大学物理（下册）

类目：公共基础课
书名：大学物理（下册）
主编：常章用 魏健宁 徐高平
出版社：电子科大出版社
开本：大 16 开
书号：978-7-5770-0610-9
使用层次：通用
出版时间：2023 年 12 月
定价：49.00 元
印刷方式：双色
是否有资源：是

策划编辑：万晓桐
责任编辑：万晓桐
封面设计：旗语书装

大学物理（下册）

DAXUE WULI

公共基础课创新融合教材
“互联网+”教育改革新理念教材

大学物理（下册）

主编◎常章用　魏健宁　徐高平

学习资源库

扫描二维码
关注更多教材信息

ISBN 978-7-5770-0610-9
定价：49.00元

公共基础课创新融合教材
“互联网+”教育改革新理念教材
大学物理（下册）
主编◎常章用　魏健宁　徐高平

电子科技大学出版社
University of Electronic Science and Technology of China Press

公共基础课创新融合教材
“互联网+”教育改革新理念教材

大学物理

（下册）

主　编◎常章用　魏健宁　徐高平
副主编◎杨锋涛　孙光厚　潮兴兵
参　编◎余剑敏　张　逸　吴俊青
沈　红　吴杏华　张伶伶
陈振华

电子科技大学出版社
University of Electronic Science and Technology of China Press
·成都·

图书在版编目（CIP）数据

大学物理. 下册 / 常章用，魏健宁，徐高平主编
. — 成都 ：电子科技大学出版社，2023. 12
ISBN 978-7-5770-0610-9

Ⅰ. ①大… Ⅱ. ①常… ②魏… ③徐… Ⅲ. ①物理学
-高等学校-教材 Ⅳ. ①O4

中国国家版本馆 CIP 数据核字（2023）第 192489 号

大学物理 · 下册
DAXUE WULI · XIACE
常章用 魏健宁 徐高平 主编

策划编辑 万晓桐
责任编辑 万晓桐

出版发行 电子科技大学出版社
成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦九楼 邮编 610051
主 页 www. uestcp. com. cn
服务电话 028-83203399
邮购电话 028-83201495

印 刷 涿州汇美亿浓印刷有限公司
成品尺寸 210mm×285mm
印 张 15
字 数 381 千字
版 次 2023 年 12 月第 1 版
印 次 2023 年 12 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5770-0610-9
定 价 49. 00 元

PREFACE 前言

党的二十大报告提出，“加强基础学科、新兴学科、交叉学科建设，加快建设中国特色、世界一流的大学和优势学科”。物理学是研究物质的基本结构、基本运动形式和相互作用的科学，是自然科学的一门基础学科。它的基本理论渗透在自然科学的各个领域，应用于生产技术的许多部门，是其他自然科学和工程技术的基础。

以物理学基础为内容的大学物理课程，是高等学校理、工、农、医学类各专业学生一门重要的通识性必修基础课。该课程所教授的基本概念、基本理论和基本方法是构成学生科学素养的重要组成部分，是一个科学工作者和工程技术人员所必备的知识。

本书是依据编者多年的教学实践，在第 1 版教材的基础上，根据教育部颁布的《非物理类理工科类大学物理课程教学基本要求》，借鉴国内外优秀大学物理教材编写而成的。在编写过程中，力求内容尽量全面地涵盖大学生应掌握和了解的大学物理学知识，保证基本要求中 A 类知识点的宽度和深度，B 类知识点弱化处理，表述做到简明扼要；突出物理思想、物理图像，行文思路清晰，降低数学要求（避免复杂数学推导和运算）。根据目前高校课程改革和压缩课时的形势，编写中尽量将可写可不写的内容去掉，压缩整套书的篇幅，以达到内容精简的目的。

全书分上、下册出版，上册包括第 1 篇力学，第 2 篇电磁学；下册包括第 3 篇热学，第 4 篇机械振动和机械波，第 5 篇光学，第 6 篇近代物理学。书中除每章之后的阅读材料供学生选读外，凡冠有 * 的章节可供教师根据课时数和专业的需要选讲。

在本书编写的过程中，得到了作者单位领导们的大力支持。同时，编者们还参阅和引用了国内外许多同类教材的有关资料，受益匪浅，在此一并表示诚挚的谢意。

由于编者们识浅才庸，力不从心，加上编写时间较仓促，书中难免存在错漏和不当之处，衷心希望广大读者提出宝贵意见。

编　者

2023 年 9 月

目　录

CONTENTS

第 3 篇　热　学

第 4 篇 机械振动和机械波

第 5 篇 波动光学

第 6 篇　近代物理学

第 3 篇　热　学

热学是研究物质的热运动规律以及与热运动有关的性质的一门学科，它是物理学的重要组成部分。

热现象是自然界中最普遍的现象之一。人们通过对热现象的研究，逐步认识到，宏观物质是由大量分子、原子或离子组成的，这些微观粒子处于永不停息的无规则运动之中。我们把大量微观粒子的无规则运动称为热运动。正是由于大量微观粒子的热运动才导致了物质的宏观热现象。可以说，热运动是热现象的微观本质，热现象是热运动的宏观表现。热运动虽然包含着机械运动，却不能简单地归结为机械运动，它是一种比机械运动更复杂、更高级的运动形式。研究热现象，一方面要以力学的概念和规律为基础，另一方面还需引入新的概念，探索新的规律。

在热学中，常把作为研究对象的物体或物体系称为热力学系统，简称系统。把处于系统之外的物体或物体系称为外界。根据系统与外界相互作用情况，系统可分为开放系统、封闭系统和孤立系统。与外界既有物质交换又有能量交换的系统称为开放系统。与外界只有能量交换没有物质交换的系统称为封闭系统。与外界既无物质交换又无能量交换的系统称为孤立系统。

人们在热学研究中，采用宏观和微观两种方法研究问题，于是便形成了宏观和微观两套理论。热力学是热学的宏观理论，它是依据观察的实验事实，总结出热现象的规律。统计物理学则是热学的微观理论，它是依据每一个微观粒子所遵循的力学规律，利用统计原理推出热现象的规律。两者从不同的侧面研究热现象，具有不同的特点。热力学是大量事实的总结，结论具有高度可靠性和普遍性，可以用以验证统计物理学结论的正确性。而统计物理学则深入具体物质的微观结构，能够揭示热现象的本质和物质特性。两者起着相辅相成的作用。

热学发展至今已产生许多分支学科，如非平衡态热力学、量子统计学、工程热力学、传热学等，它们的理论和方法在气象学、低温物理、固体物理、表面物理、等离子体、物质结构、空间科学等尖端科学的研究中得到广泛应用。

第 11 章　热力学基础

热力学是从大量事实中总结出热现象的宏观基本规律，并以此为依据研究宏观物质系统的平衡态性质。本章学习热力学理论的基础知识，主要内容有：平衡态、准静态过程、功、热量、内能和熵等基本概念，热力学第一定律、热力学第二定律和熵增加原理等基本规律及其应用。

11.1　热力学基本概念

11.1.1　热力学平衡态和态参量

经验表明，一个孤立的热力学系统，经一段较长时间后，系统的各种宏观性质不再随时间变化。在不受外界影响的条件下，系统各种宏观性质不随时间变化的状态称为热力学平衡态，简称平衡态。平衡态是一种理想的概念，因为不受外界影响的系统是不存在的，所以严格的平衡态不可能存在。然而，当外界对系统的影响很小，以至于可以忽略时，系统的状态就可以近似看成平衡态。

系统处在平衡态时，其各种宏观性质不再随时间变化，因而可以用一组宏观物理量的值来表征这些性质。事实上，这组宏观物理量之间存在一定的联系，各物理量的变化并不完全独立。我们把其中相互独立的变量叫做态参量。用态参量就可完全确定系统的状态。例如，一定量的气体经一段较长时间后，气体的压强 p、体积 V、温度 T 具有确定值，且不随时间变化，我们就说该气体处于平衡态。由于压强 p、体积 V、温度 T 三个变量中只有两个独立，因此只要用任意两个态参量就可描述气体的平衡态。

在以 p 为纵轴，V 为横轴的 $p-V$ 图上的一点，代表气体的一个平衡态，如图 11-1 中的点 $A(p_1、V_1)$ 或点 $B(p_2、V_2)$。

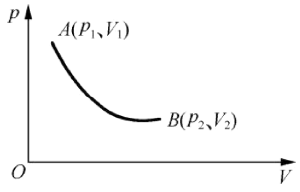

图 11-1　p－V 状态图

在国际单位制中，压强的单位为帕斯卡（Pa），体积单位为立方米（m^3）。

本章所讨论的状态，除特别声明外，均指平衡态。

11.1.2　热力学第零定律

日常生活中，人们用温度来描述物体的冷热程度。物体热就说温度高，物体冷就说温度低。这种概念依赖于人的主观感觉。温度的科学定义建立在热力学第零定律的基础之上。

实验证明，两个冷热程度不同的物体相互接触，会通过传热交换能量。当两物体的冷热程度相同后，传热就会停止，此时我们说这两个物体处于热平衡。如果两物体 A、B 分别与物体 C 处于热平衡，那么物体 A 和 B 也处于热平衡。这一结论称为热力学第零定律。为了描述处于热平衡的共同性质，引入温度的概念。由热力学第零定律可知，一切互为热平衡的物体都具有相同的温度。

实验又证明，几个互为热平衡的物体分开后，它们将保持这个状态不变。这表明每个系统的温度由系统本身的状态决定。事实上，温度是系统内大量分子热运动的剧烈程度的宏观表现。

热力学第零定律不仅给出温度的科学概念，而且提出了温度的测量方法。例如选一物体作为温度计，当被测物体与温度计处于热平衡，温度计的温度就是被测物体的温度。

温度的数值表示法称温标。常用温标有：摄氏温标 t 和热力学温标 T。二者换算关系如下：

$$T = 273.15 + t$$

国际上规定热力学温标为标准温标，单位为开(K)。摄氏温标单位为 ℃。

11.1.3 理想气体物态方程

一定量气体处在平衡态时，温度 T 与态参量(压强 p 和体积 V) 之间的函数关系称气体的物态方程。一般形式为

$$T = f(p, V) \tag{11-1a}$$

至于气体的物态方程的具体形式，则需要由实验来确定。

实验表明，在压强不太大(与大气压相比) 和温度不太低(与室温相比) 的条件下，各种气体的性质都趋于一致，近似遵守气体三定律。我们把严格遵守气体三定律的气体抽象成一种理想化模型——理想气体。如不特别指明，本章所讨论的气体均指理想气体。

由气体三定律和阿伏伽德罗定律可以推出理想气体物态方程：

$$pV = \nu RT \tag{11-1b}$$

式中：ν 为气体的摩尔数；$R = 8.31\text{J/(mol·K)}$，称为摩尔气体常数。式(11-1b) 给出了理想气体处于平衡态时，温度与各状态量之间的关系。实验表明，在高温和低压条件下，各种气体的行为都接近理想气体物态方程所反映的规律。

例 11-1 一容器盛有 0.1kg 的某种气体，其压强不太大，温度为 47℃。因为容器漏气，经若干时间后，压强降为原来的 5/8，温度降为 27℃。问漏掉多少气体？

解 设初态(p、V、T、m)，末态(p'、V、T'、m')。

根据理想气体物态方程有以下方程：

初态 $pV = \frac{m}{M}RT$

末态 $p'V = \frac{M}{}RT'$

联立两式，消去 V 得

$$m' = m\frac{T}{}\frac{p}{} = 0.1 \times \frac{(273+47)}{273+27} \times \frac{5}{8}\text{kg} = 0.067\text{kg}$$

$$\Delta m = m - m' = (0.1 - 0.067)\text{kg} = 0.033\text{kg}$$

故漏掉 0.033kg 气体。

11.2　热力学第一定律

11.2.1　准静态过程

当系统与外界发生相互作用时，系统的状态将随时间变化而变化，我们就说系统经历了一个热力学过程，简称过程。在实际过程中，由于系统的状态发生变化，所以过程中经历的每一个中间状态都不可能是平衡态，而是非平衡态，这样的过程称为非静态过程。但如果过程中所有中间状态都无限趋近于平衡态，那么系统经历的过程就称为准静态过程。

处于平衡态的系统受外界作用，平衡态随即被破坏。系统从非平衡态达到新的平衡态需要一定的时间，这个时间称为弛豫时间。如果外界作用很小，过程进行的时间比弛豫时间长，可把过程视为准静态过程。如图 11-2 所示，在带有活塞的容器内储有一定量的气体，活塞可沿容器壁滑动，在活塞上放置一些砂粒，开始时，气体处于平衡态（p_1、V_1、T_1），随后将砂粒一颗一颗缓慢地拿走，气体的状态最后变为（p_2、V_2、T_2）。由于变化过程中，气体的状态变化非常缓慢，容器中气体的状态始终趋近于平稳态，因而可视为准静态过程。实际过程不可能无限缓慢，所以准静态过程只是一种理想过程，但它在热力学的理论研究中和对实际应用的指导上有着重要的意义。

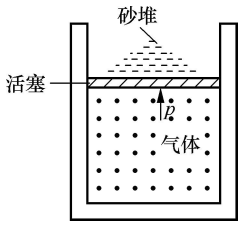

图 11-2　准静态过程

由于气体在准静态过程中的任何状态都是平衡态，有确定的态参量，所以其过程可以用 $p-V$ 图上的一条确定的曲线来表示，如图 11-1 中点 A 和点 B 之间的连线。这条曲线称为过程曲线。

在本章中，如不特别指明，所讨论的过程均指准静态过程。

11.2.2　内能

力学中，系统的机械能是指与机械运动有关的能量。热学中，系统的内能是指系统内部与分子热运动有关的能量（热能），它包括分子热运动动能与分子间相互作用势能。内能用符号 E 表示，在国际单位制中，其单位为焦耳（J）。

内能是系统状态的单值函数，由系统的状态决定。但内能并不能完全决定系统的状态。焦耳实验表明，理想气体的内能仅是温度的单值函数，与体积无关。

“热能”在使用中，有时指内能，有时指热量。

11.2.3　功和热量

实验表明，做功和传热是外界和系统间相互作用的两种基本方式。通过做功和传热，系统与外界之间传递能量，从而使系统的内能发生变化。功和热量都是系统内能变化的量度。

1. 功

功的含义十分广泛，除力学中机械功外，还有其他形式的功。系统由于体积变化所作的功叫做体积功。用符号 A 表示，功的单位与能量单位相同。

我们来讨论体积功。如图 11-3(a) 所示，以气缸内压强为 p 的气体为系统，活塞的面积为 S。当气体膨胀推动活塞移动距离 $\mathrm{d}l$ 时，气体对活塞所做的元功为

$$\mathrm{d}A = pS\mathrm{d}l = p\mathrm{d}V \tag{11-2a}$$

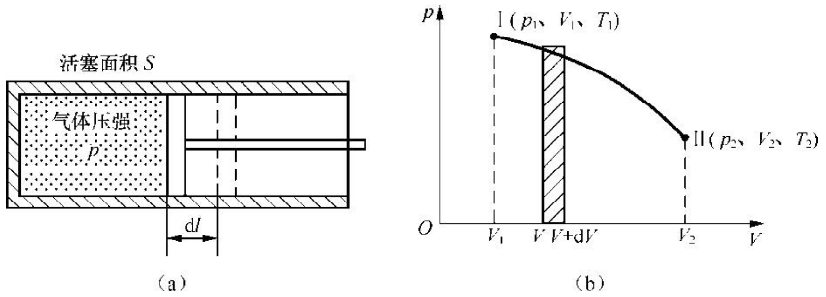

图 11-3　准静态过程的体积功

式中，压强 p 和体积 V 是描述气体平衡态的态参量。元功 $\mathrm{d}A$ 可用图 11-3(b) 中的矩形小面积表示，因此气体由状态 Ⅰ 变化到状态 Ⅱ 的准静态过程中，气体所做的总功为

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \tag{11-2b}$$

如果知道系统压强随体积变化的函数关系，利用式(11-2b) 就可计算系统所做的体积功。对于体积功的理解，应该注意以下几点。

(1) 功值等于做功过程传递的能量，能量形式一般发生变化(热能与其他形式能量之间的 转化)。

(2) 功是标量，有正负。若 $\mathrm{d}V > 0$，则 $\mathrm{d}A > 0$，系统对外界做功。若 $\mathrm{d}V < 0$，则 $\mathrm{d}A < 0$，外界对系统做功。若 $\mathrm{d}V = 0$，则 $\mathrm{d}A = 0$，系统不做功。

(3) 由图 11-3(b) 可知，系统经历的过程不同，过程曲线下面所围的面积不同，系统所做的功也就不同。也就是说，功值不仅与系统的始末状态有关，还与路径有关。因此功是一个过 程量。

2. 热量

系统与外界之间或系统内各部分之间由于存在温度差而传递的能量(热能) 叫做热量，用符号 Q 表示，其单位与内能单位相同。

应当指出，热量传递的多少与传递的过程有关。所以，热量与功一样也是过程量。

11.2.4　热力学第一定律

一般情况下，在系统状态变化的过程中，外界对系统做功和传热往往同时存在，两者都能使系统的内能发生变化。一个系统从平衡态 Ⅰ 经历一个热力学过程变化到平衡态 Ⅱ。在此过程中，从外界吸收热量 Q，对外界做功 A，系统的内能由 E_1 变为 E_2，内能的增量为 $\Delta E = E_2 - E_1$。大量事实表明：

$$Q = \Delta E + A \tag{11-3a}$$

式(11-3a) 称为热力学第一定律。它指出，系统从外界吸收的热量，一部分用来增加系统的内能，另一部分用来对外界做功。

式(11-3a)中各量的符号规定：系统从外界吸热 $Q>0$，系统向外放热 $Q<0$；系统内能增加 $\Delta E>0$，系统内能减少 $\Delta E<0$；系统对外做功 $A>0$，外界对系统做功 $A<0$。

对无限小过程且只有体积功时，热力学第一定律可写成

$$\mathrm{d}Q=\mathrm{d}E+p\mathrm{d}V \tag{11-3b}$$

式(11-3a)和式(11-3b)是能量守恒定律在热力学过程中的表现形式。它是人们在长期的生产实践和科学实验中总结出来的，是自然界的一条普遍规律，对气体、液体、固体都适用。历史上曾有不少人企图制造一种机器，它既不消耗内能，又不需要外界提供能量，而能源源不断地对外做功，这种机器称为第一类永动机。热力学第一定律否定了制造第一类永动机的可能性。

11.3　热力学第一定律的应用

11.3.1　理想气体的等体过程

1. 理想气体等体过程的特点

系统体积保持不变的过程称为等体过程。等体过程可用平行于 p 轴的一条直线表示，称为等体线，如图 11-4 所示。

理想气体在等体过程中，由于 $V=$ 恒量，由理想气体物态方程可得等体过程方程

$$\frac{p}{T}=\text{恒量} \tag{11-4}$$

在无限小等体过程，理想气体对外不做功，$\mathrm{d}A=0$，由热力学第一定律知

$$\mathrm{d}Q=\mathrm{d}E \tag{11-5a}$$

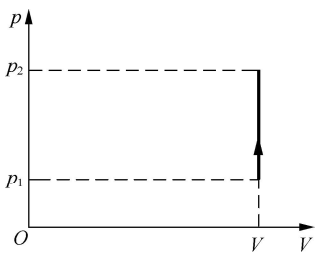

图 11-4　等体过程曲线

对有限等体过程，式(11-5a)可表示为

$$Q=\Delta E \tag{11-5b}$$

式(11-5a)和式(11-5b)表明，在等体过程中，理想气体系统吸收的热量全部用于增加系统的内能。

2. 定体摩尔热容

为了探讨理想气体在等体过程中所吸收的热量，引入定体摩尔热容。设 1*mol* 理想气体在等体过程中所吸收的热量为 $\mathrm{d}Q$，温度上升 $\mathrm{d}T$，理想气体的定体摩尔热容定义为

$$C_{V,m}=\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V \tag{11-6}$$

实验表明，理想气体在温度变化不太大的过程中，$C_{V,m}$ 近似为常数。国际单位制中，定体摩尔热容的单位为 J/(mol·K)。

由式(11-6)可得无限小等体过程中,1mol 理想气体所吸收的热量为

$$dQ = C_{V,m}dT \tag{11-7a}$$

对于 νmol 的理想气体,当温度由 T_1 变为 T_2 时,如果温差不太大,对式(11-7a)积分,可得理想气体吸收的热量为

$$Q = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) \tag{11-7b}$$

根据式(11-5b)和式(11-7b),理想气体内能的增量为

$$\Delta E = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) \tag{11-8}$$

式(11-8)虽然是从理想气体等体过程得出,但它适用于理想气体的任何过程。这是因为理想气体的内能仅是温度的函数,其内能的增量由始末两态的温度差决定,与系统变化的过程无关。

11.3.2 理想气体的等压过程

1.理想气体的等压过程的特点

系统压强保持不变的过程称为等压过程。等压过程在 $p-V$ 图上可用等压线表示,如图 11-5 所示。

理想气体在等压过程中,由于 $p=$ 恒量,由理想气体物态方程可知等压过程方程为

$$\frac{T}{V} = 恒量 \tag{11-9}$$

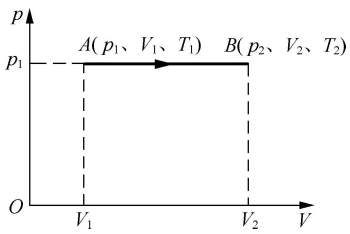

图 11-5 等压过程曲线

设无限小等压过程中,理想气体吸收热量为 dQ,系统对外做的功为 pdV,由热力学第一定律知

$$dQ = dE + pdV \tag{11-10}$$

若理想气体在等压过程中,吸收热量为 Q,它的体积由 V_1 变为 V_2,则系统对外做的功为

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1) \tag{11-11}$$

式(11-10)可表示为

$$Q = \Delta E + p(V_2 - V_1) \tag{11-12}$$

式(11-10)和式(11-12)表明,在等压过程中,理想气体系统吸收的热量,一部分用来增加系统的内能,另一部分用来对外做功。

2.定压摩尔热容

为了研究理想气体在等压过程中吸收的热量,引入定压摩尔热容。设 1*mol* 理想气体在等压过程中所吸收的热量为 dQ,温度升高 dT,定义理想气体的定压摩尔热容为

$$C_{p,m} = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p \tag{11-13}$$

实验表明,理想气体的温度变化不太大时,$C_{p,m}$ 也近似为常数。其单位与定体摩尔热容相同。

由式(11-13)可知,无限小等压过程中,1mol 理想气体吸收的热量为

$$dQ = C_{p,m}dT \tag{11-14a}$$

对于 νmol 理想气体,实验表明,在等压过程中,设理想气体的温度由 T_1 变为 T_2,若温度变化不太

大，由式(11-14a) 积分，可得理想气体吸收的热量为

$$Q = \nu C_{p,m}(T_2 - T_1) \tag{11-14b}$$

3. 迈尔公式

下面进一步研究理想气体的定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 与定体摩尔热容 $C_{V,m}$ 之间的关系。对无限小等压过程应用热力学第一定律，有

$$\mathrm{d}Q = C_{V,m}\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V \tag{11-15a}$$

将理想气体物态方程两边微分得

$$p\mathrm{d}V = R\mathrm{d}T$$

代入式(11-15a) 得

$$\mathrm{d}Q = C_{V,m}\mathrm{d}T + R\mathrm{d}T \tag{11-15b}$$

将式(11-14a) 代入式(11-15b) 得

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R \tag{11-16}$$

式(11-16) 称为迈尔公式。

在实际应用中，常常用到 $C_{p,m}$ 与 $C_{V,m}$ 的比值，称为摩尔热容比，用符号 γ 表示，即

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \tag{11-17}$$

$C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 通常通过实验测定。表 11-1 给出几种气体摩尔热容的实验值。

表 11-1　几种气体摩尔热容的实验值(在 1.013×10^5 Pa、25℃ 时)

气体	M/(kg/mol)	$C_{p,m}$/[J/(mol·K)]	$C_{V,m}$/[J/(mol·K)]	$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$
氦	4.003×10^{-3}	20.79	12.52	1.66
氖	20.18×10^{-3}	20.79	12.68	1.64
氩	39.95×10^{-3}	20.79	12.45	1.67
氢	2.016×10^{-3}	28.82	20.44	1.41
氮	28.01×10^{-3}	29.12	20.80	1.40
氧	32.00×10^{-3}	29.37	20.98	1.40
空气	28.97×10^{-3}	29.01	20.68	1.40
一氧化碳	28.01×10^{-3}	29.04	20.74	1.40
二氧化碳	44.01×10^{-3}	36.62	28.17	1.30
一氧化氮	40.01×10^{-3}	36.90	28.39	1.31
硫化氢	34.08×10^{-3}	36.12	27.36	1.32
水蒸气	18.02×10^{-3}	36.21	27.82	1.30

11.3.3　理想气体的等温过程

系统温度保持不变的过程称为等温过程。例如，一气缸内储有温度为 T 的一定量理想气体，气缸

壁由绝热材料制成，气缸的底部为热的良导体。将气缸底部与温度为 T 的恒温热源（热源的温度可视为不变）相接触，如图 11-6(a) 所示。气体从热源吸热而体积膨胀，温度始终与热源温度相同。

理想气体在等温过程中，$T=$ 恒量，由理想气体物态方程可得等温过程方程

$$pV=\text{恒量} \tag{11-18}$$

等温过程可用 $p-V$ 图上的一条曲线表示，如图 11-6(b) 所示。

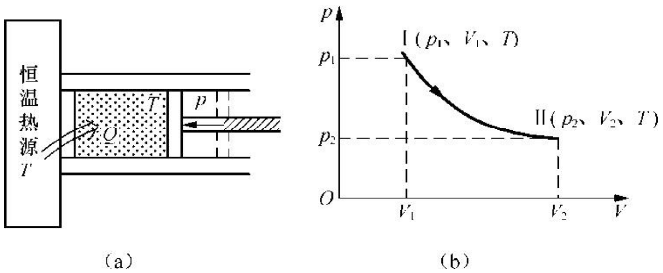

图 11-6　等温过程曲线

理想气体的内能仅是温度的函数，在无限小等温过程中内能保持不变，$\mathrm{d}E=0$，由热力学第一定律得

$$\mathrm{d}Q=\mathrm{d}A=p\mathrm{d}V \tag{11-19a}$$

等温过程中气体由状态 Ⅰ$(p_1、V_1、T)$ 变为状态 Ⅱ$(p_2、V_2、T)$，根据理想气体物态方程知 $p=\nu\dfrac{RT}{V}$，则

$$Q=A=\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V=\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{11-19b}$$

式(11-19a) 和式(11-19b) 表明，在等温过程中，理想气体吸收的热量全部用于对外做功。

由于等温过程 $p_1V_1=p_2V_2$，所以式(11-19b) 还可表示为

$$Q=A=\nu RT\ln\frac{p_1}{p_2} \tag{11-19c}$$

11.3.4　理想气体的绝热过程

系统与外界之间始终没有热量交换的过程称为绝热过程，如图 11-7 所示。用良好的隔热材料包裹的系统中进行的过程，或过程进行地很快以致系统来不及与外界交换热量，都可近似地看作绝热过程。

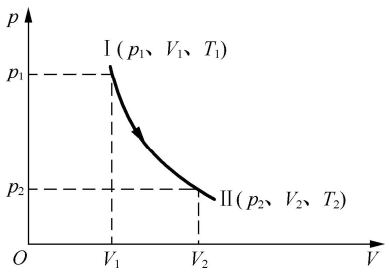

图 11-7　绝热过程曲线

理想气体在无限小绝热过程中，$\mathrm{d}Q=0$，根据热力学第一定律，有

$$\mathrm{d}A=-\mathrm{d}E \tag{11-20}$$

式(11-20) 表明，系统对外界做功，系统的内能必然减少；外界对系统做功，系统的内能必然增加。

设温度变化 $\mathrm{d}T$，则理想气体的内能变化为

$$\mathrm{d}E=\nu C_{V,m}\mathrm{d}T$$

代入式(11-20) 得

$$p\mathrm{d}V = -\nu C_{v,m}\mathrm{d}T \tag{11-21}$$

在绝热过程中，p、V、T 三者都发生变化。对理想气体物态方程全微分，可得

$$p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \nu R\mathrm{d}T \tag{11-22}$$

联立式(11-21) 和式(11-22)，消去 $\mathrm{d}T$ 得

$$C_{V,m}p\mathrm{d}V + C_{V,m}V\mathrm{d}p = -Rp\mathrm{d}V \tag{11-23}$$

将 $C_{p,m} = C_{V,m} + R$ 和 $\gamma = \dfrac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$ 代入式(11-23) 得

$$\gamma\frac{\mathrm{d}V}{V} = -\frac{\mathrm{d}p}{p} \tag{11-24}$$

对式(11-24) 积分得，$\ln p + \gamma\ln V =$ 常数，即

$$pV^{\gamma} = \text{恒量} \tag{11-25a}$$

式(11-25a) 描述了理想气体的绝热过程，又称泊松方程。应用理想气体的物态方程，分别消去式(11-25a) 中的 p 或 V，还可得到如下两种形式：

$$p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{恒量} \tag{11-25b}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{恒量} \tag{11-25c}$$

在 $p-V$ 图上过 A 点作绝热线和等温线，如图 11-8 所示。虽然绝热线与等温线形状相似，但绝热线比等温线要陡一些。图中两线相交的 A 处，绝热线斜率和等温线斜率分别为

$$\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_A = -\gamma\frac{p_A}{V_A} \quad 和 \quad \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V}\right)_A = -\frac{p_A}{V_A}$$

由于 $\gamma > 1$，所以绝热线斜率总是大于等温线斜率。这表明，绝热过程和等温过程膨胀相同的体积，绝热过程中压降 Δp_a 要大于等温过程中压降 Δp_T。这是因为等温过程中气体密度的减小导致压强下降，而绝热过程中气体密度减少和温度降低都要导致压强下降。

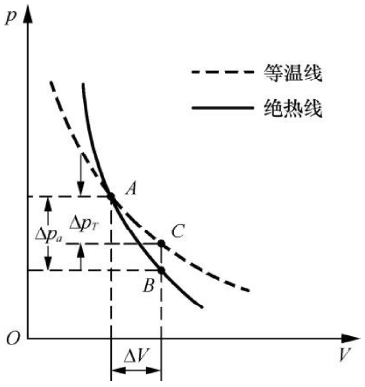

图 11-8　绝热线与等温线比较

由式(11-25a) 还可推出理想气体中绝热过程所做的功

$$A = \frac{1}{\gamma-1}(p_1V_1 - p_2V_2) \tag{11-26}$$

* 11.3.5　多方过程

以上讨论了四种典型的热力学过程，实际过程往往介于它们之间。常用下面方程描述

$$pV^{n} = \text{恒量} \tag{11-27}$$

满足式(11-27) 的过程称为多方过程，式中 n 为任意实数，称为多方指数。

式(11-27) 包含以下 4 种典型的热力学过程。

(1) 当 $n = \gamma$ 时，$pV^{\gamma} =$ 恒量。

(2) 当 $n = 1$ 时，$pV =$ 恒量。

(3) 当 $n = 0$ 时，$p =$ 恒量。

(4) 当 $n = \infty$ 时，$V =$ 恒量。

4 种过程的曲线如图 11-9 所示。

利用式(11-27)可推出理想气体多方过程中所做的功为

$$A=\frac{1}{n-1}(p_1V_1-p_2V_2) \tag{11-28}$$

利用热力学第一定律、理想气体物态方程和式(11-27),还可得到多方过程摩尔热容量与定体摩尔热容量之间的关系为

$$C_{n,m}=C_{V,m}\left(\frac{\gamma-n}{1-n}\right) \tag{11-29}$$

理想气体在多方过程中吸收热量为

$$Q=\nu C_{n,m}(T_2-T_1) \tag{11-30}$$

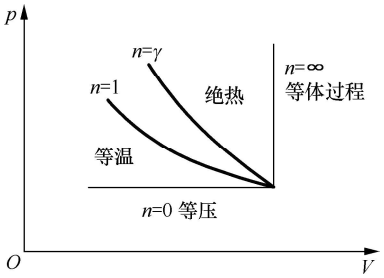

图 11-9　四种过程曲线

实际的热力学过程大都属于多方过程,因此研究多方过程在热力学工程中有着重要的实用价值。

理想气体的准静态过程中的重要公式如表 11-2 所示。

表 11-2　理想气体准静态过程的重要公式

过程	特征	过程方程	吸收热量	对外做功	内能增量
等体过程	$dV=0$	$\frac{p}{T}=$ 恒量	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$	0	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$
等压过程	$dp=0$	$\frac{V}{T}=$ 恒量	$\nu C_{p,m}(T_2-T_1)$	$p(V_2-V_1)$	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$
等温过程	$dT=0$	$pV=$ 恒量	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	0
绝热过程	$dQ=0$	$pV^{\gamma}=$ 恒量	0	$\frac{p_1V_1-p_2V_2}{\gamma-1}$	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$
多方过程		$PV^{n}=$ 恒量	$\nu C_{n,m}(T_2-T_1)$	$\frac{p_1V_1-p_2V_2}{n-1}$	$\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$

例 11-2　如图 11-10 所示,一定质量的气体从初态 1 沿 1a2 过程到达状态 2,它对外界做功 1.5×10^4 J,从外界吸收热量 8.5×10^4 J,图中 $p_1=1\times10^5$ Pa,$p_2=5\times10^5$ Pa,$V_1=2\times10^{-2}m^3$,$V_2=6\times10^{-2}m^3$,求气体从状态 2 经 2b1 过程回到状态 1 的过程中,气体从外界吸收的热量。

解　在 1a2 过程中,气体对外界做功 1.5×10^4 J,从外界吸收热量 8.5×10^4 J,由热力学第一定律得

$$\Delta E=Q-A=(8.5\times10^4-1.5\times10^4)\text{J}=7\times10^4\text{J}$$

气体从状态 2 经 2b1 回到状态 1 的过程中,只有 2b 过程做功

$$A=p_2(V_b-V_2)=5\times10^5\times(2-6)\times10^{-2}\text{J}=-2\times10^4\text{J}$$

在 2b1 过程中,由于内能是状态的函数,气体内能增量为

$$\Delta E'=-\Delta E=-7\times10^4\text{J}$$

所以气体吸收的热量为

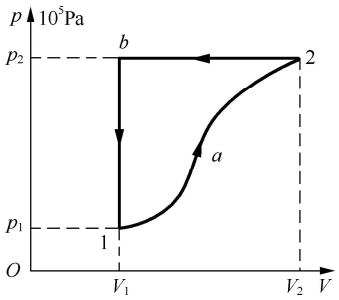

图 11-10　例 11-2 用图

$$Q = \Delta E' + A = (-7\times10^4 - 2\times10^4)\text{J} = -9\times10^4\text{J}$$

故气体向外界放出 9×10^4J 的热量。

例 11-3　一气缸中储有氮气，质量为 1.25kg，在标准大气压下缓慢加热，使温度升高 1K。试求气体膨胀时所做的功 A，气体内能的增量 ΔE 以及气体所吸收的热量 Q。(活塞的质量以及它与气缸壁的摩擦忽略不计，氮气的定体摩尔热容为 $C_{V,m} = 20.8\text{J/(mol/K)}$。

解　常温常压下氮气可视为理想气体，据题意加热为等压过程，则有

$$A = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1) = \frac{1.25}{0.028}\times8.31\times1\text{J} = 371\text{J}$$

$$\Delta E = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{1.25}{0.028}\times20.8\times1\text{J} = 929\text{J}$$

所以，气体在这一过程中所吸收的热量为

$$Q = \Delta E + A = (929 + 371)\text{J} = 1300\text{J}$$

例 11-4　气缸中储有 3.2g 的氧气，初态 $p_1 = 1.0atm$，$V_1 = 1.0L$。首先等压加热使气体系统的体积增加到初态的 2 倍，之后等体加热使气体系统的压强增加到初态的 2 倍，最后绝热膨胀使气体系统的温度回到初态值，如图 11-11 所示。求出各过程中气体吸收的热量、做的功和内能的变化量。($\gamma = 1.4$，$C_{V,m} = 20.8\ \text{J/(mol·K)}$)

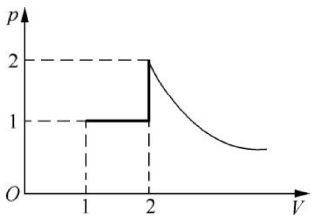

图 11-11　例 11-4 用图

解　初态温度

$$T_1 = \frac{p_1V_1}{\nu R} = \frac{1.0\times1.013\times10^5\times1.0\times10^{-3}}{(3.2/32)\times8.31}\text{K} = 1.22\times10^2\text{K}$$

经等压加热后，温度变为

$$T_2 = \frac{V_2}{V_1}T_1 = \frac{2.0\times10^{-3}}{1.0\times10^{-3}}\times1.22\times10^2\text{K} = 2.44\times10^2\text{K}$$

经等体加热后，温度变为

$$T_3 = \frac{p_3}{p_2}T_2 = \frac{2.0}{1.0}\times2.44\times10^2\text{K} = 4.88\times10^2\text{K}$$

经绝热膨胀后，温度回到初态温度

$$T_4 = T_1 = 1.22\times10^2\text{K}$$

在等压过程中

$$A_1 = \nu R(T_2 - T_1) = \frac{3.2}{32}\times8.31\times(2.44 - 1.22)\times10^2\text{J} = 1.01\times10^2\text{J}$$

$$\Delta E_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{3.2}{32}\times20.8\times(2.44 - 1.22)\times10^2\text{J} = 2.53\times10^2\text{J}$$

$$Q_1 = A_1 + \Delta E_1 = (1.01\times10^2 + 2.53\times10^2)\text{J} = 3.54\times10^2\text{J}$$

在等体过程中

$$A_2 = 0$$

$$\Delta E_2 = \nu C_{V,m}(T_3 - T_2) = \frac{3.2}{32}\times20.8\times(4.88 - 2.44)\times10^2\text{J} = 5.07\times10^2\text{J}$$

$$Q_2 = W_2 + \Delta E_2 = (0\times10^2 + 5.07\times10^2)\text{J} = 5.07\times10^2\text{J}$$

在绝热过程中

$$\Delta E_3 = \nu C_{V,m}(T_4 - T_3) = \frac{3.2}{32} \times 20.8 \times (1.22 - 4.88) \times 10^2 \text{J} = -7.59 \times 10^2 \text{J}$$

$$Q_3 = 0$$

$$A_3 = Q_3 - \Delta E_3 = 0 + 7.59 \times 10^2 \text{J} = 7.59 \times 10^2 \text{J}$$

11.4 循环过程和卡诺循环

11.4.1 循环过程

生产技术中往往需要将热功之间的转换持续进行下去，靠单一热力学过程是无法实现的，这就需要利用循环过程。系统由某一状态出发，经过一系列变化过程，又回到初始状态，系统经历了一个循环过程，简称循环。

由于内能是状态的单值函数，所以系统经历一个循环过程后，其内能不变，$\Delta E = 0$，这是循环过程的一个重要特征。如果循环过程为准静态过程，在 $p-V$ 图上可用一闭合曲线表示。

若循环沿顺时针方向进行，则称为正循环，如图 11-12 所示。可以看出，在正循环过程中，系统膨胀过程对外界所做的功要大于系统压缩过程外界对系统所做的功，故系统对外界所做的净功大于零（$A > 0$），在数值上为循环曲线所包围的面积。

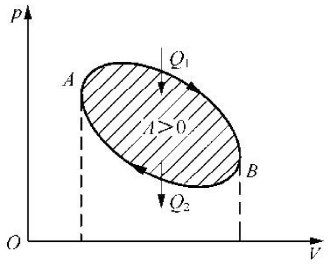

图 11-12　正循环

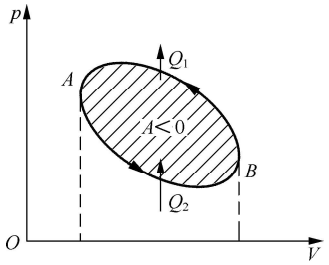

图 11-13　逆循环

若循环沿逆时针方向进行，则称为逆循环，如图 11-13 所示。可以看出，在逆循环过程中，系统膨胀过程对外所做的功要小于系统压缩过程外界对系统所做的功，故系统对外界所做的净功小于零（$A < 0$），即系统对外界做负功。数值上等于循环曲线所包围的面积。

11.4.2 热机和致冷机

凡是利用工质正循环不断将热转化为功的机器，称为热机，如蒸汽机、内燃机。其工作过程为：系统在正循环过程中，从高温热源吸收热量，一部分用来对外做功，另一部分放给低温热源。

其能量转换与传递情况如图 11-14 所示。热机工作物质经过一个正循环后，系统内能不变，$\Delta E = 0$。由热力学第一定律可知，$Q_1 - Q_2 = A$，这表明系统从高温热源吸收的热量不能全部转变为功，一部

分用来对外做功，一部分放给低温热源。实际问题中，我们关心的是从高温热源吸收来的热量中有多少转化为对外做功。一次循环中，对外所做的净功 A 与所吸收的热量 Q_1 的比值定义为热机效率或循环效率，即

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \tag{11-31}$$

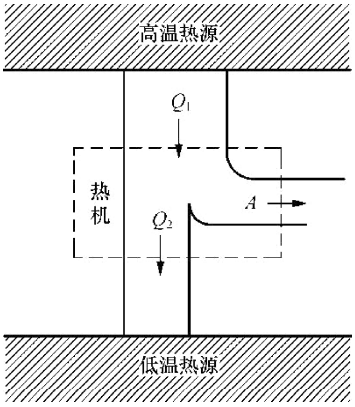

图 11-14　热机工作示意图

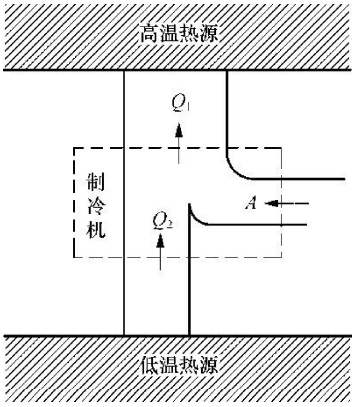

图 11-15　致冷机工作示意图

式(11-31) 表明，热机效率越大，从高温热源吸收的单位热量转换成的输出功越多，热功转换效率越高。

由于 $Q_2 \neq 0$，且 $Q_2 < Q_1$，所以热机循环效率总是小于 1。

凡是能利用工质逆循环不断地从低温热源向高温热源传递热量的机器，称为致冷机，如电冰箱、空调等。

其能量转换与传递过程如图 11-15 所示。在逆循环中，热量传递和作功的方向与正循环中的情况刚好相反。所以在逆循环中，外界对系统做功 A，使工质从低温热源吸收热量 Q_2。并把功转化为热量连同吸收热量一起传给高温热源，即 $Q_1 = A + Q_2$。

致冷机的效率可用一次循环中系统从低温热源吸收的热量与外界对系统所作的功的比值来表示，即

$$e = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \tag{11-32}$$

式(11-32) 表明，致冷系数越大，消耗单位输入功从低温热源吸收的热量就越多，致冷效率就越高。

式(11-31) 和式(11-32) 中各量规定为绝对值。

例 11-5　5.6g 的氮气从标准状态 Ⅰ($p_1 = 1.0\text{atm}$) 等体加热至状态 Ⅱ($p_2 = 3.0\text{atm}$)，经等温膨胀至状态 Ⅲ($p_3 = 1.0\text{atm}$)，再经等压过程回到初态($\gamma = 1.4$，$C_V = 20.8(\text{J/mol}\cdot\text{K})$，$C_p = 29.1\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$。循环图线如图 11-16 所示。(1) 求出各状态参量；(2) 求循环中气体作的净功及吸收热量；(3) 求循环热效率 η；(4) 设想一台致冷机是以题中逆过程设计的，那么其致冷系数为多少？

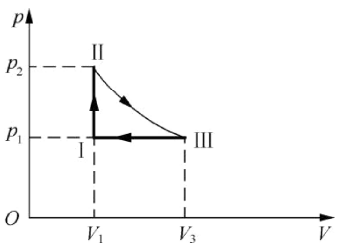

图 11-16　循环曲线

解　(1) 状态 Ⅰ：

$$p_1 = 1.0\text{atm}, T_1 = 273\text{K},$$

$$V_1 = \frac{mRT_1}{Mp_1} = \frac{5.6\times10^{-3}\times8.31\times273}{28\times10^{-3}\times1.0\times1.013\times10^5}\mathrm{m}^3$$
$$= 4.48\times10^{-3}\mathrm{m}^3$$

状态 Ⅱ：

$$p_2 = 3.0\mathrm{atm}, V_2 = V_1 = 4.48\times10^{-3}\mathrm{m}^3$$
$$T_2 = T_1\frac{p_2}{p_1} = 273\times\frac{3.0}{1.0}\mathrm{K} = 819\mathrm{K}$$

状态 Ⅲ：$p_3 = p_1 = 1.0\mathrm{atm}$

$$T_3 = T_3\frac{p_2}{p_3} = 1.0\times\frac{3.0}{1.0}\mathrm{K} = 819\mathrm{K}$$
$$V_3 = V_2\frac{p_2}{p_3} = 4.48\times10^{-3}\times\frac{3.0}{1.0}\mathrm{m}^3 = 1.34\times10^{-2}\mathrm{m}^3$$

(2) Ⅰ → Ⅱ 为等体吸热过程：

$$A_1 = 0$$
$$Q_1 = \Delta E = \frac{m}{M}C_V(T_2 - T_1) = 0.2\times20.8\times(819-273)\mathrm{J} = 2.27\times10^3\mathrm{J}$$

Ⅱ → Ⅲ 为等温膨胀过程：

$$\Delta E = 0$$
$$A_2 = \frac{m}{M}RT_2\ln\frac{V_3}{V_2} = (0.2\times8.31\times819\times\ln3)\mathrm{J} = 1.5\times10^3\mathrm{J}$$
$$Q_2 = A_2 = 1.5\times10^3\mathrm{J}$$

Ⅲ → Ⅰ 为等压压缩过程：

$$A_3 = p_3(V_3 - V_1) = 1.013\times10^5\times(4.48-13.4)\times10^{-3}\mathrm{J} = -9.04\times10^2\mathrm{J}$$
$$Q_3 = \frac{m}{M}C_p(T_1 - T_3) = 0.2\times29.1\times(273-819)\mathrm{J} = -3.18\times10^3\mathrm{J}$$

所以，整个循环过程气体作的净功

$$A = A_1 + A_2 + A_3 = (0 + 1.5\times10^3 - 0.904\times10^3)\mathrm{J} = 0.59\times10^3\mathrm{J}$$

(3) 循环过程气体系统吸收的热量：

$$Q_{吸} = Q_1 + Q_2 = (2.27\times10^3 + 1.5\times10^3)\mathrm{J} = 3.77\times10^3\mathrm{J}$$

因此，该循环的热效率 $\eta = \frac{A}{Q_{吸}} = \frac{0.59\times10^3}{3.77\times10^3} = 15.6\%$

(4) 若系统逆循环，则致冷系数为 $e = \frac{Q_{吸}}{A} = \frac{|Q_3|}{A} = \frac{3.18\times10^3}{0.59\times10^3} = 5.4$

11.4.3 卡诺循环

18 世纪末，蒸汽机虽然得到了广泛的应用，但效率一直很低，只有 3% ～ 5%，大部分热量却没有得到利用。如何提高热机效率就成了当时科学家和工程师的重要研究课题。法国的工程师卡诺(S. Carnot，1796—1832 年)于 1824 年提出了一种理想循环——卡诺循环，找到了在两个给定热源的条件下，热机效率的理论极限值。它一方面指明了提高热机效率的方向，另一方面也推动了热学理论的发展，对热力学第二定律的建立起了重要作用。

卡诺循环是由四个准静态过程组成，如图 11-17 所示。在气缸中封闭一定的理想气体，由初态经过等温膨胀 $A \to B$、绝热膨胀 $B \to C$、等温压缩 $C \to D$、绝热压缩 $D \to A$，回到初态形成了一个循环。

工质经历一个卡诺循环，内能不变。从高温热源 T_1 吸热，一部分用来对外做功，另一部分传给低温热源 T_2。能量转换情况由热力学第一定律分析如下：

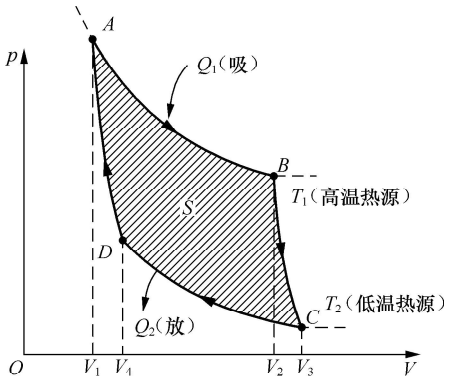

图 11-17　卡诺循环

(1) $A \to B$ 等温膨胀过程，内能不变，体积由 V_1 膨胀到 V_2，系统从高温热源 T_1 吸收热量全部用来对外做功

$$A_1 = Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{11-33}$$

(2) $B \to C$ 绝热膨胀过程，系统与热源无热交换，体积由 V_2 膨胀到 V_3，系统消耗内能对外 做功

$$A_2 = -\Delta E = \nu C_{V,m}(T_1 - T_2) \tag{11-34}$$

(3) $C \to D$ 等温压缩过程，内能不变，体积由 V_3 压缩到 V_4，外界做的功全部转化为向低温热源 T_2 放出的热量

$$A_2 = Q_2 = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \tag{11-35}$$

(4) $D \to A$ 绝热压缩过程，系统与热源无热交换，体积由 V_4 压缩到 V_1，外界对系统所做的功全部用来增加系统的内能

$$A_4 = \Delta E = \nu C_{V,m}(T_1 - T_2) \tag{11-36}$$

系统经历一个卡诺循环所做的净功为

$$A = A_1 + A_2 - A_3 - A_4 = Q_1 - Q_2 \tag{11-37}$$

根据热机效率定义，卡诺循环的效率为

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \tag{11-38}$$

式(11-38) 还可进一步简化。利用理想气体绝热方程 $TV^{\gamma-1} =$ 恒量，由绝热线 BC 和 DA 可得

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

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

两式相除有

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \tag{11-39}$$

把式(11-39) 代入式(11-38)，有

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{11-40}$$

式(11-40) 表明：卡诺循环的效率主要由高温热源和低温热源的温度决定，两热源的温度差越大，热循环效率也就越高。这为提高热机效率指明了方向。由于降低低温热源的温度，需要致冷，因此实际中总是尽量提高高温热源的温度，如使用优质煤、汽油、柴油或采用加压燃烧等。

若过程逆向进行，就构成卡诺循环的致冷机循环，其致冷系数为

$$e=\frac{Q_2}{Q_1-Q_2}=\frac{T_2}{T_1-T_2} \tag{11-41}$$

式(11-41)表明,低温热源的温度越低,高低温热源的温差越大,致冷系数就越小,制冷越困难。

例 11-6 有一卡诺致冷机,从温度为 $-10℃$ 的冷藏室吸取热量,而向温度为 20℃ 的环境放出热量。设该致冷机所耗功率为 15kW,求每分钟从冷藏室吸取的热量和每分钟向温度为 20℃ 的环境放出的热量。

解 由题意可知:

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

则该致冷机的致冷系数为

$$e=\frac{T_2}{T_1-T_2}=\frac{263}{293-263}=8.77$$

每分钟作的功值为

$$A=15\times10^3\times60\text{J}=9\times10^5\text{J}$$

所以,每分钟从冷藏室中吸取的热量为

$$Q_2=eA=8.77\times9\times10^5\text{J}=7.89\times10^6\text{J}$$

由热力学第一定律可得,每分钟向温度为 20℃ 的环境放出的热量为

$$Q_1=Q_2+A=(7.89\times10^6+9\times10^5)\text{J}=8.79\times10^6\text{J}$$

11.5 热力学第二定律

11.5.1 热力学第二定律

事实表明,任何过程必须满足热力学第一定律,但满足热力学第一定律的过程却不一定会发生。例如,不同温度的两个物体接触时,热量总是自发地从高温物体传到低温物体,最后温度趋于一致。粗糙地面上滑动的物体总是自发地将物体的动能转化为物体、地球和大气的内能,最终静止下来。两种气体总是自发地相互扩散而形成混合气体。这些过程的逆过程实际中并不会自发地发生。这说明自然界中还存在另一条制约热力学过程方向的规律,这条规律就是热力学第二定律。

热力学第二定律是 19 世纪中叶科学家们综合大量的实验事实和生产实践总结概括出的。它有各种不同表述形式,其基本思想都是指明热力学过程的方向性,最具有代表性的表述是开尔文表述和克劳修斯表述。

(1) 开尔文(Kelvin,1824—1907 年)表述:不可能从单一热源吸取热量,使之完全变为有用的功,而不产生其他影响。

这里的"其他影响"实质是指除从单一热源吸取热量并使之完全变为有用的功以外的其他任何变化。若产生其他影响,把从单一热源吸收的热全部变为有用功是可以实现的。例如,理想气体在等温膨胀过程中把从恒温热源吸收的热全部转变为功。但产生了"其他影响",即气体体积膨胀了。热机可以

把从高温热源吸收并转变为对外作的功。但同时也向低温热源放出了一部分热量 —— 产生了“其他影响”。

假如热机不向低温热源放热，把吸收的热量全部转变为功，这相当于一种单一热源热机，其效率为 100%。有人曾作过估算，如果用这种“理想热机”从海水吸热而做功，那么海水温度降低 0.01K，所做的功可供全世界所有工厂使用一千多年。这种机器虽然不违反热力学第一定律，但违反了热力学第二定律，所以被称为第二类永动机。因此开尔文的表述也可以简述为：第二类永动机不可能造成。

功能自发地全部转变热，热却不能自发地全部转变为功。开尔文表述实际上指明了功变热自发进行的方向。

(2) 克劳修斯(Clausius，1822—1899 年) 表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体，而不产生其他影响。

这里的“其他影响”是指把热量从低温物体传到高温物体以外的其他任何变化。致冷机可以把热量由低温热源传递给高温热源，但电源做了功，这就产生了其他影响。克劳修斯表述实际上指明了热传导自发进行的方向。

(3) 两种表述等价。热力学第二定律的两种表述，表面上毫不相关，但本质上是等价的。所谓等价是指如果一种说法成立，则可推论另一种说法也成立。下面我们用反证法证明两者的等 价性。

设克劳修斯表述不成立，就可制造一台违反克劳修斯表述的机器。使它与一台热机联合工作，如图 11-18(a) 所示。

联合工作一个循环，两台机器的工质都恢复原状，低温热源 T_2 没有变化。唯一效果是：把从高温热源 T_1 吸收的热量全部转变为有用功而没有产生其他影响。其等效如图 11-18(b) 所示，违反开尔文表述。整个推理过程没有问题，问题只能出在假设。由此推论如果开尔文表述成立，则克劳修斯表述成立。

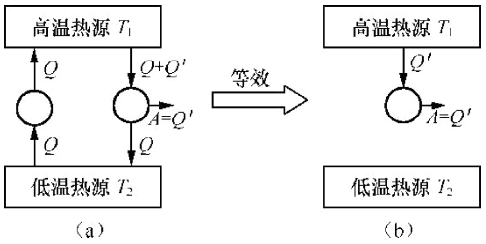

图 11-18　两种表述等价性证明之一

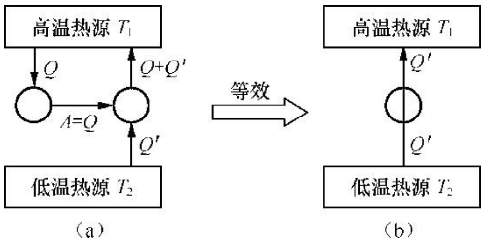

图 11-19　两个表述等价性证明之二

反之，设开尔文表述不成立，就可制造一台违反开尔文表述的机器，使它与一台致冷机联合工作，如图 11-19(a) 所示。联合工作一个循环，两台机器的工作物质都恢复原状。循环的唯一效果是：把热量从低温物体传到高温物体而没有产生其他影响。其等效如图 11-19(b) 所示，违反克劳修斯表述。同样，推理过程没有问题，问题出在假设。因此，如果克劳修斯表述成立，则开尔文表述成立。

两种表述的等价性表明，一切与热现象有关的实际宏观过程都有其自发进行的方向。

11.5.2　实际热力学过程的不可逆性

为什么实际发生的宏观热力学过程都有自发进行的方向？这是因为它们都具有一个共同的内在性质 —— 不可逆性。

系统从初态经某一过程变化到末态，如果存在某一过程，能使系统和外界同时恢复原状，则原过程叫作可逆过程。否则，原过程叫做不可逆过程。

我们来分析一个无摩擦的准静态过程，如图 11-20 所示。设想绝热气缸中封闭一定量气体，活塞与气缸壁间无摩擦。气缸右边排列相距很小且相等的隔板，隔板上放置质量很小且相等的小砝码。每将一小砝码平移到活塞上，活塞缓慢向下移动一格。依次将砝码移到活塞上，气体就被缓慢的压缩。砝码全部移到活塞上之后，再依次将砝码平移到隔板上。当砝码全部移走时，活塞回到原来的高度。由于无摩擦，正过程外界对气体做的功等于反过程气体对外界做的功，气体恢复原状，只是砝码回到的位置比原来低了一格。设想砝码质量无限小，隔板间距无限小，就可认为正反过程都无限缓慢，气体和砝码同时恢复原状。可见，无摩擦的准静态过程是可逆过程。显然，如果有摩擦或者过程是非准静态过程，系统和外界就不可能同时恢复原状，则过程就是不可逆过程。

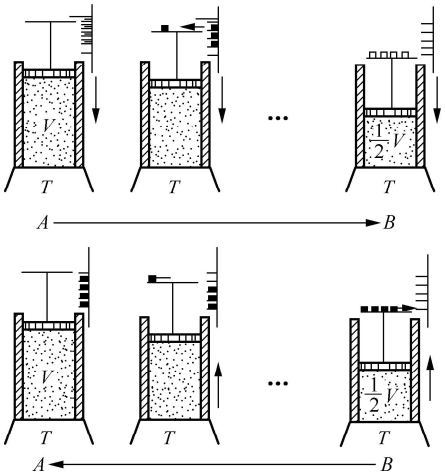

图 11-20　无摩擦的准静态过程

因此，摩擦和非静态过程是导致过程不可逆的两大因素。摩擦导致功变热这一耗散效应的不可逆性。系统与外界之间或系统内部各部分之间的有限温差、有限压强差，有限密度差导致非静态效应的不可逆性。自然界实际发生的热力学过程不可避免地存在摩擦、黏滞等耗散效应和非静态效应，因此都是不可逆过程。

通过上述讨论，我们清楚认识到，热力学第二定律的实质在于指出一切实际宏观热力学过程都具有不可逆性。

11.5.3　卡诺定理

我们知道，以理想气体为工作物质的可逆卡诺循环的效率，由高低温热源的温度决定。那么这个结论是否具有普遍性?1824 年，卡诺从理论上提出了一个关于热机效率界限的重要定理，这个定理就是卡诺定理。卡诺定理包括两条内容：

(1) 在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工作物质无关。

(2) 在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率不可能超过可逆热机的效率。

数学表达式为

$$\eta \leq 1-\frac{T_2}{T_1} \tag{11-42}$$

式中，“=”对应可逆循环，“<”对应不可逆循环。利用热力学第二定律可以证明卡诺定理，请自行证明。

由卡诺定理知，可逆卡诺热机的效率最高，实际热机的循环过程不同程度地存在散热、漏气、摩擦、黏滞等不可逆因素，均为不可逆热机。因此为了提高热机效率，一方面应提高两热源的温差，另一方面应尽量减少循环过程的不可逆因素，使循环接近卡诺循环。

11.6 熵和熵增加原理

既然一切实际宏观热力学过程都是不可逆的，都有其自发进行的方向，那么，一个孤立系统发生的不可逆过程的初态和终态必然存在某种差异，正是这种差异决定了自发进行的方向。因此应该能找到一个态函数。1865 年克劳修斯用宏观分析方法，找到了这个态函数。用这个态函数在初态和终态的值来判断过程的方向，这就是熵增加原理。可以说熵增加原理是热力学第二定律的数学表述。

11.6.1　熵

由卡诺定理知，对可逆卡诺循环，有

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

得

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \tag{11-43a}$$

按热力学第一定律中符号规定，系统吸收的热量为正值，放出的热量为负值，则系统放出热量 Q_2 用系统吸收热量 $-Q_2$ 代替，式(11-43a) 可改写成

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{11-43b}$$

式中，$\frac{Q_1}{T_1}$ 和 $\frac{Q_2}{T_2}$ 分别表示系统在等温膨胀和等温压缩过程中吸收的热量与热源温度的比值，称为热温比。式(11-43*b*) 表明，在可逆卡诺循环中，系统经历一个循环后，其热温比的代数和为零。

图 11-21 所示为任意可逆循环。作一系列微小卡诺循环，一系列微小卡诺循环的总效果等效为锯齿形曲线。卡诺循环越小，锯齿形曲线就越接近可逆循环曲线。这样可逆循环的热温比的和就近似等于所有小卡诺循环热温比之和，即

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \tag{11-43c}$$

当 $n \to \infty$ 时，求和可用积分来替代：

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0 \tag{11-44}$$

式(11-44) 称为克劳修斯等式，表明任一可逆循环过程中热温比的积分等于零。

图 11-22 所示的可逆循环可分为 $A1B$ 和 $B2A$ 两个可逆过程，则

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{A1B} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{B2A} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$$

交换定积分的上下限，积分等值且异号，即

$$\int_{A1B} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = -\int_{B2A} \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

于是可得

$$\int_{A1B}\frac{dQ}{T}=\int_{A2B}\frac{dQ}{T} \tag{11-45}$$

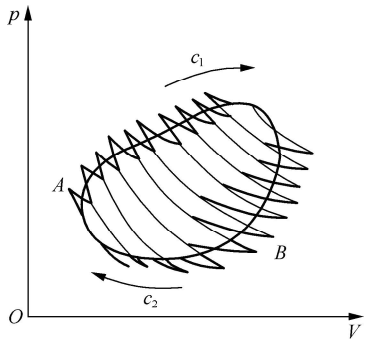

图 11-21　锯齿形曲线近似代替任意可逆循环过程

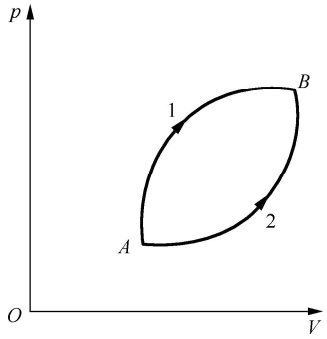

图 11-22　任意可逆循环

这一结果表明，系统从状态 A 到达状态 B，经历任一可逆过程，其热温比的积分都相等。也就是说热温比的积分值只取决于初、末状态，而与过程无关。这与保守力做功类似，因而可认为存在一个态函数。克劳修斯等式将这个态函数定义为熵，用 S 表示。初态 A 和末态 B 之间的熵差为

$$S_B-S_A=\int_A^B\frac{dQ}{T} \tag{11-46a}$$

式(11-46a)表示，从初态 A 变化到末态 B，熵的增量等于从初态 A 到末态 B 之间沿任意可逆过程热温比的积分。熵的增量又称熵变。

对无限小的可逆过程，则有

$$dS=\frac{dQ}{T} \tag{11-46b}$$

在国际单位制中，熵的单位为 J/K。

关于熵的理解，应注意以下两点：

(1) 熵是描述系统的状态量。只要始末状态确定，系统的熵变就完全确定。

(2) 熵是广延量，具有可加性。系统的熵等于系统各部分的熵之和。

11.6.2　熵变的计算

由熵的性质可知，系统熵变由始末状态决定，与过程是否可逆无关。只有始末状态确定，系统的熵变就确定。由式(11-46a)知，熵变可由始末两态之间沿任意可逆过程的热温比的积分计算。如果系统发生不可逆过程，可设想连接两态的可逆过程来计算。下面举例说明熵变计算。

例 11-7　1mol 理想气体由初态(T_1、V_1)变到末态(T_2、V_2)，气体的 $C_{V,m}$ 为恒量，试求熵变。

解　系统的状态参量均发生变化，由(T_1、V_1)变化到(T_2、V_2)，是不可逆过程。可设想两个可逆过程来求熵变。假设气体先经等体可逆过程升温到 T_2 后，再经等温可逆过程膨胀到 V_2，则有

$$\Delta S_1=\int_A^B\frac{dQ}{T}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{V,m}dT}{T}=C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_2=\int_A^B\frac{dQ}{T}=\int_{V_1}^{V_2}\frac{pdV}{T}=\int_{V_1}^{V_2}\frac{RdV}{V}=R\ln\frac{V_2}{V_1}$$

由熵的可加性有　$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=C_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1}+R\ln\frac{V_2}{V_1}$

例 11-8　设有一个系统储有 1kg 的水，系统与外界没有能量传递，其中一部分水的质量为 0.3kg，温度为 90℃，另一部分水的质量为 0.7kg，温度为 20℃。二部分混合后，系统内水温达到平衡，试求水的熵变。[已知水的比热 $C_p = 4.18 \times 10^3 \mathrm{J/(kg \cdot K)}$]

解　两部分水可看做孤立系统，水的混合过程发生有限温差传热，是不可逆过程。由于水的混合过程在压强不变，因而设计可逆定压过程。已知热水的质量 $m_1 = 0.3\mathrm{kg}$，冷水的质量 $m_2 = 0.7\mathrm{kg}$，热水的温度 $T_1 = 363\mathrm{K}$，冷水温度 $T_2 = 293\mathrm{K}$，由能量守恒定律可求得混合后的平衡温度

$$0.30 \times (363 - T') = 0.70 \times (T' - 293)$$

$$T' = 314\mathrm{K}$$

热水的熵变

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T'} \frac{m_1 C_p \mathrm{d}T}{T} = m_1 C_p \ln \frac{T_1}{}$$

$$= 0.30 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{314}{363}$$

$$= -182\mathrm{J/K}$$

冷水的熵变

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T'} \frac{m_2 C_p \mathrm{d}T}{T} = m_2 C_p \ln \frac{T_2}{}$$

$$= 0.70 \times 4.18 \times 10^3 \times \ln \frac{314}{293}$$

$$= 203\mathrm{J/K}$$

系统的熵变　$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 21\mathrm{J/K}$

孤立系统中发生不可逆传热过程，熵增加。

11.6.3　熵增加原理

根据卡诺定理，在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率小于可逆卡诺热机的效率，即

$$\eta' = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

即

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 \tag{11-47a}$$

把 Q 理解为代数量，$Q > 0$ 表示系统吸热，$Q < 0$，表示系统放热。式(11-47a) 中 $-Q_2$ 用 Q_2 代替，则有

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \tag{11-47b}$$

仿照克劳修斯等式证明，对于一个任意的不可逆循环过程，有

$$\frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0 \tag{11-48}$$

式(11-48) 称为克劳修斯等式与不等式。

设有一循环过程，该循环过程由不可逆过程 $A1B$ 和可过程逆 $B2A$ 组成。由式(11-48) 可得

$$\int_{A1B} \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \int_{B2A} \frac{\mathrm{d}Q}{T} < 0 \tag{11-49a}$$

由于过程 $B2A$ 可逆，有

$$S_A - S_B = \int_{B2A} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{11-49b}$$

将式(11-49b)代入式(11-49a)得

$$S_B - S_A > \int_{A1B} \frac{\mathrm{d}Q}{T} \tag{11-50}$$

如果过程 $A1B$ 为绝热过程，$\mathrm{d}Q = 0$，式(11-50)可写成

$$S_B - S_A > 0 \tag{11-51}$$

由于孤立系统发生的过程必然是绝热过程，式(11-51)仍然成立。

如果过程 $A1B$ 可逆，由式(11-46a)知

$$S_B - S_A = 0 \tag{11-52}$$

结合式(11-51)和式(11-52)，得

$$S_B - S_A \geq 0 \tag{11-53}$$

式中“=”对应可逆过程，“>”对应不可逆过程。

式(11-53)表示，孤立系统从一状态变化到另一状态，系统的熵永不减少。如果过程可逆，熵不变；如果过程不可逆，熵增加。这一结论叫熵增加原理。它是热力学第二定律的数学表达式。

熵增加原理只对孤立系统或绝热过程成立。

阅读材料十一

能源的开发利用

人类社会文明和进步离不开能源的开发和利用。从钻木取火和使用火的农耕时代，到蒸汽机的发明和广泛应用的工业化时代，从发电机、电动机、电灯、电报、电话的电气化时代到计算机、网络、手机普及的信息化时代。能源开发和应用经历了热能、化学能、电能、原子能四个重要阶段。能源的利用过程实质是能量转化和传递的过程。人们可以根据需要把能源的能量转化为各种形式。如热机和发电机可以把煤炭、石油、天然气等大多数化石能源储藏的化学能转化为机械能或电能。电动机、电扇、电炉、空调等设备可以把电能转化为热能或机械能。光伏电池可以把太阳能转化为电能。

能源种类繁多，根据不同的划分方式，能源也可分为以下不同的类型。

(1)按能源产生的方式可分为一次能源和二次能源。一次能源是指从自然界直接获取的能源，如水能、风能、地热能、太阳能。从一次能源转化的能源称为二次能源，如电能。

(2)从能源是否可再生的角度可分为可再生能源和不可再生能源。可再生能源是指可以在自然界里源源不断地得到的能源，如水能、风能、生物质能。不可再生能源是指越用越少，不可能在短期内从自然界得到补充的能源，如化石能源、核能。

(3)根据能源利用的早晚，又可把能源分为常规能源和新能源。煤、石油、天然气等人类已经利用了多年的能源称为常规能源。原子能、太阳能、地热能是人类近期利用的能源，称为新能源。

随着人类社会经济的快速发展，能源需求不断增加与常规能源逐渐枯竭及环境污染之间的矛盾日益加剧。解决这一矛盾的途径主要有以下两条。

(1)要合理使用常规能源，提高的能量转换效率。能量转化和传递受热力学第二定律制约，任何热机不可能把热能全部转化为机械能。目前使用的大多数热机的效率还不到50%，大量的热能

未被利用。

(2) 要大力开发和利用核能、太阳能、地热能、风能、海洋能等清洁的新能源。太阳能和原子能是最具潜力的新能源，太阳能是真正取之不尽、用之不竭的能源。而且太阳能发电不产生公害。所以太阳能发电被誉为“理想的能源”。太阳能发电就是利用光电效应将太阳能转换为电能。要使太阳能发电真正达到实用水平，一是要提高太阳能光电变换效率并降低其成本，二是要实现太阳能发电同当前的电网联网。

核能即原子能，它是原子核反应时释放出的能量。核反应有裂变和聚变两种方式。目前核裂变技术已十分成熟，许多国家建有或计划建设大型核电站。核聚变技术正在研究之中，欧盟、中国、印度、韩国、日本、俄罗斯以及美国 7 方联合项目 —— 国际热核聚变实验反应堆(*ITER*) 正在试验运行阶段，预计 2026 年全面运转。我国自主设计、建设的世界上首台全超导托卡马克核聚变实验装置“东方超环”(*EAST*) 正在全面升级。可以预期，在不远的将来人造太阳将变成现实。

习　题

11-1　理想气体从外界吸收一定的热量，则该气体(　　)。

(A) 温度一定升高　　(B) 温度一定降低

(C) 温度一定不变　　(D) 温度可能升高，也可能降低

11-2　绝热容器被隔板分为两半，一半为真空，另一半是理想气体，若把隔板抽出，气体将进行自由膨胀，达到平衡后(　　)。

(A) 温度不变，熵增加　　(B) 温度增加，熵增加

(C) 温度降低，熵增加　　(D) 温度不变，熵不变

11-3　下面说法正确的是(　　)。

(A) 功可以全部转变为热，热不能全部转变为功

(B) 热可以从高温物体传到低温物体，不能从低温物体传到高温物体

(C) 孤立系统发生的不可逆过程总是朝熵增加的方向进行

(D) 任何过程总是朝熵增加的方向进行

11-4　把一容器用隔板分成相等的两部分，左边装 CO_2，右边装 H_2，两边气体质量相同，温度相同，如果隔板与器壁无摩擦，则隔板运动情况为(　　)。

(A) 向左移动　　(B) 向右移动

(C) 不动　　(D) 无法判断

11-5　如图 11-23 所示，一定质量的理想气体由平衡态 A 变到平衡态 B，且 $p_A = p_B$，则在状态 A 和状态 B 之间，气体无论经过的是什么过程，气体必然(　　)。

(A) 对外做功

(B) 内能增加

(C) 从外界吸热

(D) 向外界放热

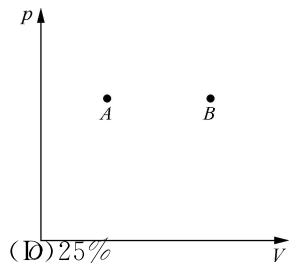

图 11-23　习题 11-5 图

11-6　在 600K 的高温热源和 300K 的低温热源间工作的卡诺热机，理论上最大效率可达到(　　)。

(A)100%　　(B)75%　　(C)50%　　(D)25%

11-7　计算氧气在压强为 1.013×10^6Pa、温度为 27℃ 时的密度。

11-8　一个氧气瓶容积 $3.2\times10^{-2}\text{m}^3$，其中氧气的压强为 1.3×10^7Pa。按规定当瓶内压强降到 1.0×10^6Pa 时，就需补充氧气，以免混入空气。如果每天需用压强为 1.0×10^5Pa 的氧气 0.4m^3，问一瓶氧气能用多少天？

11-9　1mol 单原子理想气体从 300K 加热到 350K，问分别在：体积保持不变和压强保持不变的过程中吸收了多少热量？增加了多少内能？对外做了多少功？已知气体的定体摩尔热容量 $C_V=\frac{3}{2}R$。

11-10　在标准状态下，0.016kg 的氮气在下列过程中，从外界吸收热量为 334.4J，(1) 若为等温过程，求末态的体积；(2) 若为等容过程，求末态压强。

11-11　1mol 氢气(刚性双原子分子)，在温度 273K 下，吸收了 500J 的热量，若保持体积不变，试问，(1) 根据热力学第一定律，这些热量变成了什么？(2) 氢气的内能增加了多少？(3) 氢气的温度变为多少？

11-12　一卡诺热机，低温热源的温度为 7℃，效率为 40%。若将该热机的效率提高到 50%，问(1) 若低温热源的温度不变，高温热源的温度需增加多少度？(2) 若高温热源的温度不变，低温的温度需降低多少度？

11-13　如图 11-24 所示，0.32kg 氧气作循环 $ABCDA$，设 $V_2=2V_1$，$T_1=300\text{K}$，$T_2=200\text{K}$，求循环效率。

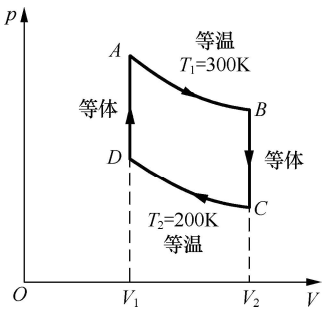

图 11-24　习题 11-13 图

11-14　一小型发电厂有一台利用地热发电的热机，热机工作于 227℃ 的地下热源和温度为 27℃ 的地表之间。假设该热机每小时能从地下获取 1.8×10^{11}J 的热量，试从理论上计算其最大输出功率。

11-15　一台冰箱功率为 140W，假定室外温度恒定为 30℃，冷冻室内温度始终保持在 −10℃，按卡诺制冷机循环计算，工作 1h 从冷冻室吸出多少热量？

11-16　1kg、0℃ 的冰放在 100℃ 的恒温热源上加热，最后变为 100℃ 水，计算水和热源所组成的系统的熵变，是增加还是减少？已知水的比热为 $c_1=4.2\times10^3\text{J/(kg}\cdot\text{K)}$，冰的熔化热为 $\lambda=334\times10^3\text{(J/kg)}$。

第 12 章 气体动理论

气体动理论以气体为研究对象，从气体的微观结构出发，对个别分子的运动采用力学规律，对大量分子的集体行为采用统计方法，寻找气体宏观性质与气体分子热运动之间的内在联系。从本质上阐明分子热运动的规律，解释气体的性质。

本章的主要内容有：气体动理论基本观点与方法、理想气体的压强和温度的微观本质、麦克斯韦速率分布律、能量按自由度均分定理等统计规律及其应用。

12.1 气体动理论基本观点与方法

本节首先介绍物质微观结构的观点及其实验基础，然后介绍热运动的统计规律性和统计方法。

12.1.1 物质微观结构的假设

人们关于物质微观结构的三个基本假设，是通过长期的实验观察概括总结出来的，它是气体动理论的基本出发点。下面介绍这些观点及其实验基础。

1. 宏观物质是由大量的分子粒子组成

大量实验事实表明，一切宏观物质都是由大量的分子、原子或离子所组成。任一宏观物质系统，所含微观粒子数量都十分巨大。例如，一摩尔任何物质包含 6.02×10^{23} 个分子，标准状态下一摩尔任何气体的体积为 22.4L。计算可知，$1mm^3$ 的气体内大约包含 3×10^{16} 个分子。这个数字比全世界人口还要多几百万倍。

分子之间存在间隙。如气体很容易被压缩；酒精与水混合后的体积要小于两者原有体积之和；储存在钢瓶中的油被加压到 100atm，油会从钢瓶中渗出。这些事实说明物质内分子之间存在一定的间隙。一般来说，固体分子的平均间距比液体分子的平均间距略小，气体分子的平均间距大约是固体和液体的 10 倍。常温常压下，气体分子平均间距约为 10^{-9}m，大约是分子线度的 10 倍。

2. 分子处在不停地热运动之中

许多现象表明，物质内分子在不停地运动。打开香水瓶盖，一会儿就能闻到香水的味道；将一滴墨水滴在清水中，水就会渐渐变黑；把两块不同的金属紧靠在一起，经过较长时间后，在每块金属的接触面内可以找到另一种金属的成分。这些现象正是分子运动的结果。

英国植物学家布朗通过显微镜观察分析花粉的运动，发现分子的运动毫无规则，而且与物体温度有着密切的关系。温度越高，分子无规则运动越剧烈，所以分子的无规则运动又称为分子热运动。物质内分子处在不停的热运动之中。

3. 分子间存在相互作用力

通过实验还可以发现，物质微观粒子之间存在相互作用力。要拉断或折断一根木棒需要外力，说明分子间存在引力。固体和液体很难压缩，即使气体压缩到一定程度后也难以进一步压缩，这说明分子间除引力外，还存在斥力。

进一步研究表明，分子力 $f(r)$ 与分子间距 r 的关系如图 12-1 所示。当 $r=r_0$（约 10^{-10} m），引力与斥力相互抵消，$f=0$，r_0 处称为平衡位置；当 $r<r_0$ 时，$f>0$，分子力表现为斥力；当 $r>r_0$ 时，$f<0$，分子力表现为引力；当 $r>10^{-9}$ m 时，分子间相互作用力变得非常微弱，可以忽略不计。可见，分子间相互作用力是短程力，斥力的力程比引力更短。

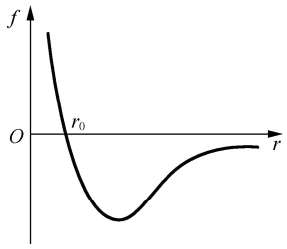

图 12-1　f(r) 与 r 的关系曲线

上述观点是从微观的角度分析研究物质热现象和热性质的出发点和重要依据。下面运用这些观点解释物态形成的原因。

在一切宏观物质内，大量分子不停地热运动，分子之间存在相互作用力。分子间相互作用力总是使分子束缚在一起，在空间形成某种有序的分布；而分子热运动的作用总是力图摆脱这种束缚，破坏分子在空间的有序分布，使分子分散开来。这两种相互对立的力量对比决定了物质的形态。当温度较低时，分子热运动的能量较小，不能摆脱分子间相互作用的束缚，分子只能在各自固定的平衡位置附近作微小的振动，这时物质表现为固态。当温度升高，分子热运动加剧到一定程度时，分子间相互作用力已不能把分子束缚在各自固定的平衡位置附近，但分子又不能完全摆脱束缚而在空间自由运动，这时物质表现为液态。如果温度继续升高，分子热运动进一步加剧，当分子热运动的能量足够大时，分子可以完全摆脱束缚而在空间自由运动，这时物质就表现为气态。

12.1.2　统计规律与统计方法

1. 热运动特征与统计规律

我们知道，投掷骰子时出现从 1 点到 6 点中哪个点数完全是随机的，但投掷骰子的次数很多时，却会呈现一定的规律性：任一点数出现的次数几乎相等。又如伽尔顿板实验，如图 12-2 所示，一个小球在下落过程与铁钉频繁碰撞，最后落入哪个狭槽完全是随机的，如果大量小球依次下落，小球总体按狭槽的分布也有确定的规律性：中央狭槽内小球多，两端狭槽内小球少，离中央越远小球越少。我们把大量相关的随机事件中所表现出的规律性称为统计规律性。

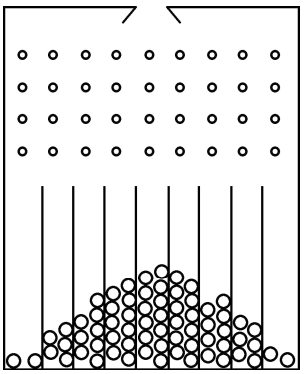
图 12-2　伽尔顿板实验

当气体温度一定时，气体内由于分子间的频繁碰撞，每个分子的运动速率及其速率变化完全是随机的，但对大量分子来说在各速率区间的分子数占总分子数的比例是确定的，这就是分子热运动的一种统计规律。

热运动与机械运动有着显著的不同。大量分子的热运动虽然包含机械运动，但整体上不是机械运

动的简单叠加，而是一种比机械运动更复杂、更高级的运动形态。它所遵循的统计规律与力学规律有着本质区别：力学规律指出，在给定初始条件下，系统在某一时刻必处于某一运动状态。而统计规律只能确定，在给定系统宏观条件下，系统在某一时刻处于某一运动状态的概率。

在自然界和生产过程中，热运动与机械运动、电磁运动、化学运动等各种运动形式之间存在着广泛而深刻的联系，这种联系不但表现在它们之间的相互影响，而且表现在它们之间可以相互转化。例如，热机将热运动转化为机械运动；电炉将电磁运动转化为热运动。因此，研究热运动对于理解各种运动形式之间的转化与联系具有重要意义。

2. 统计方法

一切宏观物质系统都是由大量分子组成的，物质内分子间存在复杂的相互作用，并处于不停地热运动之中。正是这种复杂的相互作用和热运动，才导致了物质的各种热现象和热性质。因此，热现象和热性质是分子热运动的宏观表现，而分子热运动则是热现象和热性质的微观实质。由于热现象是系统内分子热运动的宏观表现，大量分子热运动遵循统计规律，所以系统的宏观性质实际上是大量分子热运动的平均效果。可以采用统计平均的方法，计算大量分子微观量的统计平均值，将宏观量与微观量的统计平均值联系起来，这样就可以从本质上解释物质的各种宏观热现象和热性质。

在相同的条件下测量 N 次，其中测量值为 x_i 有 N_i 次（$i=1,2\cdots$），则 x 的统计平均值应为

$$\begin{aligned}\bar{x} &= \frac{x_1N_1+x_2N_2+\cdots+x_iN_i+\cdots}{N}\\ &= x_1\frac{N_1}{N}+x_2\frac{N_2}{N}+\cdots+x_i\frac{N_i}{N}+\cdots\\ &= \sum_{i=1}x_iP_i \qquad (12\text{-}1)\end{aligned}$$

式中，P_i 表示测得 x_i 值的概率。式（12-1）表明，随机物理量的统计平均值等于各种可能测量值与相应概率的乘积之和。

12.2　麦克斯韦速率分布律

气体的宏观热现象本质上决定于气体分子的微观热运动，分子热运动遵循统计规律。因此研究分子热运动所遵循的统计规律，对于研究气体的热现象具有十分重要的意义。理论和实验均表明，当气体处于平衡态时，虽然每个分子的速率大小是随机的，但从大量分子的整体来看，分子数按速率分布遵循一定的统计规律。这个规律就是麦克斯韦速率分布律。

12.2.1　麦克斯韦速率分布律

早在 1859 年，麦克斯韦就从理论上导出了气体处于平衡态时分子按速率分布的规律。由于技术条件限制，当时并未得到实验验证。直到 1920 年，史特恩才首次用实验测定了气体分子的速率分布，从而验证了这一规律。此后很多人改进史特恩实验，比较精确地测定了各种气体分子的速率分布。我

国物理学家葛正权在1934年用实验测定了铋蒸气分子的速率分布。

1. 葛正权实验

实验装置如图12-3所示。O为蒸气源，金属铋被加热成蒸气，通过平行的狭缝S_2、S_3形成很细的铋分子束，进入空心圆筒C，圆筒C可绕中心轴转动。G是一块紧贴圆筒内壁放置的弯曲玻璃板，用来接收分子。全部装置放在一个抽成真空的容器内。如果圆筒静止，则铋分子沿直线射到玻璃板上的P处。如果圆筒以角速度ω转动，分子将沉积在P'处。弧长$\overset{\frown}{PP'}$与分子速率大小有关。设圆筒半径为R，$\overline{AP}=r$，圆筒转动一周，速率为v的分子由S_3到达P'所需时间为$t=\dfrac{R+r}{v}$，弧长$\overset{\frown}{PP'}$为$l=r\theta=r\omega t$，所以

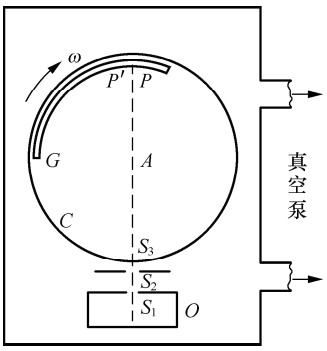

图12-3　葛正权实验装置

$$v=\frac{r(R+r)\omega}{l} \tag{12-2}$$

式中，R、r、ω为已知常量，测定l就可确定分子速率v。改变ω，用微光度计测定玻璃板相应变黑的程度，计算出$v_1\sim v_1+\Delta v$、$v_2\sim v_2+\Delta v\cdots$各个速率区间内的分子数比率$\dfrac{\Delta N_1}{N}$、$\dfrac{\Delta N_2}{N}\cdots$就可确定分子速率的分布规律。

2. 速率分布函数

实验结果表明，$\dfrac{\Delta N}{N}$的大小与v的某一函数$f(v)$及速率区间Δv的大小成正比。当速率区间取得足够小，Δv和ΔN可分别用$\mathrm{d}v$和$\mathrm{d}N$代替，即

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=f(v)\mathrm{d}v \tag{12-3}$$

式中，$f(v)$是速率取值在v附近单位速率区间内的分子数占总分子数的比率，称为分子速率分布函数。从概率角度看，也就是分子速率取值在v附近单位速率区间内的概率。由式(12-3)知

$$f(v)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v} \tag{12-4}$$

如果知道$f(v)$，就可以根据统计平均公式(12-1)计算分子速率以及与分子速率有关的各种微观物理量的统计平均值，从而揭示系统宏观性质。

此外，还可计算分子速率在$v_1\sim v_2$区间内的概率

$$P=\frac{\Delta N}{N}=\int_{v_1}^{v_2}f(v)\mathrm{d}v \tag{12-5}$$

由于全部分子速率百分之百地分布在$0\sim\infty$速率范围内，所以有

$$\int_0^{\infty}f(v)\mathrm{d}v=1 \tag{12-6}$$

式(12-6)称速率分布函数的归一化条件，这是由$f(v)$本身的物理意义决定的。

3. 麦克斯韦速率分布函数

1859年，麦克斯韦运用统计理论，导出了气体分子速率的分布规律：平衡态下，当气体分子间的相互作用可以忽略时，分布在速率区间$v\sim(v+\mathrm{d}v)$内的分子数占总分子数的比率为

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}v^2\mathrm{d}v \tag{12-7}$$

式中 μ 是分子质量，T 是气体热力学温度，$k=1.380662\times10^{-23}\mathrm{J/K}$，称玻耳兹曼常数。式(12-7) 得到后来的实验证实，现称为麦克斯韦速率分布律。由式(12-7) 得麦克斯韦速率分布函数

$$f(v)=\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}v}=4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}}v^2 \tag{12-8}$$

$f(v)$ 表示速率取值在 v 附近单位速率区间内的分子数占总分子数的比率。分布函数曲线如图 12-4 所示。它具有以下 3 个重要特点：

(1) $v=v_p$ 时，$f(v)$ 极大；$v<<v_p$ 和 $v>>v_p$ 时，$f(v)$ 均很小。这表明，速率取值在 v_p 附近单位速率区间内的分子数所占的比率最大，而速率非常小和非常大的分子数比例都很小。

(2) 整个分布曲线下所围的面积应等于 1，即

$$\int_0^\infty f(v)\mathrm{d}v=1 \tag{12-9}$$

式(12-9) 为麦克斯韦速率分布函数的归一化条件。

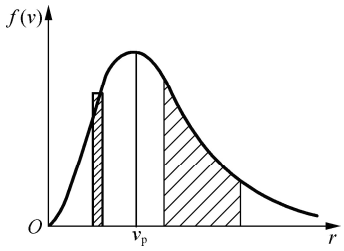

图 12-4　麦克斯韦速率分布曲线

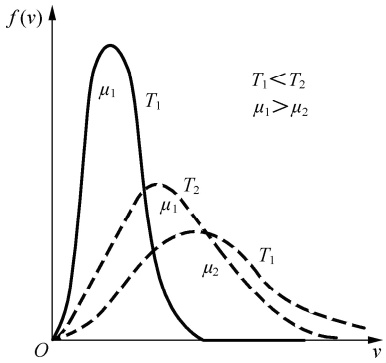

图 12-5　分子速率分布曲线与气体温度和分子质量的关系

(3) $f(v)$ 与 μ 和 T 有关。如图 12-5 所示，当分子质量 μ 一定时，温度 T 越高，v_p 越大，由于面积等于 1，所以分布曲线的峰移向速率大的一方，曲线变缓。这说明速率小的分子数减少，速率大的分子数增多；当气体温度 T 一定时，μ 越大，v_p 越小，曲线的峰移向速率小的一方，曲线变陡。速率小的分子数增多，速率大的分子数减少。

4.3 种统计速率

利用麦克斯韦速率分布函数可以计算分子的 3 种统计速率。

(1) 最概然速率：与 $f(v)$ 最大值相对应的速率，以 v_p 表示。由 $\frac{\mathrm{d}f(v)}{\mathrm{d}v}=0$ 得

$$v_p=\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}=\sqrt{\frac{2RT}{M}} \tag{12-10}$$

式中，R 气体普适常数；M 为气体的摩尔质量。

(2) 平均速率：分子速率的统计平均值，用 $\bar{v}$ 表示。由式(12-8) 和式(12-1)，积分得

$$\bar{v}=\int_0^\infty vf(v)\mathrm{d}v=\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{12-11}$$

(3) 方均根速率：分子速率平方的统计平均值的平方根称方均根速率，用$\sqrt{\overline{v^2}}$ 表示。

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v)\mathrm{d}v} == \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{12-12}$$

三种速率的大小关系为 $v_p < \overline{v} < \sqrt{\overline{v^2}}$，如图 12-6 所示。它们分别用于不同的场合，最概然速率常用于分析分子的速率分布，方均根速率常用于讨论分子的平均平动动能，平均速率常用于研究分子的碰撞问题。

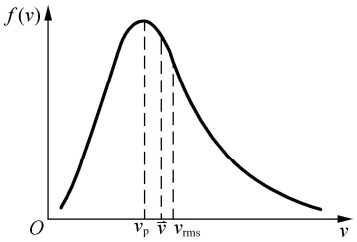

图 12-6　三种分子速率

例 12-1　已知空气的平均摩尔质量 $M = 29 \times 10^{-3}\,\mathrm{kg/mol}$，计算 27℃ 时空气分子的平均速率。

解　$\overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 300}{3.14 \times 29 \times 10^{-3}}}\,\mathrm{m/s} = 468\mathrm{m/s}$

分子平均速率的数量级约每秒几百米。

* 12.2.2　玻耳兹曼分布律

麦克斯韦速率分布律揭示了气体处于平衡态时分子按速率分布的规律。如果无外力场作用，分子在空间均匀分布。当气体处于保守外力场中，分子将如何分布？1868 年玻耳兹曼将麦克斯韦速率分布律推广到保守外力场，得到玻耳兹曼分布律。

1. 玻耳兹曼分布律

玻耳兹曼分布律认为，在保守力场中，气体分子除具有热运动能量 ε_k 外，还受保守力作用而具有势能 ε_p。由于空间各处分子的 ε_p 各不相同，所以分子在空间的分布不再是均匀分布。于是玻耳兹曼将麦克斯韦速率分布律推广到保守力场，得到气体分子在速度和坐标空间的分布规律。这一规律指出：当气体在保守力场中处于平衡态时，坐标位于 $x \sim x+\mathrm{d}x$、$y \sim y+\mathrm{d}y$、$z \sim z+\mathrm{d}z$ 区间，同时速度位于 $v_x \sim v_x+\mathrm{d}v_x$、$v_y \sim v_y+\mathrm{d}v_y$、$v_z \sim v_z+\mathrm{d}v_z$ 区间的分子数为

$$\mathrm{d}N = n_0 \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_k+\varepsilon_p}{kT}} \mathrm{d}v_x \mathrm{d}v_y \mathrm{d}v_z \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{12-13}$$

式(12-13) 称为玻耳兹曼分布律，其中 n_0 表示在势能 $\varepsilon_p = 0$ 处的分子数密度。玻耳兹曼分布律是包括麦克斯韦速度分布律在内的更一般的规律，它反映了气体分子按能量(速度和坐标) 的分布规律。既适用于任何保守力场(如重力场、静电场等)，又适用于任何均匀微粒(如气体分子、灰尘粒子等) 系统。

如果只考虑分子的位置分布，将式(12-13) 在 $-\infty < v_x < \infty$、$-\infty < v_y < \infty$、$-\infty < v_z < \infty$ 范围内求积分，可得到坐标位于 $x \sim x+\mathrm{d}x$、$y \sim y+\mathrm{d}y$、$z \sim z+\mathrm{d}z$ 区间内所有速度的分子数

$$\mathrm{d}N' = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{12-14}$$

将式(12-14) 两边同除以 $\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$，得气体分子势能为 ε_p 处分子数密度为

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \tag{12-15}$$

式(12-15) 是玻耳兹曼能量分布律的一种常用形式，它指出气体分子数密度按势能的分布规律，气体处于一定温度的平衡态时，势能低处分子数密度大。从统计意义来说，气体分子处于势能较低的状态比处于势能较高状态的概率大。