线显示出来了。这样的装置叫**云室**。图2.15中CF段表示液体所受压力比同温度下饱和蒸气压还小时仍不蒸发。如果液体中没有尘埃或带电粒子作汽化核,这样的状态实际上也是可以实现的。这时的液体叫**过热液体**,也是一种不太稳定的状态。发电厂锅炉中的水多次煮沸后已变得很纯净,容易过热。在过热的水中如果猛然加进溶有空气的新鲜水,则将引起剧烈的汽化,而压强突增。曾经由于这种原因引起过锅炉的爆炸。过热液体的汽化在近代物理实验中也能用于显示高速粒子的径迹,常用的液体是纯净的液态氢或丙烷。先使液体达到过热状态,再使高速粒子射入。高速粒子在沿途产生的离子能使过热液体汽化成一连串小气泡,从而显示出粒子的径迹。这种装置叫**气泡室**。图2.16是欧洲核子研究中心的气泡室(装有 38m^3 过热液态氢)的外形和利用气泡室拍摄的高速粒子径迹的照片。

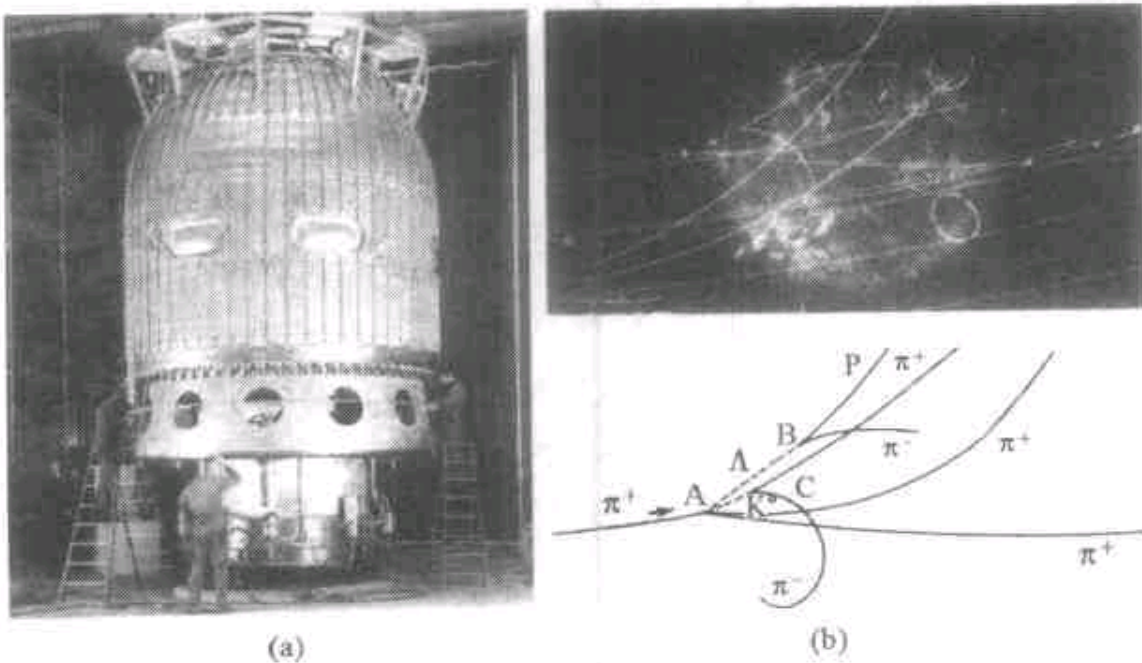


图 2.16 气泡室的外形和高速粒子径迹的照片

2.9 气体分子的平均自由程

气体分子间的无规则碰撞对气体的平衡态的性质起着十分重要的作用。前面已讨论过,气体分子的能量均分就是靠碰撞来实现的。也正是由于分子间的无规则碰撞引起了分子速度的不断改变,所以在平衡态下,分子才按速度有一稳定的分布。分子间的碰撞还在气体由非平衡态过渡到平衡态的过程中起着关键的作用。2.10节将要讲这种过渡规律,本节先介绍一下关于分子间相互碰撞的规律。

由于分子运动的无规则性,一个分子在任意连续两次碰撞之间所经过的自由路程是不同的(图2.17)。在一定的宏观条件下,一个气体分子在连续两次碰撞之间所可能经过的各段自由路程的平均值叫**平均自由程**,用 $\bar{\lambda}$ 表示。它的大小显然和分子的碰撞频繁程度有关。一个分子在单位时间内所受到的平均碰撞次数叫**平均碰撞频率**,以 \bar{z} 表示。若 \bar{v} 代表气体分子运动的平均速率,则在 Δt 时间内,一个分子所经过的平均距离就是 $\bar{v}\Delta t$,而所受到的平均碰撞次数是 $\bar{z}\Delta t$ 。

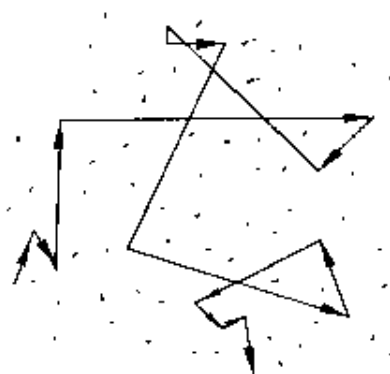


图 2.17 气体分子的自由程

由于每一次碰撞都将结束一段自由程,所以平均自由程应是

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}\Delta t}{\bar{z}\Delta t} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} \quad (2.38)$$

有哪些因素影响 \bar{z} 和 $\bar{\lambda}$ 值呢?在研究分子碰撞时我们把气体分子看作有效直径为 d 的刚球。为了计算 \bar{z} ,我们可以设想“跟踪”一个分子,例如分子A(图2.18),计算它在一段时间 Δt 内与多少

分子相碰。对碰撞来说,重要的是分子间的相对运动,为简便起见,可先假设其它分子都静止不动,只有分子 A 在它们之间以平均相对速率 \bar{u} 运动,最后再做修正。

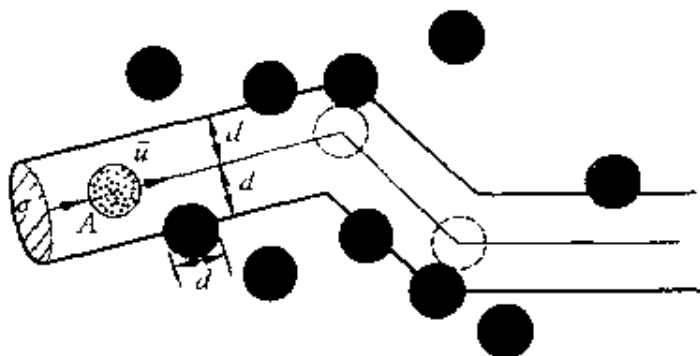


图 2.18 z 的计算

在分子 A 运动过程中,显然只有其中心与 A 的中心间距小于或等于分子有效直径 d 的那些分子才有可能与 A 相碰。因此,为了确定在时间 Δt 内 A 与多少分子相碰,可设想以 A 的中心的运动轨迹为轴线,以分子有效直径 d 为半径作一曲折的圆柱体,这样凡是中心在此圆柱体内的分子都会与 A 相碰,圆柱体的截面积为 σ ,叫做分子的**碰撞截面**。此处 $\sigma = \pi d^2$ 。

在 Δt 时间内, A 所走过的路程为 $\bar{u}\Delta t$,相应的圆柱体的体积为 $\sigma\bar{u}\Delta t$,若 n 为气体分子数密度,则此圆柱体内的总分子数,亦即 A 与其它分子的碰撞次数应为 $n\sigma\bar{u}\Delta t$,因此平均碰撞频率为

$$z = \frac{n\sigma\bar{u}\Delta t}{\Delta t} = n\sigma\bar{u} \quad (2.39)$$

更详细的理论指出,气体分子的平均相对速率 u 与平均速率 \bar{v} 之间有下列关系:

$$u = \sqrt{2}\bar{v} \quad (2.40)$$

将此关系代入(2.39)式可得

$$z = \sqrt{2}\sigma\bar{v}n = \sqrt{2}\pi d^2\bar{v}n \quad (2.41)$$

将此式代入(2.38)式,可得平均自由程为

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad (2.42)$$

这说明,平均自由程与分子的有效直径的平方及分子的数密度成反比,而与平均速率无关。又因为 $p = nkT$, 所以(2.42)式又可写为

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (2.43)$$

这说明当温度一定时,平均自由程和压强成反比。

对于空气分子, $d \approx 3.5 \times 10^{-10} \text{m}$ 。利用(2.43)式可求出在标准状态下,空气分子的 $\bar{\lambda} = 6.9 \times 10^{-8} \text{m}$, 即约为分子直径的 200 倍。这时 $\bar{v} \approx 6.5 \times 10^3 / \text{s}$ 。每秒钟内一个分子竟发生几十亿次碰撞!

在 0°C , 不同压强下空气分子的平均自由程计算结果如表 2.4 所列。由此表可看出,压强低于 $1.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (即 10^{-4}mmHg , 相当于普通白炽灯泡内的空气压强)时,空气分子的平均自由程已大于一般气体容器的线度(1m 左右),在这种情况下空气分子在容器内相互之间很少发生碰撞,只是不断地来回碰撞器壁,因此气体分子的平均自由程就应该是容器的线度。还应该指出,即使在 $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的压强下, 1cm^3 内还有 3.5×10^{10} 个分子呢!

表 2.4 0°C 不同压强下空气分子的平均自由程(计算结果)

p/Pa	$\bar{\lambda}/\text{m}$
1.01×10^5	6.9×10^{-8}
1.33×10^2	5.2×10^{-5}
1.33	5.2×10^{-3}
1.33×10^{-2}	5.2×10^{-1}
1.33×10^{-4}	52

* 2.10 输运过程

前面所讨论的都是系统处于平衡态下的问题,实际上还常常遇到处于非平衡态的系统。在这一节里简要地讨论几个最简单的非平衡态的问题。

当系统各部分的宏观物理性质如流速、温度或密度不均匀时,系统就处于非平衡态。在不受外界干预时,系统总要从非平衡态自发地向平衡态过渡。这种过渡称为**输运过程**。

输运过程有三种:内摩擦、热传导和扩散。下面分别介绍它们的基本规律。

1. 内摩擦

流体内各部分流动速度不同时,就发生**内摩擦**现象。气体的内摩擦现象可用图 2.19 所示的实验演示。 A, B 为两个水平圆盘, A 盘自由悬挂, B 盘可以由电动机带着转动。两盘之间是一层空气,开动电动机使 B 盘转动起来。过不一会儿,发现 A 盘也跟着转一个角度而停下。这一现象的解释如下。可以把两盘间的空气看作是一层层地组成的。当下面的盘转动时,由于盘面与空气层之间以及各相邻的空气层之间有摩擦作用,所以由下至上各空气层就逐层被带动着转动,直到 A 盘也被带着转动起来。最后由于悬挂 A 盘的细丝的扭转制动作用使 A 盘停在一定的位置。这相邻的空气层之间由于速度不同引起的相互作用力称为**内摩擦力**,也叫**黏力**。液体中如果各部分流速不同时,相邻各部分之间也有粘力作用,而且比气体中的粘力要大。

为了说明内摩擦现象的宏观规律,可考虑以下简单情况。设流体装在两大平板之间(图 2.20),下面的板静止,上面的板沿 x 向以速度 u_0 匀速运动,因而板间流体也被带着沿 x 向流动,但平行

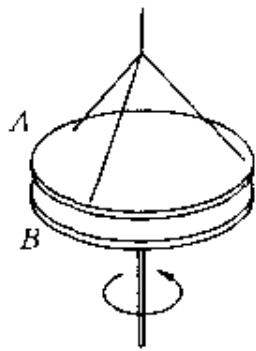


图 2.19 气体内摩擦现象的演示

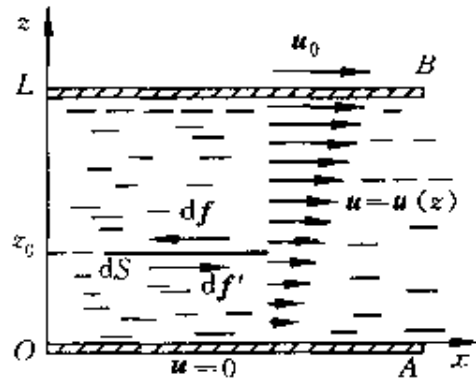


图 2.20 流体的内摩擦现象

于板的各层流体的速度不同,它们的流速 u 是 z 的函数。各层流速随 z 的变化情况可以用**流速梯度** du/dz 表示,它等于沿 z 方向经过单位长度时流速的增加量。它是描述**流速不均匀**情况的物理量。设想在流体内, $z = z_0$ 处有一分界平面,面积为 dS ,则下面流速小的流体层将对上面流速大的流体层产生向后的黏力 df ,上面流体层将对下面的流体层产生向前的黏力 df' , $df' = -df$ 。

实验证明,上面的流体受下面的流体通过 dS 面的黏力 df 与该处的流速梯度及面积 dS 成正比,可写作

$$df = -\eta \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} dS \quad (2.44)$$

式中比例系数 η 叫流体的**内摩擦系数**或**黏度**,总取正值。 η 的数值与流体的性质和状态有关,它的单位是 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。例如在 20°C 时水的黏度为 $1.005 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$,蓖麻油的为 $0.986 \text{Pa} \cdot \text{s}$,面空气的为 $1.71 \times 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。上式中的负号表示 df 相对于流速的方向。在图 2.20 所示 $du/dz > 0$ 的情况下, $df < 0$,说明 dS 上面流体受到下面流体的黏力的方向与流速方向相反。

内摩擦现象的微观机制在液体中和气体中不同。就气体来说,它和分子的热运动以及分子间的碰撞有直接的联系。气体的宏观

流速是其中分子在无规则热运动的基础上具有定向速度的表现。像在图2.20中那样, dS 下面的气体分子定向速度比其上面的气体分子的小。在无规则运动中, 下面的分子会带着自己较小的定向动量越过 dS 跑到上面, 经过与上面的分子的碰撞把它的动量传给了上面的分子。同时上面的分子在无规则运动中也会带着自己的较大的定向动量越过 dS 跑到下面来, 经过与下面分子的碰撞把它的动量传给了下面的分子。这样交换的结果, 将有净的定向动量由上向下输运, 使下面气体分子的定向动量增大, 宏观上表现为下面的气体受到了向前的作用力; 同时上面气体分子的定向动量减小, 宏观上表现为上面的气体受到了向后的作用力。因此, 气体的内摩擦现象在微观上是分子在热运动中输运定向动量的过程。

根据气体动理论可以导出(见下面的[注]), 气体的黏度与分子运动的微观量的统计平均值有下述关系:

$$\eta = \frac{1}{3} nm \bar{v} \bar{\lambda} \quad (2.45)$$

式中 n 为气体的分子数密度, m 为分子的质量, \bar{v} 为平均速率, $\bar{\lambda}$ 为平均自由程。

将(2.43)式的 $\bar{\lambda}$ 代入(2.45)式, 并注意到 $p = nkT$, 以及 $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$, 可得出在同一温度下 η 与气体的压强无关。麦克斯韦曾亲自做实验测定不同压强(不是太低)下气体的黏度, 其结果果然和压强无关。100多年前的这个实验在当时曾有力地支持了气体动理论。

[注] 用气体动理论推导气体的黏度公式

气体的内摩擦现象是由于分子在热运动中通过 dS 面(图2.20)交换定向动量的结果。为了计算这种交换的宏观效果, 先计算在 dt 时间内平均有多少气体分子从下面通过 dS 面进入上方。在宏观流速 u 比分子热运动平均速率 \bar{v} 小很多的情况(通常就是这种情形)下, 还可把气体当成处于平衡态处理。

根据分子热运动的各向同性,平均来讲,总数中有 $1/6$ 的分子从下向上垂直越过 dS 面,它们的速率,平均来讲,都等于平均速率 v 。以 n 表示分子数密度,则在 dt 时间内从下向上垂直越过 dS 面的分子数,平均来讲,就应是 $\frac{1}{6}nvdSdt$ 。这些分子都是在 dS 下面经过最后一次碰撞后越过的。这些分子经历这最后一次碰撞时离 dS 的距离有近有远。平均来讲,可以认为它们经历最后一次碰撞时离 dS 的距离都等于平均自由程 $\bar{\lambda}$ 。从这里起程越过 dS 面的分子可以认为就带着此处的定向动量 $mu_{z_0-\bar{\lambda}}$ 。因此,在 dt 时间内由于分子的热运动从下向上带过 dS 面的定向动量就等于

$$dp_1 = \frac{1}{6} nvdSdtmu_{z_0-\bar{\lambda}}$$

同理,在同一时间内由于分子的热运动从上向下带过 dS 面的定向动量等于

$$dp_2 = \frac{1}{6} nvdSdtmu_{z_0+\bar{\lambda}}$$

两式相减,可得 dS 面上方气体的定向动量增量为

$$dp = dp_1 - dp_2 = \frac{1}{6}nvdSdtm[u_{z_0-\bar{\lambda}} - u_{z_0+\bar{\lambda}}]$$

(此处按平衡态处理, dS 面上下的 n 和 v 相同)。由于

$$u_{z_0-\bar{\lambda}} - u_{z_0+\bar{\lambda}} = - \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} 2\bar{\lambda}$$

上式又可写成 $dp = - \frac{1}{3}nmv\bar{\lambda}dSdt \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0}$

根据牛顿第二定律,由 dS 面上方气体的这一动量的增量可以求出它受 dS 面下方的气体的力,即内摩擦力,应为

$$\begin{aligned} df &= \frac{dp}{dt} = - \frac{1}{3}nmv\bar{\lambda} \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} dS \\ &= - \frac{1}{3}\rho v\bar{\lambda} \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} dS \end{aligned}$$

式中 $\rho = nm$ 是气体的质量密度。将此式和(2.44)式对比,即可得黏度(2.45)式。

2. 热传导

物体内部各部分温度不均匀时,将有内能从温度较高处传递到

温度较低处,这种现象叫**热传导**。在这种过程中所传递的内能的多少叫**热量**。

为了说明热传导现象的宏观规律,我们考虑以下简单情况。设 A, B 两平板之间充以某种物质(图 2.21),其温度由下而上逐渐降低,温度 T 是 z 的函数,而温度的变化情况可以用**温度梯度** dT/dz 表示。它是描述**温度不均匀**情况的物理量。设想在 $z=z_0$ 处有一分界平面,面积为 dS 。实验指出,在 dt 时间内通过 dS 沿 z 轴方向传递的热量为

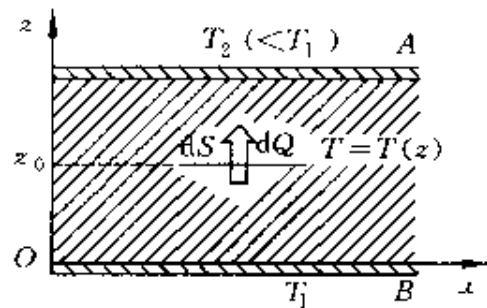


图 2.21 热传导现象

$$dQ = -\kappa \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z_0} dS dt \quad (2.46)$$

式中 κ 叫**热导率**。它的数值与物质的种类和状态有关,其单位是 $W/(m \cdot K)$ 。例如,银的热导率为 $406W/(m \cdot K)$,红砖的为 $0.6W/(m \cdot K)$,石棉的为 $0.04W/(m \cdot K)$,在常温下水的为 $0.597W/(m \cdot K)$,空气的为 $0.024W/(m \cdot K)$ 。(2.46)式中的负号表明热量总是从温度高的区域向温度低的区域传递(热导率 κ 总取正值)。

热传导现象的微观机制在固体、液体中也和气体中不同。就气体来说,也和分子热运动有直接联系。气体内各部分温度不均匀表明各部分分子平均热运动能量 ϵ 不同。气体分子在热运动中也要不断地由上到下和由下到上地穿过 dS 面。由下向上的分子带着较大的平均能量,而由上向下的分子带着较小的平均能量。上下分子交换的结果将有净能量自下向上运输。这就在宏观上表现为热传导。因此,气体内的热传导在微观上是分子在热运动中**运输热运动能量**的过程。

根据气体动理论,类似 η 的导出,可得气体热导率与分子运动

的微观量的统计平均值有下述关系:

$$\kappa = \frac{1}{3} nm \bar{v} \bar{\lambda} c_v \quad (2.47)$$

式中 c_v 为气体定体比热(见3.4节),其它量的意义和(2.45)式中的相同。

例 2.5 北京冬季一些天的气温白天都为零度,晚上都在零度以下。冬泳爱好者白天在户外游泳池破冰游泳,第二天再来时发现水面上又结了厚度约为 $D=3.0\text{cm}$ 的冰层。以晚上连续时间 $t=10\text{h}$ 结冰计,晚上的平均气温如何?查得冰的熔化热(即 1kg 的水在 0°C 结冰时放出的热) $\lambda=3.3\times 10^5\text{J/kg}$,冰的密度 $\rho=0.92\times 10^3\text{kg/m}^3$,热导率为 $\kappa=0.92\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

解 如图2.22所示,选垂直水面向下为 x 轴正向,未结冰时的自由水面为原点,考虑面积为 dS 的水面,以 dt 表示冰层厚度为 x 时再结厚度为 dx 的冰层所用的时间,在这一段时间内,此薄层冰结成时放出的熔化热就通过其上的冰层放到大气中,以 T 表示大气晚上的平均温度,则由热传导公式(2.46)式可得

$$\lambda \rho dx dS = \kappa \frac{T - T_0}{x} dS dt$$

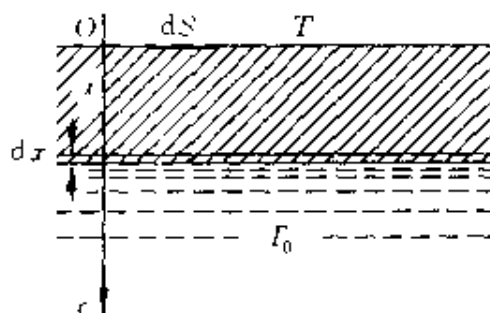


图 2.22 例2.5用图

由于水温 $T_0=0^\circ\text{C}$,所以有

$$dt = - \frac{\lambda \rho x}{\kappa T} dx$$

两边积分,可得

$$t = - \frac{\lambda \rho D^2}{2\kappa T}$$

由此得晚上平均气温为

$$T = - \frac{\lambda \rho l^2}{2 \kappa t} = \frac{3.3 \times 10^7 \times 0.92 \times 10^4 \times (3.0 \times 10^{-2})^2}{2 \times 0.92 \times 3600 \times 10}$$

$$= -4.1 \text{ (C)}$$

这个结果和实际的晚上最低温度约为 -8°C 大致相符。

3. 扩散

两种物质混合时,如果其中一种物质在各处的密度不均匀,这种物质将从密度大的地方向密度小的地方散布,这种现象叫**扩散**。为了说明扩散的宏观规律,我们考虑下面最简单的单纯扩散过程。图2.23所示的混合气体的温度和压强各处都相同。它的两种组分的化学性质相同,只是其中一种组分有放射性,另一种无放射性。例如像二氧化碳气体,一种分子中的碳原子是无放射性的 ^{12}C ,另一种分子中的碳原子是放射性的 ^{14}C 。

设一种组分(以小圆圈表示)的密度沿 z 轴方向减小,密度 ρ 是 z 的函数,其不均匀情况用**密度梯度** $d\rho/dz$ 表示。

设想在 $z = z_0$ 处有一分界平面,面积为 dS 。实验指出,在 dt 时间内通过 dS 面传递的这种组分的质量为

$$dM = -D \left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{z_0} dS dt \quad (2.48)$$

式中 D 为**扩散系数**,它的数值与物质的性质有关,其单位是 m^2/s ,式中负号说明扩散总是沿 ρ 减小的方向进行(D 值总取正值)。

从微观上来说,气体中的扩散现象也和气体分子热运动有直接关系。在图2.23中,所述组分在 dS 下面的密度大,密度大表示该处单位体积内这种分子数多, dS 上面密度小,表示这里单位体积内这种分子数少。由于热运动,在同样的 dt 时间内由下向上穿

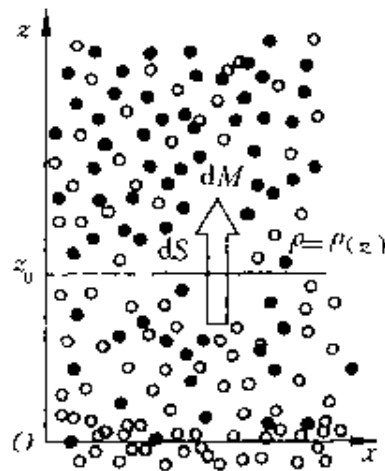


图 2.23 扩散现象

过 dS 面的分子数比由上向下穿过 dS 面的分子数多。因而有净质量由下向上输运。这就在宏观上表现为扩散。因此, 气体内的扩散在微观上是分子在热运动中**输运质量**的过程。

由气体动理论, 类似 η 的导出, 可得在上述单纯扩散的情况下气体的扩散系数与分子运动的微观量的统计平均值有下述关系:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (2.49)$$

提 要

1. 理想气体压强的微观公式:

$$p = \frac{1}{3} nm \bar{v}^2 = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$$

2. 温度的微观统计意义:

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT$$

3. **能量均分定理**: 在平衡态下, 分子热运动的每个自由度的平均动能都相等, 且等于 $\frac{1}{2} kT$ 。以 i 表示分子热运动的总自由度, 则一个分子的总平均动能为

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2} kT$$

ν mol 理想气体的内能

$$E = \frac{i}{2} \nu RT$$

4. 速率分布函数:

$$f(v) = \frac{dN_v}{N dv}$$

麦克斯韦速率分布函数:

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

三种速率:

$$\text{最概然速率 } v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$\text{平均速率 } \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$\text{方均根速率 } v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

· 5. 玻耳兹曼分布律: 平衡态下某状态区间(粒子能量为 E) 的粒子数正比于 $e^{-E/kT}$ 。

重力场中粒子数密度按高度的分布(温度均匀):

$$n = n_0 e^{-mgh/kT}$$

6. 实际气体等温线: 在某些温度和压强下, 可能存在液汽共存的状态, 这时的蒸气叫饱和蒸气。温度高于某一限度, 则不可能有这种液汽共存的平衡态出现, 这一限度叫临界温度。

· 7. 范德瓦耳斯方程: 采用有吸引力的刚性球分子模型, 对于 1mol 气体

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

8. 气体分子的平均自由程:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

· 9. 输运过程: 内摩擦(输运分子定向动量)、热传导(输运分子无规则运动能量)、扩散(输运分子质量)。三种过程的宏观规律和系数的微观表示式如下:

$$\text{内摩擦 } df = -\eta \left(\frac{du}{dz} \right) dS, \quad \eta = \frac{1}{3} mn\bar{v}\bar{\lambda}$$

$$\text{热传导 } dQ = -\kappa \left(\frac{dT}{dz} \right) dS dt, \quad \kappa = \frac{1}{3} mn\bar{v}\bar{\lambda}c_v$$

$$\text{扩散 } dM = -D \left(\frac{d\rho}{dz} \right) dS dt, \quad D = \frac{1}{3} \bar{v}\bar{\lambda}$$

思 考 题

2.1 根据下述思路粗略地推导理想气体压强微观公式。设想在四方盒子内装有处于平衡态的理想气体,从统计平均效果讲,可认为所有气体分子的平均速率都是 v ,且总数中有1/6垂直地向某一器壁运动而冲击器壁。计算动量变化以及压强(忽略 \bar{v} 与 $\sqrt{v^2}$ 的差别)。

2.2 试用气体动理论说明,一定体积的氢和氧的混合气体的总压强等于氢气和氧气单独存在于该体积内时所产生的压强之和。

2.3 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。从宏观来看,这两种变化同样使压强增大,从微观来看它们有何区别?

2.4 证明 $v_{rms} = \sqrt{3p/\rho}$, 其中 ρ 为气体的质量密度。

2.5 从微观上来看,气体内声波的传播也是靠气体分子间的碰撞来实现的。试由此说明为什么气体中的声速和气体分子的 v_{rms} 数量级相同。

2.6 试用关于平衡态下理想气体分子运动的统计假设说明

$$v_x = v_y = \bar{v}_z = 0$$

2.7 在铁路上开行的火车,在海面上航行的船只,在空中飞行的飞机各有几个自由度?

2.8 尖端固定在一端正作进动的陀螺有几个自由度?

2.9 CO_2 (两个氧原子对称地附在碳原子的两侧) 和 NH_3 分子各有几个自由度(不考虑分子内原子的振动)?

2.10 试指出下列各式所表示的物理意义

$$(1) \frac{1}{2}kT; \quad (2) \frac{1}{2}RT; \quad (3) \frac{1}{2}\nu RT (\nu \text{ 为摩尔数}); \quad (4) \frac{3}{2}kT$$

2.11 一个分子的平均平动动能 $\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2}kT$ 应如何理解?对于某一个分子,能否根据此式计算它的动能?

2.12 地球大气层上层的电离层中,电离气体的温度可达2000K,但每 cm^3 中的分子数不过 10^5 个。这温度是什么意思?一块锡放到该处会不会被熔化?

2.13 如果盛有气体的容器相对某坐标系作匀速运动,容器内的分子速度相对这坐标系也增大了,温度也因此升高吗?

2.14 在相同温度下氢气和氧气分子的速率分布是否一样?试在同一个图中定性地画出两种气体各自的麦克斯韦速率分布曲线。

2.15 最概然速率和平均速率的物理意义各是什么?有人认为最概然速率就是速率分布中的最大速率,对不对?

2.16 液体的蒸发过程是不是其表面一层一层地变成蒸气?为什么蒸发时液体的温度会降低?

2.17 测定气体分子速率分布实验为什么要求在高度真空的容器内进行?假若真空度较差,问容器内允许的气体压强受到什么限制?

2.18 一定质量的气体,保持容积不变。当温度增加时分子运动得更剧烈,因而平均碰撞次数增多,平均自由程是否也因此而减小?为什么?

2.19 在恒压下,加热理想气体,则气体分子的平均自由程和平均碰撞次数将如何随温度的变化而变化?

2.20 试根据热导率的微观公式说明:当容器内的气体温度不变而压强降低时,它的热导率将保持不变;当压强降低到分子运动的平均自由程和容器线度可比或更低时,气体的热导率将随压强的降低而减小。

习 题

2.1 一篮球充气后,其中有氮气 8.5g,温度为 17°C,在空中以 65km/h 的高速飞行。求:

(1) 一个氮分子(设为刚性分子)的热运动平均平动动能、平均转动动能和平均总动能。

(2) 球内氮气的内能;

(3) 球内氮气的轨道动能。

2.2 温度为 27°C 时,1mol 氮气、氢气和氧气各有多少内能?1g 的这些气体各有多少内能?

2.3 一个能量为 10^6 eV 的宇宙射线粒子射入氩管中,氩管中含有氮气 0.01mol,如果宇宙射线粒子的能量全部被氮气分子所吸收而变为热运动能

量, 氦气温度能升高几度?

2.4 某些恒星的温度达到 10^8K 的数量级, 在这温度下原子已不存在, 只有质子存在, 试求: (1) 质子的平均动能是多少电子伏特? (2) 质子的方均根速率多大?

2.5 一容器被中间的隔板分成相等的两半, 一半装有氮气, 温度为 250K ; 另一半装有氧气, 温度为 310K 。二者压强相等。求去掉隔板两种气体混合后的温度。

2.6 有 N 个粒子, 其速率分布函数为

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} = C \quad (v_0 \geq v \geq 0)$$

$$f(v) = 0 \quad (v > v_0)$$

(1) 作速率分布曲线;

(2) 由 v_0 求常数 C ;

(3) 求粒子平均速率。

*2.7 有 N 个粒子, 其速率分布函数为

$$f(v) = av/v_0 \quad (0 \leq v \leq v_0)$$

$$f(v) = a \quad (v_0 \leq v \leq 2v_0)$$

$$f(v) = 0 \quad (v > 2v_0)$$

(1) 作速率分布曲线并求常数 a ;

(2) 分别求速率大于 v_0 和小于 v_0 的粒子数;

(3) 求粒子的平均速率。

2.8 一瓶气体由 N 个分子组成。试证不论分子速率分布函数的形式如何, 总有

$$\sqrt{\overline{v^2}} > \bar{v}$$

[提示: 考虑速率对平均值的偏差 $(v - \bar{v})$ 的平方的平均值。]

2.9 在 300K 时, 空气中速率在 (1) v_0 附近; (2) $70v_0$ 附近, 单位速率区间 ($\Delta v = 1\text{m/s}$) 的分子数占分子总数的百分比各是多少? 平均来讲, 10^3mol 的空气中这区间的分子数又各是多少? 空气的摩尔质量按 29g/mol 计。

*2.10 试将麦克斯韦速率分布定律改写成按平动动能 ϵ_t 分布的形式

$$\mathcal{N}(\epsilon_t) d\epsilon_t = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \epsilon_t^{1/2} e^{-\epsilon_t/kT} d\epsilon_t$$

由此求出最概然平动动能,并和 $\frac{1}{2}mv_0^2$ 比较。

2.11 日冕的温度为 $2 \times 10^6 \text{K}$,求其中电子的方均根速率。星际空间的温度为 2.7K ,其中气体主要是氢原子,求那里氢原子的方均根速率。1994年曾用激光冷却的方法使一群 Na 原子几乎停止运动,相应的温度是 $2.1 \times 10^{-11} \text{K}$,求这些 Na 原子的方均根速率。

2.12 火星的质量为地球质量的 0.108 倍,半径为地球半径的 0.531 倍,火星表面的逃逸速度多大?以表面温度 240K 计,火星表面 CO_2 和 H_2 分子的方均根速率多大?以此说明火星表面有 CO_2 而无 H_2 。(实际上,火星表面大气中 96% 是 CO_2 。)

木星质量为地球的 318 倍,半径为地球半径的 11.2 倍,木星表面的逃逸速度多大?以表面温度 130K 计,木星表面 H_2 分子的方均根速率多大?以此说明木星表面有 H_2 。(实际上木星大气 78% 质量为 H_2 ,其余的是 He,其上盖有冰云,木星内部为液态甚至固态氢。)

2.13 烟粒悬浮在空气中受空气分子的无规则碰撞做布朗运动的情况可用普通显微镜观察,它和空气处于同一平衡态。一颗烟粒的质量为 $1.0 \times 10^{-14} \text{kg}$,求在 300K 时它悬浮在空气中的方均根速率。此烟粒如果是在 300K 的氢气中悬浮,它的方均根速率与在空气中的相比会有不同吗?

2.14 质量为 $6.2 \times 10^{-14} \text{g}$ 的碳粒悬浮在 27°C 的液体中,观察到它的方均根速率为 1.4cm/s 。试由气体普适常量 R 值及此实验结果求阿伏伽德罗常量的值。

2.15 摩尔质量为 89g/mol 的氨基酸分子和摩尔质量为 $5.0 \times 10^4 \text{g/mol}$ 的蛋白质分子在 37°C 的活细胞内的方均根速率各是多少?

2.16 用通过多孔膜泄漏的方法分离 ^{235}U 和 ^{238}U 的原理是:使 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$ 的混合气体通过多孔膜泄漏。由于 $^{235}\text{UF}_6$ 分子平均速率大,所以单位时间泄漏的分子数(正比于 m)就多,而泄漏后形成的混合气体中 $^{235}\text{UF}_6$ 的分子数密度就相对地增大。天然铀中含有 99.3% 的 ^{238}U 和 0.7% 的 ^{235}U ,要把 ^{235}U 的丰度增大到 99% 以上,至少应经过几级泄漏。已知 $^{235}\text{UF}_6$ 和 $^{238}\text{UF}_6$ 的分子量分别是 349 和 352。

2.17 皮兰对悬浮在水中的藤黄粒子数按高度分布的实验应用了公式

$$\frac{RT}{N_A} \ln \frac{n_0}{n} = \frac{4}{3} \pi a^3 (\Delta - \delta) gh$$

式中 n 和 n_0 分别表示上下高度差为 h 的两处的粒子数密度, Δ 为藤黄的密度, δ 为水的密度, a 为藤黄粒子的半径。

(1) 试根据玻耳兹曼分布律推证此公式:

(2) 皮兰在一次实验中测得的数据是 $a = 0.212 \times 10^{-6} \text{ m}$, $\Delta - \delta = 0.2067 \text{ g/cm}^3$, $t = 20^\circ \text{ C}$, 显微镜物镜每升高 $30 \times 10^{-6} \text{ m}$ 时数出的同一液层内的粒子数分别是 7 160, 3 360, 1 620, 860。试验算这一组数目基本上是几何级数, 从而证明粒子数密度是按指数规律递减的, 并利用第一和第二个数计算阿伏伽德罗常量的值。

2.18 容器容积为 20L, 其中装有 1.1kg 的 CO_2 气体, 温度为 13° C , 试用范德瓦耳斯方程求气体的压强 (取 $a = 3.64 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{L}^2/\text{mol}^2$, $b = 0.0427 \text{ L/mol}$), 并与用理想气体状态方程求出的结果作比较。这时 CO_2 气体的内压强多大?

2.19 对比图 2.12 和图 2.15, 可看出 CO_2 气体的临界等温线上的临界点 K 是范德瓦耳斯临界等温线的水平拐点。

(1) 将范德瓦耳斯方程 (2.36) 式写成 $p = f(v)$ 的形式并利用水平拐点的数学条件证明两个范德瓦耳斯常量

$$a = 3V_c^2 p_c, \quad b = \frac{V_c v_c}{3}$$

(2) 根据图 2.12 中标出的临界点 K 的压强和体积求 CO_2 气体的 a 和 b 的数值。

2.20 一气缸内封闭有水和饱和水蒸气, 其温度为 100° C , 压强为 1 atm , 已知这时水蒸气的摩尔体积为 $3.01 \times 10^4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

(1) 每 cm^3 水蒸气中含有多少个水分子?

(2) 每秒有多少个水蒸气分子碰撞到 1 cm^2 面积的水面上?

(3) 设所有碰到水面上的水蒸气分子都凝聚成水, 则每秒有多少水分子从 1 cm^2 面积的水面上跑出?

(4) 等温压缩活塞使水蒸气的体积缩小一半后, 水蒸气的压强是多少?

2.21 证明: 在平衡态下, 两分子热运动相对速率的平均值 u 与分子的平均速率 \bar{v} 有下述关系:

$$u = \sqrt{2} \bar{v}$$

[提示:写 u_{12} 和 v_1, v_2 的关系式,然后求平均值。]

2.22 氮分子的有效直径为 $3.8 \times 10^{-10} \text{m}$ 。求它在标准状态下的平均自由程和连续两次碰撞间的平均时间间隔。

2.23 真空管的线度为 10^{-2}m ,其中真空度为 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$,设空气分子的有效直径为 $3 \times 10^{-10} \text{m}$,求 27°C 时单位体积内的空气分子数、平均自由程和平均碰撞频率。

2.24 在 160km 高空,空气密度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{kg/m}^3$,温度为 500K 。分子直径以 $3.0 \times 10^{-10} \text{m}$ 计,求该处空气分子的平均自由程与连续两次碰撞相隔的平均时间。

2.25 在气体放电管中,电子不断与气体分子碰撞。因电子的速率远大于气体分子的平均速率,所以气体分子可以认为是不动的。设电子的“有效直径”比起气体分子的有效直径 d 来可以忽略不计。求:(1)电子与气体分子的碰撞截面;(2)电子与气体分子碰撞的平均自由程(以 n 表示气体分子数密度)。

2.26 风速为 60km/h ,考虑此风中一氮分子,它的热运动平均速率约为 500m/s 。连续两次与其它分子碰撞之间的自由飞行时间平均为 $1 \times 10^{-10} \text{s}$ 。当此分子顺风移动 1cm 时,它经历了多少个自由程?总共运动了多少路程?

2.27 在标准状态下氦气(He)的黏度 $\eta = 1.89 \times 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{s}$, $M = 0.004 \text{kg/mol}$, $\bar{v} = 1.20 \times 10^4 \text{m/s}$,试求:

- (1) 在标准状况下氦原子的平均自由程;
- (2) 氦原子的直径。

2.28 热水瓶胆的两壁间距 $l = 0.4 \text{cm}$,其间充满 $t = 27^\circ \text{C}$ 的 N_2 , N_2 分子的有效直径 $d = 3.7 \times 10^{-10} \text{m}$,问两壁间的压强降低到多大以下时, N_2 的热导率才会比它在常压下的数值小?

2.29 1mm 厚的一层空气可以保持 20K 的温差,如果改用玻璃仍要维持相同的温差,而且使单位时间单位面积通过的热量相同,玻璃的厚度应为多少?假设二者温度梯度是均匀的并已知 $\kappa_{\text{air}} = 2.38 \times 10^{-2} \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $\kappa_{\text{glass}} = 0.72 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

2.30 设有一半径为 R 的水滴悬浮在空气中,由于蒸发而体积逐渐缩小,蒸发出的水蒸气扩散到周围空气中。设其近邻处水蒸气的密度为 ρ ,远处水蒸气的密度为 ρ_∞ ,水蒸气在空气中的扩散系数为 D ,水的密度为 ρ_w 。证明:

- (1) 水滴的蒸发速率为 $W = 4\pi D(\rho - \rho_\infty)R$;
- (2) 全部蒸发完需要的时间为 $t = \rho_w R^2 / 2D(\rho - \rho_\infty)$ 。

科学家介绍

玻耳兹曼(Ludwig Boltzmann, 1844—1906年)

VORLESUNGEN
ÜBER
GASTHEORIE

VON

DR. LUDWIG BOLTZMANN
PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK
AN DER UNIVERSITÄT WIEN

I. TEIL

THEORIE DER GASE MIT EINATOMIGEN MOLEKÜLEN
DEREN DIMENSIONEN GEGEN DIE MITTLERE WEGLÄNGE
VERSCHWINDEN

DRITTE
UNVERÄNDERTE AUFLAGE



玻耳兹曼像



1 9 2 3

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

《气体理论演讲集》的扉页

1844年2月20日玻耳兹曼生于奥地利首都维也纳。他从小勤奋好学，在维也纳大学毕业后，曾获得牛津大学理学博士学位。

1867年他到维也纳物理研究所当斯忒藩的助手和学生。1869年起先后在格拉茨大学、维也纳大学、慕尼黑大学和莱比锡大学任教并被伦敦、巴黎、柏

林、彼得堡等科学院吸收为会员。1906年9月5日在意大利的一所海滨旅馆自杀身亡。

玻耳兹曼与克劳修斯(R. Clausius)和麦克斯韦(J. C. Maxwell)同是分子运动论的主要奠基者。1868—1871年,玻耳兹曼由麦克斯韦分布律引进了玻耳兹曼因子 $e^{-\epsilon/kT}$,据此他又得到了能量均分定理。

为了说明非平衡的输运过程的规律,需要确定非平衡态的分布函数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ 。这个问题首先由玻耳兹曼在1872年解决了。他从某一状态区间的分子数的变化是由于分子的运动和碰撞两个原因出发,建立了一个关于 f 的既含有积分又含有微分的方程式。这个方程式现在就叫玻氏积分微分方程,利用它就可以建立输运过程的精确理论。

玻耳兹曼还利用分布函数 f 引进了一个函数 H ,即

$$H = - \iiint f \ln f \, dv_x \, dv_y \, dv_z$$

他证明了当 f 变化时, H 随时间单调地减小,即总有

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

而平衡态相当于 H 取极小值的状态。这一结论在当时是非常令人吃惊的。它的意义是, H 随时间的改变率给人们一个系统趋向平衡的标志。这就是著名的 H 定理。它第一次用统计物理的微观理论证明了宏观过程的不可逆性或方向性。

在这之前的1865年,克劳修斯用宏观的热力学方法建立了关于不可逆过程的定律,即熵增加原理(参看本书第4章热力学第二定律)。它指出孤立系统的熵总是要增加的, H 定理和熵增加原理是相当的。但从微观上这样解释不可逆过程,在当时是很难令人接受的,因而很受到一些知名学者的攻击。连支持分子运动理论的洛喜密特(Loschmidt)也提出了驳难。他在1876年提出:分子的运动遵守力学定律,因而是可逆的,即当全体分子的速度都反过来后,分子运动的进程应当向着与原来方向相反的方向进行。而 H 定理的不可逆性是和这不相容的,当时的知名学者实证论者马赫(E. Mach)和唯能论者奥斯特瓦德(W. Ostwald)根本否定分子原子的存在,当然对建立在分子运动理论基础上的 H 定理更大肆攻击了。

对于洛喜密特的驳难,玻耳兹曼的回答是: H 定理本身是统计性质的,

它的结论是 H 减小的概率最大。所以宏观不可逆性是统计规律性的结果,这与微观可逆性并不矛盾,因为微观可逆性是建立在确定的微观运动状态上的,而统计结论则仅适用于微观状态不完全确定的情形。因此 H 定理并不是说 H 绝对不能增加,只是增加的机会极小而已。这些话深刻地阐明了**统计规律性**,今天仍保持着它的正确性,但在当时并不能为反对者所理解。

正是在解释这种“不可逆性佯谬”的过程中,1877年玻耳兹曼提出了把熵 S 和热力学概率 W 联系起来,得出

$$S \propto \ln W$$

1900年普朗克引进了比例常量 k ,写出了著名公式

$$S = k \ln W$$

这一公式现在就叫**玻耳兹曼关系**,常量 k 就叫**玻耳兹曼常量**。他还导出了 H 和熵 S 的关系,即 H 和 S (或 $\ln W$) 的负值成正比(或相差一个常数)。这样 H 的减小和 S 的增大相当就被完全证明了。

在众多的非难和攻击面前,玻耳兹曼清醒地认识到自己是正确的,因此坚持他的统计理论。在1895年出版的《气体理论讲义》第一册中,他写道:“尽管气体理论中使用概率论这一点不能直接从运动方程推导出来,但是由于采取概率论后得出的结果和实验事实一致,我们就应当承认它的价值。”在1898年出版的这本讲义的第二册的序言中,他又写道:“我坚持认为(对于动力论的)攻击是由于对它的错误理解以及它的意义目前还没有完全显示出来,如果对这一理论的攻击使它遭到像光的波动说在牛顿的权威影响下所遭受的命运一样而被人遗忘的话,那将是对科学的一次很大的打击。我清楚地认识到在反对目前这种盛行的舆论对我个人力量的薄弱。为了保证以后当人们回过头来研究动力论对不至于作过多的重复性努力,我将对该理论最困难而且被人们错误地理解了的部分尽可能清楚地加以解说。”这些话一方面表明了玻耳兹曼的自信,另一方面也流露出了他凄凉的心情。有人就认为这种长期受到攻击的境遇是他在1906年自杀的重要原因之一。

真理是不会被遗忘的。1902年美国的吉布斯(J. W. Gibbs)出版了《统计力学的基本原理》,其中大大地发展了麦克斯韦、玻耳兹曼的理论,利用系统的概念建立了一套完整的统计力学理论。1905年爱因斯坦在理论上以及1909年皮兰在实验上对布朗运动的研究最终确立了分子的真实性和统计力学成了一门得到普遍承认的、应用非常广泛的而且不断发展的科学理论,在近代物理研究的各方面发挥着极其重要的基础作用。

物理学与现代技术

I 真空的获得

“真空”是指低于一个大气压的气体状态。工业生产和科学实验中广泛地要求利用“真空”。自 1644 年 E·托里拆利发现真空现象以来,真空技术已有很长的历史。特别是 19 世纪、20 世纪,由于客观的需要,在真空的获得和测量技术上有长足进步。

真空系统的压强称**真空度**。通常把压强小于 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (即 1 atm) 的真空区按压强大小划分为如下几个区域,如表 1.1 所示。

表 1.1 真空区域的划分

区域名称	真空度 Pa	分子数密度 n/cm^{-3}	平均自由程 $\bar{\lambda}/\text{cm}$
粗真空	$1.01 \times 10^4 \sim 10^3$	约 10^{18}	10^{-4}
低真空	$10^3 \sim 10^2$	约 10^{17}	10^{-3}
高真空(HV)	$10^{-1} \sim 10^{-6}$	约 10^{10}	10^2
超高真空(UHV)	$10^{-6} \sim 10^{-11}$	约 10^6	10^9
极高真空(XHV)	$< 10^{-12}$	$< 10^2$	$> 10^{12}$

自然界到处都有真空存在。例如,人在呼吸时产生的真空度约为 $9.84 \times 10^4 \text{ Pa}$,在吸吮时为 $3.99 \times 10^4 \text{ Pa}$ (约 0.1 atm),章鱼的吸盘可产生 $1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的真空度。地球周围的大气层越高,压强越小。在高度为 90km 处压强为 $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$,400km 处为 $1.33 \times 10^{-6} \text{ Pa}$,1 000km 处为 $1.33 \times 10^{-8} \text{ Pa}$,10 000km 处为 $1.33 \times 10^{-11} \text{ Pa}$ 。

在技术中为了获得真空而使用的装置叫**真空泵**。有的真空泵可以直接从大气压开始工作,有的则不能,需要用其它的泵抽到一定的真空度后才能工作,这样使用的泵就叫**次级泵**,而抽预备真空的泵叫**前级泵**。真空泵按工作原理的不同,有机械泵、扩散泵、离子蒸发泵、吸附泵等。下面分别简述其工作

原理。

1. 机械泵

机械泵是获得低真空的主要设备。机械泵有很多种,下面介绍旋片式机械泵的工作原理。

如图 1.1 所示,常用的旋片式机械泵的泵壳内有一具有圆柱形内腔的定

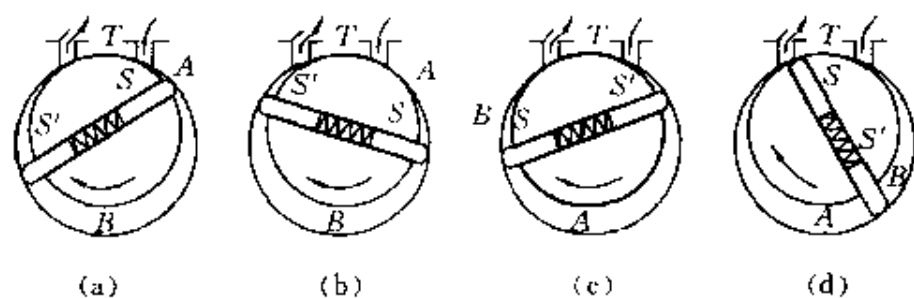


图 1.1 机械泵工作原理图

子,其中有一个偏心地装置着的实心圆柱形转子。转子与定子内腔在 T 处密合相切。转子中嵌有两片刮板 S, S' , 中间用弹簧撑住,使刮板两端紧贴泵壳内壁。当转子由电动机带动绕自己的中心轴旋转时,刮板随之一起旋转。转子处于 (a) 状态时,转子、刮板把壳内空间分为三个空间,空气由进气口进入空间 A 。当转子继续转动并 (如 (b)), A 的体积增大,气体继续被吸入。转子处于 (c) 状态时, S' 将 A 空间与进气口隔开,然后转子继续转动至 (d) 位置时, S' 将 A 内气体经过排气口排向大气。转子转动时, B 空间也在进行着类似的吸气排气过程。转子不断转动时, A, B 两空间就能交替地、不断地对待抽容器进行抽气。

实用的旋片式机械泵的泵体放在油槽内,既可以防止漏气又可以起润滑和散热的作用。

旋片式机械泵可以获得最低压强,或**极限真空度**,是 $p_0 \approx 10^{-1} \sim 10^{-2} \text{Pa}$ 。在压强 $p \gg p_0$ 时,排气速率由转速及泵的几何尺寸决定,大约是每秒十几升到每秒几十升以上。随着抽气的继续, p 逐渐减小,排气速率也逐渐下降。当 $p = p_0$ 时,排气速率降为零。

2. 扩散泵

扩散泵是次级泵,它要求前级泵提供约 1Pa 的真空度。图 1.2 表示一种用玻璃制成的、用油做工作物质的扩散泵,称为油扩散泵,它有三个串联的喷

嘴,如图中的1,2,3。

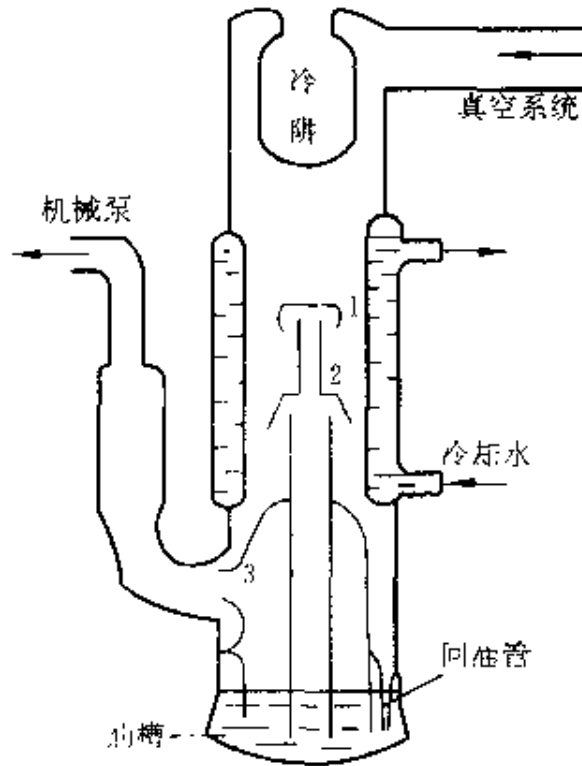


图 1.2 油扩散泵

扩散泵工作时,把油加热,使之化为油蒸气。这蒸气从三个喷油嘴喷出时,由于流速很高,气流内部压强就较低,喷嘴附近的待抽气体的分子就扩散进入蒸气流而被蒸气流带到下面。在下面油蒸气由于泵壳的冷却水冷却而凝结成液体,而气体分子就被前级机械泵抽走。凝结为液体的油经回油管,流入油槽,再次蒸发。油的这种循环就使抽气过程继续进行,待抽容器逐渐被抽成高真空。

扩散泵的极限真空度主要受油的饱和蒸气压的限制,例如,油在20℃(水冷泵壁的温度)时饱和蒸气压约为 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,这就是工作时的极限真空度。若在泵的进气口处的冷阱内加冷冻剂,如干冰、液氮等,降低油的饱和蒸气压,就能改善扩散泵的极限真空度,可达 10^{-5} Pa 。

3. 离子蒸发泵

离子蒸发泵是由升华泵和离子泵结合而成的一种没有油也没有转动部件的“无油泵”。下面分别介绍升华泵和离子泵。

(1) 升华泵

利用高频加热在高温下将去过气的金属蒸散到容器壁上,冷凝后形成薄膜,能大量吸附气体。通常用这种方法在封闭的电子器件内去气。用来吸附气体的金属称为吸气剂。常用的有镁、钙、钡、铝和稀土金属镧、铈等。为了吸附惰性气体,常用钛、钽、锆等金属做吸气剂,它们在高温(约1000℃)下去气后,在室温下就能大量吸附气体,是良好的吸气剂。其中以钛应用最普遍,它质量轻、吸气能力强,容易做成带状、箔状等。将钛蒸发到器壁上做成有一定抽气速率的**升华泵**(也叫**钛泵**)。用升华泵可将真空度提高约两个数量级,其缺点是一些活性金属对惰性气体吸附作用不大。

(2) 离子泵

用电离吸附的办法也可以降低容器空间分子浓度。利用快速电子轰击气体分子可以得到该气体的正离子。当这正离子在电场作用下被驱逐到负极上时就被中和而变成气体分子。这些分子由于范德瓦耳斯力能被金属吸附而留在电极上,这就降低了空间的气体分子数从而起到抽空的效果。利用这种原理的装置称为**离子泵**。它由电子源、一个表面清洁的冷阴极和一个能加速电子的正电极组成。

离子泵可以对惰性气体和活性气体同时起作用,所以常用它获得超高真空。其缺点是抽气速率不高,且当离子泵的吸附表面达到饱和时,它就停止作用。

为了使离子泵能持续稳定地工作和提高升华泵对各种气体的吸附效率,联合利用以上两种原理从而形成了**离子蒸发泵**。它一方面利用离子泵进行抽气,另一方面金属吸气剂不断蒸发形成新的活性表面,可有持续的吸气作用。目前还常采用一个蒸发器,使冷阴极表面不断有新的吸附剂,因而可以长期稳定工作。由于所用的蒸发金属主要是钛,故也称钛泵,其极限真空度可达 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{Pa}$ 。

4. 吸附泵和低温泵

实验证明,活性炭、分子筛和玻璃纤维在充分除气以后,再用液氮冷却,就可以吸附大量气体分子而代替机械泵得到无油的低真空,利用这个原理制成了吸附泵。如果预先抽空到 $1 \sim 10^{-1} \text{Pa}$,然后再用吸附泵,则可获得较高的抽气速率(约为每秒几千升),但对氢、氦、氖等气体无效。

利用气体分子会在低温表面凝结的现象制成的真空泵叫**低温泵**。低温泵

可以有很高的极限真空度和巨大的抽气速率。因为在低温如 2K 时,所有气体(除氦外)的饱和蒸气压都小于 10^{-11} Pa,所以利用这种真空泵可以获得超高真空。

离子蒸发泵、吸附泵和低温泵都无须用油,所以又统称**无油泵**。

实验室在对某一容器抽真空时,通常用各种真空泵、真空规(测量真空度的仪器)和管道、阀门装成一个**真空系统**。图 1.3 画出了一个典型的真空系统的示意图。

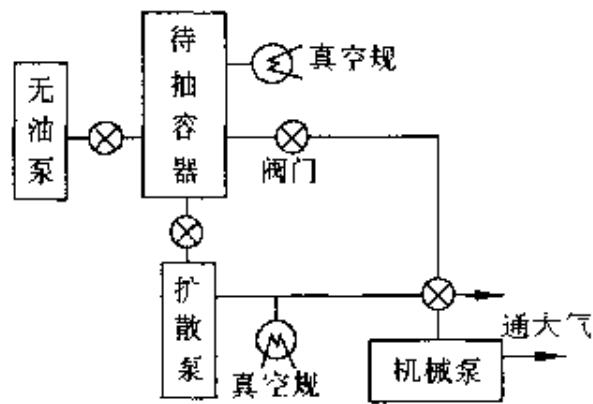


图 1.3 典型的真空系统示意图

第3章 热力学第一定律

前面两章我们讨论了热力学系统,特别是气体处于平衡态时的一些性质。除了说明宏观规律外,还说明了微观本质。下面两章我们将讨论一个热力学系统的状态发生变化时所遵循的普遍规律。除了说明宏观规律外,我们也要说明相应的微观上的变化。

本章说明热力学系统发生变化时在能量上所遵循的规律,这规律实际上就是能量守恒定律。这里仍是考虑系统在其质心参考系中的行为。因此,涉及的能量就是系统的内能,也就是系统内分子热运动的动能和分子间势能的总和。系统内能的变化是它和外界相互作用的结果。这种相互作用可概括为做功(有宏观位移)和热传递(无宏观位移而有温差)两种形式。系统内能的变化和做功及热传递的关系就由热力学第一定律表述。作为实例,本章特别利用热力学第一定律来分析理想气体的各种典型过程。最后还特别介绍了循环过程——包括热循环和致冷循环——的基本规律和应用。

3.1 准静态过程

一个系统的状态发生变化时,我们说系统在经历一个过程。在过程进行中的任一时刻,系统的状态当然不是平衡态。例如,推进活塞压缩气缸内的气体时,气体的体积、密度、温度或压强都将发生变化(图 3.1),在这一过程中任一时刻,气体各部分的密度、压强、温度并不完全相同。靠近活塞表面的气体密度要大些,压强也

的性质来研究过程的规律,引入了**准静态过程**的概念。所谓准静态过程是这样的过程,在过程中任意时刻,系统都**无限地接近平衡态**,因而任何时刻系统的状态都可以当平衡态处理,这也就是说,准静态过程是由一系列依次接替的平衡态所组成的过程。

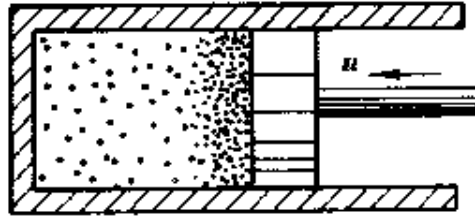


图 3.1 压缩气体时气体内各处密度不同

准静态过程是一种理想过程。实际过程进行得越缓慢,经过一段确定时间系统状态的变化就越小,各时刻系统的状态就越接近平衡态。当实际过程进行得无限缓慢时,各时刻系统的状态也就无限地接近平衡态,而过程也就成了准静态过程。因此,准静态过程就是实际过程无限缓慢进行时的极限情况。这里“无限”一词,应从相对意义上理解。一个系统如果最初处于非平衡态,经过一段时间过渡到了一个平衡态,这一过渡时间叫**弛豫时间**。在一个实际过程中,如果系统的状态发生一个可以被实验查知的微小变化所需的时间比弛豫时间长得多,那么在任何时刻进行观察时,系统都已有充分时间达到了平衡态。这样的过程就可以当成准静态过程处理。例如,原来气缸内处于平衡态的气体受到压缩后再达到平衡态所需的时间,即弛豫时间,大约是 10^{-3} s 或更小,如果在实验中压缩一次所用的时间是 1s,这时间是上述弛豫时间的 10^3 倍,气体的这一压缩过程就可以认为是准静态过程,实际内燃机气缸内气体经历一次压缩的时间大约是 10^{-2} s,这个时间也已是上述弛豫时间的 10 倍以上。从理论上对这种过程作初步研究时,也把它当成准静态过程处理。

准静态过程可以用系统的**状态图**,如 p - V 图(或 p - T 图、 V - T

图)中的一条曲线表示。在状态图中,任何一点都表示系统的一个平衡态,所以一条曲线就表示由一系列平衡态组成的准静态过程,这样的曲线叫**过程曲线**。在图 3.2 的 p - V 图中画出了几种等值过程的曲线: a 是**等压过程曲线**, b 是**等体过程曲线**, c 是**等温过程**(理想气体的)曲线。非平衡态不能用一定的状态参量描述,非准静态过程也就不能用状态图上的一条线来表示。

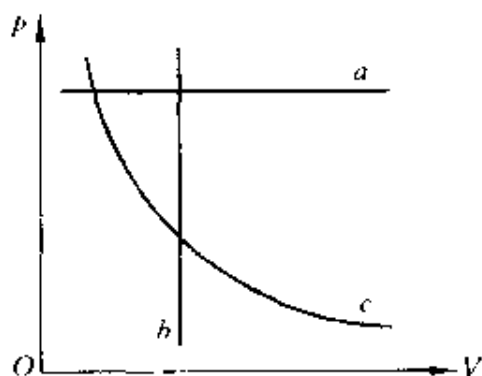


图 3.2 p - V 图上几条等值过程曲线

3.2 功

通过做功可以改变系统的状态,这方面的例子是很多的,通常说的**摩擦生热**就是一例。这里的“摩擦”,是指克服摩擦力做功,“生热”指的是使物体温度升高,也就是改变了物体的状态。在实验室内定量地研究摩擦生热的规律时,焦耳曾用如图 3.3 所示的实验装置。在一个绝热容器内盛有水或其它液体(如水银)。当重物下落时就带动容器内的翼板在液体中搅动。在这一过程中翼板将克服它与液体之间的摩擦力做功而使液体的温度升高。这是做机械功的例子。焦耳也曾做过如图 3.4 所示的实验。在绝热容器内装入一些水,并在其中埋入一根电阻丝,当向电阻丝中通入电流时,电阻丝和水的温度也会升高。这是对系统做电功的例子。

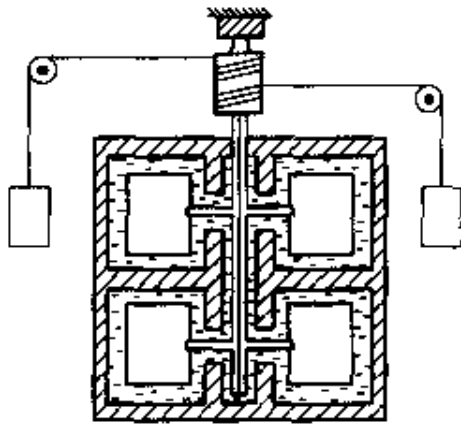


图 3.3 做机械功改变系统状态的焦耳实验

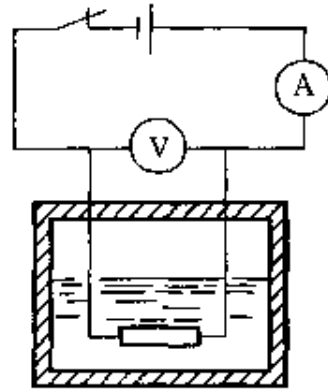


图 3.4 做电功改变系统状态的实验

讨论准静态过程时,功的大小常可以直接利用系统的状态参量来计算。这方面最常见的是和系统体积变化相联系的机械功。如图 3.5 所示,设想气缸内的气体进行准静态的膨胀过程,以 S 表示活塞的面积,以 p 表示气体的压强。气体对活塞的压力为 pS ,当气体推动活塞向外缓慢地移动一段微小位移 dl 时,气体对外界做的微量功为

$$dA = pSdl$$

由于

$$Sdl = dV$$

是气体体积 V 的增量,所以上式又可写为

$$dA = pdV \quad (3.1)$$

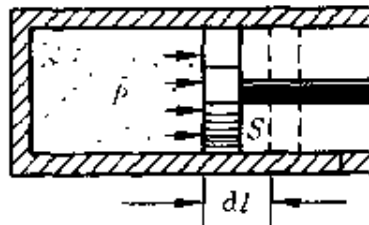


图 3.5 气体膨胀时做功的计算

这一公式是通过图 3.5 的特例导出的,但可以证明它是准静态过程中“**体积功**”的一般计算公式。它是用系统的状态参量表示的。很明显,如果 $dV > 0$, 则 $dA > 0$, 即系统体积膨胀时,系统对外界做功;如果 $dV < 0$, 则 $dA < 0$, 表示系统体积缩小时,系统对外界做负功,实际上是外界对系统做功。

当系统经历了一个有限的准静态过程,体积由 V_1 变化到 V_2 时,系统对外界做的总功就是

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (3.2)$$

如果知道过程中系统的压强随体积变化的具体关系式,将它代入此式就可以求出功来。

由积分的意义可知,用(3.2)式求出的功的大小等于 p - V 图上过程曲线下的**面积**,如图 3.6 所示。比较(a),(b)两图还可以看出,使系统从某一初态 1 过渡到另一末态 2,功 A 的数值与过程进

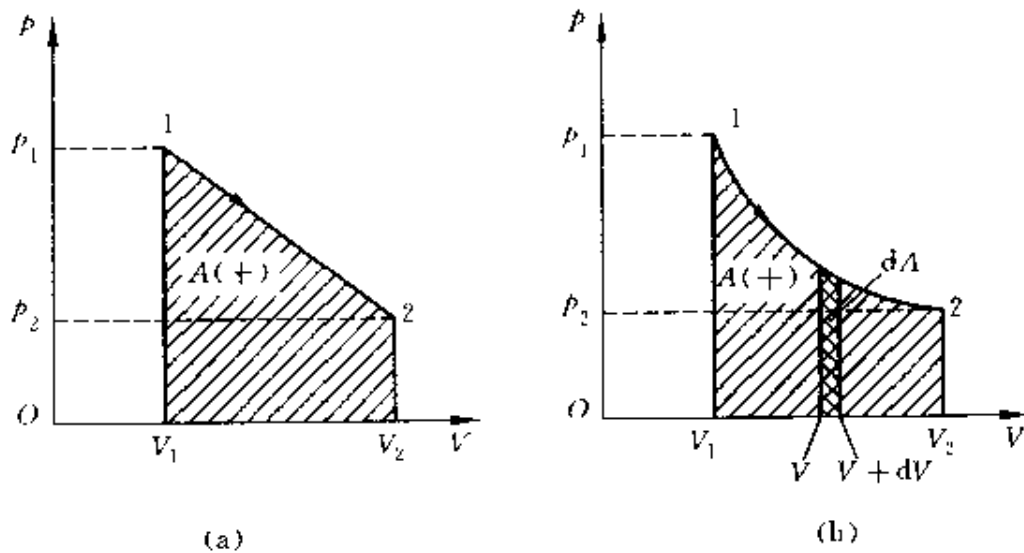


图 3.6 功的图示

行的**具体形式**,即过程中压强随**体积**变化的具体关系直接有关,只知道初态和末态并不能确定功的大小。因此,功是“**过程量**”。不能

说系统处于某一状态时,具有多少功,即功不是状态的函数。因此,微量功不能表示为某个状态函数的全微分。这就是在(3.1)式中我们用 dA 表示微量功而不用全微分表示式 dA 的原因。

例 3.1 ν mol 的理想气体在保持温度 T 不变的情况下,体积从 V_1 经过准静态过程变化到 V_2 。求在这一等温过程中系统对外做的功。

解 理想气体在准静态过程中,压强 p 随体积 V 按下式变化:

$$pV = \nu RT$$

将这一关系式代入(3.2)式,并注意到温度 T 不变,可得所求功为

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.3)$$

此结果说明,气体等温膨胀时($V_2 > V_1$),气体对外界做正功;气体等温压缩时($V_2 < V_1$),气体对外界做负功,即外界对气体做功。

我们知道,功是能量传递和转化的量度。在系统由于做功发生状态变化时,有什么能量的传递和转化呢?可以从微观上来说明这一点。“摩擦功”和“体积功”都是机械功,它们总是和物体的宏观位移相联系的。物体发生宏观位移(如活塞移动)时,其中所有分子都将发生相同的位移。这就是说,所有分子在无规则运动的基础上,又具有了共同的运动,这后者可称为分子的有规则运动。在做功过程中,通过分子间的碰撞(如活塞的分子和气缸内气体的分子的碰撞或相互摩擦的物体的接触面两侧的分子的碰撞),这种有规则运动的能量会转变为无规则运动的能量,或者相反。物体的分子的有规则运动能量宏观上表现为机械能,物体的分子的无规则运动能量的总和在宏观上是物体的内能。因此,做机械功的过程是通过分子间的碰撞发生的宏观机械能和内能的转化和传递的过程。

做电功而改变系统状态的过程在微观上也是粒子的有规则运动(带电载流子在电场作用下沿同一方向的运动)和无规则热运动的转化和传递的过程,这个转化也是通过粒子间的碰撞(载流子和其它粒子的碰撞)实现的。在这过程中电能变成了系统的内能。

除了(3.2)式表示的体积功以外,弹性棒长度改变时弹性力也要做功,液体表面面积改变时,表面张力也要做功。除了电流做功外,物质中的电场和磁场改变时,电力和磁力也要做功。计算这些功的公式当然不同于(3.2)式。只需要计算其状态发生变化时的体积功的系统称作**流体静力学系统**。本章和下一章将只具体地讨论这种系统,如气体。

3.3 热量 热力学第一定律

不通过做功也能改变系统的状态。例如,把一壶冷水放到火炉上,冷水的温度就会逐渐升高而改变了状态。这种改变系统状态的方式叫**传热**,它是**以系统和外界的温度不同为条件的**。这一过程的微观本质如下。系统和外界的温度不同,表示它们的分子的无规则运动的平均动能不同,温度高的平均动能大,温度低的平均动能小。温度不同的物体相互接触时,通过分子的相互作用,如碰撞(在气体中还通过分子的无规则运动而相互掺和),平均动能大的分子会把无规则运动能量传给平均动能小的分子。这一过程实际上是在不发生宏观位移的情况下,高温物体的分子对低温物体的分子做“微观功”的过程,其结果在宏观上就引起物体内能的改变。因此,传热过程实质上是通过分子力做微观功来传递分子的无规则运动能量而改变物体内能的过程^①。

传热过程中所传递的能量的多少(它等于微观功的总和)叫**热量**,通常以 Q 表示,它的SI单位也是J。过去热量单位用cal($1\text{cal}=4.1860\text{J}$,此换算值称做热功当量),现已被建议停止使用。

^① 物体吸收辐射而增加内能的过程也常归为传热过程,按经典概念,这一过程实际上是入射电磁波中的电场对物体内的带电粒子做微观功而导致物体内分子无规则运动能量增加的过程。这一过程所传递的热量就等于电场力所做微观功的总和。

热量传递的方向用 Q 的符号表示。通常规定： $Q > 0$ 表示系统从外界吸热， $Q < 0$ 表示系统向外界放热。

一般情况下，系统状态的改变，因而内能的改变，可能是做功和传热的共同结果。例如气缸内气体内能的改变就可能是通过活塞做功和通过气缸壁传热的共同结果。设在某一过程中，系统从外界吸收的热量为 Q ，它对外界做的功为 A ，系统内能由初始平衡态的 E_1 改变为终了平衡态的 E_2 。由于能量的传递和转换应服从守恒定律，所以应该有

$$Q = E_2 - E_1 + A \quad (3.4)$$

即：系统从外界吸收的热量等于系统内能的增量和系统对外做的功之和。这一涉及物体内能的**能量守恒**表示式叫做**热力学第一定律**。

对于一个无限小的过程，即初、末平衡态相距很近的过程，(3.4)式应写成

$$dQ = dE + dA \quad (3.5)$$

在(3.4)式或(3.5)式中内能 E 是系统的状态的函数，是“状态量”。因此相应于初、末平衡态可以分别有内能 E_1 和 E_2 ，而其微小变化可以写成 dE 。由于 A 是过程量，而 E 与过程无关，由(3.4)式可知， Q 也必然是过程量，即它的数值也决定于过程的具体形式。这也是(3.5)式中的微小热量用 dQ 而不用 dQ 表示的原因。

应该指出，热力学第一定律适用于**任何系统的任何过程**（不管是准静态与否）。对于理想气体，内能只与温度有关，可以直接用(2.10)式，即

$$E = \frac{i}{2} \nu RT$$

求出。对于准静态过程，体积功可以直接由积分公式(3.2)式求出。

注意，一个系统与外界的热传递不一定引起系统本身温度的变化。例如一定量的理想气体和温度为 T 的热库（指能吸收或放

出热量而自身温度基本保持不变的大物体,如恒温箱)保持接触而做准静态的等温膨胀(或压缩)时,它的温度也等于 T (实际上应和热库温度相差一无穷小值 dT ,以保证传热的条件)而保持不变。在这一过程中,气体内能保持不变。根据热力学第一定律,气体吸的热 $Q=A$,而 A 已由(3.3)式给出。所以,当理想气体做准静态的等温变化,体积由 V_1 变化到 V_2 时,它吸收的热量就是

$$Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.6)$$

另一个经过热传递而系统温度不变的实际例子是系统发生相变,如熔化、凝固、汽化或液化等。固体(晶体)在熔点熔化成液体时吸热而温度不变,液体在沸点汽化时吸热温度也不改变。物体在相变时所吸收(或放出)的热量叫潜热。具体来说,固体熔化时吸收的热量叫**熔化热**,这熔化成的液体在凝固时将放出同样多的热量。液体在沸点汽化时吸收的热量叫**汽化热**,所生成的蒸气在液化时也将放出同样的热。不同物质的熔化热和汽化热各不相同。如冰在 0°C 时的熔化热为 6.03kJ/mol ,水在 100°C 时的汽化热为 40.6kJ/mol ,铜在 1356K 时的熔化热是 8.52kJ/mol ,液氮在 77.3K 时的汽化热为 5.63kJ/mol 。

传热和做功都是系统内能变化的过程。一个具体的过程是传热还是做功往往和所选择的系统的组成有关。例如,在图 3.4 所示的实验中,如果把水和电阻丝一起作为系统,当接通电源,电流通过电阻丝会使电阻丝和水的温度升高,这是外界对系统做功而使系统内能增加的情形。如果只是把水作为系统,当接通电源,电流通过电阻丝,先是电阻丝温度升高而和水有了温度差,这时系统(水)内能的增加就应归因于外界(包括电阻丝)对它的传热了。

例 3.2 压强为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 时, 1mol 的水在 100°C 变成水蒸气,它的内能增加多少? 已知在此压强和温度下,水和水蒸气的摩尔体积分别为 $V_{l,m} = 18.8\text{cm}^3/\text{mol}$ 和 $V_{g,m} = 3.01 \times 10^4\text{cm}^3/\text{mol}$,而水的汽化热 $L = 4.06 \times$

10^4 J/mol 。

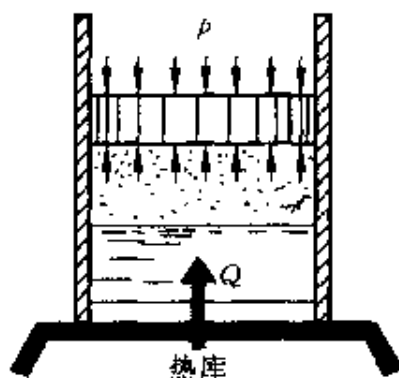


图 3.7 水的等温等压汽化

解 水的汽化是等温等压相变过程。这一过程可设想为下述准静态过程：气缸内装有 100°C 的水，其上用一重量可忽略而与气缸无摩擦的活塞封闭起来，活塞外面为大气，其压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，气缸底部导热，置于温度比 100°C 高一无穷小值的热库上（图 3.7）。这样水就从热库缓缓吸热汽化，而水汽将缓缓地推动活塞向上移动而对外做功。在 $\nu = 1 \text{ mol}$ 的水变为水汽的过程中，水从热库吸的热量为

$$Q = \nu L = 1 \times 4.06 \times 10^4 = 4.06 \times 10^4 \text{ (J)}$$

水汽对外做的功为

$$\begin{aligned} A &= p(V_{g,m} - V_{l,m}) \\ &= 1.013 \times 10^5 \times (3.01 \times 10^{-2} - 18.8) \times 10^{-6} \\ &= 3.05 \times 10^3 \text{ (J)} \end{aligned}$$

根据(3.4)式，水的内能增量为

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = Q - A = 4.06 \times 10^4 - 3.05 \times 10^3 \\ &= 3.75 \times 10^4 \text{ (J)} \end{aligned}$$

3.4 热 容

很多情况下，系统和外界之间的热传递会引起系统本身温度的变化。这一温度的变化和热传递的关系用**热容**表示。一个系统

温度升高 dT 时, 如果它所吸收的热量为 dQ , 则系统的热容 C 定义为

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.7)$$

当系统的物质的量为 1mol 时, 它的热容叫**摩尔热容**, 用 C_m 表示, 单位是 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。当系统的质量为单位质量时, 它的热容叫**比热[容]**, 用 c 表示, 单位为 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

由于热量是和具体过程有关的, 所以对同一个系统(或同一种物质), 相应于不同的过程, 其热容有不同的值。最具有实际意义, 因而也常用的是**定压热容**和**定体热容**。定压热容是系统的压强保持不变的过程中的热容, 记作 C_p ,

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad (3.8)$$

定体热容是系统的体积保持不变的过程中的热容, 记作 C_v ,

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \quad (3.9)$$

对于 1mol 物质, 分别有摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 和摩尔定体热容 $C_{v,m}$ 。对 1kg 物质, 分别有定压比热 c_p 和定体比热 c_v 。

在热力学中, 为了得到各种物质的热容, 只能依靠实验中对温度和热量的测定。热容的测定不仅在工程实际中有重要意义, 而且在理论上对物质微观结构的研究也有很重要的意义。

作为例子, 下面讨论理想气体的热容。设 νmol 理想气体, 经历一微小的准静态过程后, 温度的变化为 dT 。由于在这一过程中 $dA = pdV$, 所以根据热力学第一定律, 气体在这一过程中吸收的热量为

$$dQ = dE + dA = dE + pdV \quad (3.10)$$

如果体积保持不变, 即 $dV = 0$, 则由(3.9)式得理想气体的摩尔定体热容为

$$C_{v,m} = \frac{C_v}{\nu} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_\nu$$

$$= \frac{1}{\nu} \frac{dE}{dT} \quad (3.11)$$

如果 $C_{v,m}$ 已测得, 则有

$$dE = \nu C_{v,m} dT \quad (3.12)$$

对于有限的温度变化, 则有

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT \quad (3.13)$$

在所涉及的范围内如果 $C_{v,m}$ 可视为定值, 则

$$E_2 - E_1 = \nu C_{v,m} (T_2 - T_1) \quad (3.14)$$

由于理想气体内能只是温度的函数, 所以不论过程中是否有体积或压强的变化, 内能的变化都可以由(3.12), (3.13)或(3.14)式求出。

如果气体压强保持不变, 则由定义公式(3.8)式和(3.10)式, 理想气体的摩尔定压热容为

$$C_{p,m} = \frac{C_p}{\nu} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$= \frac{1}{\nu} \frac{dE}{dT} + \frac{p}{\nu} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

利用状态方程 $pV = \nu RT$ 可得 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \nu R/p$, 代入上式, 并利用(3.11)式, 可得

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R \quad (3.15)$$

这一公式称**迈耶公式**。若以 γ 表示气体的**比热[容]比**, 则

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{C_{v,m} + R}{C_{v,m}} = 1 + \frac{R}{C_{v,m}} \quad (3.16)$$

以(2.10)式 $E = \frac{i}{2} \nu RT$ 代入(3.11)式得理想气体摩尔定体热容为

$$C_{v,m} = \frac{i}{2} R \quad (3.17)$$

再由(3.15)式可得理想气体摩尔定压热容为

$$C_{p,m} = \frac{i+2}{2}R \quad (3.18)$$

而比热比为

$$\gamma = \frac{i+2}{i} \quad (3.19)$$

对单原子分子气体,

$$i = 3, \quad C_{V,m} = \frac{3}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R, \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

对刚性双原子分子气体,

$$i = 5, \quad C_{V,m} = \frac{5}{2}R, \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R, \quad \gamma = 1.40$$

对刚性多原子分子气体,

$$i = 6, \quad C_{V,m} = 3R, \quad C_{p,m} = 4R, \quad \gamma = \frac{4}{3} = 1.33$$

表 3.1 列出了一些气体的热容和 γ 值的理论值与实验值。对单原子分子气体及双原子分子气体来说符合得相当好,而对多原子分子气体,理论值与实验值有较大差别。

表 3.1 室温下一些气体的 $C_{V,m}/R, C_{p,m}/R$ 与 γ 值

气体	理论值			实验值		
	$C_{V,m}/R$	$C_{p,m}/R$	γ	$C_{V,m}/R$	$C_{p,m}/R$	γ
He	1.5	2.5	1.67	1.52	2.52	1.67
Ar	1.5	2.5	1.67	1.51	2.51	1.67
H ₂	2.5	3.5	1.40	2.46	3.47	1.41
N ₂	2.5	3.5	1.40	2.48	3.47	1.40
O ₂	2.5	3.5	1.40	2.55	3.56	1.40
CO	2.5	3.5	1.40	2.69	3.48	1.29
H ₂ O	3	4	1.33	3.00	4.36	1.33
CH ₄	3	4	1.33	3.16	4.28	1.35

上述经典统计理论给出的理想气体的热容是与温度无关的。实验测得的热容则随温度变化。图 3.8 所示为实验测得的氢气的摩尔定压热容和普适气体常量的比值 $C_{p,m}/R$ 同温度的关系。这个图线有三个台阶。在很低温度 ($T < 50\text{K}$) 下, $C_{p,m}/R \approx 5/2$, 氢分子的总自由度数 $i=3$; 在室温 ($T \approx 300\text{K}$) 附近, $C_{p,m}/R \approx 7/2$, 氢分子的总自由度数 $i=5$; 在很高温度时, $C_{p,m} \approx 9/2$, 氢分子的总自由度数变成了 $i=7$ 。可见, 在图示的温度范围内氢气的摩尔热容是明显地随温度变化的。这种热容随温度变化的关系是经典理论所不能解释的。

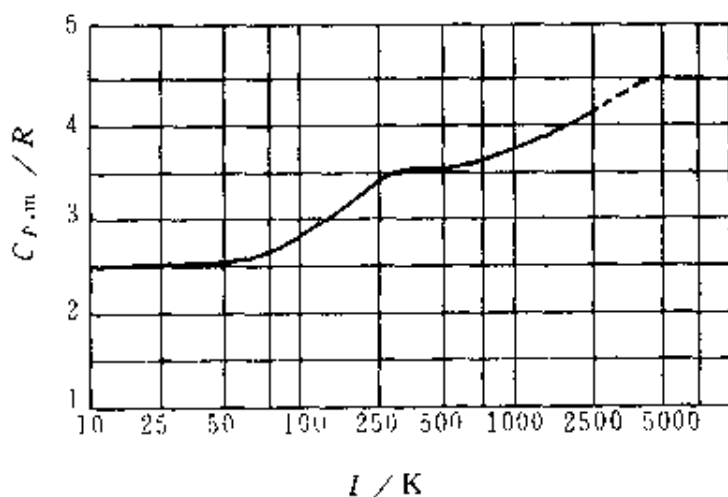


图 3.8 氢气的 $C_{p,m}/R$ 与温度的关系

经典理论所以有这一缺陷, 后来认识到, 其根本原因在于, 上述热容的经典理论是建立在能量均分定理之上, 而这个定理是以粒子能量可以连续变化这一经典概念为基础的。实际上原子、分子等微观粒子的运动遵从量子力学规律, 经典概念只在一定的限度内适用。只有量子理论才能对气体热容作出较完满的解释。

[注] 分子转动能量和振动能量的量子化

能量均分定理是建立在分子的能量可以连续地取值这一基本假设的基

础上的。量子力学则不然,它给出:分子的平动动能是可以连续取值的,但分子的转动动能和分子内部原子的振动能量(如双原子分子的两个原子的相对振动)所可能具有的值是不连续的,或者说,是离散的。这一为实验证实的结论叫**能量量子化**。

对双原子分子,如 H_2, O_2, CO 等,以 I 表示两原子绕共同的质心转动的转动惯量,量子力学给出的分子转动能量的表示式为

$$\epsilon_l = l(l+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

式中 h 是普朗克常量, l 叫转动量子数,它只能取正整数,即 $l=0, 1, 2, \dots$ 。每一个能量值叫做一个**能级**。

两个相邻的转动能级之差的数量级为

$$\Delta\epsilon \approx \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

以 CO 分子为例,

$$I \approx 1.47 \times 10^{-46} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

$$\Delta\epsilon_l \approx \frac{(6.63 \times 10^{-34})^2}{8\pi^2 \times 1.47 \times 10^{-46}} = 3.8 \times 10^{-23} \text{ (J)}$$

当分子发生碰撞,平动动能转化为转动动能时,分子的平动动能至少应等于这一数值,才能为分子所吸收而改变其转动状态;小于此值,分子的转动状态不会改变。分子平均平动动能为(数量级) $\bar{\epsilon}_t \approx kT$ 。使分子转动状态改变要求至少 $\epsilon_l \approx \Delta\epsilon_l$, 由此给出 CO 气体的相应的转动能量特征温度为

$$T_r = \frac{\Delta\epsilon_l}{k} = \frac{3.8 \times 10^{-23}}{1.38 \times 10^{-23}} = 2.8 \text{ (K)}$$

当 CO 气体温度低于此特征温度时,平动能量不可能向转动能量转化,分子的转动状态就不改变。转动能量既然不随温度而改变,转动对 $2.8K$ 以下的 CO 气体的热容就没有贡献了。这好像转动能态被“冻结”一样, CO 就没有转动自由度。温度高于约 $2.8K$ 时, CO 分子的转动能态可以因碰撞而改变,转动自由度就显示出来了。

双原子分子中两原子相对振动的能量,按量子力学,应为

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

式中 n 叫振动量子数,它只能取正整数,即 $n=0, 1, 2, \dots$ 。

两相邻的振动能级差为

$$\Delta\epsilon_v = h\nu$$

对 CO 分子, $\nu = 6.5 \times 10^{13} \text{ Hz}$, $\Delta\epsilon_v = 6.63 \times 10^{-34} \times 6.5 \times 10^{13} = 4.3 \times 10^{-20} \text{ (J)}$ 。由分子的平均平动动能和这一能量差相等得出的振动能量特征温度为

$$T_v^* = \frac{\Delta\epsilon_v}{k} = \frac{4.3 \times 10^{-20}}{1.38 \times 10^{-23}} = 3.12 \times 10^3 \text{ (K)}$$

CO 气体温度低于此温度时, 在分子碰撞中, 分子的平动动能不可能转化为振动能量, 而分子也就保持其振动状态不变。这好像分子的振动能态被“冻结”了, 而分子的振动能态不能改变, 其振动自由度也就没有了。

在上面讲解气体的热容时, 温度范围和室温相差不大, 即约在 100K 到 1 000K 之间。在这个范围内认为分子只有平动自由度和转动自由度, 是和量子力学的结果相符合的。

对于氢原子, $T_v^* = 85\text{K}$, $T_r^* = 6.1 \times 10^4 \text{ K}$, 于是就有了如图 3.8 所示的 $C_p/R-T$ 曲线。

例 3.3 20mol 氧气由状态 1 变化到状态 2 所经历的过程如图 3.9 所示: (1) 沿 1→a→2 路径; (2) 沿 1→2 直线。试分别求出这两个过程中的 A 与 Q 以及氧气内能的变化 $E_2 - E_1$ 。氧分子当成刚性分子理想气体看待。

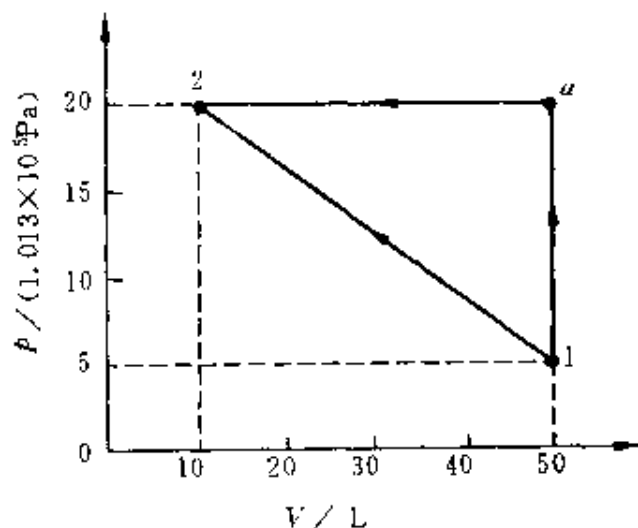


图 3.9 例 3.3 用图

解 (1) $1 \rightarrow a \rightarrow 2$ 过程

对于 $1 \rightarrow a$ 过程, 由于是等体过程, 所以 $A_{1a} = 0$,

$$\begin{aligned} Q_{1a} &= \nu C_{V,m}(T_a - T_1) = \frac{i}{2} \nu R(T_a - T_1) \\ &= \frac{i}{2} (p_2 V_1 - p_1 V_1) \\ &= \frac{i}{2} (p_2 - p_1) V_1 \\ &= \frac{5}{2} (20 - 5) \times 1.013 \times 10^5 \times 50 \times 1 \times 10^{-3} \\ &= 1.90 \times 10^5 \text{ (J)} \end{aligned}$$

$$(\Delta E)_{1a} = \nu C_{V,m}(T_a - T_1) = Q_{1a} = 1.90 \times 10^5 \text{ (J)}$$

对于 $a \rightarrow 2$ 过程,

$$\begin{aligned} A_{a2} &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_2 (V_2 - V_1) \\ &= 20 \times 1.013 \times 10^5 \times (10 - 50) \times 10^{-3} \\ &= -0.81 \times 10^5 \text{ (J)} \\ Q_{a2} &= \nu C_{p,m}(T_2 - T_a) = \frac{i+2}{2} \nu R(T_2 - T_a) \\ &= \frac{i+2}{2} p_2 (V_2 - V_1) \\ &= \frac{5+2}{2} \times 20 \times 1.013 \times 10^5 \times (10 - 50) \times 10^{-3} \\ &= -2.84 \times 10^5 \text{ (J)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\Delta E)_{a2} &= \nu C_{V,m}(T_2 - T_a) = \frac{i}{2} \nu R(T_2 - T_a) \\ &= \frac{i}{2} p_2 (V_2 - V_1) \\ &= \frac{5}{2} \times 20 \times 1.013 \times 10^5 \times (10 - 50) \times 10^{-3} \\ &= -2.03 \times 10^5 \text{ (J)} \end{aligned}$$

对于整个 $1 \rightarrow a \rightarrow 2$ 过程,

$$A = A_{1a} + A_{a2} = 0 + (-0.81 \times 10^5) = -0.81 \times 10^5 \text{ (J)}$$

是气体对外界做负功或外界对气体做功 $0.81 \times 10^5 \text{ J}$;

$$Q = Q_{1\rightarrow 2} + Q_{2\rightarrow 1} = 1.90 \times 10^5 - 2.84 \times 10^5 = -0.94 \times 10^5 \text{ (J)}$$

是气体向外界放热；

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 = (\Delta E)_{1\rightarrow 2} + (\Delta E)_{2\rightarrow 1} \\ &= 1.90 \times 10^5 - 2.03 \times 10^5 \\ &= -0.13 \times 10^5 \text{ (J)} \end{aligned}$$

表示气体内能减小了。

以上分别独立地计算了 A, Q 和 ΔE , 从结果可以看出它们符合热力学第一定律:

$$Q = E_2 - E_1 + A$$

(2) 1→2过程

功可由直线下方的面积求出。由于气体被压缩, 是外界对气体做正功, 而气体对外界做的功为

$$\begin{aligned} A &= -\frac{p_1 + p_2}{2}(V_1 - V_2) \\ &= -\frac{5 + 20}{2} \times 1.013 \times 10^5 \times (50 - 10) \times 10^{-3} \\ &= -0.51 \times 10^5 \text{ (J)} \end{aligned}$$

气体内能的增量

$$\begin{aligned} \Delta E &= \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{i}{2} \nu R(T_2 - T_1) \\ &= \frac{i}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= \frac{5}{2} \times (20 \times 10 - 5 \times 50) \times 1.013 \times 10^5 \times 10^{-3} \\ &= -0.13 \times 10^5 \text{ (J)} \end{aligned}$$

由热力学第一定律, 得

$$Q = \Delta E + A = -0.13 \times 10^5 - 0.51 \times 10^5 = -0.64 \times 10^5 \text{ (J)}$$

是气体向外界放热。

比较以上两个过程的计算结果可以看出, 内能的变化和过程无关, 内能是系统的状态函数。功和热量则随过程不同而不同, 是过程量。

3.5 绝热过程

绝热过程是系统和外界无热量交换的条件下进行的过程,用隔能壁(或叫绝热壁)把系统和外界隔开就可以实现这种过程。实际上没有理想的隔能壁,因此用这个方法只能实现近似的绝热过程。如果过程进行得很快,以至在过程中系统来不及和外界进行显著的热交换,这种过程也近似于绝热过程。蒸汽机或内燃机气缸内的气体所经历的急速压缩和膨胀,空气中声音传播时引起的局部膨胀或压缩过程都可以近似地当成绝热过程处理就是这个原因。

作为例子,我们讨论理想气体的绝热过程的规律。分两种情况讨论,一是准静态的,另一是非准静态的。

1. 准静态绝热过程

我们研究理想气体经历一个**准静态绝热过程**时,其能量变化的特点及各状态参量之间的关系。

因为是绝热过程,所以过程中 $Q=0$,根据热力学第一定律得出的能量关系是

$$E_2 - E_1 + A = 0 \quad (3.20)$$

或 $E_2 - E_1 = -A$

此式表明在绝热过程中,外界对系统做的功等于系统内能的增量。对于微小的绝热过程应有

$$dE + dA = 0$$

由于是理想气体,所以有

$$dE = \nu C_{V,m} dT$$

又由于是准静态过程,所以又有

$$dA = p dV$$

因而绝热条件给出

$$\nu C_{v,m} dT + p dV = 0 \quad (3.21)$$

此式是由能量守恒给定的状态参量之间的关系。

在准静态过程中的任意时刻,理想气体都应满足状态方程

$$pV = \nu RT$$

对此式求微分可得

$$p dV + V dp = \nu R dT \quad (3.22)$$

在(3.21)式与(3.22)式中消去 dT ,得

$$(C_{v,m} + R) p dV + C_{v,m} V dp = 0$$

利用迈耶公式(3.15)和 γ 的定义,可以将上式写成

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

这是理想气体的状态参量在准静态绝热过程中必须满足的微分方程式。在实际问题中, γ 可当作常数。这时对上式积分可得

$$\ln p + \gamma \ln V = C$$

或

$$pV^\gamma = C_1 \quad (3.23)$$

式中 C, C_1 为常数。(3.23)式叫泊松公式。利用理想气体状态方程,还可以由此得到

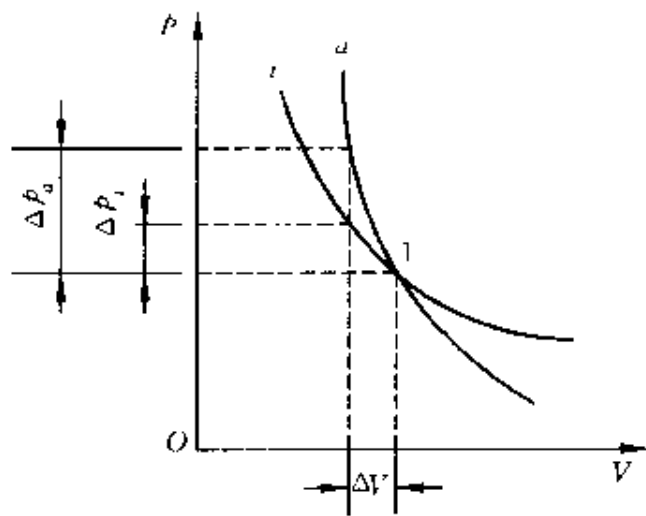
$$TV^{\gamma-1} = C_2 \quad (3.24)$$

$$p^{\frac{1}{\gamma-1}} T^{-\frac{1}{\gamma}} = C_3 \quad (3.25)$$

式中 C_2, C_3 也是常数。除状态方程外,理想气体在准静态绝热过程中,各状态参量还需要满足(3.23)或(3.24)或(3.25)式,这些关系式叫绝热过程的过程方程。

在图3.10所示的 p - V 图上画出了理想气体的绝热过程曲线 a ,同时还画出了一条等温线 b 进行比较。可以看出,绝热线比等温线陡,这可以用数学方法通过比较两种过程曲线的斜率来证明(请读者自己证明习题3.8)。

从分子运动论的观点看绝热线比等温线陡是很容易解释的。

图 3.10 绝热线 a 与等温线 i 的比较

例如同样的气体都从状态1出发,一次用绝热压缩,一次用等温压缩,使其体积都减小 ΔV 。在等温条件下,随着体积的减小,气体分子数密度将增大,但分子平均动能不变,根据公式 $p = \frac{2}{3}n\bar{\epsilon}_t$, 气体的压强将增大 Δp_i 。在绝热条件下,随着体积的减小,不但分子数密度要同样地增大,而且由于外界做功增大了分子的平均动能,所以气体的压强增大得更多了,即 $\Delta p_a > \Delta p_i$, 因此绝热线要比等温线陡些。

例3.4 一定质量的理想气体,从初态 (p_1, V_1) 开始,经过准静态绝热过程,体积膨胀到 V_2 ,求在这一过程中气体对外做的功。设该气体的比热比为 γ 。

解 由泊松公式(3.23)式得

$$pV^\gamma = p_1V_1^\gamma$$

由此得

$$p = p_1V_1^\gamma \cdot V^{-\gamma}$$

将此式代入计算功的(3.2)式,可直接求得功为

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = p_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{\gamma+1}} \\ &= p_1V_1^\gamma \left[\frac{1}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \right] \end{aligned}$$

$$= \frac{p_1 V_1}{\gamma} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma} \right] \quad (3.26)$$

此式也可以利用绝热条件求得。由(3.20)式可得

$$A = E_1 - E_2$$

利用(3.14)式可得

$$A = \nu C_{v,m}(T_1 - T_2) = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2)$$

$$\frac{1}{\gamma - 1}(\nu R T_1 - \nu R T_2) = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

再利用泊松公式,就可以得到与(3.26)式相同的结果

例3.5 大气温度随高度的递减

解 在例1.1中分析大气压强随高度的变化时,曾假定大气的温度不随高度改变。这当然和实际不符。实际上,在地面上一定高度内,空气的温度是随高度递减的,这个温度的变化可以用绝热过程来研究。原来,由于地面被太阳晒热,其上空气受热而密度减小,就缓慢向上流动。流动时因为周围空气导热性差,所以上升气流可以认为是经历绝热过程。这种绝热过程模型应该更符合实际。

仍借助例1.1的图1.6,通过分析厚度为 dh 的一层空气的平衡条件得到(1.15)式:

$$\frac{dp}{dh} = - \frac{Mg p}{RT}$$

考虑到温度随高度变化,此式可写为

$$\frac{dp}{dT} \frac{dT}{dh} = - \frac{Mg p}{RT}$$

对(3.25)式求导,可得对准静态绝热过程,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p}{T}$$

代入上式可得

$$\frac{dT}{dh} = - \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

对空气,取 $\gamma = 7/5$, $M = 29 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$,可得

$$\frac{dT}{dh} = - 9.8 \cdot 10^{-2} \text{ K/m} = - 9.8 \text{ K/km}$$

由此可得,每升高1km,大气温度约下降10K,这和地面上10km以内大气温度的变化大致符合。

实际上,大气的状况很复杂,其中的水蒸气含量、太阳辐射强度、地势的高低、气流的走向等等因素都有较大的影响,大气温度并不随高度一直递减下去。在10km高空,温度约为 -50°C 。再往高处去,温度反而随高度而升高了。火箭和人造卫星的探测发现,在100km以上,温度甚至可达 10^3K 或更高。

2. 绝热自由膨胀

考虑一绝热容器,其中有一隔板将容器容积分为相等的两半。左半充以理想气体,右半抽成真空(图3.11)。左半部气体原处于平衡态。现在抽去隔板,则气体将冲入右半部,最后可以在整个容器内达到一个新的平衡态。这种过程叫**绝热自由膨胀**。在此过程中任一时刻气体显然不处于平衡态,因而过程是非准静态过程。

虽然自由膨胀是非准静态过程,它仍应服从热力学第一定律。由于过程是绝热的,即 $Q=0$,因而有

$$E_2 - E_1 + A = 0$$

又由于气体是向真空冲入,所以它对外界不做功,即 $A=0$ 。因而进一步可得

$$E_2 - E_1 = 0$$

即气体经过自由膨胀,内能保持不变。

对于理想气体,由于内能只包含分子

热运动动能,它只是温度的函数,所以经过自由膨胀,理想气体再

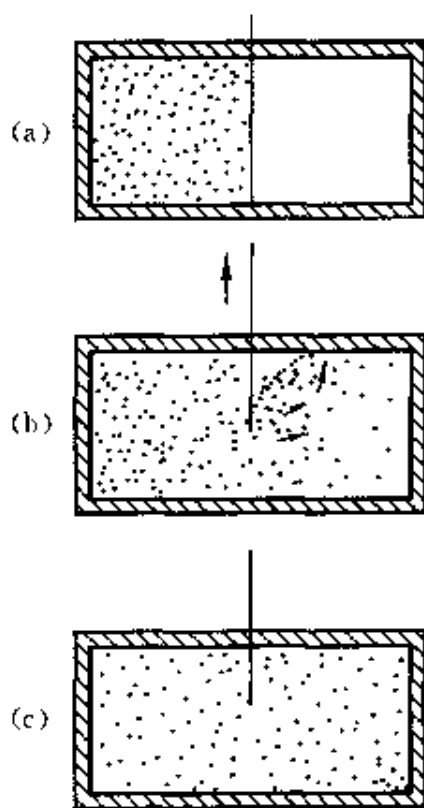


图 3.11 气体的自由膨胀

(a) 膨胀前(平衡态);

(b) 过程中某时刻
(非平衡态);

(c) 膨胀后(平衡态)

达到平衡态时,它的温度将复原,即

$$T_2 = T_1$$

根据状态方程,对于初、末状态应分别有

$$p_1 V_1 = \nu R T_1$$

$$p_2 V_2 = \nu R T_2$$

因为 $T_1 = T_2$, $V_2 = 2V_1$, 这两式就给出

$$p_2 = \frac{1}{2} p_1$$

应该着重指出的是,上述状态参量的关系都是对气体的初态和末态说的。虽然自由膨胀的初、末态温度相等,但不能说自由膨胀是等温过程,因为在过程中每一时刻系统并不处于平衡态,不可能用一个温度来描述它的状态。又由于自由膨胀是非准静态过程,所以(3.23), (3.24), (3.25)式诸过程方程也不适用了。

应该指出,上述绝热自由膨胀是对理想气体说的。理想气体内能只包含分子热运动动能,内能不变就意味着分子的平均动能不变,因而温度不变。实际气体经过绝热自由膨胀后,温度一般不会恢复到原来温度。原因是实际气体分子之间总存在相互作用力,而内能中还包含分子间的势能。如果在绝热自由膨胀时,分子间的平均作用力以斥力为主(这要看分子间的平均距离是怎么改变的),则绝热膨胀后,由于斥力做了正功,分子间势能要减小。这时,内能不变就意味着分子的动能增大,因而气体的温度将升高。如果在绝热自由膨胀时,分子间的平均作用力以引力为主,则绝热膨胀后,由于引力做了负功,分子间的势能要增大。这时,内能不变就意味着分子的动能减小,因而气体的温度要降低。

自由膨胀是向真空的膨胀,这在实验上难以严格做到,实际上做的是气体向压强较低的区域膨胀。如图3.12所示,在一管壁绝热的管道中间安置一个多孔塞(曾用棉花压紧制成,其中有许多细小的气体通道)。两侧气体压强分别为 p_1 和 p_2 , 且 $p_1 > p_2$ 。当徐徐

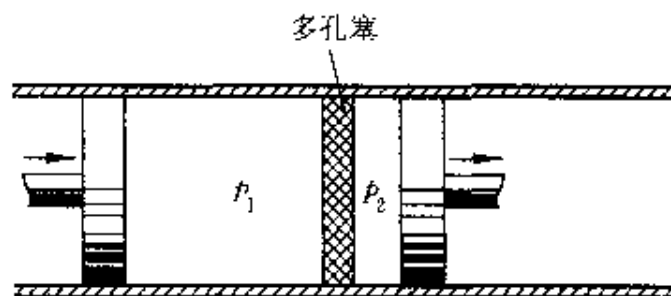


图 3.12 节流过程

推进左侧活塞时,气体可以通过多孔塞流入右侧压强较小区域,这一区域靠活塞的徐徐右移而保持压强 p_2 不变。气体通过多孔塞的过程不是准静态过程,这一过程叫**节流过程**。也可以用小孔代替多孔塞进行节流过程。通过节流过程,实际气体温度改变的现象叫**焦耳-汤姆孙效应**。正的焦耳-汤姆孙效应,即节流后气体温度降低的现象,被用来制取液态空气,使空气经过几次节流膨胀后,其温度可以降低到其中部分空气液化的程度。

3.6 循环过程

在历史上,热力学理论最初是在研究热机的工作过程的基础上发展起来的。热机是利用热来做功的机器,例如蒸汽机、内燃机、汽轮机等都是热机。在热机中被用来吸收热量并对外做功的物质叫**工作物质**,简称**工质**。各种热机都是重复地进行着某些过程而不断地吸热做功的。为了研究热机的工作过程,引入循环过程的概念。一个系统,如热机中的工质,经历一系列变化后又回到初始状态的整个过程叫**循环过程**,简称**循环**。研究循环过程的规律在实践上(如热机的改进)和理论上都有很重要的意义。

先以热电厂内水的状态变化为例说明循环过程的意义。水所经历的循环过程如图 3.13 所示。一定量的水先从锅炉 B 中吸收热量 Q_1 变成高温高压的蒸汽,然后进入汽缸 C ,在汽缸中蒸汽膨

胀推动汽轮机的叶轮对外做功 A_1 。做功后蒸汽的温度和压强都大为降低而成为“废汽”，这废汽进入冷凝器 R 后凝结为水时放出热量 Q_2 。最后由泵 P 对这冷凝水做功 A_2 将它压回到锅炉中去而完成整个循环过程。

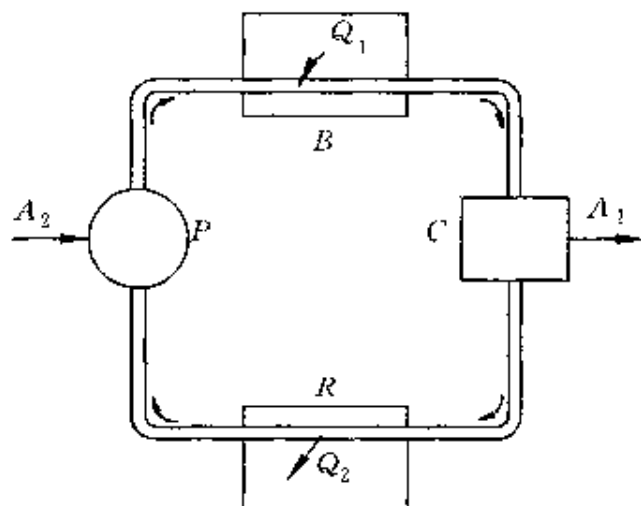


图3.13 热电厂内水的循环过程示意图

如果一个系统所经历的循环过程的各个阶段都是准静态过程，这个循环过程就可以在状态图(如 $p-V$ 图)上用一条闭合曲线表示。图3.14就画了一个闭合曲线表示任意的一个循环过程，其过程进行的方向如箭头所示。从状态 a 经状态 b 达到状态 c 的过程中，系统对外做功，其数值 A_1 等于曲线段 abc 下面到 V 轴之间的面积；从状态 c 经状态 d 回到状态 a 的过程中，外界对系统做功，其数值 A_2 等于曲线段 cda 下面到 V 轴之间的面积。整个循环过程中系统对外做的净功的数值为 $A = A_1 - A_2$ 。

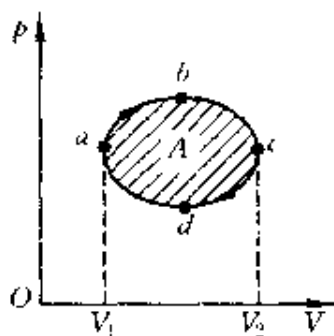


图 3.14 用闭合曲线表示循环过程

在图3.14中它就等于循环过程曲线所包围的面积。在 $p-V$ 图中，循环过程沿顺时针方向进行时，像图3.14中那样，系统对外做功，

这种循环叫**正循环**(或**热循环**)。循环过程沿逆时针方向进行时,外界将对系统做净功,这种循环叫**逆循环**(或**致冷循环**)。

在图3.13中,水进行的是正循环,该循环过程中的能量转化和传递的情况具有正循环的一般特征:一定量的工质在一次循环过程中要从**高温热库**(如锅炉)吸热 Q_1 ,对外做净功 A ,又向**低温热库**(如冷凝器)放出热量 Q_2 (只表示数值)。由于工质回到了初态,所以内能不变。根据热力学第一定律,工质吸收的**净热量**($Q_1 - Q_2$)应该等于它对外做的净功 A ,即

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (3.27)$$

这就是说,工质以传热方式从高温热库得到的能量,有一部分仍以传热的方式放给低温热库。二者的**差额**等于工质对外做的净功。

对于热机的正循环,实践上和理论上都很注意它的**效率**。循环的效率是在一次循环过程中工质对外做的净功占它从高温热库吸收的热量的比率。这是热机效能的一个重要标志。以 η 表示循环的效率,则按定义,应该有

$$\eta = \frac{A}{Q_1} \quad (3.28)$$

再利用(3.27)式,可得

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (3.29)$$

例3.6 空气标准奥托循环,燃烧汽油的四冲程内燃机中进行的循环过程叫做奥托循环,它实际上进行的过程如下。先将空气和汽油的混合气吸入气缸,然后进行急速压缩,压缩至混合气的体积最小时用电火花点火引起爆燃。气缸内气体得到燃烧放出的热量,温度、压强迅速增大,从而能推动活塞对外做功。做功后的废气被排出气缸,然后再吸入新的混合气进行下一个循环。这一过程并非同一工质反复进行的循环过程,而且经过燃烧,气缸内的气体还发生了化学变化。在理论上研究上述实际过程中的能量转化关系时,总是用一定质量的空气(理想气体)进行的下述准静态循环过程来代替实际的过程。这样的理想循环过程就叫**空气标准奥托循环**,它由下列四步组成(图3.15):

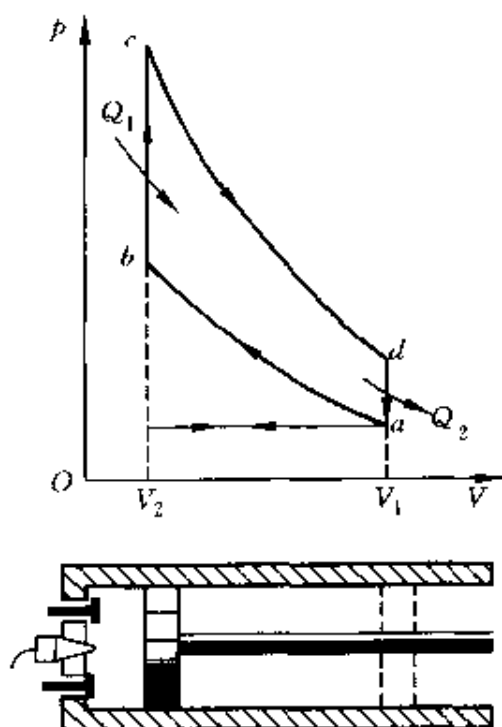


图 3.15 空气标准奥托循环

- (1) 绝热压缩 $a \rightarrow b$, 气体从 (V_1, T_1) 状态变化到 (V_2, T_2) 状态;
- (2) 等体吸热(相当于点火爆燃过程) $b \rightarrow c$, 气体由 (V_2, T_2) 状态变化到 (V_2, T_3) 状态;
- (3) 绝热膨胀(相当于气体膨胀对外做功的过程) $c \rightarrow d$, 气体由 (V_2, T_3) 状态变化到 (V_1, T_4) 状态;
- (4) 等体放热 $d \rightarrow a$, 气体由 (V_1, T_4) 状态变回到 (V_1, T_1) 状态。

求这个理想循环的效率。

解 在 $b \rightarrow c$ 的等体过程中气体吸收的热量为

$$Q_1 = \nu C_{v,m}(T_3 - T_2)$$

在 $d \rightarrow a$ 的等体过程中气体放出的热量为

$$Q_2 = \nu C_{v,m}(T_4 - T_1)$$

代入(3.29)式, 可得此循环效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

由于 $a \rightarrow b$ 是绝热过程, 所以

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

又由于 $c \rightarrow d$ 也是绝热过程, 所以又有

$$\frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

由以上二式可得

$$\frac{T_3}{T_4} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1}$$

将此关系代入上面的效率公式中, 可得

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

定义**压缩比**为 $V_1/V_2=r$, 则上式又可写成

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

由此可见空气标准奥托循环的效率决定于压缩比。汽油内燃机的压缩比不能大于7, 否则当空气和汽油的混合气在尚未压缩到 b 状态时, 温度就已升高到足以引起混合气燃烧了。若 $r=7$, 空气的 γ 值取1.4, 则上式给出

$$\eta = 1 - \frac{1}{7^{0.4}} = 0.55 = 55\%$$

实际的汽油机的效率比这小得多, 一般只有25%左右。

3.7 卡诺循环

在19世纪上半叶, 为了提高热机效率, 不少人从事理论上的研究。1824年法国青年工程师卡诺提出了一个理想循环, 该循环体现了热机循环的最基本的特征。该循环是一种准静态循环, 在循环过程中工质只和两个恒温热库交换热量。这种循环叫卡诺循环, 按卡诺循环工作的热机叫卡诺机。

下面讨论以理想气体为工质的卡诺循环, 它由下列几步准静态过程(如图3.16所示)组成。

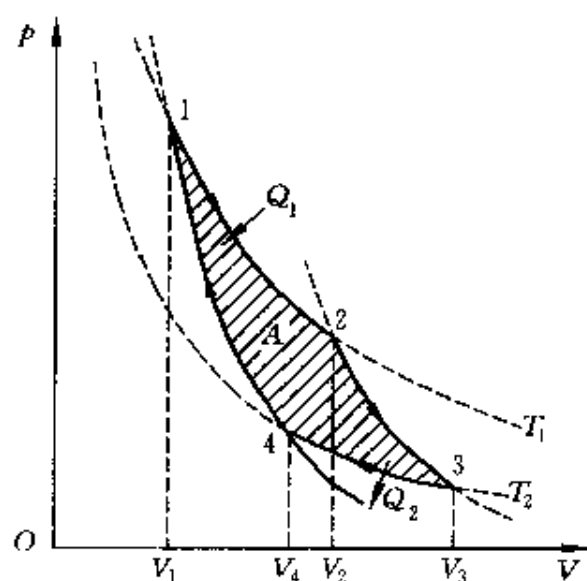


图 3.16 理想气体的卡诺循环

1→2: 使气缸和温度为 T_1 的高温热库接触, 使气体做等温膨胀, 体积由 V_1 增大到 V_2 。在这一过程中, 它从高温热库吸收的热量按(3.6)式为

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2→3: 将气缸从高温热库移开, 使气体做绝热膨胀, 体积变为 V_3 , 温度降到 T_2 。

3→4: 使气缸和温度为 T_2 的低温热库接触, 等温地压缩气体直到它的体积缩小到 V_4 , 而状态4和状态1位于同一条绝热线上。在这一过程中, 气体向低温热库放出的热量为

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

4→1: 将气缸从低温热库移开, 沿绝热线压缩气体, 直到它恢复到起始状态1而完成一次循环。

在一次循环中, 气体对外做的净功为

$$A = Q_1 - Q_2$$

卡诺循环中的能量交换与转化的关系可用图3.17那样的能流图表示。

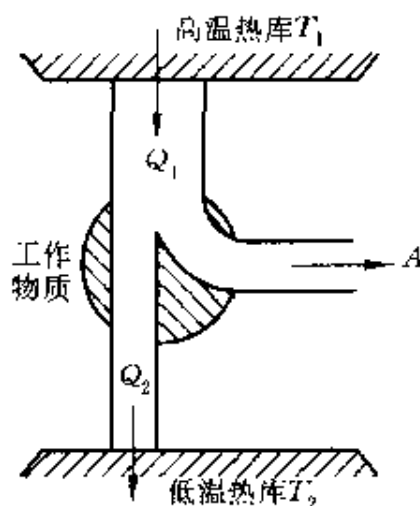


图 3.17 卡诺热机的能流图

根据循环效率的定义,上述理想气体卡诺循环的效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

又由理想气体绝热过程方程,对两个绝热过程应有如下关系:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

两式相比,可得

$$\frac{V_3}{V_1} = \frac{V_2}{V_4}$$

据此,上面的效率表示式可简化为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.30)$$

这就是说,以理想气体为工作物质的卡诺循环的效率,只由热库的温度决定。可以证明(见第4章例4.1)在同样两个温度 T_1 和 T_2

之间工作的各种工质的卡诺循环的效率都由上式给定，而且是实际热机的可能效率的最大值。这是卡诺循环的一个基本特征。

现代热电厂利用的水蒸气温度可达580℃，冷凝水的温度约30℃，若按卡诺循环计算，其效率应为

$$\eta_c = 1 - \frac{303}{853} = 64.5\%$$

实际的蒸汽循环的效率最高只到36%左右，这是因为实际的循环和卡诺循环差很多。例如热库并不是恒温的，因而工质可以随处和外界交换热量，而且它进行的过程也不是准静态的。尽管如此，(3.30)式还是有一定的实际意义。因为它提出了提高高温热库的温度是提高效率的途径之一。现代热电厂中要尽可能提高水蒸气的温度就是这个道理。降低冷凝器的温度虽然在理论上对提高效率有作用，但要降到室温以下，实际上很困难，而且经济上不合算，所以都不这样做。

卡诺循环有一个重要的理论意义就是用它可以定义一个温标。对比(3.30)式和(3.29)式可得

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3.31)$$

即卡诺循环中工质从高温热库吸收的热量与放给低温热库的热量之比等于两热库的温度之比。由于这一结论和工质种类无关，因而可以利用任何进行卡诺循环的工质与高低温热库所交换的热量之比来量度两热库的温度，或者说，定义两热库的温度。这样的定义当然只能根据热量之比给出两温度的比值。如果再取水的三相点温度作为计量温度的定点，并规定它的值为273.16，则由(3.31)式给出的温度比值就可以确定任意温度的值了。这种计量温度的方法就是热力学温标。如果工质是理想气体，则因理想气体温标的定点也是水的三相点，而且也规定为273.16，所以在理想气体概念有效的范围内，热力学温标和理想气体温标将给出相同的数值，

这样(3.30)式的卡诺循环效率公式中的温度也就可以用热力学温标表示了。

[注] 有限时间循环

应该指出,上述卡诺循环中工质经历的过程都是准静态过程,而且工质做等温膨胀或压缩时,其温度都和热库的温度相等(实际上应差一无穷小值)。这样的过程只能是无限缓慢的过程,因此这种循环过程输出的功率只能是零。为了使热机输出一定的功率,循环过程必须在有限时间内完成。为了更切合实际地研究热机的效率,有人提出了这样的循环模型:工质仍进行准静态的卡诺循环,但它等温变化时的温度不再等于热库的温度,即高温低于高温热库的温度 T_1 ,低温高于低温热库的温度 T_2 。这样,热交换就可以在有限时间内完成。如果再假设工质与热库间交换的热量和时间成正比,则可以推知,这样的循环有一最大输出功率为

$$P_{\max} = \frac{\alpha}{4} (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$$

式中 α 为工质与热库间的单位温差的传热率,单位为 $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{s})$ 。与上述最大功率相应的循环效率为

$$\eta_c = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (3.32)$$

这一效率也只与热库温度有关,而比卡诺循环效率 η_c 小,但它更接近于实际热机的效率。这里所提出的循环叫“内卡诺循环”,与之相联系的热力学理论叫“有限时间热力学”,现在正受到人们的关注。

3.8 致冷循环

如果工质做逆循环,即沿着与热机循环相反的方向进行循环过程,则在一次循环中,工质将从低温热库吸热 Q_2 ,向高温热库放热 Q_1 ,而外界必须对工质做功 A ,其能量交换与转换的关系如图 3.18 的能流图所示。由热力学第一定律,得

$$A = Q_1 - Q_2$$

或者

$$Q = Q_2 + A$$

这就是说,工质把从低温热库吸收的热和外界对它做的功一并以热量的形式传给高温热库。由于从低温物体的吸热有可能使它的温度降低,所以这种循环又叫**致冷循环**。按这种循环工作的机器就是**致冷机**。

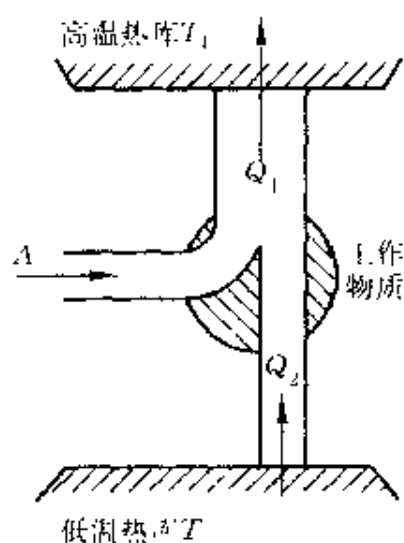


图 3.18 致冷机的能流图

在致冷循环中,从低温热库吸收热量 Q_2 是我们冀求的效果,而必须对工质做的功 A 是我们付的“本钱”。因此致冷循环的效能用 Q_2/A 表示,吸热越多,做功越少,则致冷机性能越好。这一比值叫致冷循环的**致冷系数**,以 τ_c 表示致冷系数,则有

$$\tau_c = \frac{Q_2}{A} \quad (3.33)$$

由于 $A = Q_1 - Q_2$, 所以又有

$$\tau_c = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (3.34)$$

以理想气体为工质的**卡诺致冷循环**的过程曲线如图3.19所示,很容易证明这一循环的致冷系数为

$$\eta_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (3.35)$$

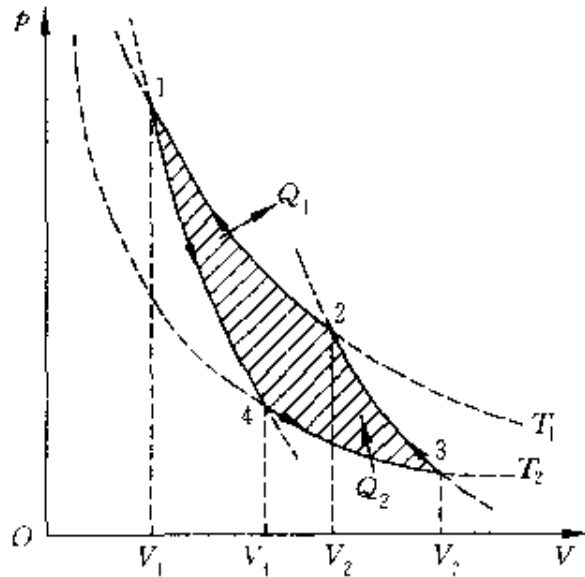


图 3.19 理想气体的卡诺致冷循环

这一致冷系数也是在 T_1 和 T_2 两温度间工作的各种致冷机的致冷系数的最大值。

常用的致冷机——冰箱——的构造与工作原理可用图3.20说明。工质用较易液化的物质，如氨。氨气在压缩机内被急速压缩，它的压强增大，而且温度升高，进入冷凝器（高温热库）后，由于向冷却水（或周围空气）放热而凝结为液态氨。液态氨经节流阀的小口通道后，降压降温并且部分液化，再进入蒸发器。此处由于压气机的抽吸作用因而压强很低。液态氨将从冷库（低温热库）中吸热，使冷库温度降低而自身全部蒸发为蒸气。此氨蒸气最后被吸入压气机进行下一循环。

在夏天，可将房间作为低温热库，以室外的大气或河水为高温热库，用类似图3.20的致冷机使房间降温。在冬天则以室外大气或河水为低温热库，以房间为高温热库，可使房间升温变暖，为此目的设计的致冷机又叫**热泵**。空调器就是一种热泵，目前已应用于

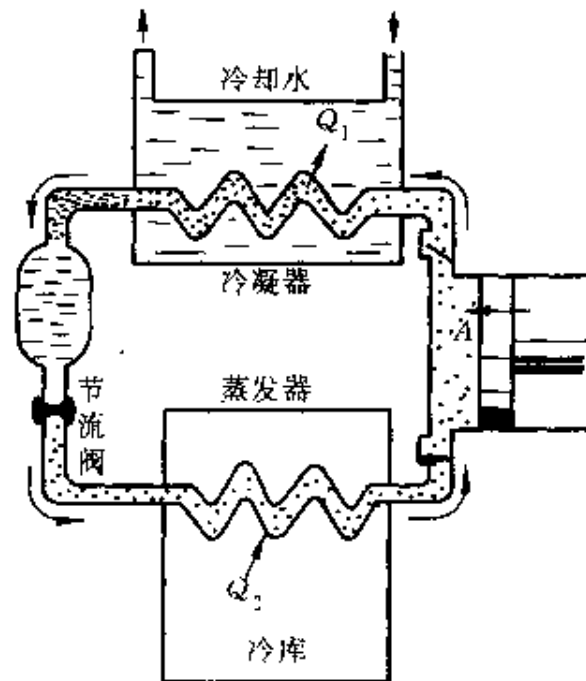


图 3.20 冰箱循环示意图

许多建筑中。

家用电冰箱的箱内要保持 $T_2 = 270\text{K}$, 箱外空气温度为 $T_1 = 300\text{K}$, 按卡诺致冷循环计算致冷系数为

$$w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{270}{300 - 270} = 9$$

这表示从做功吸热角度看来, 使用致冷机是相当合算的, 实际冰箱的致冷系数要比这个数小些。

提 要

1. **准静态过程:** 过程进行中的每一时刻, 系统的状态都无限接近于平衡态。

准静态过程可以用状态图上的曲线表示。

2. **准静态过程中系统对外做的体积功:**

$$dA = p dV, \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

功是“过程量”。

3. **热量**：系统和外界之间或两个物体之间由于温度不同而交换的热运动能量。热量也是“过程量”。

4. **热力学第一定律**：

$$Q = E_2 - E_1 = E - A$$

$$dQ = dE + dA$$

5. **热容**：

$$\text{摩尔定压热容 } C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$\text{摩尔定体热容 } C_{v,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

理想气体内能变化与 $C_{v,m}$ 的关系 $E_2 - E_1 = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT$

理想气体的摩尔热容：由能量均分定理可得

$$C_{v,m} = \frac{i}{2} R, \quad C_{p,m} = \frac{i+2}{2} R$$

迈耶公式 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

比热比 $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{i+2}{i}$

6. **绝热过程**：

$$Q = 0, \quad A = E_1 - E_2$$

理想气体的准静态绝热过程：

$$pV^\gamma = \text{常量}, \quad A = \frac{1}{\gamma-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$$

绝热自由膨胀 理想气体的内能不变，温度复原。

绝热节流膨胀 实际气体通过小孔向较低压强区域流动，温度可能改变。

7. 循环过程:

热循环 系统从高温热库吸热,对外做功,向低温热库放热。效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

致冷循环 系统从低温热库吸热,接受外界做功,向高温热库放热。

致冷系数
$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

8. 卡诺循环: 系统只和两个恒温热库进行热交换的准静态循环过程。

正循环的效率
$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

逆循环的致冷系数
$$w_c = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

9. 热力学温标: 利用卡诺循环的热交换定义的温标,定点为水的三相点, $T_3 = 273.16\text{K}$ 。

思考题

3.1 内能和热量的概念有何不同?下面两种说法是否正确?(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。

3.2 在 p - V 图上用一条曲线表示的过程是否一定是准静态过程?理想气体经过自由膨胀由状态 (p_1, V_1) 改变到状态 (p_2, V_2) ,这一过程能否用一条等温线表示?

3.3 气缸内有单原子理想气体,若绝热压缩使体积减半,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?

3.4 有可能对物体加热而不致升高物体的温度吗?有可能不作任何热交换,而使系统的温度发生变化吗?

3.5 一定量的理想气体对外做了500J的功,(1)如果过程是等温的,气

体吸了多少热?(2)如果过程是绝热的,气体的内能改变了多少?

3.6 理想气体经历如图3.21所示的各过程时,其热容是正还是负?

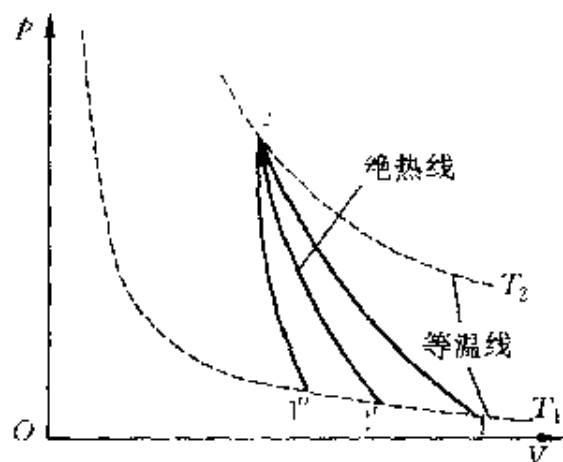


图 3.21 思考题3.6用图

- (1) $1 \rightarrow 2$ 过程;
- (2) $1' \rightarrow 2$ 过程;
- (3) $1'' \rightarrow 2$ 过程。

3.7 讨论理想气体在下列过程中, ΔE , ΔT , A 和 Q 的正负:

- (1) 图3.22(a)中的 $1-2-3$ 过程;
- (2) 图3.22(b)中的 $1-2-3$ 和 $1-2'-3$ 过程。

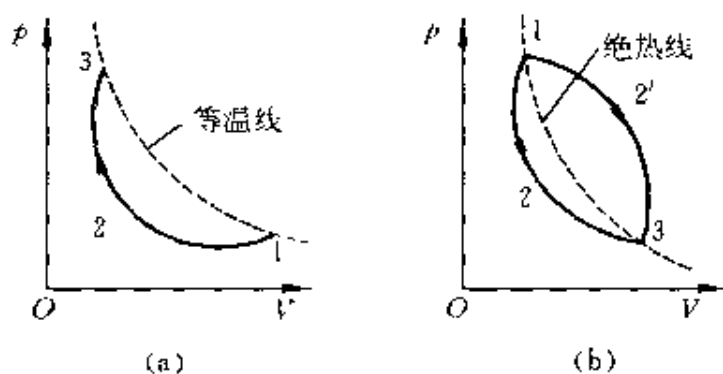


图 3.22 思考题3.7用图

3.8 某理想气体按 $pV^2 = \text{恒量}$ 的规律膨胀,问此理想气体的温度是升高了,还是降低了?

3.9 有两个卡诺机分别使用同一个低温热库,但高温热库的温度不同。在 pV 图上,它们的循环曲线所包围的面积相等,它们对外所做的净功是否相同?热循环效率是否相同?

3.10 一个卡诺机在两个温度一定的热库间工作时,如果工质体积膨胀得多些,它做的净功是否就多些?它的效率是否就高些?

3.11 在一个房间里,有一台电冰箱正工作着。如果打开冰箱的门,会不会使房间降温?会使房间升温吗?用一台热泵为什么能使房间降温?

习 题

3.1 使一定质量的理想气体的状态按图3.23中的曲线沿箭头所示的方向发生变化,图线的 BC 段是以 p 轴和 V 轴为渐近线的双曲线。

(1) 已知气体在状态 A 时的温度 $T_A = 300\text{K}$,求气体在 B, C 和 D 状态时的温度。

(2) 从 A 到 D 气体对外做的功总共是多少?

(3) 将上述过程在 $V-T$ 图上画出,并标明过程进行的方向。

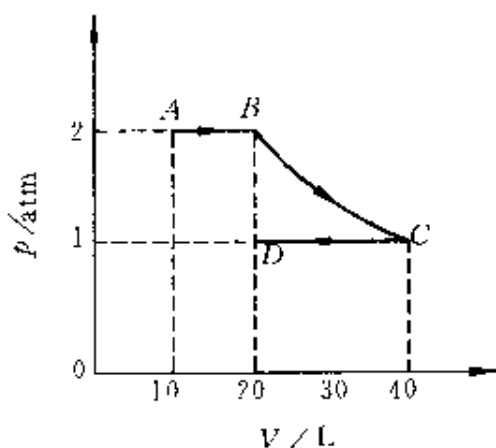


图 3.23 习题3.1用图

3.2 1 mol 范德瓦耳斯气体等温地由体积 V_1 膨胀到 V_2 的过程中对外

做功多少?证明当范氏系数 $a=b=0$ 时,这功的表示式与理想气体等温膨胀时做功的表示式相同。

3.3 一热力学系统由如图3.24所示的状态 a 沿 acb 过程到达状态 b 时,吸收了560J的热量,对外做了356J的功。

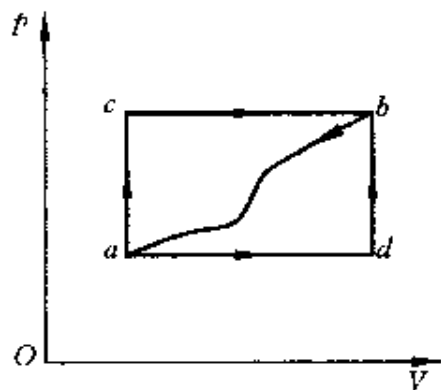


图 3.24 习题3.3用图

(1) 如果它沿 adb 过程到达状态 b 时,对外做了220J的功,它吸收了多少热量?

(2) 当它由状态 b 沿曲线 ba 返回状态 a 时,外界对它做了282J的功,它将吸收多少热量?是真吸了热,还是放了热?

3.4 64g 氧气的温度由 0°C 升至 50°C , (1) 保持体积不变; (2) 保持压强不变。在这两个过程中氧气各吸收了多少热量?各增加了多少内能?对外各做了多少功?

3.5 10g 氦气吸收 10^3J 的热量时压强未发生变化,它原来的温度是 300K ,最后的温度是多少?

3.6 一定量氢气在保持压强为 $4.00 \times 10^5\text{Pa}$ 不变的情况下,温度由 0.0°C 升高到 50.0°C 时,吸收了 $6.0 \times 10^4\text{J}$ 的热量。

(1) 求氢气的量是多少摩尔?

(2) 求氢气内能变化多少?

(3) 氢气对外做了多少功?

(4) 如果这氢气的体积保持不变而温度发生同样变化,它该吸收多少热量?

3.7 一定量的氮气,压强为 1atm , 体积为 10L , 温度为 300K 。(1) 保持

体积不变；(2) 保持压强不变。在温度都升到400K的过程中，各需吸收多少热量？这热量为什么不相同？

3.8 用比较曲线斜率的方法证明在 p - V 图上相交于任一点的理想气体的绝热线比等温线陡。

3.9 3mol 氧气在压强为2atm时体积为40L，先将它绝热压缩到一半体积，接着再令它等温膨胀到原体积。

(1) 求这一过程的最大压强和最高温度；

(2) 求这一过程中氧气吸收的热量、对外做的功以及内能的变化；

(3) 在 p - V 图上画出整个过程曲线。

3.10 2mol 氢气在温度为300K时体积为0.05m³。经过(1) 绝热膨胀；或(2) 等温膨胀；或(3) 等压膨胀，最后体积都变为0.25m³。试分别计算这三种过程中氢气对外做的功并说明它们为什么不同？在同一 p - V 图上画出这三个过程的过程曲线。

* 3.11 按准静态绝热过程模型证明：大气压强 p 随高度 h 的变化关系为

$$p = p_0 \left(1 - \frac{Mgh}{C_{p,m}T_0} \right)^{\gamma(\gamma-1)}$$

式中 p_0, T_0 分别为 $h=0$ 处的大气压强和温度， $C_{p,m}$ 为空气的摩尔定压热容。

3.12 试验用的一尊大炮炮筒长为3.66m，内膛直径为0.152m，炮弹质量为45.4kg。击发后火药爆燃完全时炮弹已被推行0.98m，速度为311m/s，这时膛内气体压强为 2.43×10^6 Pa。设此后膛内气体做绝热膨胀，直到炮弹出口。求：

(1) 在这一绝热膨胀过程中气体对炮弹做功多少？设 $\gamma=1.2$ 。

(2) 炮弹的出口速度(忽略摩擦)。

* 3.13 试证明：一定量的气体在节流膨胀前的压强为 p_1 ，体积为 V_1 ，经过节流膨胀后(图3.12)压强变为 p_2 ，体积变为 V_2 ，则总有

$$E_1 + p_1V_1 = E_2 + p_2V_2$$

热力学中定义 $E + pV \equiv H$ ，称作系统的焓。很明显，焓也是系统的状态函数。上面的证明表明，经过节流过程，系统的焓不变。

** 3.14 证明：系统等压过程中吸收的热量等于它的焓的增量。

** 3.15 按下述分析导出1mol 范德瓦耳斯气体的内能公式：

(1) 由于分子热运动的动能,它应该和理想气体一样,内能表示式中有和温度有关的一项,即 $C_{V,m}T$ (设 $C_{V,m}$ 为常量)。

(2) 由于分子间有引力,所以体积膨胀时,分子间距离增大,分子要克服此引力做功使分子间势能增大,宏观上气体的内能就增大。分子间引力作用宏观上表现为内压强 $p_m = a/V_m^2$ (见(2.35)式)。气体膨胀时克服此内压强做的功应等于体积变化所引起内能的变化。证明:在温度不变时,由于体积从 $V_{m,0}$ 变到 V_m 所引起的内能变化为 $(a/V_{m,0}) - (a/V_m)$ 。

(3) 综合上述两项可写出范德瓦耳斯气体内能公式为

$$E = C_{V,m}T - \frac{a}{V_m} + E_0$$

式中 E_0 为一常量。

3.16 一种测量气体的比热比 γ 的方法如下:一定量的气体,初始温度、压强、体积分别为 T, p, V_0 ,用一根铂丝通过电流对气体加热。第一次加热时保持气体体积不变,温度和压强各变为 T_1 和 p_1 。第二次加热时保持气体压强不变而温度和体积变为 T_2 和 V_1 。设两次加热的电流和时间均相同,试证明

$$\gamma = \frac{(p_1 - p)V_0}{(V_1 - V_0)p_0}$$

3.17 理想气体的既非等温也非绝热而其过程方程可表示为 $pV^n =$ 常量的过程叫多方过程, n 叫多方指数。

(1) 说明 $n=0, 1, \gamma$ 和 ∞ 时各是什么过程?

(2) 证明:多方过程中外界对理想气体做的功为

$$\frac{p_2V_2 - p_1V_1}{n-1}$$

(3) 证明:多方过程中理想气体的摩尔热容为

$$C_m = C_{V,m} \left(\frac{\gamma - n}{1 - n} \right)$$

并就此说明(1)中各过程的 C_m 值。

3.18 一气缸内贮有10mol的单原子理想气体,在压缩过程中,外力做功209J,气体温度升高1K。试计算气体内能增量和所吸收的热量,在此过程中气体的摩尔热容是多少?

3.19 如图3.25所示总容积为40L的绝热容器,中间用一绝热隔板隔

开,隔板重量忽略,可以无摩擦地自由升降。 A, B 两部分各装有 1mol 的氮气,它们最初的压强都是 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$,隔板停在中间。现在使微小电流通过 B 中的电阻而缓缓加热,直到 A 部气体体积缩小到一半为止,求在这一过程中:

- (1) B 中气体的过程方程,以其体积和温度的关系表示;
- (2) 两部分气体各自的最后温度;
- (3) B 中气体吸收的热量。

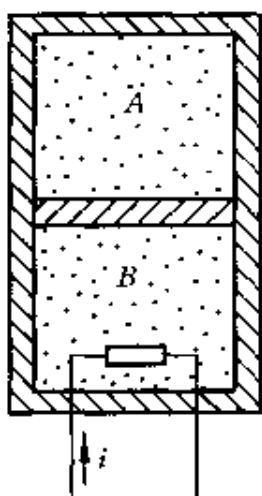


图 3.25 习题3.19用图

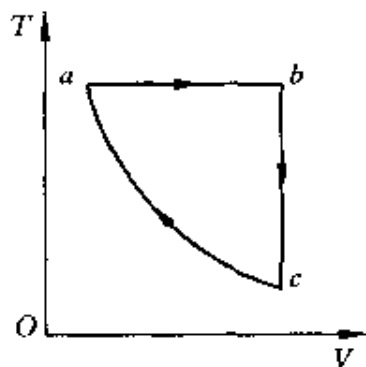


图 3.26 习题3.20用图

3.20 图3.26为一循环过程的 $T-V$ 图线。该循环的工质为 νmol 的理想气体,其 $C_{v,m}$ 和 γ 均已知且为常量。已知 a 点的温度为 T_1 ,体积为 V_1 , b 点的体积为 V_2 , ca 为绝热过程。求:

- (1) c 点的温度;
- (2) 循环的效率。

3.21 空气标准狄赛尔循环(柴油内燃机的工作循环)由两个绝热过程 ab 和 cd 、一个等压过程 bc 及一个等容过程 da 组成(图3.27),试证明此热机效率为

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

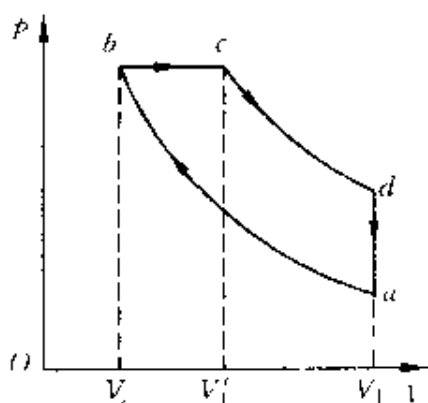


图 3.27 习题3.21用图

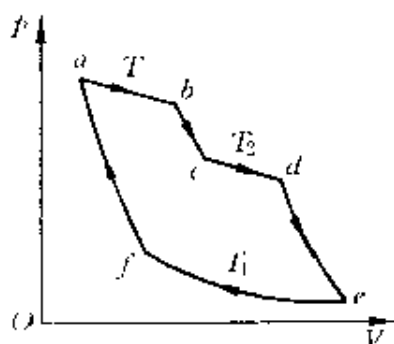


图 3.28 习题3.22用图

3.22 克劳修斯在1854年的论文中曾设计了一个如图3.28所示的循环过程,其中 ab, cd, ef 分别是系统与温度为 T, T_2 和 T_1 的热库接触而进行的等温过程, bc, de, fa 则是绝热过程.他还设定系统在 cd 过程吸的热和 ef 过程放的热相等.设系统是一定质量的理想气体,而 T_1, T_2, T 又是热力学温度,试计算此循环的效率.

3.23 两台卡诺热机串联运行,即以第一台卡诺热机的低温热库作为第二台卡诺热机的高温热库.试证明它们的效率 η_1 及 η_2 和这联合机的总效率 η 有如下的关系:

$$\eta = \eta_1 + (1 - \eta_1)\eta_2$$

再用卡诺热机效率的温度表示式证明这联合机的总效率和一台工作于最高温度与最低温度的热库之间的一台卡诺热机的效率相同.

3.24 有可能利用表层海水和深层海水的温差来制成热机.已知热带水域表层水温约 25°C , 300m 深处水温约 5°C .

(1) 在这两个温度之间工作功卡诺热机的效率多大?

(2) 如果一电站在此最大理论效率下工作时获得的机械功率是 1MW ,它将何以速率排出废热?

(3) 此电站获得的机械功和排出的废热均来自 25°C 的水冷却到 5°C 所放出的热量,问此电站将以何速率取用 25°C 的表层水?

3.25 一台冰箱工作时,其冷冻室中的温度为 -10°C ,室温为 15°C .若按理想卡诺致冷循环计算,则此致冷机每消耗 10J 的功,可以从冷冻室中吸

出多少热量?

3.26 一台致冷机的循环过程如图3.29所示(参看图2.12中的汽液转变过程),其中压缩过程 da 和膨胀过程 bc 都是绝热的。工质在 a, b, c, d 四个状态的温度、压强、体积以及内能如下所示:

状态	$T/^\circ\text{C}$	p/kPa	V/m^3	E/kJ	液体占的百分比
a	80	3	0.0682	1.959	0%
b	80	3.07	0.00946	1.171	100%
c	5	3.07	0.2202	1.015	54%
d	5	3	0.0515	1.641	5%

- (1) 每一次循环中,工质在蒸发器内从致冷机内部吸收多少热量?
- (2) 每一次循环中,工质在冷凝器内向外空气放出多少热量?
- (3) 每一次循环,压缩机对工质做功多少?
- (4) 计算此致冷机的致冷系数。如按卡诺致冷机计算,致冷系数又是多少?

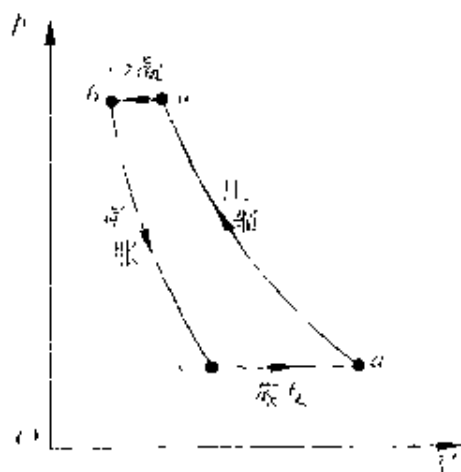


图 3.29 习题 3.26 用图

3.27 用空调器使在室外气温为 12°C 时,维持室内温度为 21°C 。已知传入室内热量的速率是 $5.8 \times 10^4 \text{ kJ/h}$,求所用空调器需要的最小机械功率是多少?

3.28 一定量的理想气体进行如图3.30所示的**逆向斯特林循环**,其中 $1 \rightarrow 2$ 为等温(T_1)压缩过程, $3 \rightarrow 4$ 为等温(T_2)膨胀过程,其它两过程为等体积过程。求证此循环的致冷系数和逆向卡诺循环的致冷系数相等,因而具有较好的致冷效果。(这一循环是回热式制冷机中的工作循环。 $4 \rightarrow 1$ 过程从热库吸收的热量在 $2 \rightarrow 3$ 过程中又放回给了热库,故均不计入循环效率计算。)

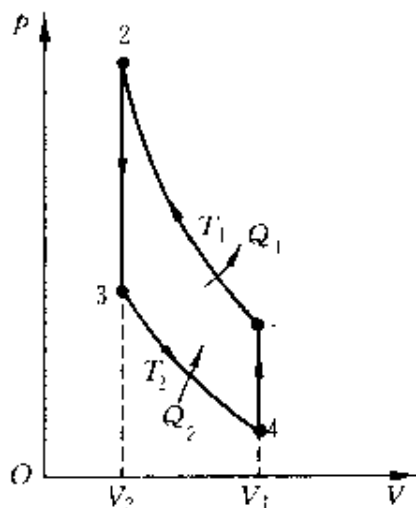


图 3.30 逆向斯特林循环

3.29 有一暖气装置如下:用热机带动致冷机,致冷机自河水中吸热而供给暖气系统中的水,同时这暖气中的水又作为热机的冷却器。热机的高温热库的温度是 $t_1 = 210\text{ C}$,河水温度是 $t_2 = 15\text{ C}$,暖气系统中的水温为 $t_3 = 60\text{ C}$ 。设热机和致冷机都以理想气体为工质,分别以卡诺循环和卡诺逆循环工作,那么每燃烧 1 kg 煤,暖气系统中的水得到的热量是多少?是煤所发热量的几倍?已知煤的燃烧值是 $3.34 \times 10^7\text{ J/kg}$ 。

科学家介绍

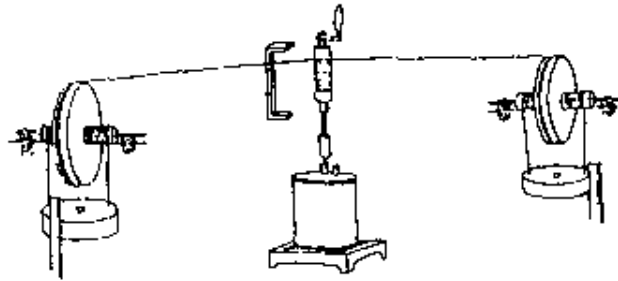
焦耳 (James Prescott Joule, 1818—1889年)

On the Mechanical Equivalent of Heat. By JAMES PRESCOTT JOULE, F.C.S., Sec. Lit and Phil. Society, Manchester, Cor. Mem. R.A., Turin, &c. (Communicated by MICHAEL FARADAY, D.C.L., F.R.S., Foreign Associate of the Academy of Sciences, Paris, &c. &c. &c.)*

(*Philosophical Transactions, 1850, Part I. Read June 23, 1849.)



焦耳像



In accordance with the pledge I gave the Royal Society some years ago, I have now the honour to present it with the results of the experiments I have made in order to determine the mechanical equivalent of heat with exactness. I will commence with a slight sketch of the progress of the mechanical doctrine, endeavouring to confine myself, for the sake of conciseness, to the notice of such researches as are immediately connected with the subject. I shall not therefore be able to review the valuable labours of Mr. Forbes and other illustrious men, whose researches on radiant heat and other subjects do not come exactly within the scope of the present memoir.

For a long time it had been a favourite hypothesis that heat consists of "a force or power belonging to bodies"†, but it was reserved for Count Rumford to make the first experiments decidedly in favour of that view. That justly

* The experiments were made at Oak Field, Whalley Range, near Manchester.

† Crawford on Animal Heat, p. 46.

焦耳在1849年宣读的论文及 他的实验装置图

1818年12月24日焦耳出生在英国曼彻斯特市郊的一个富有的酿酒厂老板的家中。从小跟父母参加酿酒劳动，没有上过正规学校。16岁时，曾与其兄一起到著名化学家道尔顿 (J. Dalton) 家里学习，受到了热情的帮助和鼓

励，激发了他对科学的浓厚兴趣。

19世纪30年代末英国有一股研究磁电机的热潮。焦耳当时刚20岁，也想研制磁电机来代替父母酿酒厂中的蒸汽机，以便提高效率。他虽然没有达到预期的目的，但却从实验中发现电流可以做机械功，也能产生热，即电、磁、热和功之间存在一定的联系。于是他开始进行电流热效应的实验研究。

1840至1841年焦耳在《论伏打电流所生的热》和《电的金属导体产生的热和电解时电池组所放出的热》这两篇论文中发表了实验结果。他得出“在一定时间内伏打电流通过金属导体产生的热与电流强度的平方和导体电阻乘积成正比”，这就是著名的焦耳定律。

接着焦耳进一步想到磁电机产生的感应电流和伏打电流一样产生热效应。于是他又做这方面的实验，并于1883年在《磁电的热效应和热的机械值》一文中叙述了他的实验和结果。他的实验是使一个小线圈在一个电磁体的两极间转动，通过小线圈的电流由一个电流计测量。小线圈放在一个量热器内的水中，从水温的升高可以测出小线圈放出的热量，实验给出了相同的结果：“磁电机的线圈所产生的热量（在其它条件相同时）正比于电流的平方”。他还用这一装置进行了机械功和热量的关系的实验，为此他用重物下降来带动线圈转动，机械功就用重物的重量和下降的距离求得。他得出的平均结果是：“使1磅水温度升高华氏1度的热量，等于（并可转化为）把838磅重物举高1英尺的机械功”。用现在的单位表示，这一数值约等于4.51J/cal。

1844年焦耳曾要求在皇家学会上宣读自己的论文，但遭到拒绝。1847年又要求在牛津的科学技术促进协会上宣读自己的论文，会议只允许他做一简单的介绍。他在会上介绍了他用铜制叶轮搅动水使其温度升高的实验，并根据实验指出：“一般的规律是：通过碰撞、摩擦或任何类似的方式，活力看来是消灭了，但总有正好与之相当的热量产生。”这里“活力”后来叫做动能或机械能。这样焦耳就从数量上完全肯定了热是能量的一种形式。它比伦福德在年前关于“热是运动”的定性结论在热的本质方面又前进了一大步。由于当时英国学者都相信法国工程师们的热质说，所以在会上这一结论曾受到汤姆孙（W. Thomson）的质问。但正是这种质问的提出，反而使焦耳的工作更受到与会的其他人的重视。

此后焦耳还做了压缩空气或使空气膨胀时温度变化的实验，并由此也计算了热功当量。他还进行了空气的真空自由膨胀的实验，并和汤姆孙合作做

了节流膨胀的实验，发现了节流膨胀后气体的温度变化的现象。这一现象现在就叫焦耳-汤姆孙效应，其中节流后引起冷却的效应对制冷技术的发展起了重要的作用。

1849年6月21日，焦耳作了一个《热功当量》的总结报告。全面整理了他几年来用叶轮搅拌和铸铁摩擦等方法测定热功当量的实验，给出了用水、汞做实验的结果。他用水得出的结果是772磅·英尺/英热单位，这相当于4.154J/cal，和现代公认的结果十分相近。

在这以后直到1878年，焦耳又做了许多测定热功当量的实验。在前后近四十年的时间里，他用各种方法做了四百多次实验，用实验结果确凿地证明了热和机械能以及电能的转化，因而对能量的转化和守恒定律的建立作出了不可磨灭的贡献。

应该指出，在建立能量守恒定律方面，焦耳的同代人，英国的格罗夫(W. R. Grove)、德国的迈耶(R. Mayer)、亥姆霍兹(H. Helmholtz)、法国的卡诺(S. Carnot)、丹麦的柯尔丁(L. A. Colding)、法国的赫恩(G. A. Hirn)，都曾独立地做过研究而得出了相同的结论。例如迈耶在1842年就提出能量守恒的理论，认为热是能量的一种形式，可以和机械能相互转化。他还利用空气的定压比热和定体比热之差算出了热功当量的值为3.58J/cal。(现在就把公式 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ 叫做迈耶公式。)迈耶后来曾和焦耳发生过发现能量守恒的优先权的争论，在英国未曾获胜，在他自己的祖国也遭到粗暴的、侮辱性的中伤。亥姆霍兹在1847年发表的《力的守恒》一文，论述了他的能量守恒与转化的思想，并提出了把这一原理应用到生物过程的可能性。他的这篇文章也曾受到过冷遇。卡诺早在1830年也意识到热质说的错误，得出过“动力不变”的结论，并且算出过热功当量的数值为3.6J/cal，可惜这是1878年在他的遗稿中发现的。当然，用大量实验事实来证明能量守恒定律，完全是焦耳的功绩。在1850年，他的实验结果就已使科学界公认能量守恒是自然界的一条基本规律了。

焦耳是一位没有受过专业训练的自学成才的科学家。虽多次受到冷遇与热讽，但还是不屈不挠地进行科学实验研究，几十年如一日。这种精神是很令人钦佩的。他在1850年(32岁)被选为英国伦敦皇家学会会员。1886年被授予皇家学会柯普兰金质奖章，1872—1887年任英国科学促进协会主席，1889年10月11日在塞拉逝世，终年71岁。

物理学与现代技术

II 热 泵

热泵是把热量由低温物体搬到高温物体的装置。从工作原理上讲，它实际上就是致冷机。不过在致冷机中，我们感兴趣的是它从低温物体吸出热量使之更冷；在热泵中，我们感兴趣的是它把热量送给高温物体，使之温度更高。

把致冷机用做热泵，首先是开尔文在1852年提出的。他曾为此设计了一台机器，但并没有制造。75年后希尔丹(J. B. S. Haldane)在苏格兰用这样的原理制成了一台热泵，利用室外空气的冷却来给自己的房屋供暖。目前热泵已经商品化，它的设计、制造、安装和运行已成为一门重要的实用技术了。

图 II.1 画出了一套向室内供暖的热泵的示意图。在由电动机带动的压缩机内首先把工质蒸气(如氨)进行压缩，使之变成高温高压的蒸气，这蒸气被导入室内管道(叫做凝结器)而凝结成液体，同时放出大量的热使室内空气温度升高而供暖，液化的工质通过节流阀变成低温低压的液体，即被导入室外的管道(叫做蒸发器)。在这里液体从室外气流吸热而迅速蒸发，蒸发形成的低压蒸气又回到压气机而被循环使用。

热泵的工作系数由向室内输进的热量和电动机压缩蒸气时消耗的功的比值来决定。商品热泵的工作系数在2~7之间。如果是5的话，电动机做1J的功，通过热泵就可以向室内供给5J的热。这比直接用电热(只能得到1J的热)要经济得多了。

如图 II.1 所示的装置在冬天可以利用来从室外冷空气吸热取暖。如果把换向阀转动90°，使压气机出口与室外管道相通，则在夏天就可以利用它从室内空气吸热而进行空调，这时热泵就成为冷泵了。

除了上述的“物理热泵”外，现在还在设计发展一种“化学热泵”，这种热泵利用某些化学物质的可逆反应。一种利用甲醇做工质的化学热泵的原理如图 II.2 所示。被太阳能收集器加热的流体温度可达130°C或更高，这热流体被导入装有甲醇-氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$)颗粒的发生器内。此化合物因吸

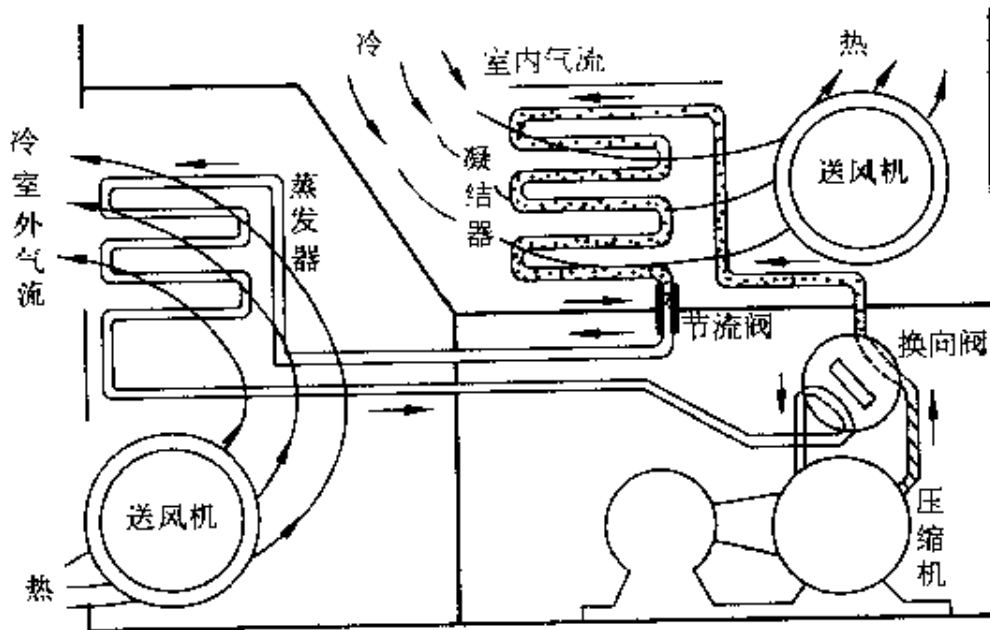


图 1.1 热泵

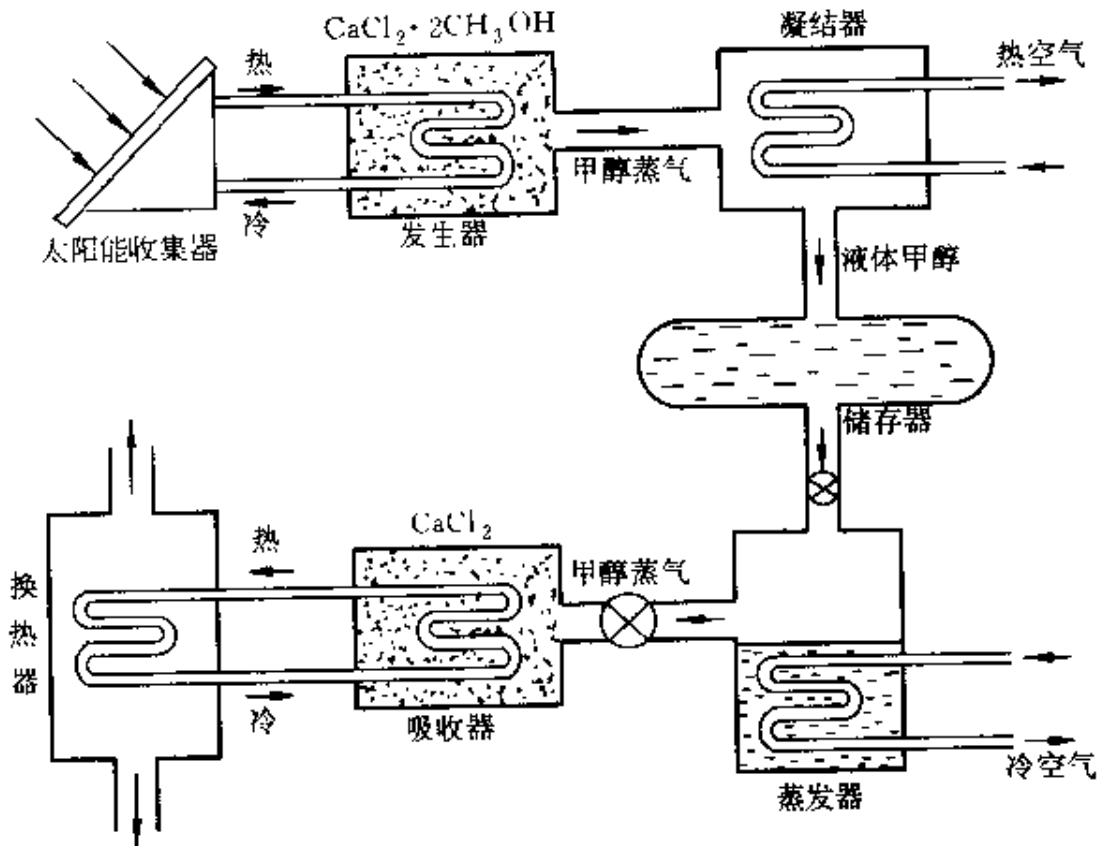


图 1.2 化学热泵

热而分解成 CaCl_2 和 CH_3OH 蒸气。甲醇蒸气温度可达 $120\sim 130^\circ\text{C}$ ，它进入凝结器后，被循环流动的空气冷却到 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 而凝结成液体。被加热到 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 的空气即可被用来供暖，液体甲醇被送入储存器而后又被导入蒸发器，在此处甲醇蒸发，从流动的空气中吸热而使之冷却。这冷空气可用于空调。此后低温甲醇蒸气通过阀门被导入装有干氯化钙颗粒的吸收器中。这干氯化钙能吸收甲醇蒸气而变回到甲醇-氯化钙。这一吸收反应是放热反应，放出的热量又可用来取暖。阀门起控制作用。打开时，甲醇蒸气能进入吸收器从而降低蒸发器中的压强使液体甲醇继续蒸发。关闭时，系统的工作停止。当吸收器中的干氯化钙几乎全部变成甲醇-氯化钙后，就可以把它当成发生器，而原来的发生器（此时已变成干氯化钙）又可当成吸收器来工作。

可以看出，整个过程最初要利用太阳能，这也是一种利用太阳能的好办法。液体甲醇储存器实际上是一个太阳能储存器。白天使此容器储满液体甲醇，夜晚打开阀门使此液体甲醇流入蒸发器，再进入吸收器被氯化钙吸收时就能放出热量以供使用。

物理学与现代技术

III 低温的获得

在物理学中，“低温”是指低于液态空气（81K）的温度。低温在现代技术与科学中有很重要的意义。在技术上，空气在低温液化后可以通过分馏而得到氧气、氮气、氩气等供工业各方面的应用。在生物科学上低温环境用来保存活体，例如现在已应用于良种奶牛精液的保存以传播优良品种。用低温可以使某些材料具有超导性质，并在广泛地利用来产生强磁场。对低温条件下物理现象的研究在理论上也具有重要的意义，这方面最著名的例子是，吴健雄等人利用低温条件做的⁶⁰Co衰变实验证实了李政道、杨振宁提出的宇称不守恒理论，从而对粒子物理的发展产生很大的影响。

低温最初是通过空气的液化获得的，现在液态空气的生产已很普遍了。一种商品空气液化装置就是用氮气与氧气的致冷机，在其中氮气进行斯特林致冷循环，利用这种致冷机可以达到300K到12K的低温，将空气液化后，就可以用分馏的方法得到液氧（在1atm下的沸点为90.2K）和液氮（1atm下沸点为77.3K）。在很多实验中都可用液氮来维持所需的低温。当气体进行近似的可逆绝热膨胀时，因为气体分子给小片做功而使自身温度降低。这也是液化气体获得低温的一种方法。

还有一种液化气体的方法可利用节流-汤姆孙效应，即气体经过节流时会降温的效应。实用的这种气体液化装置如图III.1所示。待液化气体先受压缩机A压缩而成为高温高压的气体，再沿等压进入冷却器B，被水或空气冷却后仍保持相当大的压强，然后又被引入节流换热器C的内管再从小口流入容器D中。由于小口有节流作用，所以气体从小口喷出后温度降低，这低温低压的气体经过节流换热器外套管而回到压缩机中重新被压缩。之所以用节流换热器是想用经过节流而较冷的气体来冷却未经节流的气体，这样在节流后温度会更低。由于压缩机的作用，气体经过几次循环，温度就可以达到部分液化的程度。液化的气体可以从下面的管道取走。

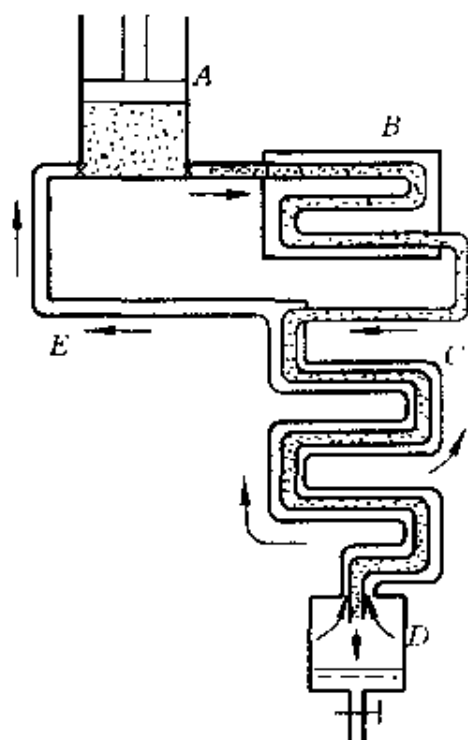


图 1. 1 节流液化气体装置

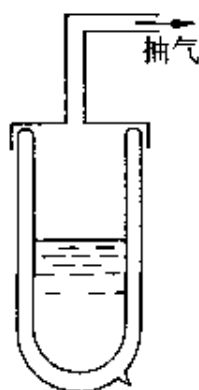


图 1. 2 蒸发降温

节流降温方法的优点是,它在节流处没有运动部分,因而不需要润滑。但由于气体必须在低于某温度时通过节流才能降温,所以节流前必须预冷。液化氢气时需要用液氮来预冷,液化氦气时需要用液氦来预冷……

实际上常把与绝膨胀和可逆绝热膨胀联合起来使用。先用可逆绝热膨胀使气体温度降低到所需的温度,然后再通过节流使之变成液体。液氮一般就是这样制取的,可达到4.2K的低温。

液体蒸发时要吸热,如果这对外界不供给热量,液体本身温度就要降低。利用这种方法可以使液态气体温度再一步降低。如图1.2所示,密闭的杜瓦瓶中装有液态气体。当用抽气机将液面上的蒸气快速抽走时,液体温度就降得更低。通过这个方法用液态氮可达到1.25K的温度,用液态 ^4He 可达到1K,用液态 ^3He 可以达到0.3K。

更低的温度是用顺磁质的绝热消磁而得到的,顺磁质的每个分子都具有固有的磁矩,它的行为像一个微小的磁体一样,在磁场的作用下要沿磁场排列起来。此时若将顺磁质和外界绝热隔离,当撤去外磁场时,由于它的内能减

小，温度就要降低。一种这样的装置如图 1.3 所示。装顺磁盐（如硝酸铈镁 $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ）的容器安置在液氮内的两个超导磁极中

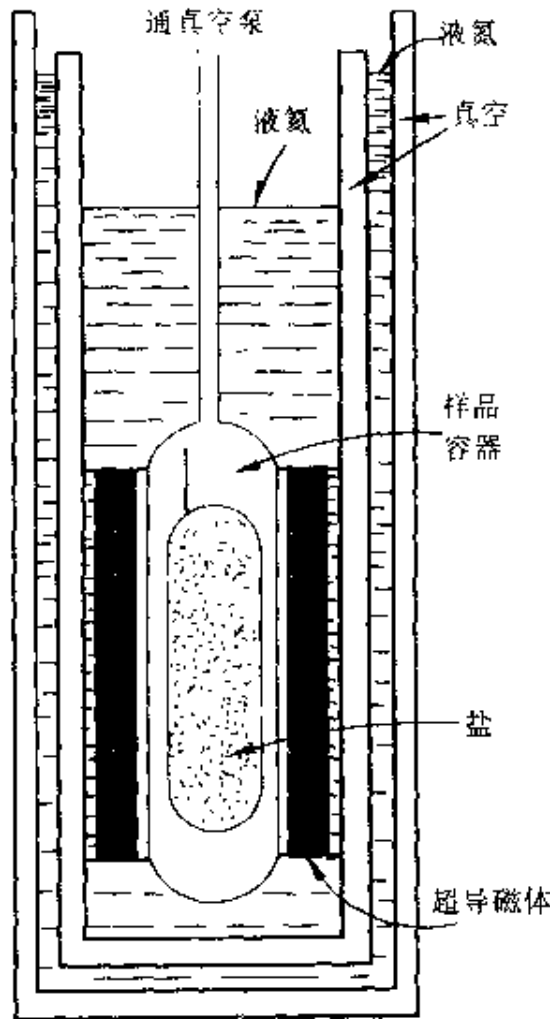


图 1.3 绝热退磁降温装置

间，先在容器中通入氦气。当磁场加上时，顺磁盐被磁化而温度升高。这时它周围的氦气作为导热剂使它很快与周围液态氮达到热平衡。然后抽走容器中的氦气使顺磁盐与外界绝热。这时再撤去磁场，顺磁质的温度就可以降到 10^{-2} 甚至 10^{-3}K 。如果在这样的低温下，再用类似的步骤使原子核进行绝热退磁，就可以得到更低的温度。关键雄在实验中就是用绝热退磁法得到所需的低温而证实了宇称不守恒的预言。

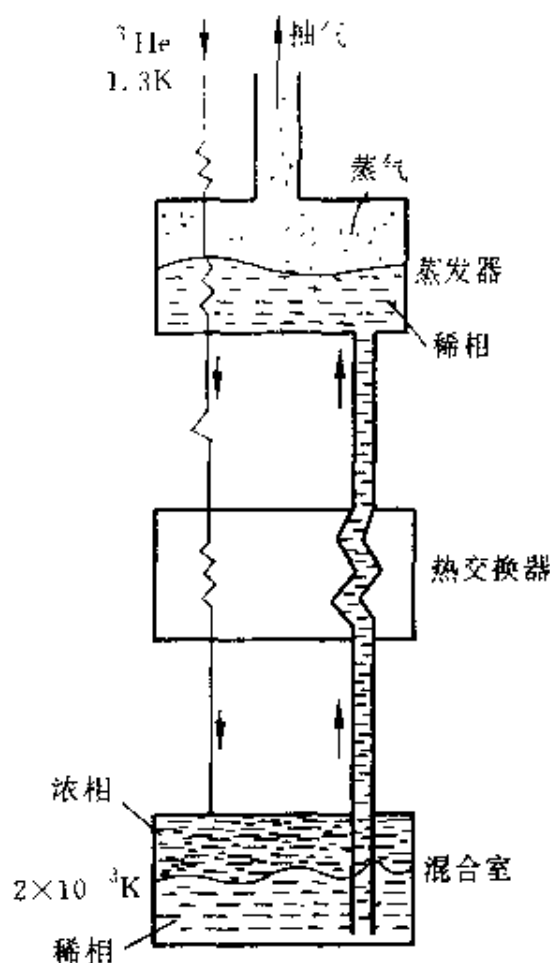


图 3.4 稀释致冷机示意图

1951年伦敦 (F. London) 提出了一个稀释致冷的办法。1978年根据这种想法制成的稀释致冷机已可以保持 $2 \times 10^{-3} \text{K}$ 的低温。这种致冷机是根据 ^1He 和 ^3He 的混合液体的相变规律而设计的，其构造示意图如图 3.4 所示。由液态 ^1He 的抽气蒸发而温度达到 1.3K 的 ^3He 液体被压入穿过蒸发器的管道又被冷却一次，此后又穿过一个热交换器进一步冷却，然后进入最下面的混合室中。在混合室中 ^1He 和 ^3He 的混合液体分为两相（即有明显分界面的两部分），上面是富 ^1He 的浓相，下面是贫 ^3He 的稀相。在这个温度下 ^3He 表现得相当活跃，将由浓相向稀相大量扩散，而 ^1He 表现得惰性大，好像只是给 ^3He 提供了活动的空间。它们的行为的差别需用量子力学来说明，但可以用液体在空气中蒸发作类比。液体急速蒸发时温度要降低，此处， ^1He 穿过

分表面向稀相“蒸发”时温度也要降低。由于上面的真空泵不断抽走 ^4He ，这一“蒸发”就不断地继续进行，因此，这里的温度就可达到 $2 \times 10^{-3}\text{K}$ 。

赫尔辛基工业大学的一个实验小组的低温系统用了一级稀释致冷和两级原子核绝热去磁，得到了 $2 \times 10^{-4}\text{K}$ 的低温。

1975年，亨斯(Hansch)和肖洛(Shawlow)提出可以利用对射激光束来冷却中性原子。这种激光冷却的方法在其后20年中得到了很大的发展。1995年曾利用此方法将铯原子冷却到 2.8nK 的低温。宋棣文等曾利用此方法将一群钠原子降到 24pK 的低温。关于激光冷却的原理见本书第五册《量子物理》中“今日物理趣闻 A 激光冷却与捕获”。

今日物理趣闻

B 能源与环境

B. 1 各式能源

在生产、生活的各个方面,人类每时每刻都在利用着能量,提供能量的物质叫**能源**。在人类历史上,最早利用的是柴草,其后逐渐发展到煤炭、石油、天然气以及核能等。最初柴草和煤炭还只是用来取暖和做熟食,作为动力来源的主要还是人力和畜力,金字塔、长城、运河、宫殿等伟大建筑都是靠无数劳力组成的“人海战术”完成的。人们也利用了水力和风力这种自然力。我国东汉时代(公元初年)的杜诗,就曾做了**水排**(一种水轮机)来推动炼铁炉的风箱(图 B. 1)。黄河上游的人很早就利用水车及取黄河水进行灌溉。帆船是利用风力的最普通的例子,我国明代(15世纪)郑和七次下西洋直达非洲东岸所

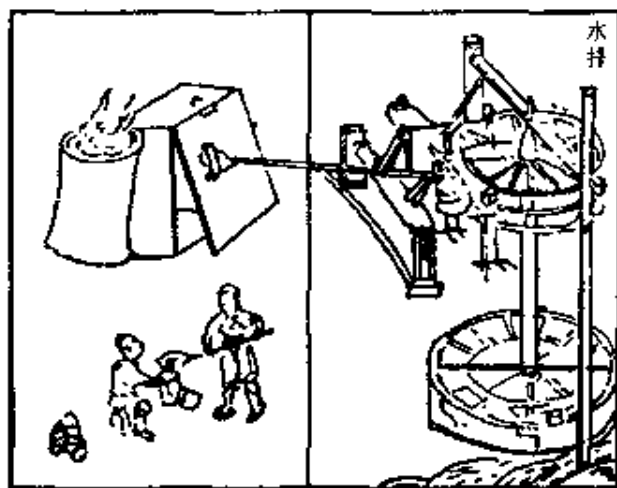


图 B. 1 水排

乘坐的长150m宽56m的大船就是风力推动的。直到19世纪中叶,西方工业革命由于蒸汽机的发明而兴起,其后能源才逐渐地转为大部分用来提供动

力。在今天,能源已成为发展国民经济和提高人民生活水平的重要物质基础,生产发达的国家都是以雄厚的能源工业为支柱的。

目前人类已经和可能利用的能源种类及储量如表 B.1 所示(因为是估计值,所以各资料来源的数值常有相当大的差别)。

表 B.1 世界能源储量(折合标准煤)

能源种类		储量
再生能源	太阳能(以地球全部辐射能)	870 000亿吨/年
	水能	24亿吨/年
	风、波浪	80亿吨/年
	地热	0.6亿吨/年
	潮汐	0.64亿吨/年
非再生能源	煤	64 000亿吨
	石油	4 100亿吨
	天然气	4.04×10^6 亿 m ³
	油页岩	31 000亿吨
	²³⁵ U	300亿吨
	钍	10 ⁹ 亿吨
	氦	10 ¹² 亿吨

目前,全世界每年消耗的能源,总共约折合1.2亿吨标准煤^①,其中以石油、天然气和煤为大宗。据专家预测,石油和天然气再过70年就差不多用光了。油页岩储量多,目前几乎没有被利用,但由于炼油技术问题,还不清楚可利用到什么程度。煤的利用要乐观一些,据预测,现余储量还可以用300到400年。

煤、石油和天然气的应用约1/3是取暖,其余用于工业和交通。这些化石能源的利用,目前主要遇到了两个大问题。其一,这些化石能源都是很宝贵的化工原料(实际上全世界石油和天然气产量的75%做了化工原料,我国还不足5%),把它们都烧掉实在是资源的浪费。其二,化石燃料的燃烧严重地污

^① 1kg 标准煤发出能量(热)29.3MJ。

染了大气,会给人类带来很大的灾难(见 B.3)。因此,人们正在不断地寻找新的干净的能源。

目前利用较多的新能源是**裂变核能**。现在世界上已有400多座裂变核电站,发电量3亿千瓦,占世界总发电量的15%。有的国家,如法国和比利时,已超过国家总发电量的一半。这种能量目前还主要来自 ^{235}U 的裂变。 ^{235}U 在天然铀中只占0.7%,储量很少。目前已发展了一种增殖堆,能使天然铀中99.3%的 ^{238}U 俘获快中子而变成可作裂变能源的 ^{239}Pu 。这项技术的成熟及广泛使用将使铀的储量使用延长到几百年。目前也还正在研究一种使 ^{232}Th 俘获中子变成可裂变的 ^{233}U 的技术,它的成功将使裂变核能的应用更加前途光明,因为地壳内钍的蕴藏量估计可以开采数千年。

裂变核能的主要缺点是它的放射性危害,放射性废弃物的处理和遗弃也是很难办的问题,意外事故将造成较大的灾害。1979年美国三里岛核电站因水泵系统故障引起堆芯过热而受到严重损坏,曾有放射性蒸气外泄,幸无直接人身伤亡,1986年前苏联切尔诺贝利核电站因值班人员失职引起反应堆失控,堆芯熔化引起爆炸,致使大量放射性物质外泄,造成了相当大的放射性污染灾害,有31人直接死于这次事故。尽管如此,和已建成的400多座核电站的安全运行比较起来,事故出现的概率还是相当小的,也是在人类开拓新能源的道路上难以完全避免的。据估计,一个人一年内由于核反应堆事故而死亡的概率比死于车祸和空难的概率都小得多,约为前者的百分之一和后者的五万分之一。当然,对于核电站附近的居民来说,核事故引起灾难的可能性会大一些,但并不比自然的或人为的灾害引起危害的可能性更大。日益完善的技术会使核电站的安全达到令人无需忧虑的程度。

比较干净而且更有效的核能是**聚变核能**,它利用海水中大量存在的氘,其储量足够人类用上几百亿年,但目前聚变的关键问题—— 10^8K 的高温条件——还没有完全得到技术上的解决,“室温核聚变”还处在初始的实验阶段,因而聚变在近期(二三十年)还不是可利用的能源。(参看本书第三册《电磁学》中“今日物理趣闻 B 等离子体”)

地球上可利用的无尽的能源是**太阳能**,地球表面每年接收的太阳能约等于当今全世界年消耗能量的一万倍。实际上地球上绝大部分能量都来自太阳能。**水能、风能、波浪能**是太阳能使地球大气流动与使海洋中的水形成水—云—雨—水大环流的结果。化石燃料来自地质古代埋入地下的植物,而植物是

靠太阳光引起的光合作用生长的。在这些能源中,除化石燃料外,目前应用较多而且十分干净的就是水能,目前全世界发电量的1/4来自水电站。风能也受到各国的重视,但因风能受地理条件、气候条件的限制,而且风能很稀薄,例如速度为10m/s,截面1m²的风的动能不过1.3kW,所以风能的应用受到很大限制。大海浪涛也是巨大的能源,但因其波动无规则所以技术上有较大困难。目前已设计制造了小型海浪发电机供航标灯用电。我国在广东珠海万山岛已建立了我国第一座波浪发电站。

直接利用太阳能最干净,用黑色吸热材料和水管就能做成简单的家用暖水装置(图B.2),利用凹面镜汇聚太阳光可制成家用的太阳灶,也可以做成大型的太阳炉,法国在奥德罗建造了一个大太阳炉,它用63块平面镜组成一个大抛物面镜,可以把600kW的太阳能汇聚到直径为30cm的焦点上。此处温度可达4000℃,曾被用来做蒸压研究。美国在加利福尼亚的毛加伏沙漠中建立了一个实验太阳能电站,镜面阵列占地0.5km²,中心塔上的锅炉为100kW的发电机提供足够的蒸气。

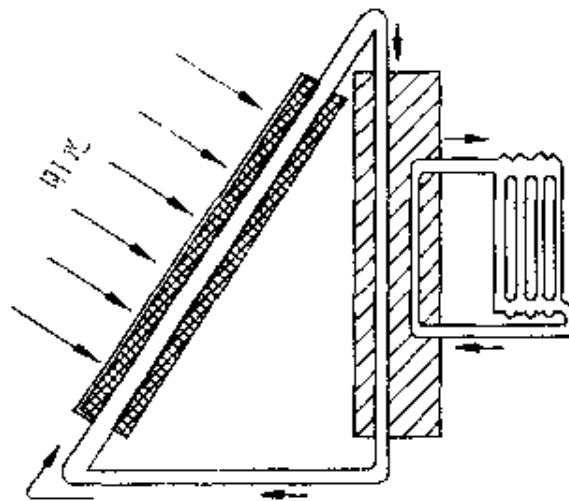


图 B.2 简单阳光取暖装置

直接利用太阳能的另一种装置是太阳能电池。这种电池目前已有多种应用,从小计算器到太空飞行器都用它做电源,但功率都不大,这是因为目前太阳能电池板的材料很贵而且能量转换效率较低(约15%)的缘故。曾经有人设想把大面积(4km×12km)的太阳能电池板放置在地球上空的同步卫星轨道上,它接受的太阳能转变为电能后再用无线电微波的形式发送到地面的接

收站。据报道,美国宇航局正在进行这种研究,计划建一座这样的功率为 $8 \times 10^4 \text{ kW}$ 的“宇宙电站”。

利用太阳能使水分解来生产二次能源氢气,或是借助太阳光引起的某些化学反应而把太阳能储存在某些化学制品中,这些也都是人们正在研究的利用太阳能的方法。

当前人们利用的非太阳能能源除核能外,还有**地热**和**潮汐能**。温泉、蒸汽喷泉和温度高到几百度的浅层岩石都是地热资源,许多地区已开发利用。例如冰岛能源的大部分取自地热,有一半人口用地热取暖。由于月亮(以及较小程度上由于太阳)的引力作用而形成的潮汐也是能。我国的钱塘江口,涨潮和退潮时海面高差可达 10 m ,就是有很大利用价值的潮汐能源。法国已在朗西河口建成了潮汐电站,平均发电能力为 27 MW ,它的水轮机是特殊设计的,可以倒转,以便也能利用退潮时的海水流。

B.2 我国能源的利用

能源也是我国经济发展的物质基础,建国以来,我国能源工业已有很大发展。从1949年到1995年,煤年产量由0.3亿吨增到13亿吨,石油由12万吨增到3亿吨,发电量由13亿度(1度即 $1 \text{ kW} \cdot \text{h}$)增到11000亿度。尽管如此,仍然满足不了快速增长的经济建设和人民生活的需要;采取进一步的适当政策和措施,大力发展能源工业,仍然是非常迫切的任务。

我国能源结构**以煤为主**,1995年煤占总能源的75%,70%的火电厂以煤作燃料。根据我国资源条件与技术水平,今后几十年内这种能源结构不会改变,但这种能源结构带来很大困难,除了造成严重污染引起的困难外,煤的运输是个大问题。我国煤资源丰富,但煤的分布很不均匀。全国煤储量在京广路西占85%,路东只占15%;秦岭淮河一线以北占74%,以南只占26%。我国经济发展较快地区又处东南沿海,所以形成了西煤东运、北煤南运的强大煤流。煤占了铁路货运的40%,这给交通造成了繁重压力,而且增加了火电成本,这个问题可以通过多建坑口、路口、港口电厂得到缓解,但这又需要建造高电压输电设备。

我国石油和天然气生产已有很大发展。1997年我国产油3亿吨,天然气350亿立方米,我国石油储量还算丰富,可采储量达100到230亿吨,专家估

计,大概可以开采50年。油气分布很大一部分在近海大陆架和西部沙漠高原,这对开采、运输和利用都造成了较大的技术难度,尽管如此,近年来沙漠和海上油气田也得到了快速的发展。

1997年我国水力发电量为2200亿度,占总发电量的20%。我国水能资源占世界第一位,可开发容量3.7亿千瓦,可年发电1.9万亿度,但分布也不均匀。西藏、云南、四川、重庆占全部水力资源的65.3%,开发也有较大困难。专家们预测,到2040年,我国水电将开发完毕,其时水电占总发电量的24%,只占总能源的10%。

我国也已注意到风能和地热的利用,例如在内蒙草原上已建立了小型风力发电站(图B.3),在西藏建起了地热电站等。

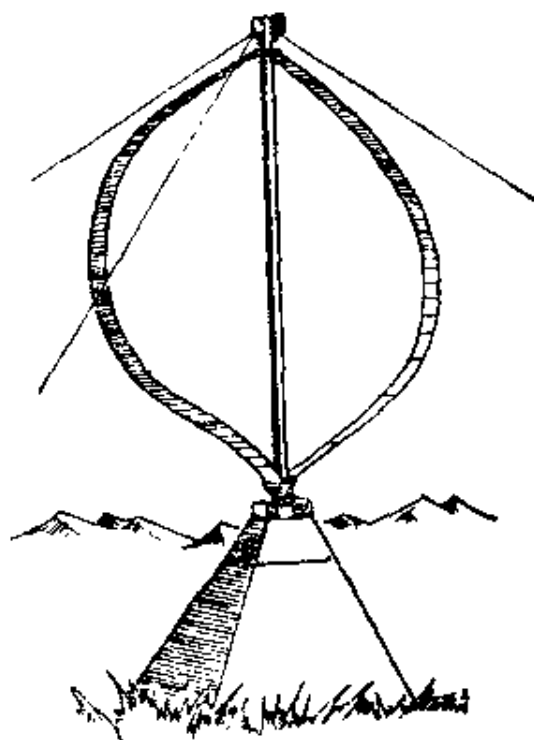


图 B.3 北京远郊区的φ型风力发电机

根据上述我国能源利用情况,考虑到我国经济发展前景,专家们提出了应积极发展核能的建议。过去由于对我国能源盲目乐观,对核电的安全和经济性存在疑虑,缺乏长远打算,虽然在核武器方面取得了重大成就,可是“有核无能”,核电事业发展较慢,但目前发展较快。我国自行设计建造的300MW的浙江秦山核电站和引进的具有两座900MW发电机的广东大亚湾核电站

都已建成发电,目前还正在建设岭澳、连云港等核电项目。还可以提及的是,除发电外,利用核能供热也是取代煤资源的一个好办法。清华大学已建成一个5MW 低温供热试验堆,并已为北方某城市设计实用低温供热系统。目前还正在建造一座10MW 的高温气冷堆。

能源问题除了开源以外,还要注意节流,即要注意节约能源。据世界资源研究所的一份报告中说,每生产1美元的国民生产总值,中国耗能最多,是耗能最少的法国的5倍,日本的4.4倍,美国的2.9倍。1997年我国人均使用能量0.7kW,只及世界人均值的1/3,但估计效率只有30%。这些数字都说明我国能源利用的浪费严重,也说明能源利用的潜力很大,应该大力节约能源。节能最主要的是工业用能源的节约,例如改进生产设备,设计制造耗能少的器件、机器和车辆,淘汰效率低的“能老虎”等,更多地利用铁路和水路也能大量节约能源。

B.3 人类环境问题

人类环境污染已成为当代世界范围内危及人类生存的问题,它已受到各国政府和科学家的普遍重视。

环境污染严重的首推大气污染,它主要是大量使用化石燃料以及大规模烧毁森林的结果,城市中汽车排放的尾气也是重要的大气污染源。1 000MW 的煤电站年排烟尘(包括粉尘、CO 等)100万吨,SO₂ 6万吨,强致癌物苯并芘630kg。大气污染直接有害于人的健康。1952年12月伦敦的“死雾”就是燃煤产生的粉尘造成的恶果,由大气中的SO₂形成的酸雨不仅直接破坏森林,使农作物和水果减产,而且严重污染水资源,使鱼类、动物和人受到危害。我国是大气污染最严重的国家之一。1997年我国工业粉尘排放量约为1 000万吨,烟气(CO、碳氢化合物、氮的氧化物等)排放量3 000万吨,SO₂排放量为2 316万吨,其中烟尘的73%和SO₂的90%来自煤的燃烧。而我国主要能源是煤!城市污染特别严重而且日益加剧,北京市的雾气随着工业的发展也越来越严重了。1671年孙承泽在《天府广记》中曾写有,从北京以西60km 的百花山上,可以看到北京城;从北京以西23km 的香山上,可以看见故宫的黄屋顶。这些在现今已很难实现了。据记录,50年代北京每年平均“烟雾日”为45天,70年代为100天,1980年为150天,1981年为199天,现在更多了。现在

北京的大气中颗粒浓度大约是东京的15倍和伦敦的2倍,肺癌发病率是全国平均发病率的3倍。其它城市有的还要严重,如本溪市全年一半时间能见度只有30到50m,重庆酸雨的pH值已达3.35。全国每年因大气污染造成的经济损失达数百亿元。

化石燃料燃烧的后果还引起了一种重要的世界性污染——热污染或温室效应。这是由于化石燃料燃烧生成的大量CO与空气中氧结合生成的CO₂造成的。1995年全球CO₂排放量为220亿吨,其中美国50亿吨,中国30亿吨。CO₂允许短波辐射透过,但能吸收热辐射(红外线)。因此,如大气中有大量的CO₂,大阳光直射地面,但地面增暖后放出的热辐射则难于散向太空。这样地球表面温度就会上升,这就是温室效应。过去50年里,大气中CO₂约增加了10%。近几年,大气中CO₂含量正以每年1.5/10⁶的速度增长。我国竺可桢教授指出,过去5000年我国气温上升了约2℃。世界气象组织等估计,由于CO₂的增多,再过50年全球气温就将上升1.5到4.5℃,从而使海水升温膨胀,极地冰雪融化,海平面上升0.2到1.4m。这将淹没大片经济繁荣的沿海地区。同时全球气候格局也会发生重大变化,风暴与旱涝灾害增多,灾情加重。中纬度地区将变得酷热难忍,森林草原失火增多,土壤盐碱化、沼泽化和沙漠化加剧。

和大气污染有直接关系的是水污染。地球上虽然有大量的水,但96.5%是不能直接饮用或工业用的海洋咸水,其余3.5%的陆地淡水中,可供人类采用的河湖经流水和浅层地下水仅占0.35%,即约90000亿吨/年。但因每年降雨时间和地域分布不均,城市人口膨胀,工农业用水和生活用水迅速增加,特别是由于水的污染,使得世界各国,特别是大城市都感到水资源紧张。水污染主要是由于工业废水的排放。全世界目前每年工业和城市排放废水5000亿吨,有18亿人口饮用未进行处理的受过污染的水。我国水污染也很严重。1997年废水排放量为600亿吨,使80%的江河湖泊受到不同程度的污染。河水污黑发臭,时时泛起白沫。水污染对人类以及动物鱼类生存的危害是显而易见的,我国因水污染经济年损失约400亿元。

森林是人类的自然生态环境的重要组成部分。它不但蕴藏有大量宝贵的财富,是各种野生动物的栖息场所,涵养水源,而且还吸收大量CO₂可抵消温室效应。但是近年来,世界森林资源遭到严重破坏。占地球上森林面积1/3,聚集了人类1/5的淡水资源,向人类提供50%的新鲜氧气的亚马孙热带雨

林,近20年来已被毁20%。全世界森林面积正以每年1 800万公顷的速度被破坏。水土流失使每天就有4万公顷土地变为沙漠。我国情况也十分严重。由于森林遭到破坏,建国以来水土流失面积达36 700万公顷,流失总量50亿吨,这相当于全国耕地年损失1cm厚的沃土层,年带走氮、磷、钾成分等于全国施肥量。近几年平均水旱灾面积达5亿亩,比建国初期增加了65%。森林破坏造成的经济年损失为115亿元。多么严重的后果!1998年夏季发生了长江和嫩江特大洪灾,直接经济损失达2 551多亿元。我们应该采取各种措施保护现有森林资源并多多植树造林

近几年又出现了拯救臭氧层这一全球性环境问题。臭氧层存在于离地面15到50km高的同温层中,它阻挡了太阳99%的紫外辐射,保护着地球上的生命。1985年英国南极考察队发现南极上空臭氧层出现“空洞”,该处臭氧含量只有正常情况的一半甚至40%,目前空洞还在扩大。其后北极上空也发现了臭氧空洞,又发现世界大部分人口居住的北纬30°到60°地区冬季臭氧层减少5%到7%。科学家认为,臭氧层减少1%,射到地面上的太阳紫外线辐射增加2%。这样,皮肤癌、白内障发病率将增加,海洋生态平衡将遭破坏,使农作物减产。紫外线的大量射入还会进一步增强温室效应。据研究,臭氧层的减少主要是由于氟氯烃,这种化工产品发明于1930年,目前大量应用在制冷空调设备、灭火器、泡沫塑料和电子工业中。工业和生活中排出的大量氟氯烃飘浮到同温层高空,受太阳紫外线作用产生出游离氟原子,一个氟原子就能破坏近10万个臭氧分子(O₃)。这样严重的污染已引起各国的注意。1987年国际会议规定从1989年元旦到20世纪末使氟氯烃的生产减少50%。1989年3月西欧共同体和美国宣布到20世纪末停止生产氟氯烃。在减少氟氯烃方面,工业发达国家担负着主要责任,因为据统计,目前美国、日本和欧洲生产的氟氯烃占世界总产量的96%,消费占全世界的84%。这个任务是艰巨的,因为找到氟氯烃的代用品尚需时日,而且即使全部停止使用氟氯烃后,要完全恢复臭氧层也要经过100多年的时间

由上述可知,人类社会正面临着环境恶化的严重威胁。这不但需要各国在自己的经济发展中加以注意,而且需要国际社会的努力合作。1992年在联合国环境与发展大会上,100多个国家的首脑共同签署了《地球宣言》,提出全世界要走可持续发展的道路,既要符合当代人的利益,也要不损害未来人的利益,人人都要关心并且参与自己周围环境条件的改善。

第4章 热力学第二定律

上一章讲了热力学第一定律,说明在一切热力学过程中,能量一定守恒。但满足能量守恒的过程是否都能实现呢?许多事实说明,不一定!一切实际的热力学过程都只能按一定的方向进行,反方向的热力学过程不可能发生。本章所要介绍的热力学第二定律就是关于自然过程的方向的规律,它决定了实际过程是否能够发生以及沿什么方向进行,所以也是自然界的一条基本的规律。

本章先用实际例子说明宏观热力学过程具有方向性,然后用热力学第二定律总结关于这一方向性的规律。接着说明这一规律的微观本质,并从微观上引进熵的概念来定量地表示这一规律:熵是系统内分子运动无序性的量度,实际热力学过程总是沿着使自然界熵增加的方向进行。一个系统的熵的改变可以根据系统的状态参量的变化进行计算。本章从熵的微观定义公式推导出熵的宏观计算方法,并用实例说明熵增加原理的实际意义,包括它对能量转化的影响,即能量退降的问题。

4.1 自然过程的方向

自然界的一切实际热力学过程都是按一定方向进行的,反方向的逆过程不可能自动地进行。下面举三个典型的例子。

1. 功热转换

转动着的飞轮,撤除动力后,总是要由于轴处的摩擦而逐渐停下来。在这一过程中飞轮的机械能转变为轴和飞轮的内能。相反的过程,即轴和飞轮自动地冷却,其内能转变为飞轮的机械能使飞

轮转起来的过程从来没有发生过,尽管它并不违反热力学第一定律。这一现象还可以更典型地用焦耳实验(图 3.3)来说明。在该实验中,重物可以**自动**下落,使叶片在水中转动,和水相互摩擦而使水温上升。这是机械能转变为内能的过程,或简而言之,是功变热的过程。与此相反的过程,即水温**自动**降低,产生水流,推动叶片转动,带动重物上升的过程,是热**自动地**转变为功的过程。这一过程是不可能发生的。对于这个事实我们说,**通过摩擦而使功变热的过程是不可逆的。**

“热自动地转换为功的过程不可能发生”也常说成是**不引起其它任何变化,因而唯一效果是**一定量的内能(热)全部转变成了机械能(功)的过程是不可能发生的。当然热变功的过程是有的,如各种热机的目的就是使热转变为功,但实际的热机都是工作物质从高温热库吸收热量,其中一部分用来对外做功,同时还有一部分热量不能做功,而传给了低温热库。因此热机循环除了热变功这一效果以外,还产生了其它效果,即一定热量从高温热库传给了低温热库。热全部转变为功的过程也是有的,如理想气体的等温膨胀过程。但在这一过程中除了气体把从热库吸的热全部转变为对外做的功以外,还引起了其它变化,表现在过程结束时,理想气体的体积增大了。

上面的例子说明自然界里的功热转换过程具有**方向性**。功变热是实际上经常发生的过程,但是在热变功的过程中,如果其**唯一效果是热全部转变为功**,那这种过程在实际上就不可能发生。

2. 热传导

两个温度不同的物体互相接触(这时二者处于非平衡态),热量总是**自动地**由高温物体传向低温物体,从而使两物体温度相同而达到热平衡。从未发现过与此相反的过程,即热量**自动地**由低温物体传给高温物体,而使两物体的温差越来越大,虽然这样的过程并不违反能量守恒定律。对于这个事实我们说,**热量由高温物体传**

向低温物体的过程是不可逆的。

这里也需要强调“自动地”这几个字,它是说在传热过程中不引起其它任何变化。因为热量从低温物体传向高温物体的过程在实际中也是有的,如致冷机就是。但是致冷机是要通过外界做功才能把热量从低温热库传向高温热库的,这就不是热量自动地由低温物体传向高温物体了。实际上,外界由于做功,必然发生了某些变化。

3. 气体的绝热自由膨胀

如图 4.1 所示,当绝热容器中的隔板被抽去的瞬间,气体都聚集在容器的左半部,这是一种非平衡态。此后气体将自动地迅速膨胀充满整个容器,最后达到一平衡态。而相反的过程,即充满容器的气体自动地收缩到只占原体积的一半,而另一半变为真空的过程,是不可能实现的。对于这个事实,我们说,气体向真空中绝热自由膨胀的过程是不可逆的。

以上三个典型的实际过程都是按一定的方向进行的,是不可逆的。相反方向的过程不能自动地发生,或者说,可以发生,但必然会产生其它后果。由于自然界中一切与热现象有关的实际宏观过程都涉及热功转换或热传导,特别是,都是由非平衡态向平衡态的转化,因此可以说,一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

自然过程进行的方向性遵守什么规律,这是热力学第一定律所不能概括的。这个规律是什么?它的微观本质如何?如何定量地表示这一规律?这就是本章要讨论的问题。

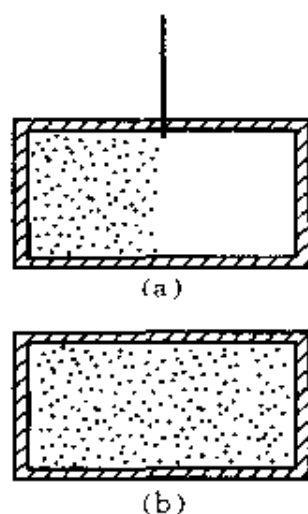


图 4.1 气体的绝热自由膨胀
(a) 膨胀前;
(b) 膨胀后

4.2 不可逆性的相互依存

关于各种自然的能实现的宏观过程的不可逆性的一条重要规律是：它们都是相互依存的。这意思是说，一种实际宏观过程的不可逆性保证了另一种过程的不可逆性，或者反之，如果一种实际过程的不可逆性消失了，其它的实际过程的不可逆性也就随之消失了。下面通过例子来说明这一点。

假设功变热的不可逆性消失了，即热量可以自动地通过某种假想装置全部转变为功，这样我们可以利用这种装置从一个温度为 T_1 的热库吸热 Q 而对外做功 $A (A=Q)$ (图 4.2(a))，然后利用这功来使焦耳实验装置中的转轴转动，搅动温度为 $T (T>T_0)$ 的

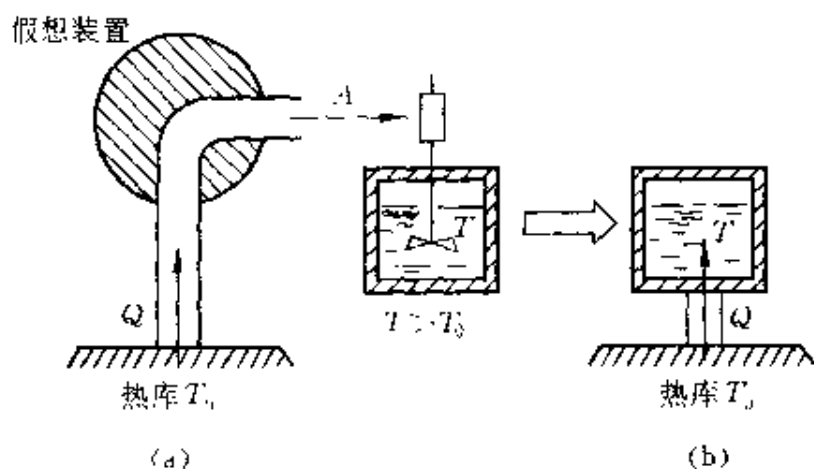


图 4.2 假想的自动传热机构

水，从而使水的内能增加 $\Delta E = A$ 。把这样的假想装置和转轴看成一个整体，它们就自行动作，而把热量由低温热库传到了高温的水 (图 4.2(b))。这也就是说，热量由高温传向低温的不可逆性也消失了。

如果假定热量由高温传向低温的不可逆性消失了，即热量能自动地经过某种假想装置从低温传向高温。这时我们可以设计一

部卡诺热机,如图 4.3,使它在一次循环中由高温热库吸热 Q_1 ,对外做功 A ,向低温热库放热 Q_2 ($Q_2 = Q_1 - A$),这种热机能自动进行动作。然后利用那个假想装置使热量 Q_2 自动地传给高温热库,而

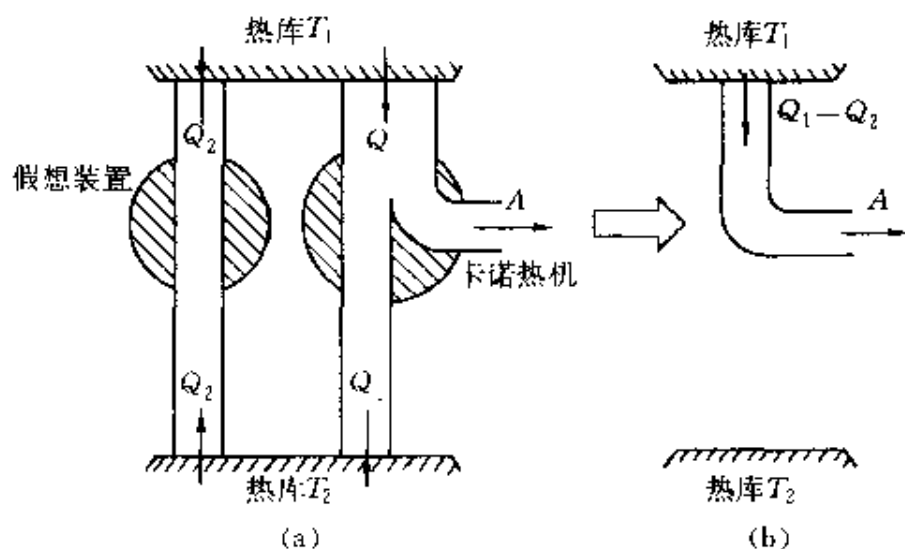


图 4.3 假想的热自动变为功的机构

使低温热库恢复原来状态。当我们把该假想装置与卡诺热机看成一个整体时,它们就能从热库 T_1 吸出热量 $Q_1 - Q_2$ 而全部转变为对外做的功 A ,而不引起其它任何变化(图 4.3(b))。这就是说,功变热的不可逆性也消失了。

再假定理想气体绝热自由膨胀的不可逆性消失了,即气体能够自动收缩。这时,如图 4.4 所示,我们可以利用一个热库,使装有理想气体的侧壁绝热的气缸底部和它接触,其中气体从热库吸热 Q ,作等温膨胀而对外做功 $A = Q$,然后让气体自动收缩回到原体积,再把绝热的活塞移到原位置(注意这一移动不必做功)。这个过程唯一效果将是一定的热量变成了功,而没有引起任何其它变化(图 4.4(d))。也就是说,功变热的不可逆性也消失了。

类似的例子还可举出很多,它们都说明各种宏观自然过程的不可逆性都是互相联系在一起或者说是相互依存的,只需承认其

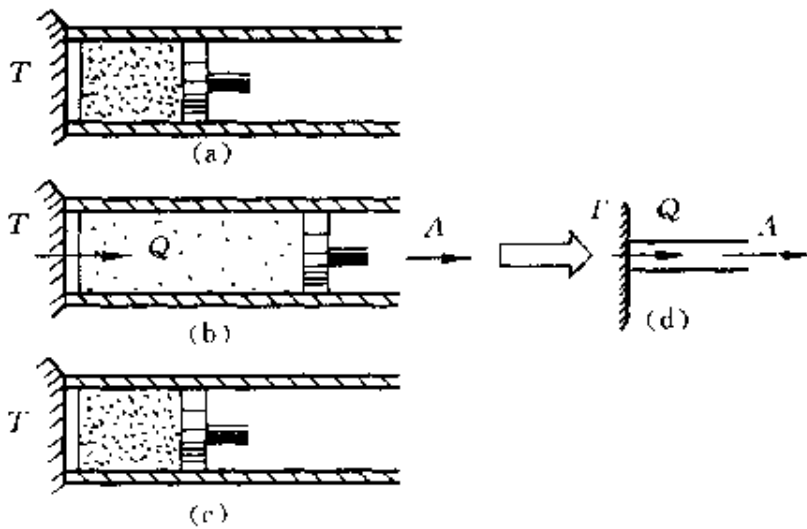


图 4.1 假想的热自动变为功的过程

(a) 初态；(b) 吸热做功；(c) 自动收缩回复到初态；(d) 总效果

中之一的不可逆性,便可以论证其它过程的不可逆性。

4.3 热力学第二定律及其微观意义

以上两节说明了自然宏观过程是不可逆的,而且都是按确定的方向进行的。说明自然宏观过程进行的方向的规律叫做**热力学第二定律**。由于各种实际自然过程的不可逆性是相互依存的,所以要说明关于各种实际过程进行的方向的规律,就无须把各个特殊过程列出来一一加以说明,而只要任选一种实际过程并指出其进行的方向就可以了。这就是说,任何一个实际过程进行的方向的说明都可以作为热力学第二定律的表述。

历史上热力学理论是在研究热机的工作原理的基础上发展的,最早提出的并沿用至今的热力学第二定律的表述是和热机的工作相联系的。克劳修斯 1850 年提出的热力学第二定律的表述为:**热量不能自动地从低温物体传向高温物体。**

开尔文在 1851 年提出(后来普朗克又提出了类似的说法)的

热力学第二定律的表述为：**其唯一效果是热全部转变为功的过程是不可能的。**

在上节中我们已经说明这两种表述是完全等效的。

结合热机的工作还可以进一步说明开尔文说法的意义。如果能制造一台热机，它只利用一个恒温热库工作，工质从它吸热，经过一个循环后，热量全部转变为功而未引起其它效果，这样我们就实现了一个“其唯一效果是热全部转变为功”的过程。这是不可能的，因而只利用一个恒温热库进行工作的热机是不可能制成的。这种假想的热机叫**单热源热机**。不需要能量输入而能继续做功的机器叫**第一类永动机**，它的不可能是由于违反了热力学第一定律。有能量输入的单热源热机叫**第二类永动机**，由于违反了热力学第二定律，它也是不可能的。

以上是从**宏观**的观察、实验和论证得出了热力学第二定律。如何从微观上理解这一定律的意义呢？

从微观上看，任何热力学过程总包含大量分子的无序运动状态的变化。热力学第一定律说明了热力学过程中能量要遵守的规律。热力学第二定律则说明大量分子运动的无序程度变化的规律，下面通过已讲过的实例定性说明这一点。

先说热功转换。功转变为热是机械能(或电能)转变为内能的过程。从微观上看，是大量分子的有序(这里是指分子速度的方向)运动向无序运动转化的过程，这是可能的。而相反的过程，即无序运动自动地转变为有序运动，是不可能的。因此从微观上看，在功热转换现象中，自然过程总是沿着使大量分子的运动从有序状态向无序状态的方向进行。

最后看热传导。两个温度不同的物体放在一起，热量将自动地由高温物体传到低温物体，最后使它们的温度相同。温度是大量分子无序运动平均动能大小的宏观标志。初态温度高的物体分子平均动能大，温度低的物体分子平均动能小。这意味着虽然两物体的

分子运动都是无序的,但还能按分子的平均动能的大小区分两个物体。到了末态,两物体的温度变得相同,所有分子的平均动能都一样了,按平均动能区分两物体也成为不可能的了。这就是大量分子运动的无序性(这里是指分子的动能或分子速度的大小)由于热传导而增大了。相反的过程,即两物体的分子运动从平均动能完全相同的无序状态自动地向两物体分子平均动能不同的较为有序的状态进行的过程,是不可能的。因此从微观上看,在热传导过程中,自然过程总是沿着使大量分子的运动向更加无序的方向进行的。

最后气体绝热自由膨胀。自由膨胀过程是气体分子整体从占有较小空间的初态变到占有较大空间的末态,从分子运动状态(这里指分子的位置分布)来说是更加无序了。(这好比把一块空地上乱丢的东西再乱丢到更大的空地上去,这时要想找出某个东西在什么地方就更不容易了。)我们说末态的无序性增大了。相反的过程,即分子运动自动地从无序(从位置分布上看)向较为有序的状态变化的过程,是不可能的。因此从微观上看,自由膨胀过程也说明,自然过程总是沿着使大量分子的运动向更加无序的方向进行。

综上所述可知:一切自然过程总是沿着分子热运动的无序性增大的方向进行。这是不可逆性的微观本质,它说明了热力学第二定律的微观意义。

热力学第二定律既然是涉及大量分子的运动的无序性变化的规律,因而它就是一条统计规律。这就是说,它只适用于包含大量分子的集体,而不适用于只有少数分子的系统。例如对功热转换来说,把一个单摆挂起来,使它在空中摆动,自然的结果毫无疑问是单摆最后停下来,它最初的机械能都变成了空气和它自己的内能,无序性增大了。但如果单摆的质量和半径非常小,以至在它周围作无序运动的空气分子,任意时刻只有少数分子从不同的且非对称的方向和它相撞,那么这时静止的单摆就会被撞得摆动起来,空气的内能就自动地变成单摆的机械能,这不是违背了热力学第二定

律吗?(当然空气分子的无序运动又有同样的可能使这样摆动起来的单摆停下来。)又例如,气体的自由膨胀过程,对于有大量分子的系统是不可逆的。但如果容器左半部只有4个分子,那么隔板打开后,由于无序运动,这4个分子将分散到整个容器内,但仍有较多的机会这4个分子又都同时进入左半部,这样就实现了“气体”的自动收缩,这不又违背了热力学第二定律吗?(当然,这4个分子的无序运动又会立即使它们散开)。是的!但这种现象都只涉及少数分子的集体。对于由大量分子组成的热力学系统,是不可能观察到上面所述的违背热力学第二定律的现象的。因此说,热力学第二定律是一个统计规律,它只适用于大量分子的集体。由于宏观热力学过程总涉及极大量的分子,对它们来说,热力学第二定律总是正确的。也正因为这样,它就成了自然科学中最基本而又最普遍的规律之一。

4.4 热力学概率与自然过程的方向

上一节说明了热力学第二定律的宏观表述和微观意义,下面进一步介绍如何用数学形式把热力学第二定律表示出来。最早把上述热力学第二定律的微观本质用数学形式表示出来的是玻耳兹曼,他的基本概念是:“从微观上来看,对于一个系统的状态的宏观描述是非常不完善的,系统的同一个宏观状态实际上可能对应于非常非常多的微观状态,而这些微观状态是粗略的宏观描述所不能加以区别的。”现在我们以气体自由膨胀中分子的位置分布的经典理解为例来说明这个意思。

设想有一长方形容器的中间有一隔板把它分成左、右两个相等的部分,左面有气体,右面为真空。让我们讨论打开隔板后,容器中气体分子的位置分布。

设容器中有4个分子 a, b, c, d ,它们在无规则运动中任一时刻

刻可能处于左或右任意一侧。这个由4个分子组成的系统的任一微观状态是指出**这个或那个**分子各处于左或右哪一侧。而宏观描述无法区分各个分子,所以宏观状态只能指出左、右两侧各有几个分子。这样区别的微观状态与宏观状态的分布如表4.1所示。

表 4.1 4个分子的位置分布

微观状态		宏 观 状 态		一种宏观状态对应的 微观状态数 Ω
左	右			
<i>a b c d</i>	无	左4	右0	1
<i>a b c</i>	<i>d</i>	左3	右1	4
<i>b c d</i>	<i>a</i>			
<i>c d a</i>	<i>b</i>			
<i>d a b</i>	<i>c</i>			
<i>a b</i>	<i>c d</i>	左2	右2	6
<i>a c</i>	<i>b d</i>			
<i>a d</i>	<i>b c</i>			
<i>b c</i>	<i>a d</i>			
<i>b d</i>	<i>a c</i>			
<i>c d</i>	<i>a b</i>			
<i>a</i>	<i>b c d</i>	左1	右3	4
<i>b</i>	<i>c d a</i>			
<i>c</i>	<i>d a b</i>			
<i>d</i>	<i>a b c</i>			
无	<i>a b c d</i>	左0	右4	1

若容器中有20个分子,则与各个宏观状态对应的微观状态数如表4.2所示。

表 4.2 20 个分子的位置分布

宏观状态		一种宏观状态对应的微观状态数 Ω
左 20	右 0	1
左 18	右 2	190
左 15	右 5	15504
左 11	右 9	167960
左 10	右 10	184765
左 9	右 11	167960
左 5	右 15	15504
左 2	右 18	190
左 0	右 20	1

从表 4.1 及表 4.2 已可看出,对于一个宏观状态,可以有許多微观状态与之对应。系统内包含的分子数越多,和一个宏观状态对应的微观状态数就越多。实际上一般气体系统所包含的分子数的量级为 10^{23} ,这时对应于一个宏观状态的微观状态数就非常大了。这还只是以分子的左、右位置来区别状态,如果再加上以分子速度的不同作为区别微观状态的标志,那么气体在一个容器内的一个宏观状态所对应的微观状态数就会非常非常大了。

从上面的两个表中还可以看出,与每一种宏观状态对应的微观状态数是不同的。在这两个表中,与左、右两侧分子数相等或差不多相等的宏观状态所对应的微观状态数最多,但在分子总数少的情况下,它们占微观状态总数的比例并不大。计算表明,分子总数越多,则左、右两侧分子数相等和差不多相等的宏观状态所对应的微观状态数占微观状态总数的比例越大。对实际系统所含有的分子总数(10^{24})来说,这一比例几乎是,或实际上是百分之百(见本节末[注])。这一情况如图 1.5 所示,其中横轴表示容器左半部中的分子数 n ,纵轴表示相应的微观状态数 Ω 。 Ω 在两侧分子数相

等处有非常尖锐的极大值。

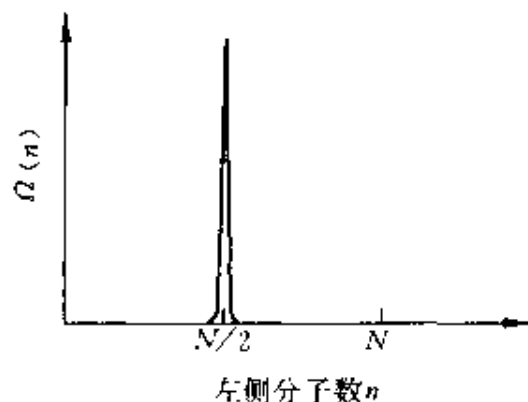


图 4.5 $\Omega(n)$ 和左侧分子数的关系图

在一定宏观条件下,既然有多种可能的宏观状态,那么,哪一种宏观状态是实际上观察到的状态呢?从微观上说明这一规律时要用到统计理论的一个基本假设:对于孤立系,各个微观状态出现的可能性(或概率)是相同的。这样,对应微观状态数目多的宏观状态出现的概率就大。实际上最可能观察到的宏观状态就是在一定宏观条件下出现的概率最大的状态,也就是包含微观状态数最多的宏观状态。对上述容器内封闭的气体来说,也就是左、右两侧分子数相等或差不多相等的那些宏观状态。对于实际上分子总数很多的气体系统来说,这些“位置上均匀分布”的宏观状态所对应的微观状态数几乎占微观状态总数的百分之百,因此实际上观察到的总是这种宏观状态。所以对应于微观状态数最多的宏观状态就是系统在一定宏观条件下的平衡态。气体的自由膨胀过程是由非平衡态向平衡态转化的过程,在微观上说,是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。相反的过程,在外界不发生任何影响的条件下是不可能实现的。这就是气体自由膨胀过程的不可逆性。

一般地说,为了定量说明宏观状态和微观状态的关系,我们定

义:任一宏观状态所对应的微观状态数称为该宏观状态的热力学概率,并用 Ω 表示。这样,对于系统的宏观状态,根据基本统计假设,我们可以得出下述结论:

(1) 对孤立系,在一定条件下的平衡态对应于 Ω 为最大值的宏观态。对于一切实际系统来说, Ω 的最大值实际上就等于该系统在给定条件下的所有可能微观状态数。

(2) 若系统最初所处的宏观状态的微观状态数 Ω 不是最大值,那就是非平衡态。系统将随着时间的延续向 Ω 增大的宏观状态过渡,最后达到 Ω 为最大值的宏观平衡状态。这就是实际的自然过程的方向的微观定量说明。

上一节从微观上定性地分析了自然过程总是沿着使分子运动更加无序的方向进行,这里又定量地说明了自然过程总是沿着使系统的热力学概率增大的方向进行。两者相对比,可知**热力学概率 Ω 是分子运动无序性的一种量度**。的确是**这样**,宏观状态的 Ω 越大,表明在该宏观状态下系统可能处于的微观状态数越多,从微观上说,系统的状态更是变化多端,这就表示系统的分子运动的无序性越大。和 Ω 为极大值相对应的宏观平衡状态就是在一定条件下系统内分子运动最无序的状态。

[注] 均匀分布微观状态数最大的定量说明

对于按左右相等两部分来说明分子位置分布的情况,微观状态数可以用二项式定理的系数表示。如分子总数为 N ,则有 n 个分子处于左半部的微观状态数就等于

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

对左右两半分子数相等的“均匀”分布,有

$$\Omega = N! / \left[\left(\frac{N}{2}! \right)^2 \right]$$

这一分布的概率最大,即微观状态数最多,可以通过下述估算看出来。设另一

宏观状态和均匀分布偏离一微小的比例 $\delta \ll 1$, 以致左方分子数为 $\frac{N}{2}(1-\delta)$, 右方分子数为 $\frac{N}{2}(1+\delta)$, 此分布的微观状态数为

$$\Omega' = N! / \left[\left(\frac{N}{2}(1-\delta) \right)! \left(\frac{N}{2}(1+\delta) \right)! \right]$$

当数 M 很大时, 可以利用关于大数的斯特令公式, 即

$$\ln M! \approx M \ln M - M$$

将 Ω 和 Ω' 分别代入此式可得

$$\ln \Omega \approx N \ln 2, \quad \ln \Omega' \approx N \ln 2 - \frac{N}{2} \delta^2$$

由此可得

$$\ln(\Omega'/\Omega) = -\frac{N\delta^2}{2}$$

即

$$\Omega'/\Omega = e^{-N\delta^2/2}$$

在 $N \approx 10^{23}$ 的情况下, 即使偏离值 δ 只有 10^{-10} , 也会有 $\Omega'/\Omega \approx e^{-1000} \approx 10^{-434}$ 。这一结果说明 Ω' 和 Ω 相比是微不足道的。这也就是说, 均匀分布和几乎均匀分布的微观状态数占微观状态总数的绝大比例, 或实际上是百分之百。

4.5 玻耳兹曼熵公式与熵增加原理

一般来讲, 热力学概率 Ω 是非常非常大的, 为了便于理论上处理, 1877 年玻耳兹曼用下一关系式定义的熵 S 来表示系统无序性的大小:

$$S \propto \ln \Omega$$

1900 年, 普朗克引进了比例系数 k , 将上式写为

$$S = k \ln \Omega \quad (4.1)$$

其中 k 是玻耳兹曼常量。此式叫玻耳兹曼熵公式。对于系统的某一宏观状态, 有一个 Ω 值与之对应, 因而也就有一个 S 值与之对应。因此由 (4.1) 式定义的熵是系统状态的函数。和 Ω 一样, 熵的微观

意义是系统内分子热运动的无序性的一种量度。对熵的这一本质的认识,现已远远超出了分子运动的领域,它适用于任何做无序运动的粒子系统。甚至对大量的无序地出现的事件(如大量的无序出现的信息)的研究,也应用了熵的概念。

由(4.1)式可知,熵的量纲与 k 的量纲相同,它的 SI 单位是 J/K。

注意,用(4.1)式定义的熵具有可加性。例如,当一个系统由两个子系统组成时,该系统的熵 S 等于两个子系统的熵 S_1 与 S_2 之和,即

$$S = S_1 + S_2 \quad (4.2)$$

这是因为若分别用 Ω_1 和 Ω_2 表示在一定条件下两个子系统的热力学概率,则在同一条件下系统的热力学概率 Ω ,根据概率法则,为

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

这样,代入(4.1)式就有

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

即(4.2)式。

用熵来代替热力学概率 Ω 后,以上两节所述的热力学第二定律就可以表述如下:在孤立系中所进行的自然过程总是沿着熵增大的方向进行,它是不可逆的。平衡态相应于熵最大的状态。热力学第二定律的这种表述叫熵增加原理,其数学表示式为

$$\Delta S > 0 \quad (\text{孤立系,自然过程}) \quad (4.3)$$

下面我们用熵的概念来说明理想气体的绝热自由膨胀过程的不可逆性。

设 ν mol 理想气体的体积从 V_1 经绝热自由膨胀到 V_2 , 气体的初末状态均为平衡态。因为气体的温度复原,所以分子速度分布不变,只有位置分布改变。因此可以只按位置分布来计算气体的热力学概率。设气体在一立方盒子内处于平衡态,盒子的三边长度分别为 x, y, z 。由于平衡态时,一个气体分子到达盒内各处的概率相

同,所以它沿 x 方向的位置分布的可能状态数应该和边长成正比(这和一个人在一长排空椅上的可能座次数和这一排椅子的总长成正比相类似),沿 y 和 z 方向的位置分布的可能状态数分别和 y 及 z 成正比。这样,由于对应于任一个 x 位置状态,一个分子都还可以处于任一 y 和 z 位置状态,所以一个分子在盒子内任一点的位置分布的可能状态数 ω 将和乘积 xyz ,亦即气体的体积 V 成正比。盒子内总共有 νN_A 个分子,由于各分子的位置分布是相互独立的,所以这些分子在体积 V 内的位置分布的可能状态总数 Ω ($\Omega = \omega^{\nu N_A}$) 就将和 $V^{\nu N_A}$ 成正比,即

$$\Omega \propto V^{\nu N_A} \quad (4.4)$$

当气体体积从 V_1 增大到 V_2 时,气体的微观状态数 Ω 将增大到 $(V_2/V_1)^{\nu N_A}$ 倍,即 $\Omega_2/\Omega_1 = (V_2/V_1)^{\nu N_A}$ 。按(4.1)式计算熵的增量应是

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= k(\ln\Omega_2 - \ln\Omega_1) \\ &= k\ln(\Omega_2/\Omega_1) \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} \Delta S &= \nu N_A k \ln(V_2/V_1) \\ &= \nu R \ln(V_2/V_1) \end{aligned} \quad (4.5)$$

因为 $V_2 > V_1$, 所以

$$\Delta S > 0$$

这一结果说明理想气体绝热自由膨胀过程是熵增加的过程,这是符合熵增加原理的。

这里我们对热力学第二定律的不可逆性的统计意义作进一步讨论。根据(4.3)式所表示的熵增加原理,孤立系内自然发生的过程总是向热力学概率更大的宏观状态进行。但这只是一种可能性。由于每个微观状态出现的概率都相同,所以也还可能向那些热力学概率小的宏观状态进行。只是由于对应于宏观平衡状态的可能微观状态数这一极大值比其它宏观状态所对应的微观状态数无可

比拟地大得非常非常多,所以孤立系处于非平衡态时,它将以完全压倒优势的可能性向平衡态过渡。这就是不可逆性的统计意义。反向的过程,即孤立系熵减小的过程,并不是原则上不可能,而是概率非常非常小。实际上,在平衡态时,系统的热力学概率或熵总是不停地进行着对于极大值或大或小的偏离。这种偏离叫做涨落。对于分子数比较少的系统,涨落很容易观察到,例如布朗运动中粒子的无规则运动就是一种位置涨落的表现,这是因为它总是只受到少数分子无规则碰撞的缘故。对于由大量分子构成的热力学系统,这种涨落相对很小,观测不出来。因而平衡态就显出是静止的模样,而实际过程也就成为不可逆的了。我们再以气体的自由膨胀为例从数量上说明这一点。

设容器内有 1mol 气体,分子数为 N_A 。一个分子任意处在容器左半或右半容积内的状态数是 2, N_A 个分子任意分布在左半或右半的状态总数就是 2^{N_A} 。在这些所有可能微观状态中,只有一个微观状态对应于分子都聚集在左半容积内的宏观状态。为了形象化地说明气体膨胀后自行聚集到左半容积的可能性,我们设想将这 2^{N_A} 个微观状态中的每一个都拍成照片,然后再像放电影那样一个接一个地匀速率地放映。平均来讲,要放 2^{N_A} 张照片才能碰上分子聚集在左边的那一张,即显示出气体自行收缩到一半体积的那一张。即使设想 1 秒钟放映 1 亿张(普通电影 1 秒钟放映 24 幅画面!),要放完 2^{N_A} 张照片需要多长时间呢? 这时间是

$$2^{N_A} / 10^8 \approx 10^{23.7} \text{ (s)}$$

这个时间比如今估计的宇宙的年龄 10^{18} s (200 亿年),还要大得无可比拟!因此,并不是原则上不可能出现那张照片,而是实际上“永远”不会出现。(而且,即使出现,它也只不过出现一亿分之一秒的时间,立即就又消失了,看不见也测不出。)这就是气体自由膨胀的不可逆性的统计意义:气体自由收缩不是不可能,而是实际上永远不会出现。

4.6 可逆过程

在第3章开始研究过程的规律时,为了从理论上分析实际过程的规律,我们曾引入了**准静态过程**这一概念。为了介绍熵的宏观计算方法,要引入热力学中的另一个重要概念:**可逆过程**。它是对准静态过程的进一步理想化,是为了分析过程的方向性而引入的。我们先以气体的绝热压缩为例说明这一概念。

设想在具有绝热壁的气缸内用一绝热的活塞封闭一定量的气体,气缸壁和活塞之间**没有摩擦**。考虑一**准静态**的压缩过程。要使过程准静态地、无限缓慢地进行,外界对活塞的推力必须在任何时刻都等于(严格说来,应是大一个无穷小的值)气体对它的压力。否则,活塞将加速运动,压缩将不再是无限缓慢的了。这样的压缩过程具有下述特点,即如果在压缩到某一状态时,使外界对活塞的推力减小一**无穷小的值**以致推力比气体对活塞的压力还小,并且此后逐渐减小这一推力,则气体将能准静态地膨胀而依相反的次序逐一经过被压缩时所经历各个状态而回到未受压缩前的初态。这时,如果忽略外界在最初减小推力时的无穷小变化,则连**外界也都一起恢复了原状**。显然,如果气缸壁和活塞之间有**摩擦**,则由于要克服摩擦,外界对活塞的推力只减小一**无穷小的值**是不足以使过程反向(即膨胀)进行的。推力减小一**有限值**是可以使过程反向进行而使气体回到初态的,但推力的有限变化必然在外界留下了不能忽略的有限的改变。

一般地说,一个过程进行时,如果使外界条件改变一**无穷小的量**,这个过程就可以反向进行(其结果是系统和外界能同时回到初态),则这个过程就叫做**可逆过程**。上述无摩擦的准静态过程就是可逆过程。(更一般地说,这里的“摩擦”还包括内摩擦,如黏力、塑性碰撞,以及电阻通过电流时发热等“耗散”的功变热的因素。)

在有传热的情况下,准静态过程还要求系统和外界在任何时

刻的温差是无限小。否则,传热过快也会引起系统的状态不平衡。**温差无限小的热传导**有时就叫“**等温热传导**”。它是有传热的可逆过程的必要条件。

前面已经讲过,实际的自然过程是不可逆的,其根本原因在于如热力学第二定律指出的那些摩擦生热,有限的温差条件下的热传导,或系统由非平衡态向平衡态转化等过程中有不可逆因素。由于这些不可逆因素的存在,一旦一个自然过程发生了,系统和外界就不可能同时都回复到原来状态了。和上述可逆过程的定义对比,可知可逆过程实际是排除了这些不可逆因素的理想过程。有些过程,可以忽略不可逆因素(如摩擦)而当成可逆过程处理,这样可以简化处理过程而得到足够近似的结果。

在上一章中讲了卡诺循环,那里曾指出工质与热库的热交换是等温热传导。工质所做的功全部对外输出为“有用功”意味着工质做功的过程没有摩擦等耗散因素存在。因此那里讨论的卡诺循环实际上是可逆的循环过程,而(3.30)式给出的是这种可逆循环的效率。

对于可逆过程,有一个重要的关于系统的熵的结论:**孤立系进行可逆过程时熵不变,即**

$$\Delta S = 0 \quad (\text{孤立系,可逆过程}) \quad (4.6)$$

这是因为,在可逆过程中,系统总处于平衡态,平衡态对应于热力学概率取极大值的状态。在不受外界干扰的情况下,系统的热力学概率的极大值是不会改变的,因此就有了(4.6)式的关系。

例 4.1 证明:在相同的高温热库和相同的低温热库之间工作的一切可逆热机,其效率都相等,与工作物质种类无关。(这是 1824 年法国工程师卡诺错误地用热质说导出的正确结论(现在就叫卡诺定理)的一部分。)

证明 设有两部可逆热机 E 和 E' ,在同一高温热库和同一低温热库之间工作。这样两个可逆热机必定都是卡诺机。调节两热机的工作过程使它们

在一次循环过程中分别从高温热库吸热 Q_1 和 Q'_1 , 向低温热库放热 Q_2 和 Q'_2 , 而且两热机对外做的功 A 相等。以 η_c 和 η_r 分别表示两热机的效率, 则有

$$\eta_c = \frac{A}{Q_1}, \quad \eta_r = \frac{A}{Q'_1}$$

让我们证明 $\eta_c = \eta_r$, 为此用反证法。设 $\eta_c > \eta_r$, 由于热机是可逆的, 我们可以使 E' 机倒转, 进行卡诺逆循环。在一次循环中, 它从低温热库吸热 Q_2 , 接收 E 机输入的功 A , 向高温热库放热 Q'_1 (图 4.6)。由于 $\eta_c > \eta_r$, 而

$$\eta_c = \frac{A}{Q_1}, \quad \eta_r = \frac{A}{Q'_1}$$

所以 $Q_1 > Q'_1$

又因为 $Q_2 = Q_2' = A$, $Q'_2 = Q'_1 = A$

所以 $Q_2 > Q'_2$

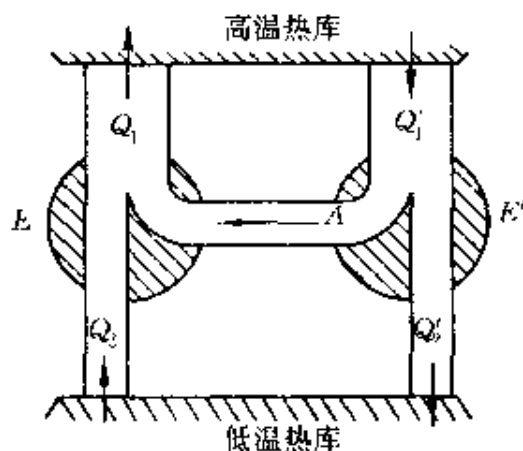


图 4.6 两部热机的联动

两机联合动作进行一次循环后, 工质状态都已复原, 结果将有 $Q_2 - Q'_2 (= Q_1 - Q'_1)$ 的热量由低温热库传到高温热库。这样, 对于由两个热机和两个热库组成的系统来说, 在未发生任何其它变化的情况下, 热量就由低温传到了高温。这是直接违反热力学第二定律的克劳修斯表述的, 因而是不可可能的。因此, η_c 不能大于 η_r 。同理, 可以证明 η_r 不能大于 η_c 。于是必然有 $\eta_c = \eta_r$ 。注意, 这一结论并不涉及工质为何物, 这正是要求证明的。

4.7 克劳修斯熵公式

熵的玻耳兹曼公式,即(4.1)式,是从微观上定义的。实际上对热力学过程的分析,总是用宏观状态参量的变化说明的。熵和系统的宏观状态参量有什么关系呢?如何从系统的宏观状态的改变求出熵的变化呢?这对熵的概念的实际应用当然是很重要的,下面我们就根据(4.1)式的定义来导出熵的宏观表示式。

先以 ν mol 单原子理想气体为例。它的平衡状态可用两个宏观量,例如 V, T , 完全确定。让我们来求它处于任意平衡态 (V, T) 时的熵 $S = S(V, T)$ 的具体形式。为此先要求出 $\Omega = \Omega(V, T)$ 。

在一定温度下一定体积内的单原子的理想气体,它的微观状态是以分子的位置和速度来确定的。由于分子按位置分布和按速度分布是相互独立的,所以气体的可能微观状态总数 $\Omega(V, T)$ 应是分子按位置分布的可能微观状态数 Ω_p 和按速度分布的可能微观状态数 Ω_v 的乘积,即

$$\Omega(V, T) = \Omega_p \Omega_v \quad (4.7)$$

此处 Ω_p 就是 4.5 节的(4.4)式中的 Ω , 即

$$\Omega_p \propto V^{\nu N_A} \quad (4.8)$$

为了求出 Ω_v , 我们考虑速度空间,即以相互垂直的 v_x, v_y, v_z 三个轴所确定的空间。一个分子的某一速度 $\boldsymbol{v} (v_x, v_y, v_z)$ 就以这空间的一个点表示(从原点到此点的矢量即表示该速度矢量,参看图 2.6)。一般来讲,一个分子可能具有各种速度,包括速率很大的速度。但由于气体在平衡态时,速度分布遵守麦克斯韦分布律,实际上分子具有非常大的速率的概率是非常小的(以速率 v 的平方按指数规律减小!),这样我们就可以不失准确性地忽略非常大的速度而认为分子的速度都分布在一个中心在原点的立方“速度盒子”内,而盒子的边长足够大。由于速度的分布和温度有关,温度越

高,速度分布的范围越大,所以我们不能以某一确定的速度数值来限定盒子的边长。为了显示温度的影响,我们应该而且可以取,例如, $100v_p$ (v_p 为最概然速率) 作为这速度盒子的边长。由于分子的速度可以由盒子内任一点代表,所以,仿照分子按位置分布的推理,可以认为一个分子的 x 方向分速度 v_x 的可能取值数,也就是一个分子按 v_x 分布的可能状态数 ω_{v_x} ,就和速度盒子的 v_x 方向的长度,即 $100v_p$ 成正比。由于 v_x 和 \sqrt{T} 成正比(见(2.16)式),所以有

$$\omega_{v_x} \propto \sqrt{T}$$

同理, $\omega_{v_y}, \omega_{v_z}$ 也都应和 \sqrt{T} 成正比。这样,一个分子按速度,即任意的 v_x, v_y, v_z , 分布的可能状态数将和 $T^{3/2}$ 成正比,即

$$\omega_{v_x} \omega_{v_y} \omega_{v_z} \propto T^{3/2}$$

由于分子总数为 νN_A , 这些分子按速度分布的可能微观状态总数就应为^①

$$\Omega_s = [\omega_s]^{\nu N_A} \propto T^{\frac{3}{2}\nu N_A} \quad (4.9)$$

将(4.8)式、(4.9)式代入(4.7)式,便可得到

$$\Omega(V, T) \propto (VT^{3/2})^{\nu N_A}$$

或可写成

$$\Omega(V, T) = C(VT^{3/2})^{\nu N_A} \quad (4.10)$$

式中 C 是一个与体积 V 和温度 T 无关的比例常量。

① 根据麦克斯韦速度分布律,在速度盒子内,分子按速度分量的分布并不是均匀的。

温度 T 还可能通过指数因子 $\exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$ 影响一个分子的状态数统计结果 ω_s 。但

是对所有分子求其平均效果,这一因子将是 $\exp\left[-\frac{m\bar{v}^2}{2kT}\right]$ 。由于 $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$, 所以平

均来讲,这一因子对 ω_s 的影响将是一个与温度无关的常数。因此,(4.9)式仍然成立。

由于气体在平衡态下的微观状态数基本上就等于在该体积 V 和温度 T 的条件下的所有可能微观状态数 $\Omega(V, T)$, 所以, 将 (4.10) 式代入玻耳兹曼熵公式 (4.1) 式, 可得单原子理想气体在平衡态时的熵的宏观表达式为

$$S = \nu N_A k \ln V + \frac{3}{2} \nu N_A k \ln T + S_0$$

其中 $S_0 = k \ln C$, 它的值可以由气体在某一特定状态下所规定的 S 值确定。由于 $N_A k = R$, $\frac{3}{2} N_A k = \frac{3}{2} R = C_{v,m}$ 为单原子理想气体的摩尔定体热容, 所以上式又可写成

$$S = \nu R \ln V + \nu C_{v,m} \ln T + S_0 \quad (4.11)$$

这就是单原子理想气体在平衡态 (V, T) 时的熵的宏观表示式。

为了得到熵 S 的普遍关系式, 考虑气体吸收一点微小热量 dQ 。这将使气体的体积或温度, 或二者同时发生微小的变化, 从而使熵也发生微小的变化。由 (4.11) 式可得这些微量变化的关系为

$$dS = \frac{\nu R}{V} dV + \frac{\nu C_{v,m}}{T} dT$$

以 T 乘等式两侧, 得

$$T dS = \frac{\nu RT}{V} dV + \nu C_{v,m} dT$$

对于理想气体, $\nu RT/V = p$, 所以

$$T dS = p dV + \nu C_{v,m} dT$$

对于理想气体的可逆过程, $p dV = dA$, $\nu C_{v,m} dT = dE$, 于是又有

$$T dS = dA + dE$$

但由热力学第一定律, 此等式右侧的量 $dA + dE = dQ$, 即系统吸收的热量。故最后可得

$$T dS = dQ$$

或

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.12)$$

这是关于单原子理想气体的熵变和吸热的关系,它只适用于可逆过程。

下面进一步把(4.12)式推广于任何热力学系统。为此设想一任意的热力学系统 Σ_a 和上述单原子理想气体系统 Σ_1 组成一个孤立的复合系统 Σ 。使 Σ_a 和 Σ_1 接触而达到平衡态,温度为 T 。由于熵的可加性,可得复合系统的熵为

$$S = S_a + S_1 \quad (4.13)$$

其中 S_a 和 S_1 分别表示 Σ_a 和 Σ_1 在同一状态下的熵。设想 Σ_a 和 Σ_1 的状态发生一微小的涨落,以致在它们之间发生一微小的热量传递: Σ_a 吸收热量 dQ_a , Σ_1 吸收热量 dQ_1 。由能量守恒可知 $dQ_a = -dQ_1$ 。由于此热量非常小,所以可以认为两系统的温度均无变化而过程成为可逆的。这样,由(4.12)式可得

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T}$$

代入(4.13)式,可得

$$dS = dS_a + \frac{dQ_1}{T}$$

由于孤立系统进行可逆过程时,熵变 $dS = 0$, 所以有

$$dS_a = \frac{-dQ_1}{T} = \frac{dQ_a}{T}$$

去掉下标 a , 就得到对于任意系统的熵变公式^①

① 对于不可逆过程,除了热传递引起的熵变外,还有其它不可逆因素引起的微观状态数的增加,因而有

$$dS > \frac{dQ}{T}$$

对有限的不可逆过程,有

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

这两个公式称为克劳修斯不等式。式中 \int_1^2 表示不可逆过程。

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{任意系统, 可逆过程}) \quad (4.14)$$

当系统进行一有限的可逆过程时, 其熵变可以将上式积分求得, 即 (R 表示可逆过程)

$$S_2 - S_1 = \int_R \frac{dQ}{T} \quad (4.15)$$

(4.14)式说明, 系统的熵的改变, 即系统内分子热运动无序度的改变是通过分子在热运动中相互碰撞这种热传递过程而发生的。

(4.14)式和(4.15)式是在1865年首先由克劳修斯根据可逆卡诺循环用完全宏观的方法导出的(见本节[注]), 现在就称做**克劳修斯熵公式**。熵的英文名字(entropy)也是克劳修斯造的, 中文的“熵”字则是胡刚复先生根据此量等于温度去除热量的“商”再加上火字旁(热力学!)而造成的。

对于孤立系中进行的可逆过程, 由于 dQ 总等于零, 所以总有

$$\Delta S = 0 \quad (\text{孤立系, 可逆过程})$$

我们又回到了(4.6)式。

对于任意系统的可逆绝热过程, 由于 $dQ=0$, 所以也有 $\Delta S=0$ 。因此, 任何系统的可逆绝热过程都是**等熵过程**。

再用第一定律公式 $dQ = dA + dE$, 可由(4.14)式得, 对于任一系统的可逆过程,

$$T dS = dE + dA \quad (4.16)$$

这个结合热力学第一定律和热力学第二定律的公式是热力学的基本关系式。

对于熵的概念和计算方法应强调以下几点:

(1) 熵是系统的状态函数, 其微观意义是系统内分子热运动的无序性的量度。作为状态函数, 玻耳兹曼熵(4.1)式和克劳修斯熵(4.14)式在概念上还有些区别。由(4.14)式的推导过程可知, 克

劳修斯熵只对系统的平衡状态才有意义,它是系统的平衡状态的函数。熵的变化是指系统从某一平衡态到另一平衡态熵的变化。但(4.1)式定义的熵表示了系统的某一宏观态所对应的微观态数。对于系统的任一宏观态,哪怕是非平衡态,都有一定的可能微观状态数与之对应,因此,也有一定的熵值和它对应。由于平衡态对应于热力学概率最大的状态,所以可以说,克劳修斯熵是玻耳兹曼熵的最大值。后者的意义更普遍些。但要注意,当我们对熵按(4.14)式或(4.15)式进行宏观计算时(热力学中都是这样),用的都是克劳修斯熵公式。

(2) 用(4.15)式可以计算熵的变化。要想利用这一公式求出任一状态2的熵,应先选定某一状态1作为参考状态。为了计算方便,常把参考态的熵定为零。在热力工程中计算水和水汽的熵时就取0℃时的纯水的熵值为零,而且常把其它温度时熵值计算出来列成数值表备用。

(3) 在用(4.15)式计算熵变时要注意积分路线必须是连接始、末两态的任一可逆过程。如果系统由始态实际上是经过不可逆过程到达末态的,那么必须设计一个连接同样始、末两态的可逆过程来计算。由于熵是态函数,与过程无关,所以利用这种过程求出来的熵变也就是原过程始、末两态的熵变。

下面举几个求熵变的例子。

例 4.2 1kg, 0℃的冰,在0℃时完全融化成水。已知冰在0℃时的熔化热 $\lambda = 334\text{J/g}$ 。求冰经过融化过程的熵变,并计算从冰到水微观状态数增大到几倍。

解 冰在0℃时等温融化,可以设想它和一个0℃的恒温热源接触而进行可逆的吸热过程,因而

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{m\lambda}{T} = \frac{10^3 \times 334}{273} = 1.22 \times 10^3 \text{ (J/K)}$$

由(4.1)式熵的微观定义式可知

$$\Delta S = k \ln \left| \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right| = 2.30k \lg \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right)$$

由此得

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_2}{\Omega_1} &= 10^{\Delta S / 2.30k} = 10^{4.22 \times 10^3 / (2.30 \times 1.38 \times 10^{-23})} \\ &= 10^{8.4 \times 10^7} \end{aligned}$$

例 4.3 把 1kg, 20°C 的水放到 100°C 的炉子上加热, 最后达到 100°C, 水的比热是 $4.18 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。分别求水和炉子的熵变 $\Delta S_w, \Delta S_l$ 。

解 水在炉子上被加热的过程, 由于温差有限而是不可逆过程。为了计算熵变需要设计一个可逆过程。设想把水依次与一系列温度逐渐升高, 但一次只升高无限小温度 dT 的热库接触, 每次都吸热 dQ 而达到平衡, 这样就可以使水经过准静态的可逆过程而逐渐升高温度, 最后达到温度 T 。

和每一热库接触的过程, 熵变都可以用 (4.15) 式求出, 因而对整个升温过程, 就有

$$\begin{aligned} \Delta S_w &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{cm dT}{T} = cm \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ &= cm \ln \frac{T_2}{T_1} = 4.18 \times 10^3 \times 1 \times \ln \frac{373}{293} \\ &= 1.01 \times 10^3 \text{ (J/K)} \end{aligned}$$

由于熵变与水实际上是怎样加热的过程无关, 这一结果也就是把水放在 100°C 的炉子上加热到 100°C 时的水的熵变。

炉子在 100°C 供给水热量 $\Delta Q = cm(T_2 - T_1)$ 。这是不可逆过程, 考虑到炉子温度未变, 设计一个可逆等温放热过程来求炉子的熵变, 即有

$$\begin{aligned} \Delta S_l &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} dQ = - \frac{cm(T_2 - T_1)}{T_2} \\ &= - \frac{4.18 \times 10^3 \times 1 \times (373 - 293)}{373} \\ &= - 9.01 \times 10^2 \text{ (J/K)} \end{aligned}$$

例 4.4 1mol 理想气体由初态 (T_1, V_1) 经某一过程到达末态 (T_2, V_2) , 求熵变。设气体的 $C_{v,m}$ 为常量。

解 利用 (4.16) 式, 可得

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dE}{T} + \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_1^2 \frac{C_{v,m} dT}{T} + R \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$= R \ln \frac{V_2}{V_1} + C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

这和(4.11)式给出的结果是一样的(令其中 $\nu=1$)。当然,此处不限于单原子理想气体。

[注] 克劳修斯熵公式的宏观导出

根据利用卡诺循环引入的热力学温标的定义(见3.7节(3.31)式),有

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

或

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

式中 Q_1, Q_2 分别为卡诺机与热库 T_1, T_2 交换的热量的数值,它们都是正的。若恢复用 Q 表示工质吸收的热量,并且是一个代数量,那么吸热为正,放热为负,上式应改为

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (4.17)$$

这说明工作物质在一卡诺循环中,吸的热量和相应温度之比的代数和等于零。这个结论可以如下推广到任一可逆循环。

图4.7中的闭合曲线 $ABCD A$ 表示任一可逆循环过程,现用一系列微小的可逆卡诺循环代替。由于曲线内的绝热线上,过程在正反方向各进行一次,效果抵消,所以这些小循环的总效果,相当于图中锯齿形的闭合曲线。由于对每一个小的卡诺循环,都有

$$\frac{\Delta Q_{11}}{T_{11}} + \frac{\Delta Q_{12}}{T_{12}} = 0$$

所以对所有的小卡诺循环来说,就有

$$\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad (4.18)$$

式中 Σ 是对锯齿形循环曲线上各段的吸热 ΔQ_i 与该段的温度之比求和。当小卡诺循环数目趋向无穷大时,锯齿形曲线就趋向原可逆循环 $ABCD A$,而上式的求和应以下列积分取代,即

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4.19)$$

式中 dQ 为系统与温度为 T 的热库接触的无限小过程中从热库吸收的热量

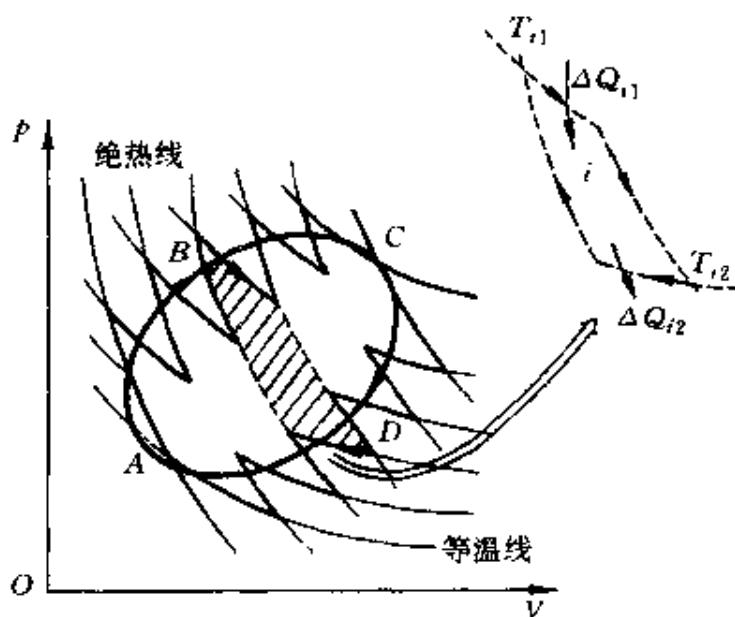


图 4.7 任一可逆循环可用许多卡诺循环代替

(代数值), 积分号 \oint 表示沿整个循环过程的积分, R 表示可逆过程。

在力学中曾根据保守力的性质: $\oint_L \mathbf{F}_{\text{cons}} \cdot d\mathbf{l} = 0$, 引入了态函数势能。现在用类似的思想, 根据(4.19)式, 也可引入一个态函数 S , 称为熵, 并定义

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (4.20)$$

这正是克劳修斯熵公式(4.15)式。

4.8 熵增加原理举例

在 4.5 节中已指出, 在孤立系中, 自然过程的方向是熵增加的方向。下面我们举几个用(4.14)式或(4.15)式计算熵的变化的例子来验证这一结论。

1. 焦耳实验

这是一个不可逆过程, 过程中, 重物下落做的功转化为水的内能的增加, 使水的温度由 T_1 升到 T_2 。为了计算此过程水的熵变,

设计一个可逆等压(或等体)升温过程。对这一过程

$$dQ = cm dT$$

其中 c, m 分别为水的比热和质量, 而

$$S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} cm \frac{dT}{T}$$

把水的比热当作常数, 则

$$S_2 - S_1 = cm \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4.21)$$

因为 $T_2 > T_1$, 所以水的熵变 $S_2 - S_1 > 0$ 。重物下落只是机械运动, 熵不变, 所以水的熵变也就是水和重物组成的孤立系统的熵变。上面的结果说明这一孤立系统在这个不可逆过程中总的熵是增加的。

2. 有限温差热传导

设两个物体 A, B 的温度分别为 T_A 和 T_B , 且 $T_A > T_B$ 。当它们接触后, 发生一不可逆传热过程, 使 $|dQ|$ 热量由 A 传向 B 。由于传热只发生在 A, B 之间, 所以可以把它们看作一个孤立系统。现在求这一孤立系由于传热 $|dQ|$ 而引起的熵的变化。由于 $|dQ|$ 很小, A 和 B 的温度基本未变, 因此计算 A 的熵变时可设想它经历了一个可逆等温过程放热 $|dQ|$ 。由(4.14)式, 得它的熵变为

$$dS_A = -\frac{|dQ|}{T_A}$$

同理, B 的熵变为

$$dS_B = \frac{|dQ|}{T_B}$$

整个孤立系的总熵的变化为

$$dS = dS_A + dS_B = |dQ| \left\{ \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right\} \quad (4.22)$$

由于 $T_A > T_B$, 所以 $dS > 0$ 。这说明, 两个物体的熵在有限温差热传导这个不可逆过程中也是增加的。

3. 理想气体绝热自由膨胀

这也是不可逆过程。绝热容器中的理想气体是一孤立系统, 已知理想气体的体积由 V_1 膨胀到 V_2 , 而始末温度相同, 设都是 T_0 , 故可以设计一个可逆等温膨胀过程, 使气体与温度也是 T_0 的一恒温热库接触吸热而体积由 V_1 缓慢膨胀到 V_2 。这一过程中气体的熵变为

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int dQ = \nu R \ln(V_2/V_1) \quad (4.23)$$

由于熵是态函数, 所以这一熵变也就是自由膨胀引起的气体熵变。因为 $V_2 > V_1$, 所以 $\Delta S > 0$ 。这说明理想气体经过绝热自由膨胀这个不可逆过程熵也是增加的。

可以注意到, 这一结果和 4.5 节中用熵的微观定义(4.1)式得出的结果(4.5)式是一样的。

一个孤立系统是与外界隔绝的, 在其中进行的过程一定是绝热的, 因此, 如果在孤立系统中发生一个可逆过程, 系统的熵也应该不变。考虑到这种情况, 我们常用下一综合式来表示熵增加原理, 即: 对孤立系统内的一切过程有

$$\Delta S \geq 0 \quad (4.24)$$

式中不等号用于实际的不可逆过程, 等号用于理想的可逆过程。

* 4.9 温 熵 图

由(4.14)式 $dS = \frac{dQ}{T}$ 可以得到, 系统在某一可逆过程中所吸收的热量为

$$Q = \int T dS \quad (4.25)$$

若已知一定过程中 T 和 S 的关系, 则计算此积分, 便可求得系统在该过程中所吸收的热量。这热量可以在 T - S 图(温熵图)中直观

地表示出来。

以 T, S 为状态参量, 则 $T-S$ 图中任一点都表示系统的一个平衡态, 任一条曲线都表示一个可逆过程。图 4.8 中就画出了某个系统经某一可逆过程从状态 A 过渡到状态 B 的过程曲线。根据 (4.25) 式的几何意义, 可知该系统在此过程中所吸收的热量 Q 等于 ACB 过程曲线下的面积。任意循环在 $T-S$ 图中的过程曲线也是一封闭曲线, 如图 4.9 中 $ABCD$ 所示。作与 OT 轴平行的两条切线 AM 与 CN , 则 ABC 是吸热过程, 吸收的热量 Q_1 由面积 $ABCNM$ 表示; CDA 是放热过程, 放出的热量 $|Q_2|$ 由面积 $CDAMN$ 表示。封闭曲线包围的面积 $Q_1 - |Q_2|$ 就表示循环过程的净吸热。由热力学第一定律知, 经过一个循环, 系统所做的功 $A = Q_1 - |Q_2|$, 所以循环的效率 η 等于面积 $ABCD$ 与面积 $ABCNM$ 之比。

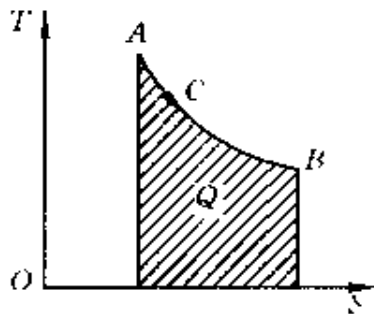


图 4.8 过程的 $T-S$ 图

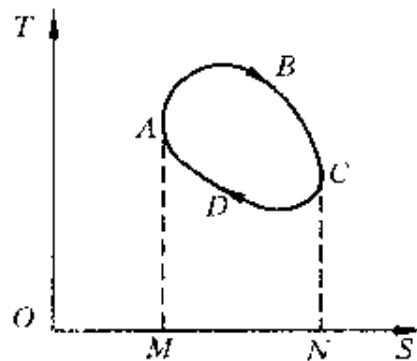


图 4.9 任意循环的 $T-S$ 图

下面借助于 $T-S$ 图来研究卡诺循环的效率。设任意工质在只和两个恒温热库交换热量的条件下进行可逆循环过程。如 3.7 节所述, 这种循环过程叫卡诺循环, 它由两个等温过程和两个绝热过程组成。由于可逆绝热过程是等熵过程, 所以卡诺循环的 $T-S$ 曲线一定是封闭的矩形曲线, 如图 4.10 中的 $abcd$ 所示。据上面讲的热量和面积的关系可知这一卡诺循环的效率为

$$\eta_c = \frac{abcd \text{ 包围的面积}}{abnma \text{ 包围的面积}} = \frac{\overline{ad}}{am} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

很容易看出,如果保持 T_1 和 T_2 不变,只是改变等温过程的“长度”,循环输出的有用功会改变,但 η_c 保持不变。这就是说:在各具有一定温度的两个恒温热库之间工作的一切可逆热机(其工质的循环过程一定是卡诺循环)的效率都相等,只决定于两热库的温度而与它们的工作物质无关。由图 4.9 得出的效率与温度的关系和(3.30)式给出的用理想气体做工质的效率相同,这是利用熵概念对卡诺定理的说明。

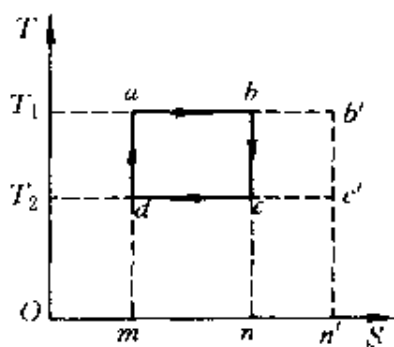


图 4.10 卡诺循环的
 T - S 曲线

如果过程是不可逆的,例如有明显的摩擦,则会有能量的耗散,输出的有用功将减少,因此,在各具有一定温度的两个恒温热库之间工作的一切不可逆热机和可逆热机相比,前者的效率不可能大于后者的效率,实际上是较小。

* 4.10 熵和能量退降

为了说明熵的宏观意义和不可逆过程的后果,我们介绍一下能量退降的规律。这个规律说明:不可逆过程在能量利用上的后果总是使一定的能量 E_0 从能做功的形式变为不能做功的形式,即成了“退降的”能量,而且 E_0 的大小和不可逆过程所引起的熵的增加成正比。所以从这个意义上说,熵的增加是能量退降的量度。

下面通过三个具体例子看 E_0 与熵的关系。

1. 焦耳实验

设当质量为 M 的重物下降高度 dh 时,通过搅拌,水的温度由 T 升高到 $T+dT$ 。这个过程是重物的重力势能 $Mgdh$ 全部变成了

水的内能。如果直接利用重物的下落, $Mgdh$ 这么多能量是可以全部做功的。现在变成了水的内能, 就只能借助于热机来利用这些能量了。设周围可用的温度最低的低温热库的温度为 T_0 , 那么将水中的这些能量吸出, 能做的功的最大值, 可按卡诺循环计算为

$$A = Mgdh\eta_c = Mgdh\left(1 - \frac{T_0}{T + dT}\right)$$

和原来能做功的量 $Mgdh$ 比较, 这时能做功的量减少了, 说明一部分能量被送入 T_0 而再不能被利用来做功了。这退降了的能量的值为

$$E_d = Mgdh - Mgdh\left(1 - \frac{T_0}{T + dT}\right) \approx \frac{MgdhT_0}{T}$$

经过这一不可逆的功变热的过程, 根据(4.21)式, 系统熵的增量为

$$dS = cm \ln \frac{T + dT}{T} = cm \ln \left(1 + \frac{dT}{T}\right) \approx cm \frac{dT}{T}$$

由能量守恒: $Mgdh = cmdT$, 因此可得

$$E_d = T_0 dS$$

2. 有限温差热传导

设两物体 A, B 的温度分别为 T_A 和 T_B , 且 $T_A > T_B$ 。当它们刚接触后, 发生一不可逆传热过程, 使热量 $|dQ|$ 由 A 传向 B 。这份能量 $|dQ|$ 原来在 A 内, 借助于温度为 T_0 的热库, 利用卡诺热机从 A 中吸出 $|dQ|$ 可以做功的最大值为

$$A_i = |dQ|\eta_c = |dQ|\left(1 - \frac{T_0}{T_A}\right)$$

传热过程进行以后, $|dQ|$ 到了 B 内, 这时再利用它能做的功的最大值变成了

$$A_f = |dQ|\left(1 - \frac{T_0}{T_B}\right)$$

前后相比, 可转化为功的能量减少了, 其数量, 即退降了的能量为

$$E_d = A_i - A_f = |dQ|T_0\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right)$$

经过这个不可逆的传热过程,根据(4.22)式,得系统的熵的增量为

$$dS = -dQ \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right)$$

比较上面两式得

$$E_d = T_0 dS$$

3. 理想气体的绝热自由膨胀

设有 ν mol 的理想气体,温度为 T , 体积为 V_1 。当它与温度为 T 的热库接触作等温膨胀体积变为 V_2 时,可以从热库中吸收热量 Q 并使之全部转化为功 A_1 , 其值为

$$A_1 = Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

如果气体是通过绝热自由膨胀而体积变到 V_2 的,则在膨胀过程中它并没有做功,热库内相应的这一部分能量也就不可能借助于这气体加以利用了。要利用这能量做功,只好借助于温度为 T_0 的热库而使用卡诺热机,这时能得到的功将只是

$$A_2 = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) = A_1 \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

这样,由于气体自由膨胀而退降的能量就是

$$E_d = A_1 - A_2 = A_1 \frac{T_0}{T} = \nu RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

经过自由膨胀这一不可逆过程,根据(4.23)式,得气体的熵的增量为

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

比较上面两式同样可得

$$E_d = T_0 \Delta S$$

以上三例都说明了退降的能量 E_d 与系统熵的增加成正比。由于在自然界中所有的实际过程都是不可逆的,这些不可逆过程的不断进行,将使得能量不断地转变为不能做功的形式。能量虽然是

守恒的,但是越来越多地不能被用来做功了。这是自然过程的不可逆性,也是熵增加的一个直接后果。

提 要

1. 不可逆: 各种自然的宏观过程都是不可逆的,而且它们的不可逆性又是相互沟通的。

三个实例: 功热转换、热传导、气体绝热自由膨胀。

2. 热力学第二定律:

克劳修斯表述: 热量不能自动地由低温物体传向高温物体。

开尔文表述: 其唯一效果是热全部转变为功的过程是不可能的。

微观意义: 自然过程总是沿着使分子运动更加无序的方向进行。

3. 热力学概率(Ω): 和同一宏观状态对应的微观状态数。自然过程沿着向 Ω 增大的方向进行。平衡态相应于一定宏观条件 Ω 最大的状态。

4. 玻耳兹曼熵公式:

熵的定义: $S = k \ln \Omega$

熵增加原理: 对孤立系的各种自然过程, 总有

$$\Delta S > 0$$

这是一条统计规律。

5. 可逆过程: 外界条件改变无穷小的量就可以使其反向进行的过程(其结果是系统和外界能同时回到初态)。无摩擦的与外界进行等温热传导的准静态过程是可逆过程。

6. 克劳修斯熵公式:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{可逆过程})$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (\text{可逆过程})$$

熵增加原理: $\Delta S \geq 0$ (孤立系, 等号用于可逆过程)

* 7. 温熵图: 热量和面积相当。

* 8. 能量的退降: 过程的不可逆性引起能量的退降, 退降的能量和过程的熵变成正比。

思 考 题

4.1 试设想一个过程, 说明: 如果功变热的不可逆性消失了, 则理想气体自由膨胀的不可逆性也随之消失。

4.2 试根据热力学第二定律判别下列两种说法是否正确?

(1) 功可以全部转化为热, 但热不能全部转化为功;

(2) 热量能够从高温物体传到低温物体, 但不能从低温物体传到高温物体。

4.3 瓶子里装一些水, 然后密闭起来。忽然表面的一些水温度升高而蒸发成汽, 余下的水温变低, 这件事可能吗? 它违反热力学第一定律吗? 它违反热力学第二定律吗?

4.4 一条等温线与一条绝热线是否可能有两个交点? 为什么?

4.5 两条绝热线与一条等温线是否可以构成一个循环? 为什么?

4.6 可逆过程是否一定是准静态过程? 准静态过程是否一定是可逆过程? 有人说: “凡是有热接触的物体, 它们之间进行热交换的过程都是不可逆过程。”这种说法对吗?

4.7 下列过程是可逆过程还是不可逆过程? 说明理由。

(1) 恒温加热使水蒸发。

(2) 由外界做功使水在恒温下蒸发。

(3) 在体积不变的情况下, 用温度为 T_2 的炉子加热容器中的空气, 使它

的温度由 T_1 升到 T_2 。

(4) 高速行驶的卡车突然刹车停止。

4.8 有一个可逆的卡诺机,以它作热机使用时,如果工作的两热库温差愈大,则对于做功就愈有利。当作致冷机使用时,如果两热库的温差愈大,对于致冷机是否也愈有利?为什么?

4.9 熵的负值($-S$)被定义为负熵。有人说:“人们在地球上的日常生活中并没有消耗能量,而是不断地消耗负熵。”他的话对吗?

4.10 一杯热水置于空气中,它总是要冷却到与周围环境相同的温度。在这一自然过程中,水的熵减小了,这与熵增加原理矛盾吗?

4.11 一定量气体经历绝热自由膨胀。既然是绝热的,即 $dQ=0$,那么熵变也应该为零。对吗?为什么?

4.12 利用图 4.11 证明:任意可逆循环(如 $ABCD$)的效率总是小于在温度分别是循环中所经历的最高温度 T_{max} 和最低温度 T_{min} 的两个热库之间工作的卡诺循环(如 $EGHFE$)的效率。

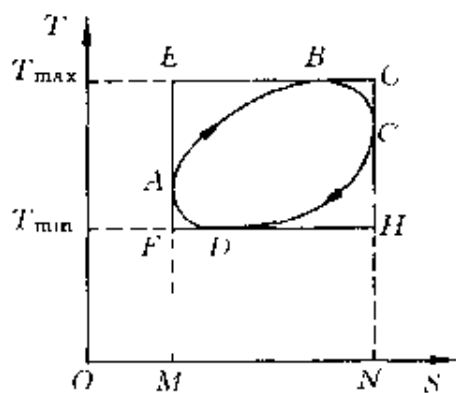


图 4.11 思考题 4.12 用图

4.13 在例 4.1 关于卡诺定理的证明中,如果设想 E' 机是不可逆的卡诺机,试证明 $\eta > \eta_c$ 。

4.14 如在(4.1)式中不引进 k 作为比例常量,而写成 $S = \ln \Omega$,则对(4.12)式以及(4.14)式会有什么影响?

4.15 热力学第零定律指出:分别和系统 C 处于热平衡的系统 A 和系统 B 接触时,二者也必定处于热平衡状态。利用温度概念,则有:温度相同的系统 A 和系统 B 相接触时必定处于热平衡状态。试说明:如果这一结论不成

立,则热力学第二定律,特别是克劳修斯表述,也将不成立。从这个意义上说,热力学第零定律已暗含在热力学第二定律之中了。

4.16 热力学第三定律的说法是:热力学绝对零度不能达到。试说明,如果这一结论不成立,则热力学第二定律,特别是开尔文表述,也将不成立。从这个意义上说,热力学第三定律也已暗含在热力学第二定律之中了。

习 题

4.1 1mol 氧气(当成刚性分子理想气体)经历如图 4.12 所示的过程由 a 经 b 到 c 。求在此过程中气体对外做的功、吸的热以及熵变。

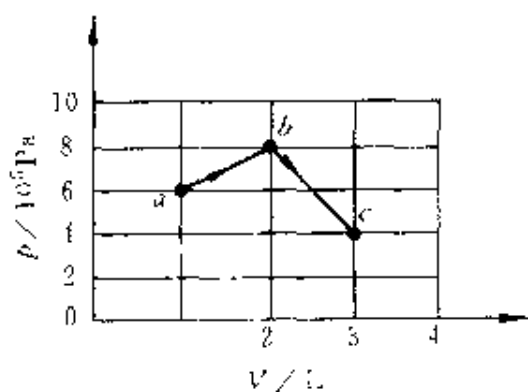


图 4.12 习题 4.1 用图

4.2 求在一个大气压下 30g、 -10°C 的冰变为 100°C 的蒸气时的熵变。已知冰的比热 $c_1 = 2.1\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, 水的比热 $c_2 = 4.2\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, 在 $1.013 \times 10^5\text{Pa}$ 气压下冰的熔化热 $\lambda = 333\text{J/g}$, 水的汽化热 $L = 2260\text{J/g}$ 。

4.3 计算 1mol 铜在 $1.013 \times 10^5\text{Pa}$ 压强下温度由 300K 升到 1200K 时的熵变。已知在此温度范围内铜的摩尔定压热容为 $C_{p,m} = a + bT$, 其中 $a = 2.3 \times 10^4\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $b = 5.92\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ 。

4.4 你一天大约向周围环境散发 $8 \times 10^6\text{J}$ 热量, 试估算你一天产生多少熵? 忽略你进食时带进体内的熵, 环境的温度按 273K 计算。

4.5 在冬日一座房子散热的速率为 $2 \times 10^8\text{J/h}$ 。设室内温度是 20°C , 室外温度是 -20°C , 这一散热过程产生熵的速率 ($\text{J}/(\text{K}\cdot\text{s})$) 是多大?

4.6 一汽车匀速开行时, 消耗在各种摩擦上的功率是 20kW。求由于这

个原因而产生熵的速率($\text{J}/(\text{K}\cdot\text{s})$)是多大? 设气温为 12°C 。

4.7 云南鲁甸县大标水岩瀑布的落差为 65m , 流量约为 $23\text{m}^3/\text{s}$ 。设气温为 20°C , 求此瀑布每秒钟产生多少熵?

4.8 (1) $1\text{kg}, 0^\circ\text{C}$ 的水放到 100°C 的恒温热库上, 最后达到平衡, 求这一过程引起的水和恒温热库所组成的系统的熵变, 是增加还是减少?

(2) 如果 $1\text{kg}, 0^\circ\text{C}$ 的水, 先放到 50°C 的恒温热库上使之达到平衡, 然后再把它移到 100°C 的恒温热库上使之达到平衡。求这一过程引起的整个系统(水和两个恒温热库)的熵变, 并与(1)比较。

4.9 一金属筒内放有 2.5kg 水和 0.7kg 冰, 温度为 0°C 而处于平衡态。

(1) 今将金属筒置于比 0°C 稍有不同的房间内使筒内达到水和冰质量相等的平衡态, 求在此过程中冰水混合物的熵变以及它和房间的整个熵变各是多少。

(2) 现将筒再放到温度为 100°C 的恒温箱内使筒内的冰水混合物状态复原。求此过程中冰水混合物的熵变以及它和恒温箱的整个熵变各是多少。

4.10 1mol 理想气体($\gamma=1.4$)的状态变化如图 4.13 所示, 其中 $1-3$ 为等温线, $1-4$ 为绝热线。试分别由下列三种过程计算气体的熵的变化 $\Delta S = S_3 - S_1$:

(1) $1-2-3$;

(2) $1-3$;

(3) $1-4-3$ 。

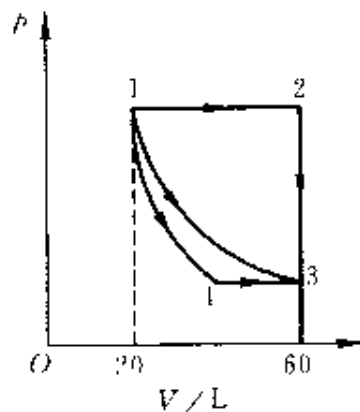


图 4.13 习题 4.10 用图

4.11 在绝热容器中,有两部分同种液体在等压下混合,这两部分的质量相等,都等于 m ,但初温度不同,分别为 T_1 和 T_2 ,且 $T_2 > T_1$ 。二者混合后达到新的平衡态。求这一混合引起的系统的总熵的变化,并证明熵是增加了。已知定压比热 c_p 为常数

4.12 一理想气体开始处于 $T_1 = 300\text{K}$, $p_1 = 3.039 \times 10^5\text{Pa}$, $V_1 = 4\text{m}^3$ 。该气体等温地膨胀到体积为 16m^3 ,接着经过一等体过程而达到某一压强,从这个压强再经一绝热压缩就能使气体回到它的初态。设全部过程都是可逆的。

(1) 在 p - V 图和 T - S 图上分别画出上述循环。

(2) 计算每段过程和循环过程所做的功和熵的变化(已知 $\gamma = 1.4$)。

4.13 两个绝热容器各装有 ν mol 的同种理想气体。最初两容器互相隔绝,但温度相同而压强分别为 p_1 和 p_2 ,然后使两容器接通使气体最后达到平衡态。证明这一过程引起的整个系统熵的变化为

$$\Delta S = \nu R \ln \frac{(p_1 + p_2)^2}{4p_1 p_2}$$

并证明 $\Delta S > 0$ 。

4.14 在和外界绝热并保持压强不变的情况下,将一块金属(质量为 m ,定压比热为 c_p ,温度为 T)没入液体(质量为 m' ,定压比热为 c'_p ,温度为 T')中。证明系统达到平衡的条件,即二者最后的温度相同,可以根据能量守恒及使熵的变化为最大值求出。

4.15 两个相同的物体(其定压热容 C_p 为常量)温度同为 T_1 。今用一制冷机在这两个物体之间工作(压强保持不变),使其中之一温度降为 T_2 。证明:这一过程所需的最小功量为

$$A_{\min} = C_p \left(\frac{T_2^2}{T_1} + T_1 - 2T_1 \right)$$

4.16 由范德瓦耳斯方程(2.36)式和范德瓦耳斯内能公式(见习题3.15)证明:1mol 范德瓦耳斯气体的熵为(设气体的摩尔定体热容 $C_{v,m}$ 为常量)

$$S = C_{v,m} \ln T + R \ln(V - b) + S'$$

4.17 在气体液化技术中常用到绝热致冷或节流致冷过程,这要参考气体的温熵图。图4.14为氢气的温熵图,其中画了一系列等压线和等焓线(图中 H_m 表示摩尔焓, S_m 表示摩尔熵)。试由图回答:

- (1) 氢气由 80K, 50MPa 节流膨胀到 20MPa 时, 温度变为多少?
- (2) 氢气由 70K, 2.0MPa 节流膨胀到 0.1MPa 时, 温度变为多少?
- (3) 氢气由 76K, 5.0MPa 可逆绝热膨胀到 0.1MPa 时温度变为多少?

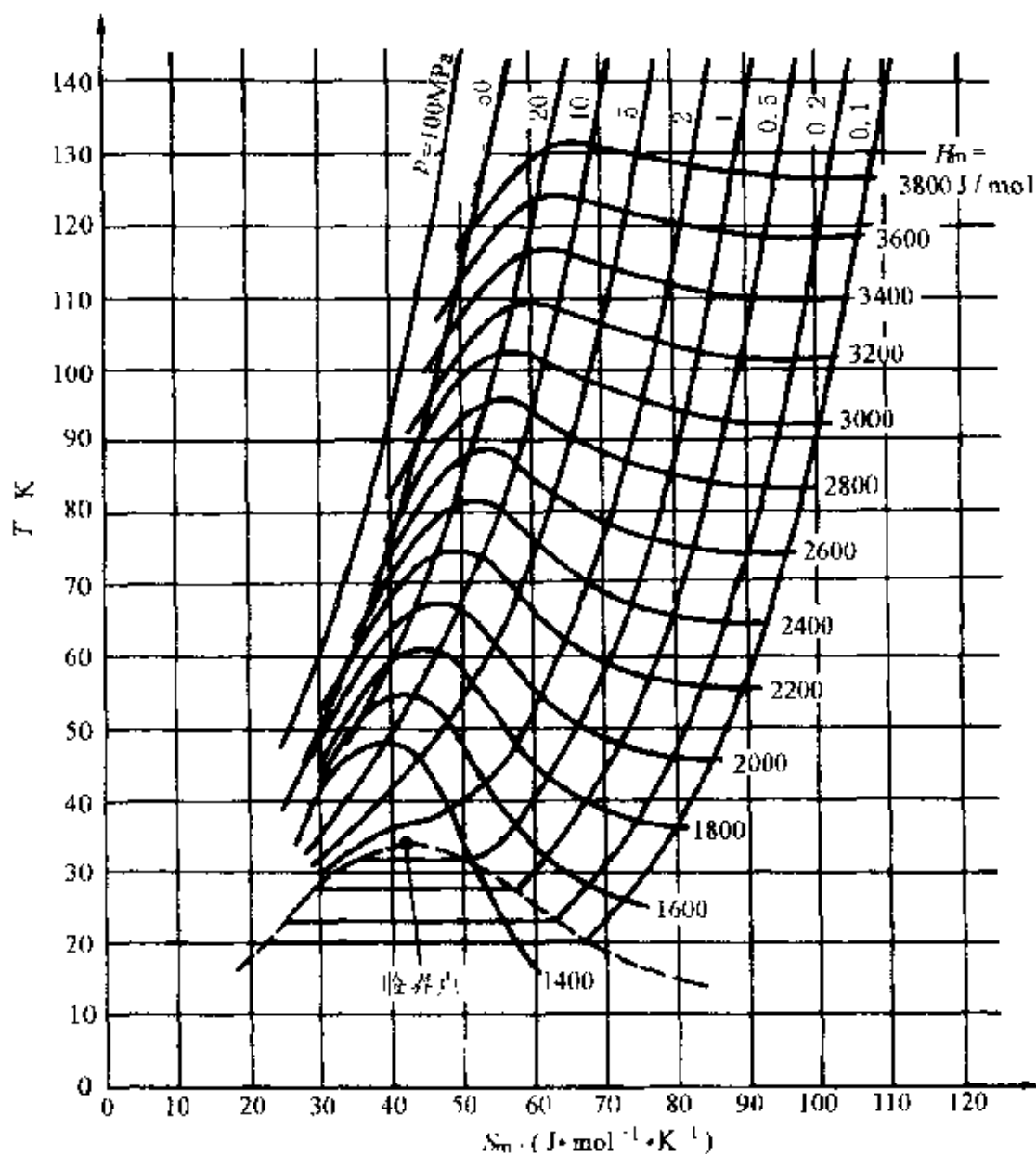


图 4.14 氢气的温熵图

今日物理趣闻

C 负热力学温度

C.1 温度及其值的正负

温度是反映热力学系统之间热平衡关系的物理量,处于热平衡的诸系统具有相同的温度。由于就热平衡来说,两个系统的关系只有是否处于热平衡之别,所以温度也只有相等和不相等之别。不同温度在物理本质上本来无所谓高低的区分,为了定量地比较温度而人为地建立了温标,例如理想气体温标 T_g , 定义为

$$pV \propto T_g \quad (\text{C.1})$$

热力学温标 T 用卡诺循环定义为

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{C.2})$$

可以证明, $T_g = T$ 。由于温度基准为水的三相点温度,规定为正数 273.16,所以按上式定义的热力学温度 T 值总为正数,其最小值为零。而且 T 值越大,我们就认为温度越高,越热。实际上,温度高低或热冷的物理含义在于:两个温度不同的物体接触后,相互间以传热方式交换能量。给出能量的物体称为温度高,或比较热;接收能量的物体称为温度低,比较冷。这样判定的温度高低和 T 值的大小是相对应的。

但是,温标既然是人为规定的,在用理想气体规定温标的情形下,我们也不妨规定一个“负倒温标”,以“ \mathcal{T} ”标记,而按下述二式定义:

$$pV \propto \frac{1}{\mathcal{T}} \quad (\text{C.3})$$

以及

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\mathcal{T}_2}{\mathcal{T}_1} \quad (\text{C.4})$$

并把水的三相点的温度规定为 $-1/273.16 = -0.00366$ 。这样定义的温标 \mathcal{T} 与热力学温标 T 将有下列关系:

$$\mathcal{T} = -\frac{1}{T} \quad (\text{C.5})$$

这样,在通常 T 值为正数的范围内,“负倒温度”的值将总小于零,而且当 $T \rightarrow 0$ 时, $\mathcal{T} \rightarrow -\infty$; 当 $T \rightarrow \infty$ 时 $\mathcal{T} \rightarrow -0$ 。较大的 T 值,对应于 \mathcal{T} 的较大的代数值,而较大的 \mathcal{T} 值也就对应于较高的温度(图 C.1)。这就说明温度的正负值和原来规定温标时采取的定义有关系。

以下讨论的不是人为规定的负温标,而是负的热力学温度,即温标仍用(C.2)式和基准值+273.16规定,但 $T < 0$ 的情况。我们将说明, $T < 0$ 的系统状态是存在的。但是 $T < 0$ 的温度并不比 $T > 0$ 的温度更低,而是更高,甚至比 $T \rightarrow +\infty$ 还要高。在负热力学温度范围内,仍然是代数值大的表示温度高,而 -0K 是最高温度(图 C.1 中的温标 T)。为什么会是这种情况呢?

对于温度的认识,通常都知道它反映物体的冷热程度。进一步的认识是把它和能量联系起来,认识到它是物体内分子热运动的平均动能大小的标志。其实,按(C.2)式定义的热力学温度还有一个重要的意义:它反映了系统微观无序度随系统能量变化的情况,因为根据热力学基本关系式(4.16)式

$$T dS = dE + p dV$$

可得

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V \quad (\text{C.6})$$

这一公式说明系统的微观无序度(以熵 S 表示)随其内能(E)增大而增大时,系统处于正热力学温度($T > 0$)的状态。如果系统的微观无序度随其内能的

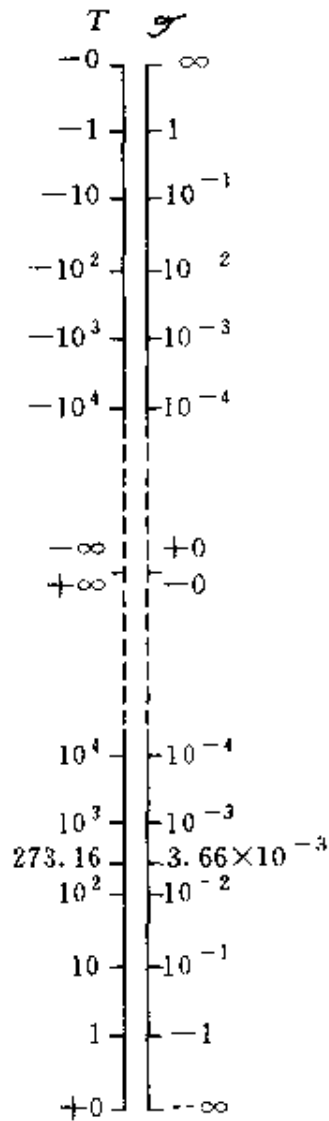


图 C.1 热力学温标 T 和负倒温标 \mathcal{T}

增大而减小,则系统的热力学温度将为负值($T < 0$)。一般的热力学系统,当增加其能量时(如对气体加热使其温度升高,或对晶体加热使之熔化),它的微观无序度总是增大的,因而总是处于正热力学温度的常态。但如果能使系统的熵随能量的增大而减小,就可能得到负热力学温度的状态。

C.2 实际的负热力学温度

实际的具有负热力学温度的状态可以用自旋系统来说明。

现在已确认原子核都具有自旋角动量,好像它们都围绕自己的轴线旋转运动。这种运动就叫自旋(图 C.2),自旋角动量是量子化的。在磁场中其自旋轴的方向只能取某些特定的方向,如与外磁场平行或反平行的方向。由于原子核具有电荷,所以伴随着自旋,它们就有自旋磁矩,如小磁针那样。通常以 μ_0 表示自旋磁矩。磁矩在磁场中具有和磁场相联系的能量。例如, μ_0 和磁场 B 平行时能量为 $\mu_0 B$, 其值较低; μ_0 和磁场 B 反平行时能量为 $-\mu_0 B$, 其值较高。



图 C.2 核的自旋模型

现在考虑某种晶体中由 N 个原子核组成的系统,并假定其磁矩只能取与外磁场平行或反平行两个方向。对此系统加一磁场 B 后,最低能量的状态应是所有磁矩的方向都平行于磁场 B 的状态,如图 C.3(a)所示,其中小箭头表示核的磁矩。这时系统的总能量为 $E = N\mu_0 B$ 。当逐渐增大系统的能量时(如用频率适当的电磁波照射),磁矩与 B 的方向相同的粒子数 n 将逐渐减少,而磁矩与 B 反平行的能量较高的粒子的数目将增多,如图 C.3(b),(c),(d)依次所示。当所有粒子的磁矩方向

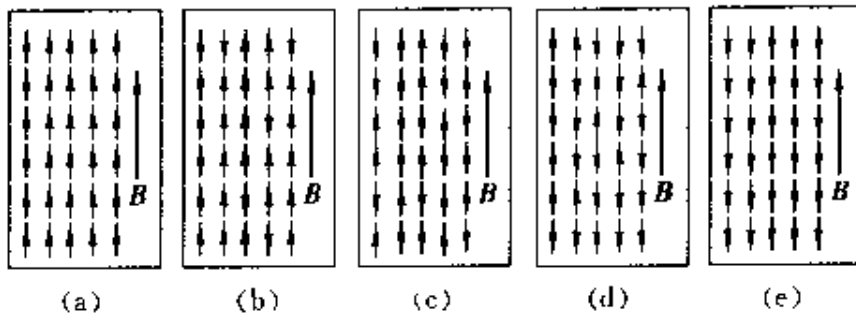


图 C.3 自旋系统在外磁场中的磁矩取向随能量变化的情况

都和磁场 B 相反时(图 C.3(e)),系统的能量到了最大值 $E = +N\mu_0 B$,系统不可能具有更大的能量了。

至于图 C.3 各图中粒子排列的无序程度,由(a)到(c),随着方向相反的磁矩的数目的差别的减小,系统的微观无序增大,即系统的熵增大;由(c)到(e),随着与磁场反平行的磁矩数目的增加,无序度减小,因而熵减小。(a)和(e)都是排列整齐的最有序状态,而(c)是最无序的状态。这表示这种能量有上限的自旋系统,随着它的能量的增大,它的熵可以增大也可以减小。它的熵 S 随能量 E 变化的情况,如图 C.4 中 S - E 曲线 $abcde$ 所示,其上各点与图 C.3 中各图对应。

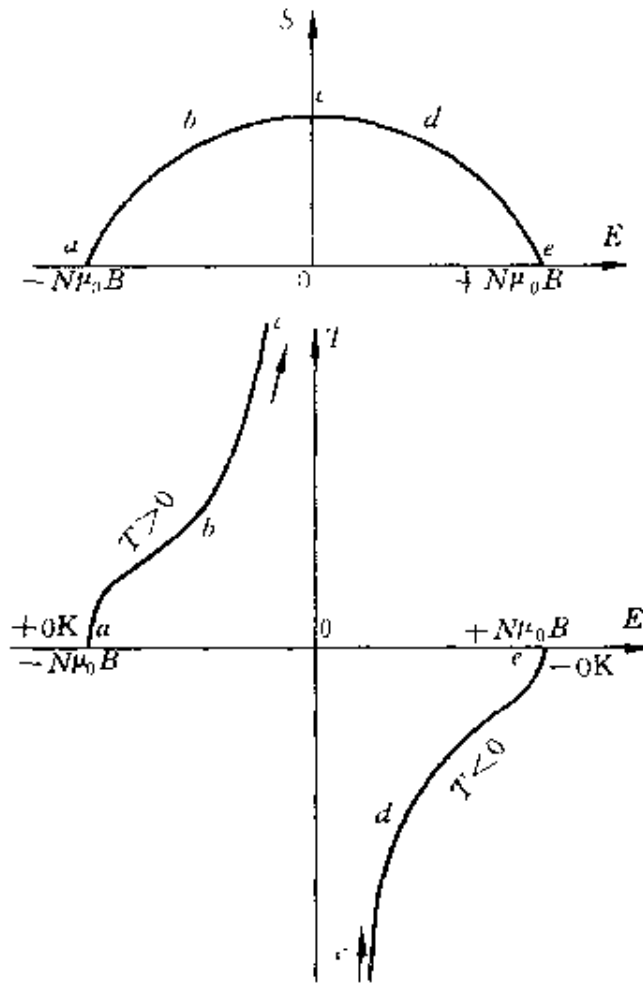


图 C.4 自旋系统的 S, T 随 E 变化的情况

根据(C.6)式,系统的热力学温度的正负由 S - E 曲线的斜率的正负决

定,所以对应于曲线左半部,系统具有正热力学温度,而对应于曲线右半部,系统就具有负热力学温度。具体来说,当系统的能量由 $-N\mu_0 B$ 逐渐增大到 $+N\mu_0 B$ 的过程中,它的热力学温度变化如下(图 C.4 中 $T-E$ 曲线):

在 $E = -N\mu_0 B$ 时, $T = +0\text{K}$, 这时系统的能量最低,已无法再从系统取出能量,所以温度是最低的。

E 从 $-N\mu_0 B$ 增大到 0 (即与 B 平行和反平行的粒子数相等) 的过程中, $T > 0$, 而且逐渐增大。到达 $E = 0$ 时, 熵取最大值。在 $E < 0$ 的一侧, $T \rightarrow +\infty$; 在 $E > 0$ 一侧, $T \rightarrow -\infty$ 。

E 从 0 增大到 $N\mu_0 B$ 的过程中, $T < 0$, 而且也逐渐增大(代数值)。

$E = N\mu_0 B$ 为最大值时, $T = -0\text{K}$ 。这时系统的能量最大,它已不可能再接收能量,所以温度是最高的。

由此可知,负热力学温度比正热力学温度更高,或说更热。 $+0\text{K}$ 和 -0K 是两个完全不同的物理状态,是两个极端。正负温度并不是通过 0K 而相互过渡的。相反,是通过无穷大而相互过渡的。除了负温度高于正温度这一点的数学和物理含义有点矛盾外,在正的或负的温度范围内,代数值大的温度都表示较高的或较热的温度。

核自旋系统的这种负热力学温度状态在 1950 年被莱姆西、虎德和帕塞尔等在实验室实现了。他们先把 LiF 晶体在通常温度 ($T > 0$) 下置于磁场中。这时晶体内只包括核组成的自旋系统处于类似于图 C.3(b) 所示的状态,磁矩与外磁场平行的核的数目较多。然后突然使外磁场方向改变 180° , 这时由于核磁矩来不及转向,与外磁场反平行的核磁矩的数目就比平行的核磁矩的数目多了(这就类似于图 C.3(d) 所示的情形),而核自旋系统就处于负热力学温度的状态了。不过由于此时核自旋系统的能量很高,它在和晶体中其它运动形式如晶格的振动交换能量的过程中容易损失能量,而最后又会和整个晶体达到热平衡状态而回到正热力学温度,这时磁矩相对于外磁场方向的排列又回到了图 C.3(b) 所示的情况。注意这种从负温度到正温度的过渡是通过了从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 的“连续转变点”的。莱姆西等在实验中得到的核自旋系统处于负温度的时间不过几分钟。

现代光源激光管内的气体(或固体)发射激光时,其分子或原子在统计上是处于“粒子数反转”的状态的,即具有高能量的分子数比具有低能量的分子数多。在通常的正热力学温度下,由玻耳兹曼定律决定,高能量的分子数应比

低能量的分子数少。所以“粒子数反转”的状态也是一种负热力学温度状态。

C.3 负温度下的热力学定律

负温度下系统的状态变化还应该遵守热力学第一定律,因为能量守恒在任何情况下都应该被遵守。

热力学第二定律指出孤立系的无序性总是增大的,即熵总是增大的。这也是一条基本的自然规律,在负温度下也应成立。但要注意,在负温度区域,由于 $T < 0$,而 $dS = dQ/T$,所以当吸热时($dQ > 0$), $dS < 0$,即系统的熵是减少的。而放热时系统的熵增加(参看图 C.4 右半部)。由于这个原因,第二定律的两种表述需要审查一下。

第二定律的克氏表述为:热量不能自动地由低温(冷处)传向高温(热处)。在负温度区域,高(热)低(冷)温仍用 T 的代数值的大小来区别,例如 -100K 为高温, -300K 为低温(图 C.5)。热量 Q 由 T_A 传到 T_B 时,总熵的变化为

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} = Q \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) > 0$$

总熵是增加的。从微观上说,这表示在负温度区域热量由高温物体传向低温物体,总的无序度是增加的。这是自然界可能自动进行的情况。反向传

热,则 $\Delta S < 0$,是不可能的,即热量不可能自动地由低温传向高温。克氏表述仍适用于负温度区域。

第二定律的开氏表述为:不可能把热全部转变为功而不引起其它变化。在负温度下又如何呢?设想一个卡诺循环,工质从高温吸热 Q_A ,对外做功 A 而把热量 Q_B 传给低温,其效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} = 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

现在 $T_B/T_A > 1$,因而 η 为负值。这意味着这样的卡诺循环不可能利用热来做功,而是相反,把功转变成了热,即工质从高温吸热 Q_A ,接收外界做功 A ,二者之和以热量 Q_B 的形式送入低温,如图 C.6 所示。这也就是说,要想把一部

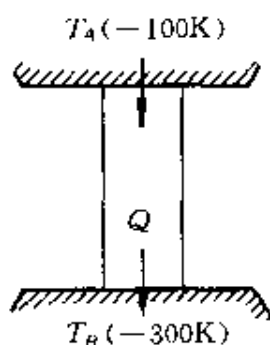


图 C.5 负温度下的传热

分功变成热,则必须同时使一定的热量由高温传到低温。这一点和正温度下的情况正相反,那里是要把一部分热转变成功,必须使一定的热量由高温传到低温。

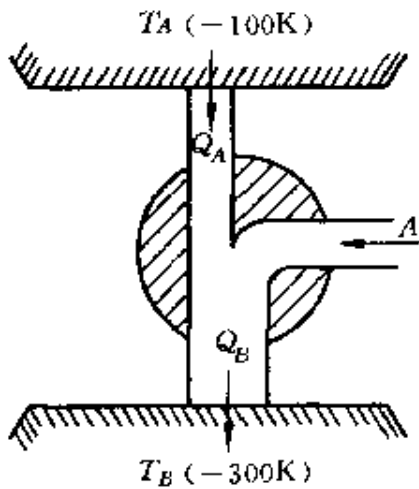


图 C.6 负温度下的卡诺热机

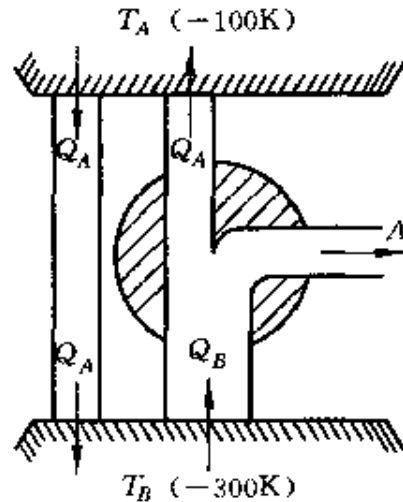


图 C.7 负温度下的做功循环

如果进行和上述循环相反的循环过程,从低温热库吸热 Q_B ,则有可能对外做功 A 而把剩余能量 $Q_A = Q_B - A$ 送给高温热库(图 C.7)。这一循环的效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_A}{Q_B} = 1 - \frac{T_A}{T_B}$$

由于 $T_A/T_B < 1$,所以 η 为正值,且总小于 1。这和正温度下的卡诺循环一样,但还应注意的,由于在负温度情况下,热量可以自行由高温 T_A 传给低温 T_B ,所以 Q_A 可以通过传热直接传回低温热库。这样,当循环进行一周后,其总效果将是工质从热库 T_B 吸收 $(Q_B - Q_A)$ 这样多的能量并把它转化为功而没有引起其它变化。这一点也恰和正温度范围内功热转换的规律相反。

因此,在负温度的范围内,热力学第二定律的开氏说法必须改成:使一定的功全部转变成热而不引起其它变化是不可能的。这和正温度范围内的开氏表述正相反,但它并不违背熵增加原理。在功 A 变成热 $Q(Q = A)$ 而为温度 T 的热库所吸收的情况下,总熵的增加为 $Q/T = \Delta S$,当 $T < 0$ 时, $\Delta S < 0$,熵要减小,因而是不可可能的。相反的过程,从一个负温度热库吸热全部转变为功而

不引起其它变化倒是可能的。因为这时 $\Delta S = -Q/T > 0$ 。从微观上说,这是由于热库放热而无序度增大了。在负温度区域,热比功显得更“贵重”一些。这一点对于总想得到功的工程师来说,的确是非常诱人的。

热力学第三定律说的是**绝对零度不能用有限过程达到**。这里应推广为不但对绝对冷的 -0K 是如此,而且对绝对热的 $+0\text{K}$ 也是如此。因此,在负温度区域热力学第三定律仍有效,只是还应包括 -0K 在内。可以附带指出的是,如用(C.5)式定义的“负倒温标” \mathcal{T} ,则 $+0\text{K}$ 相当于 $\mathcal{T} = -\infty$, -0K 相当于 $\mathcal{T} = +\infty$ 。这样第三定律应该说成是**正、负无穷大的温度是不可能达到的**。这种说法在形式上似乎更容易被人们所接受。

最后可以指出的是,尽管负热力学温度是存在的,而且负温度热力学有许多引人入胜的地方,但实际上的负温度现象及其应用是非常稀少的,目前几乎没有什么实用价值。现在实际上遇到的热力学系统,它们的能级都没有上限,因而它们也总处于正热力学温度区域。当然,科学发展是无止境的,也许有一天负温度区域能得到有效的开发。

今日物理趣闻

D 耗散结构

D.1 宇宙真的正在走向死亡吗？

热力学第二定律指出,自然界的一切实际过程都是不可逆的。从能量上来说,一个不可逆过程虽然不“消灭”能量,但总要或多或少地使一部分能量变成不能再做有用功了,这种现象叫能量的退降或能量的耗散。从微观上说,过程的不可逆性表现为:在孤立系中的各种自发过程总是要使系统的分子(或其它的单元)的运动从某种有序的状态向无序的状态转化,最后达到最无序的平衡态而保持稳定。这就是说,在孤立系中,即使初始存在着某种有序或说某种差别(非平衡态),随着时间的推移,由于不可逆过程的进行,这种有序将被破坏,任何的差别将逐渐消失,有序状态将转变为最无序的状态(平衡态);而热力学第二定律又保证了这最无序的状态的稳定性,它再也不能转变为有序的状态了。

如果把上述结论推广到整个宇宙,则可得出这样的结论:宇宙的发展最终走向一个除了分子热运动以外没有任何宏观差别和宏观运动的死寂状态。这意味着宇宙的死亡和毁灭,因此,有人认为热力学第二定律在哲学上预示了一幅平淡的、无差别的、死气沉沉的宇宙图景。这种“热寂说”是错误的。有一种观点认为宇宙是无限的,不能当成一个孤立系看待,因此不能将上面说明关于孤立系演变的规律套用于整个宇宙。实际上我们现今看到的宇宙万物以及迄今所知的宇宙发展确实是充满了由无序向有序的发展与变化,在我们面前完全是一幅丰富多采、千差万别、生气勃勃的图景。

D.2 生命过程的自组织现象

生物界的有序是很明显的,各种生物都是由各种细胞按精确的规律组成的高度有序的机构。例如人的大脑就是由多至150亿个神经细胞组成的一个极精密、极有序的装置。(附带说一下,据研究,现代聪明人不过只利用了这些细胞的10%。)每个生物细胞中也有非常奇特的有序结构。现代分子生物学已证实,在一个细胞中至少含有一个DNA(脱氧核糖核酸)或它的近亲RNA(核糖核酸)这样的长链分子。一个DNA分子可能由 10^8 到 10^{10} 个原子组成。这些原子构成4种不同的核武酸碱基,分别叫做腺嘌呤(A)、胸腺嘧啶(T)、鸟嘌呤(G)和胞嘧啶(C)。在图D.1(a)中分别利用4种符号表示这4种碱基。在一个分子中这4种碱基都与糖基S相连,而S又与磷酸基P交替结合组成长链,(见图D.1(b)),每个DNA分子有两个这样的长链,它们靠A和T以及C和G间的氢键结合在一起而且绕成螺旋状。按各种有机体的不同,长链中的A-T对和C-G对可以多至 10^7 到 10^9 个,它们都按一定严格的次序排列着。一个生物体的全部遗传信息都编码在这些核武酸碱基排列的次序中,这是多么神奇有序的结构啊!而这种结构竟源于生物的食物中那些混乱无序的原子!

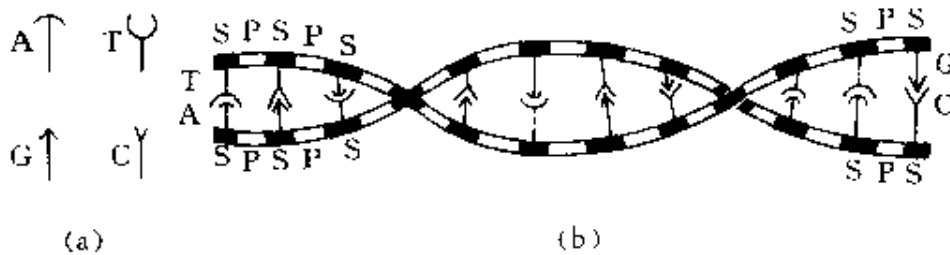


图 D.1 DNA 分子示意图

以上是生物体中**空间有序**的例子,实际上,生命过程从分子、细胞到有机个体和群体的不同水平上还呈现出**时间有序**的特征。这表现为随时间作周期性变化的振荡行为。例如在分子水平上,现在已经肯定新陈代谢过程中的**糖酵解反应**有振荡现象,在这种反应中,葡萄糖转化为乳酸。这种反应是一种为生命提供能量的过程,它涉及十几种中间产物和生物催化剂——酶。实验发

现,在某些条件下,所有中间产物(以及某些酶)的浓度会随时间振荡,振荡周期一般在分钟的量级,据研究这种振荡可提高能量的利用率。“日出而作,日落而息”可以说是生物体的振荡行为,这种行为在有些生物体中表现为生物钟的有节奏的变化。生物群体的振荡行为可以举出中华鲟的例子。我国长江中特产的中华鲟总是每年秋季上溯长江到宜宾江段产卵,幼鱼返回长江下游生活。对虾在我国渤海、黄海沿岸也有每年按季的巡游。在我国北方,各种候鸟的冬去春来也是生物的时间有序现象。

以上是生命过程中有序现象的例子。如果考虑到生物体的生长和物种的进化,更可以明显地看到从无序到有序的发展。一个生物个体的生长发育,都是从少数细胞开始的,由此发展成各种复杂有序的器官,而所有细胞都是由很多原来无序的原子组成的。在物种起源上,尽人皆知的达尔文的生物进化论指出在地球上各种各样的生物都是经过漫长的年代由简单到复杂、由低级到高级或者说由较为有序向更加有序、精确有序发展而形成的。这种发展还可以延伸到人类社会的进化,人类社会也是逐渐由低级向高级向更加完善更加有序的阶段发展的。这是一幅和有的物理学家所描绘的自然发展图景完全不同的另一种自然发展图景。

一个系统的内部由无序变为有序使其中大量分子按一定的规律运动的现象叫自组织现象。生命过程实际上就是生物体持续进行的自组织过程。这一过程是系统内不平衡的表现,而且不会达到平衡。一旦达到平衡而有序状态消失时,生命也就终止了。

长期以来,物理学家、化学家和生物学家、社会学家形成了两种关于发展的截然不同的观点。但是他们和平共处,各自立论。所以能如此,是因为他们认为生命现象以及社会现象和非生命现象是由不同规律支配的,它们之间隔着一道不可逾越的鸿沟。但是现代科学的研究使人们认识到并不是这样,人们发现,即使在无生命的世界里也大量地存在着无序到有序的自组织现象。

D.3 无生命世界的自组织现象

在地球上我们常常观察到天空中的云有时会形成整齐的鱼鳞状或带状。在高空水汽凝结会形成非常有规则的六角形雪花,由火山岩浆形成的花岗岩中有时会发现非常有规则的环状或带状结构。这些都是大自然中产生空间

有序的自组织现象的例子。就天体来讲,太阳系也是一个空间有序的结构,所有行星都大致在同一平面内运行而且绕着相同的方向。中子星以极其准确的周期自转。这些从宇宙发展上看也都经历了自组织过程。

在实验室中也发现了自组织过程,在化学实验方面有空间有序的**利色根现象**。它是利色根在上一世纪发现的,于今又受到了重视。将碘化钾溶液加到含有硝酸银的胶体介质中,如在一根细管中做实验就发现会形成一条条间隔有规律的沉淀带,如在一个浅盘中做实验,则发现会形成一圈圈间隔有规律的沉淀环。时间有序的实验是所谓**B-Z反应**。它是前苏联化学家别洛索夫和扎鲍廷斯基于1958年及以后发现的。在一个装有搅拌器的烧杯中首先将4.292g丙二酸和0.175g硝酸铈溶于150ml,浓度为1mol/L的硫酸中。开始溶液呈黄色,几分钟后变清。这时再加入1.415g溴酸钠,溶液的颜色就会在黄色和无色之间振荡,振荡周期约为1分钟。如果另外加入几毫升浓度为0.025mol/L的试亚铁灵试剂,则溶液的颜色会在红色和蓝色之间振荡。颜色的变化表示离子浓度的变化。图D.2中画出了上述B-Z反应的离子浓度振荡曲线。 $[\text{Br}^-]$, $[\text{Ce}^{3+}]$ 和 $[\text{Ce}^{4+}]$ 分别表示溴离子、三价铈离子和四价铈离子的浓度。

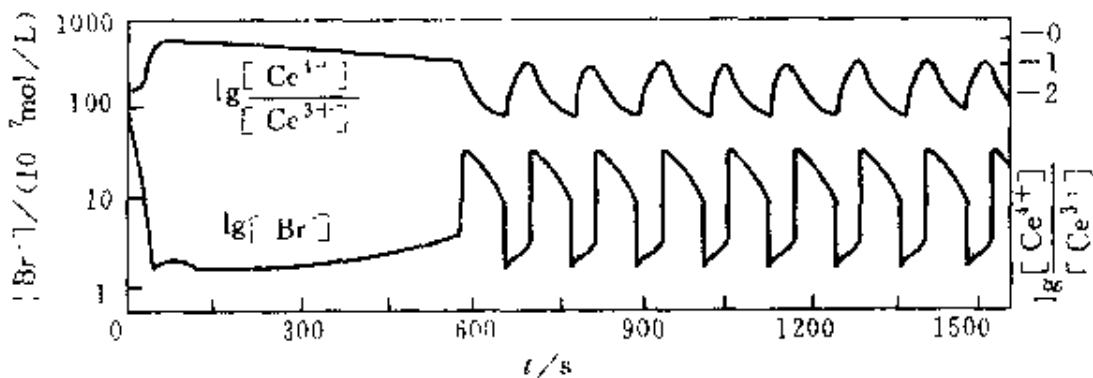


图 D.2 B-Z 反应中的离子浓度振荡

物理实验中空间有序的自组织现象可以举出贝纳特于1900年发现的**对流有序现象**。他在一个盘子中倒入一些液体。当从下面加热这一薄层液体时,刚开始温度梯度不太大,流体中只有热传导,未见有显见的扰动。但当流体中温度梯度超过某一临界值时,原来静止的液体中会突然出现许多规则的六角

形对流格子,它的花样像蜂房那样,此时液体内部的运动转向宏观有序化。

时间有序的物理自组织现象最突出的是60年代出现的激光。要激光器工作,需要向它输入功率。实验表明,当输入功率小于某一临界值时,激光器就像普通灯泡一样,发光物质的各原子接受能量后各自独立地发光,每次发光持续 10^{-8} s的时间,所发波列的长度只有约3m,而且各原子发光没有任何的联系。当输入功率大于临界值时,就产生了一种全新的现象,各原子不再独立地互不相关地发射光波了,它们集体一致地行动,发出频率、振动方向都相同的“相干光波”,这种光波的波列长度可达30万公里。这就是激光。发射激光时,发光物质的原子处于一种非常有序的状态,它们不断地进行着自组织过程。

正是无生命世界和有生命世界同有自组织现象的事实,促使人们想到这两个世界在这方面可能遵循相同的规律,也激发人们去创立有关的理论。实际上,也正是在研究激光发射过程的基础上,把它和生物过程等加以类比时,哈肯创立了协同论(1976年)。普里高津的耗散结构理论也是在把物理和生物过程结合起来研究时提出来的(1967年)。

怎样用物理学的理论来说明自组织现象呢?耗散结构理论和协同论采用不同的方法已得出了很多有价值的结果,前者着重用热力学方法进行分析,后者着重于统计原理的应用。下面我们简单地介绍它们的一些结果。

D.4 开放系统的熵变

一个系统内分子运动的无序程度是用熵这个物理量来定量地描述的,一个孤立系内的自发过程是沿着有序向无序的方向进行,也可以说成是沿着使系统的熵增加的方向进行。这就是熵增加原理。根据这个原理,不管最初是什么状态,孤立系内的自发变化总是要使系统达到一个使系统的熵为最大值的状态。这是一个宏观上平衡的状态。如果由于某种扰动,系统偏离了平衡态,这一状态的熵要比原平衡态的小,熵增加原理要使系统回到原来的平衡态去。因此,熵最大的平衡态是稳定的状态,熵最大意味着最无序,因此孤立系不可能自发地由无序转化为有序的稳定状态。

以上熵增加的规律只是对孤立系来说的,这种系统是和外界环境无任何联系的系统。实际上遇到的发生自组织现象的系统,都不是孤立系。例如,在

液体薄层中的对流花纹是在外界供给液体热量的条件下发生的。发光物质发出激光也是在外界向它输入能量的情况下才可能的。这种和外界只有能量交换的系统叫**封闭系统**。连续流动的化学反应器中反应的进行,不但要求反应器内外有能量的交换,而且要求不断地**交换物质**,即输入反应物,输出产物。生物体更是这样,它是在也只有在不断地和外界交换能量和物质的条件下才能维持其生存。这种和外界既有能量交换也有物质交换的系统叫**开放系统**。自组织现象都是在非孤立的、封闭的或开放的系统进行的。

封闭系统或开放系统也能达到平衡态。一旦达到平衡态,系统和外界就不再有能量和物质的交换,而且系统内部也不再有任何的宏观过程。对生物体来说,如前所述,这就意味着死亡,生物体或其它的非孤立系在其发展的某一阶段可能达到一个非平衡的,但其宏观性质也不随时间改变的状态。在这一状态下,系统和外界仍进行着能量和物质的交换,而且内部也不停地进行着宏观的自发的不可逆过程,如传热、发光、扩散以及生物的新陈代谢过程。这种稳定的非平衡态叫做**定态**。在自组织现象的研究中,对非孤立系的非平衡定态的研究,更引起人们的注意。

对于非孤立系统,熵的变化可以形式地分为两部分。一部分是由于系统内部的不可逆过程引起的,叫做**熵产生**,用 $d_i S$ 表示。另一部分是由于系统和外界交换能量或物质而引起的,叫做**熵流**,用 $d_e S$ 表示。整个系统的熵的变化就是

$$dS = d_i S + d_e S$$

一个系统的熵产生永不可能是负的,即总有

$$d_i S \geq 0$$

对于孤立系,由于 $d_e S = 0$, 所以

$$dS = d_i S > 0$$

这就是熵增加原理的表达式。

但对于非孤立系,视外界的作用不同,熵流 $d_e S$ 可以有不同的符号。如果 $d_e S < 0$ 且 $|d_e S| > d_i S$, 就会有

$$dS = d_i S + d_e S < 0$$

这表示经过这样的过程,系统的熵会减小,系统就由原来的状态进入更加有序的状态。这就是说,对于一个封闭系统或开放系统存在着由无序到有序的转化的可能。

D. 5 偏离平衡的系统

为了找出从无序到有序的转化的规律,就需要研究系统离开平衡态时的行为。热力学的这一分支称做**非平衡态热力学**或**不可逆过程热力学**。(与此相比,已经研究得相当成熟的经典热力学叫做**平衡态热力学**或**可逆过程热力学**。)系统离开平衡态是在外界影响下发生的。当外界的影响(如产生的温度梯度或密度梯度)不大,以至在系统内引起的不可逆响应(如产生的热流或物质流)也不大,而可以认为二者间只有简单的线性关系时,可以认为系统对平衡态的偏离很小。以这种情况为研究对象的热力学叫做**线性非平衡态热力学**。这是热力学发展的第二阶段,目前已经有了比较成熟的理论。

线性非平衡态热力学的一个重要原理是普里高津于1945年提出的**最小熵产生原理**。按照这一原理,在接近平衡态的条件下,和外界强加的限制(控制条件)相适应的非平衡定态的熵产生具有最小值。以 $\dot{\mathcal{S}}$ 表示系统内部由于不可逆过程引起的熵产生,则此原理给出在偏离平衡态很小时,系统中的不可逆过程要使得

$$\dot{\mathcal{S}} > 0$$

即熵要增加而且

$$\frac{d\dot{\mathcal{S}}}{dt} \leq 0$$

这说明熵产生总要减小,因而在到达一个定态时 $\dot{\mathcal{S}}$ 为最小。

最小熵产生原理反映非平衡态在能量耗散上的一种“惯性”行为:当外界迫使系统离开平衡态时,系统中要进行不可逆过程因而引起能量的耗散。但在这种条件下,系统将总是选择一个能量耗散最小,即熵产生最小的状态。平衡态是这种定态的一个特例,此时的熵产生为零,因为熵已达到极大值而不能再增大了。

由最小熵产生原理可知,靠近平衡态的非平衡定态也是稳定的。因为如果有任何扰动,系统的熵增加必然要大于该定态的熵增加。根据最小熵增加原理,系统还是要回到该定态的。由于平衡态附近的非平衡定态可以看作是从平衡态在外界条件逐渐改变时逐渐过渡过来的,系统仍将保持均匀的无序态而不会自发地形成时空有序结构,并且即使最初对系统强加一有序结构,

随着时间的推移,系统也会发展到一个无序的定态,任何有序结构最终仍将消失。换句话说,在偏离平衡态比较小的线性区,自发过程仍是趋于破坏任何有序而增加无序,自组织现象也不可能发生。

研究表明,要产生自组织现象,必须使系统处于远离平衡的状态。

D.6 远离平衡的系统

远离平衡的状态是指:当外界对系统的影响过于强烈以至它在系统内部引起的响应和它不成线性关系时的状态。研究这种情况下的系统的行为的热力学叫**非线性非平衡态热力学**。这是一门到目前为止还不很成熟的学科,可以说是热力学发展的第三阶段。它的理论指出,当系统远离平衡时,它们可以发展到某个不随时间改变的定态。但

但是这时系统的熵不再具有极值行为,最小熵增加原理也不再有效,系统的稳定性不能再根据它们来判断,而且一般地说,远离平衡的定态不再能用熵这样的状态函数来描述。因此这时过程发展的方向不能依靠纯粹的热力学方法来确定,必须同时研究系统的动力学的详细行为,这样的研究给出的结果如图 D.3 所示。图中横坐标 λ

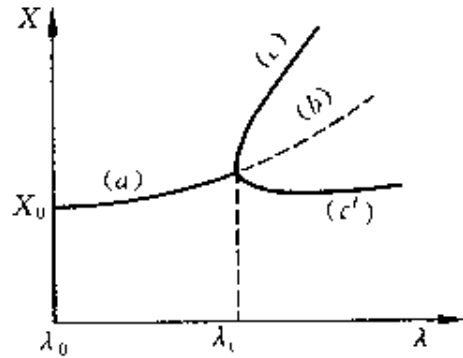


图 D.3 分支现象

表示外界对系统的**控制参数**,它的大小表示外界对系统影响的程度和系统偏离平衡态的程度;纵坐标 X 表示表征系统定态的某个参数,不同的 X 值表示不同的定态。与 λ_0 对应的定态 X_0 表示平衡态,随着 λ 偏离 λ_0 , X 也就偏离平衡态,但在 λ 较小时,系统的状态很类似于平衡态而且具有稳定性。表示这种定态的点形成线段(a),这是平衡态的延伸,因此这一段叫**热力学分支**。

当 $\lambda \geq \lambda_c$ 时,例如贝纳特流体加热实验中,流体的温度梯度超过某定值或激光器的输入功率超过某一定值时,曲线段(a)的延续(b)上各非平衡定态变得不稳定,一个很小的扰动就可引起系统的突变,离开热力学分支而跃迁到另外两上稳定的分支(c)或(c')上。这两个分支上的每一个点可能对应于某种时空有序状态。由于这种有序状态是在系统离开平衡状态足够远或者说

在不可逆的耗散过程足够强烈的情况下出现的,所以这种状态被普里高津叫做**耗散结构**。分支(c)或(c')就叫做**耗散结构分支**。在 $\lambda=\lambda_c$ 处热力学分支开始分岔(分岔的数目和行为决定于系统的动力学性质),这种现象叫**分岔现象**或**分支现象**。在分支以前,系统的状态保持空间均匀性和时间不变性,因而具有高度的时空对称性;超过分支点后,耗散结构对应于某种时空有序状态,就破坏了系统原来的对称性。因此这类现象也常常叫做**对称性破缺不稳定性现象**。

非平衡态热力学关于分支现象的理论表明它并没有抛弃经典热力学的基本理论,例如热力学第二定律,而是给以新的解释和重要补充,从而使人们对自然界的发展过程有一个比较全面的认识:在平衡态附近,发展过程主要表现为趋向平衡态或与平衡态有类似行为的非平衡定态,并总是伴随着无序的增加与宏观结构的破坏。而在远离平衡的条件下,非平衡定态可以变得不稳定,发展过程可能发生突变,因而导致宏观结构的形成和宏观有序的增加。这种认识不仅为弄清物理学和化学中各种有序现象的起因指明了方向,也为阐明像生命的起源、生物进化以至宇宙发展等等复杂问题提供了有益的启示,更有助于人们对宏观过程不可逆性的本质及其作用的认识。

更有趣的是,分支理论指出,随着控制参数进一步改变,各稳定分支又会变得不稳定而导致所谓**二级分支**或**高级分支现象**(图 D. 4)。高级分支现象说

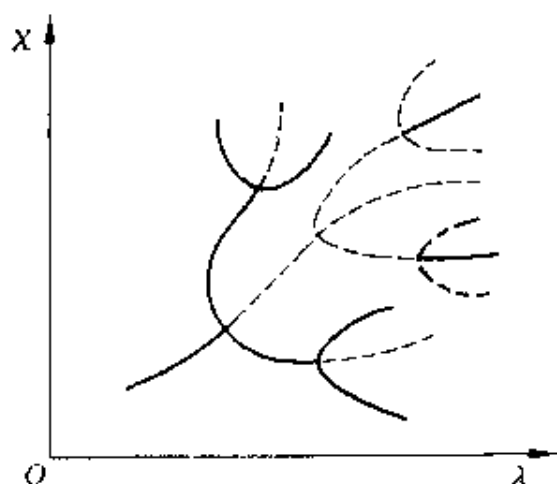


图 D. 4 高级分支现象

明系统在远离平衡态时,可以有多种可能的有序结构,因而使系统可以表现

出复杂的时空行为。这可以用来说明生物系统的多种复杂行为。在系统偏离平衡态足够远时,分支越来越多,系统就具有越来越多的相互不同的可能的耗散结构,系统处于哪种结构完全是随机的,因而体系的瞬时状态不可预测。这时系统又进入一种无序态,叫**混沌状态**,它和热力学平衡的无序态的不同在于,这种无序的空间和时间的尺度是宏观的量级,而在热力学平衡的无序中,空间和时间的特征大小是分子的特征量级。从这种观点看,生命是存在于这两种无序之间的一种有序,它必须处于非平衡的条件下,但又不能过于远离平衡,否则混沌无序态的出现将完全破坏生物的有序。

对混沌现象的研究也是引人入胜的,近年来这方面也取得了令人鼓舞的进展。人们不仅在理论上发现了一些有关发生分支现象和混沌现象的普遍规律,并且已在自然界中和实验室内(包括流体力学、化学、生物学、电学以及大气科学和天体物理等领域)观测到了混沌现象。弄清这些现象的起因和规律无疑对于认识我们赖以生存的这个无序而又有序的世界是重要的。

在系统内部究竟是什么因素导致定态的不稳定而发生分支的呢?这涉及涨落的作用。

D.7 通过涨落达到有序

不论是平衡态还是非平衡定态都是系统在宏观上不随时间改变的状态,实际上由于组成系统的分子仍在不停地做无规则运动,因此系统的状态在局部上经常与宏观平均态有暂时的偏离。这种自发产生的微小偏离称为**涨落**。另外宏观系统所受的外界条件也或多或少地总有一些变动。因此,宏观系统的宏观状态总是不停地受到各种各样的扰动,远离平衡态的系统的定态的不稳定以致发展到耗散结构的出现就植根于这种涨落,普里高津把这个过程叫做“通过涨落达到有序”

普里高津的意思大致如下,设某系统的宏观均匀状态用图 D.5(a)中的平直虚线所示(该图的横坐标表示空间位置,纵坐标表示系统的某一参量如温度或浓度),某时刻系统中各处的实际情况由于涨落而如无规则曲线所示,这一无规则曲线可以认为(按傅里叶分析)由许多规则的正弦曲线叠加而成(图 D.5(b))。这些有规则的正弦变化叫做**涨落分量**,它们在宏观上都观察不到,系统表现为宏观均匀态,随着控制条件的改变,有的涨落分量随时间很

快地衰减掉了,有的涨落分量却会随时间长大以致其振幅终于达到宏观尺度而使系统进入一种宏观有序状态,这样,就形成了耗散结构。

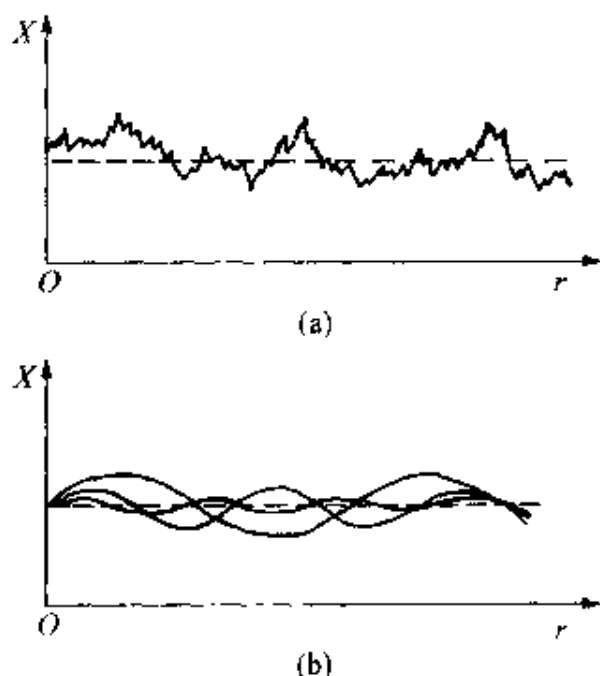


图 D.5 涨落(a)及其分量(b)

哈肯的协同论对涨落产生有序の説明可能更具有启发性。哈肯认为:分子(或子系统)之间的相互作用或关联引起的**协同作用**使得系统从无序转化为有序。一般来讲,系统中各个分子的运动状态由分子的热运动(或子系统的各自独立的运动)和分子间的关联引起的协同运动共同决定。当分子间的关联能量小于独立运动能量时,分子独立运动占主导地位,系统就处于无序状态(如气体),当分子间的关联能量大于分子的运动能量时,分子的独立运动就受到约束,它要服从由关联形成的协同运动,于是系统就显出有序的特征。涨落是系统中各局部内分子间相互耦合变化的反映。系统在偏离平衡态较小的状态时,独立运动和协同运动能量的相对大小未发生明显的变化,涨落相对较小。在控制参数变化时,这两种运动的能量的相对大小也在变化,当控制参数达到临界值 λ 时,这两种运动能量的相对地位几乎处在均势状态,因此局部分子间可能的各种耦合相当活跃,使得涨落变大。每个涨落都具有特定的内容,代表着一种结构或组织的“胚芽状态”。涨落的出现是偶然的,但只有适应系统动力学性质的那些涨落才能得到系统中绝大部分分子的响应而波及整个系统,将系统推进到一种新的有序的结构——耗散结构。

数 值 表

名 称	符 号	计 算 用 值	最 佳 值 (1986 年)	
			数 值	不 确 定 度 /10 ⁶
真空中的光速	c	$3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$	2.997 924 58	(精确值)
普朗克常量	h	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	6.626 075 5	0.60
	\hbar	$= h/2\pi$ $= 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	1.054 572 66	0.60
玻耳兹曼常量	k	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	1.380 658	8.4
阿伏伽德罗常量	N_A	$6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	6.022 136 7	0.59
元电荷	e	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$	1.602 177 33	0.30
电子静质量	m_e	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$	9.109 389 7	0.59
普适气体常量	R	$8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$	8.314 510	8.4
水的三相点	T_3	273.16 K		(准确值)
理想气体在标准 状态下的摩尔体积	$V_{m,0}$	22.4 L/mol	22.414 0	8.4
标准大气压	atm	1atm = $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$	1.013 25	(准确值)

习 题 答 案

第 1 章

- 1.1 (1) $9.08 \times 10^3 \text{Pa}$; (2) 90.4K, -182.8 C
1.2 $3.5 \times 10^{-2} \text{m}$
1.3 2.8atm
1.4 218K, 253K, 285K, 196K
1.5 130 C
1.6 929K, 656 C
1.7 0.32kg
1.8 (1) $C = p_i / RT_1$; (2) 800K
1.9 $25 / \text{cm}^3$
1.10 $1.87 \times 10^{27} / \text{cm}^3$
1.11 $1.4 \times 10^{-9} \text{Pa}$
1.12 (1) $2.1 \times 10^{10} \text{atm}$; (2) $9.1 \times 10^{10} \text{atm}$
1.13 $1.95 \times 10^4 \text{m}$
1.14 47min
1.15 (3) -53 C, 0.29atm

第 2 章

- 2.1 (1) $6.07 \times 10^{-21} \text{J}$, $4.05 \times 10^{-21} \text{J}$, $10.12 \times 10^{-21} \text{J}$;
(2) $1.83 \times 10^3 \text{J}$; (3) 1.38f
2.2 $3.74 \times 10^3 \text{J/mol}$, $6.23 \times 10^3 \text{J/mol}$;
 $6.23 \times 10^3 \text{J/mol}$, $0.935 \times 10^3 \text{J/mol}$;
 $3.12 \times 10^4 \text{J/mol}$, $0.195 \times 10^3 \text{J/mol}$
2.3 $1.28 \times 10^{-6} \text{K}$
2.4 (1) 12.9keV; (2) $1.58 \times 10^6 \text{m/s}$

- 2.5 284K
- 2.6 $C=1/v_0$, $\bar{v}=v_0/2$
- 2.7 (1) $2/3v_0$; (2) $2N/3, N/3$; (3) $11v_0/9$
- 2.9 0.20%, $1.0 \times 10^{-27}\%$; 1.2×10^{26} , 0.6
- 2.11 $0.95 \times 10^7 \text{m/s}$, $2.6 \times 10^2 \text{m/s}$, $1.6 \times 10^{-4} \text{m/s}$
- 2.12 5.0km/s, 0.368km/s, 1.73km/s; 60km/s, 1.27km/s
- 2.13 8.8mm/s
- 2.14 $6.15 \times 10^{23} / \text{mol}$
- 2.15 $2.9 \times 10^2 \text{m/s}$, 12m/s
- 2.16 2.23×10^3
- 2.17 (2) $4.72 \times 10^{23} / \text{mol}$
- 2.18 $2.57 \times 10^6 \text{Pa}$, $2.97 \times 10^6 \text{Pa}$, $5.69 \times 10^5 \text{Pa}$
- 2.19 $0.198 \text{J} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}^2$, $3.18 \times 10^{-5} \text{m}^3 / \text{mol}$
- 2.20 2.00×10^{19} , 3.31×10^{13} , 3.31×10^{24} , 1atm
- 2.22 $5.8 \times 10^{-8} \text{m}$, $1.28 \times 10^{-10} \text{s}$
- 2.23 $3.21 \times 10^{17} / \text{m}^3$, 10^{-5}m (分子间很难发生碰撞), 空气分子与器壁平均碰撞频率 $\bar{z} = 4.68 \times 10^4 / \text{s}$
- 2.24 80m, 0.13s
- 2.25 $\pi d^2/4$, $4/\pi d^2 n$
- 2.26 6×10^6 , 30cm
- 2.27 (1) $2.65 \times 10^{-7} \text{m}$; (2) $1.77 \times 10^{-16} \text{m}$
- 2.28 1.70Pa
- 2.29 30.3mm

第 3 章

- 3.1 (1) 600K, 600K, 300K; (2) $2.81 \times 10^3 \text{J}$
- 3.2 $RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$
- 3.3 (1) 424J; (2) -486J
- 3.4 (1) $2.08 \times 10^3 \text{J}$, $2.08 \times 10^4 \text{J}$, 0

- (2) $2.91 \times 10^3 \text{J}$, $2.08 \times 10^3 \text{J}$, $0.83 \times 10^3 \text{J}$
- 3.5 319K
- 3.6 (1) 41.3mol; (2) $4.29 \times 10^4 \text{J}$;
(3) $1.71 \times 10^4 \text{J}$; (4) $1.29 \times 10^4 \text{J}$
- 3.7 (1) $0.844 \times 10^3 \text{J}$; (2) $1.18 \times 10^3 \text{J}$
- 3.9 (1) 5.29atm; 424K;
(2) $7.33 \times 10^4 \text{J}$, $0.91 \times 10^3 \text{J}$, $6.42 \times 10^3 \text{J}$
- 3.10 (1) $5.93 \times 10^3 \text{J}$; (2) $8.02 \times 10^4 \text{J}$; (3) $19.9 \times 10^3 \text{J}$
- 3.12 (1) $1.99 \times 10^6 \text{J}$; (2) $2.94 \times 10^3 \text{m/s}$
- 3.18 124.7J, 84.3J, 8.43J/(mol · K)
- 3.19 (1) $T(0.04 - V)^{1/3} = 1V$;
(2) 322K, 965K; (3) $1.66 \times 10^4 \text{J}$
- 3.20 (1) $T_1(V_1/V_2)^{\gamma-1}$; (2) $1 - \frac{C_{V,m} [1 - (V_2/V_1)^{\gamma-1}]}{R \ln(V_2/V_1)}$
- 3.22 $1 - \frac{T_1 T_2}{T_1 T_2 - (T_2 - T_1) T}$
- 3.24 (1) 6.7%; (2) 14MW; (3) $6.5 \times 10^3 \text{t/h}$
- 3.25 $1.25 \times 10^4 \text{J}$
- 3.26 (1) $7.10 \times 10^6 \text{J}$; (2) $9.33 \times 10^5 \text{J}$;
(3) $2.23 \times 10^5 \text{J}$; (4) 3.18, 3.7
- 3.27 0.41kW
- 3.29 $9.98 \times 10^4 \text{J}$, 2.99

第 4 章

- 4.1 $1.3 \times 10^3 \text{J}$, $2.8 \times 10^4 \text{J}$, 23.5J/K
- 4.2 267.8J/K
- 4.3 $3.72 \times 10^4 \text{J/K}$
- 4.4 $3.1 \times 10^4 \text{J/K}$
- 4.5 $1.08 \times 10^5 \text{J/(K} \cdot \text{h)}$ 30J/(K · s)
- 4.6 70J/(K · s)

4.7 $5.0 \times 10^4 \text{J/K}$

4.8 (1) 184J/K , 增加; (2) 97.6J/K

4.9 (1) $-1.10 \times 10^3 \text{J/K}$, 0; (2) $1.10 \times 10^3 \text{J/K}$, 1.08J/K

4.10 9.13J/K

4.11 $c_p m \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$

4.12 (2) 等温过程 $A = 1.685 \times 10^6 \text{J}$; $\Delta S = 5.62 \times 10^4 \text{J/K}$

等体过程 $A = 0$; $\Delta S = -5.62 \times 10^4 \text{J/K}$

绝热过程 $A = -1.294 \times 10^6 \text{J}$; $\Delta S = 0$

循环过程 $A = 3.91 \times 10^5 \text{J}$; $\Delta S = 0$

4.17 95K, 65K, 20K (有液氮出现)

索 引

A

阿伏尔德罗常量 Avogadro number
13

B

饱和蒸气 saturated vapor 63
饱和蒸气压 saturated vapor pressure 63
暴涨 inflation 25
比热[容] specific heat [capacity] 110
比热比 specific heat ratio 111
标准状态 standard state 12
冰箱 icebox 134
玻耳兹曼 Boltzmann, L. 92
玻耳兹曼常量 Boltzmann constant 13
玻耳兹曼分布律 Boltzmann distribution law 60
玻耳兹曼熵 Boltzmann entropy 180
玻耳兹曼因子 Boltzmann factor 60
波义耳定律 Boyle law 8
不可逆性 irreversibility 170
不可逆过程 irreversible process 168, 199
布朗运动 Brown[ian] motion 88

C

弛豫时间 relaxation time 101
臭氧层 ozonosphere 166

D

大爆炸 big bang 24
单热源热机 single heat source engine 173
导热板 conduction plate 6
等体过程 isochoric process 102
等体线 isochore 102
等温过程 isothermal process 102
等温热传导 equi-temperature heat conduction 185
等温线 isotherm 102
等压过程 isobaric process 102
等压线 isobar 102
等熵过程 isentropic process 191
第二类永动机 perpetual motion machine of the second kind 173
低温的获得 obtain of low temperature 153
第一类永动机 perpetual motion machine of the first kind 173
定体气体温度计 constant volume gas thermometer 10
定体热容 heat capacity at constant volume 110

- 定压热容 heat capacity at constant pressure 110
- 动态平衡 dynamic equilibrium 5
- 多方过程 polytropic process 142
- 多方指数 polytropic exponent 142
- 多普勒效应 Doppler effect 21
- F**
- 范德瓦耳斯常量 van der Waals constant 70
- 范德瓦耳斯方程 van der Waals equation 69
- 范德瓦耳斯气体 van der Waals gas 70
- 方均根速率 root-mean-square speed 42
- 方向性 directionality 168
- 非平衡态热力学 non-equilibrium state thermodynamics 223
- 分岔现象 bifurcation phenomenon 225
- 分子力 molecular force 66
- 封闭系统 closed system 222
- 丰度 abundance 26
- 负倒温标 negative reverse temperature scale 209
- 负热力学温度 thermodynamic temperature 210
- 负熵 negative entropy 204
- G**
- 伽莫夫 Gamow, G. 25
- 概率密度 probability density 49
- 隔能板 insulation plate 6
- 功 work 102
- 功热转换 work-heat transformation 167
- 轨道动能 orbital kinetic energy 42
- 归一化条件 normalizing condition 49
- 过程的方向 direction of process 167
- 过程量 quantity of process 104
- 过程曲线 process curve 102
- 过饱和蒸气 supersaturated vapor 71
- 国际温标 international temperature scale 12
- 过热液体 superheated liquid 72
- H**
- 哈勃 Hubble, E. 22
- 哈勃常量 Hubble constant 22
- 哈勃定律 Hubble law 22
- 哈勃望远镜 Hubble telescope 20
- 焓 enthalpy 141
- 耗散结构 dissipative structure 217
- 恒星 star 19
- 恒温气压公式 isothermal barometric formula 14
- 宏观量 macroscopic quantity 4
- 宏观描述 macroscopic descr-

description 4
 宏观状态 macroscopic state 175
 红移 red shift 21
 环境 environment 158
 混沌 chaos 226

J

基本统计假设 fundamental
 statistical postulate 178
 激光 laser 213
 激光冷却 laser cooling 11
 焦耳 Joule, J. P. 147
 焦耳-汤姆孙效应 Joule-Thomson
 effect 124
 节流过程 throttling process 124
 节流膨胀 throttling expansion
 124
 绝对零度 absolute zero 12
 绝对温标 absolute temperature
 scale 11
 绝热过程 adiabatic process 118
 绝热过程方程 adiabatic equation
 119
 绝热退磁 adiabatic demagnetization
 154
 绝热线 adiabat 119
 绝热自由膨胀 adiabatic free
 expansion 122

K

卡诺 Carnot, S. 128
 卡诺定理 Carnot theorem 185
 卡诺机 Carnot engine 128

卡诺循环 Carnot cycle 128
 卡诺循环的效率 efficiency of Car-
 not cycle 130
 开尔文 Lord Kelvin (William
 Thomson) 172
 开[尔文](K) Kelvin 11
 开尔文表述 Kelvin statement 173
 开放系统 open system 222
 可观察宇宙 observable universe
 25

克劳修斯 Clausius, R. 172
 克劳修斯表述 Clausius statement
 172
 克劳修斯熵 Clausius entropy 191
 可逆过程 reversible process 184
 可逆热机 reversible engine 185
 空气标准奥托循环 air standard
 Otto cycle 126
 空气标准狄塞尔循环 air standard
 Diesel cycle 143
 空调器 air conditioner 134
 扩散 diffusion 82
 扩散泵 diffusion pump 96
 扩散系数 coefficient of diffusion
 82

L

理想气体 ideal gas 8
 理想气体微观模型 microscopic
 model of ideal gas 36
 理想气体温标 ideal gas ther-
 mometric scale 8

理想气体状态方程 equation of state of ideal gas 12
 勒默策 Lemaitre, G. E. 25
 临界参量 critical parameter 61
 临界点 critical point 64
 临界等温线 critical isotherm 64
 临界密度 critical density 30
 临界摩尔体积 critical molar volume 64
 临界温度 critical temperature 61
 临界压强 critical pressure 64
 流速梯度 gradient of flow velocity 77
 流体静力学系统 hydrostatic system 106

M

麦克斯韦 Maxwell, J. K. 53
 麦克斯韦速度分布律 Maxwell velocity distribution law 53
 麦克斯韦速率分布函数 Maxwell speed distribution function 49
 麦克斯韦速率分布律 Maxwell speed distribution law 47
 麦克斯韦速率分布曲线 Maxwell speed distribution curve 49
 迈耶公式 Mayer formula 111
 密度梯度 gradient of density 82
 摩尔热容 molar heat capacity 110

N

内动能 internal kinetic energy 12
 内摩擦 internal friction 76

内摩擦系数 coefficient of internal friction 77
 内能 internal energy 47, 105
 内压强 internal pressure 69
 能级 energy level 114
 能量均分定理 equipartition theorem 13
 能量量子化 quantization of energy 113
 能量退降 degradation of energy 199
 能源 energy source 158
 逆向斯特林循环 inverse Sterling cycle 146

逆循环 inverse cycle 126
 黏度 viscosity 77

凝固 solidification 108
 凝结核 nucleus of condensation 71

P

佩兰 Perrin, M. J. 62
 碰撞截面 collision cross-section 74
 平衡态 equilibrium state 5
 平衡距离 equilibrium separation 66
 平均碰撞频率 mean collision frequency 73
 平均平动动能 average translational kinetic energy 40
 平均速率 mean speed 51

平均自由程 mean free path 7
 泊松公式 Poisson formula 119
 普朗克常量 Planck constant 114
 普适气体常量 universal gas constant 13

Q

汽化 vaporization 108
 汽化核 vaporization nucleus 72
 汽化热 heat of vaporization 108
 气泡室 bubble chamber 72
 气体动理论 kinetic theory of gases 36
 潜热 latent heat 108

R

热泵 heat pump 134,150
 热传导 heat conduction 79
 热导率 thermal conductivity 80
 热功当量 mechanical equivalent of heat 106
 热机 heat engine 124
 热库 heat reservoir 126
 热力学 thermodynamics 2
 热力学第二定律 second law of thermodynamics 172
 热力学第二定律的数学表示
 mathematical expression of the second law of thermodynamics 181
 热力学第零定律 zeroth law of thermodynamics 7
 热力学第三定律 third law of ther-

modynamics 12

热力学第一定律 first law of thermodynamics 100
 热力学概率 thermodynamic probability 179
 热力学温标 thermodynamic scale of temperature 11,131
 热力学系统 thermodynamic system 4
 热量 heat 80,106
 热平衡 thermal equilibrium 7
 热容 heat capacity 109
 熔化 fusion 108
 熔化热 heat of fusion 108

S

三相点温度 triple point 9
 扫描隧道显微镜 scanning tunneling microscope 34
 熵 entropy 180
 熵产生 entropy production 222
 熵的可加性 additivity of entropy 181
 熵流 entropy flow 222
 熵增加原理 principle of entropy increase 180,195
 摄氏温标 Celsius temperature 1,12
 实际气体 real gas 63
 输运过程 transport process 76
 速度分布函数 velocity distribution function 53

速率分布函数 speed distribution
function 18

T

体积功 volume work 104
统计规律性 statistical regularity
94
统计假设 statistical hypothesis
38
统计力学 statistical mechanics 2
统计平均值 statistical mean value
36
统计物理 statistical physics 2
退耦代 decoupling era 27
退行 recession 21

W

外界 surroundings 4
微观量 microscopic quantity 5
微观描述 microscopic description
5
微观状态 microscopic state 175
温标 temperature scale 8
温度 temperature 7
温度梯度 temperature gradient
80
温熵图 temperature-entropy diagram
197
温室效应 green-house effect 165
无规则运动 random motion 42
我们的银河系 Our Galaxy, Milky
way 19
无序性 disorder 174

X

稀释制冷 dilution refrigeration
156
相变 phase transition 108
效率 efficiency 126
星系 galaxy 20
星云 nebula 20
循环 cycle 124
循环的效率 efficiency of cycle
126
循环过程 cyclic process 124

Y

压缩比 compression ratio 128
液化 liquification 108
有限时间循环 cycle of definite
period 132
有效直径 effective diameter 66
有效作用距离 effective action
distance 66
宇宙背景辐射 cosmic background
radiation 27
宇宙年龄 age of the universe 24
宇宙膨胀 expansion of the universe
22
宇宙学原理 cosmological principle
20
原子力显微镜 atomic force micro-
scope 34
云室 cloud chamber 71

Z

涨落 fluctuation 38

- 真空 vacuum 95
- 真空泵 vacuum pump 95
- 正循环 positive cycle 126
- 致冷机 refrigerator 133
- 致冷系数 coefficient of performance 133
- 致冷循环 refrigeration cycle 133
- 质心参考系 center of mass system 42
- 状态方程 equation of state 5
- 状态量 quantity of state 107
- 准静态过程 quasi-static process 101
- 自旋磁矩 spin magnetic moment 211
- 自旋系统 spin system 211
- 自由度数 degree of freedom 44
- 自组织现象 self-organization phenomenon 218
- 最概然速率 most probable speed 50
- 最小熵产生原理 theorem of minimum entropy production 223