

第一章 导论

§ 1.1 宏观描述方法与微观描述方法

§ 1.1.1 热学的研究对象及其特点

(一) 热物理学 (thermal physics)

热物理学是研究有关物质的热运动以及与热相联系的各种规律的科学。它与力学、电磁学及光学一起共同被称为经典物理四大柱石。

宏观物质, 由大量微观粒子组成, 微观粒子 (例如分子、原子等) 都处于永不停息的无规热运动中。正是大量微观粒子的无规热运动, 才决定了宏观物质的热学性质。

热物理学渗透到自然科学各部门, 所有与热相联系的现象都可用热学来研究。

(二) 热学研究对象的特征:

热物理学研究的是由数量很大很大的大数微观粒子所组成的系统。

从力学可知, 若方形刚性箱的光滑底面上有 n 个弹性刚球。任一球在任一时刻的位置与速度可列出 6 个方程。 n 个球就有 $6n$ 个方程。

可是容器中的气体分子是如此之多, 例如 1 mol 物质中就有 6×10^{23} 个分子。因而有 $6 \times 6 \times 10^{23}$ 个方程。我们知道, 宇宙现今年龄为 10^{10} 年数量级而 $1 \text{年} = 365 \times 86400 \text{秒} \approx 10^7 \text{秒}$. $10^{10} \text{年} \approx 10^{17} \text{秒}$. 假如有一个“超人”, 他从宇宙大爆炸那一刻起与宇宙同时诞生, 并与宇宙的年龄相同, 假如该超人一秒数 10 个分子, 则他数到现今才 10^{17} 个 (相当于 10^{-6} 摩尔) 分子。显然, 人类不可能造出一部能计算 10^{23} 个粒子的运动方程的计算机。即使能做到, 对我们也意义不大, 因为我们所关心的是气体的宏观性质, 即相应微观量的统计平均值。

热物理学研究对象的这一特点决定了它有宏观的与微观的两种不同的描述方法。

§ 1.1.2 宏观描述方法与微观描述方法

(一) 宏观与微观的两种不同描述方法。

在粒子数足够多的情况下, 大数粒子作为一个整体, 存在着统计相关性, 这种相关性迫使这个集体要遵从一定的统计规律。对大数粒子统计所得的平均值就是平衡态系统的宏观可测定的物理量。系统的粒子数越多, 统计规律的正确程度也越高。相反, 粒子数少的系统的统计平均值与宏观可测量之间的偏差较大, 有时甚至失去它的实际意义。正因为如此, 热学有宏观描述方法 (热力学方法) 与微观描述方法 (统计物理学的方法) 之分。

它们分别从不同角度去研究问题, 自成独立体系, 相互间又存在千丝万缕的联系。

(二) 热力学 (thermodynamics)

热力学是热物理学的宏观理论, 它从对热现象的大量的直接观察和实验测量所总结出来的普适的基本定律出发, 应用数学方法, 通过逻辑推理及演绎, 得出有关物质各种宏观性质之间的关系、宏观物理过程进行的方向和限度等结论。热力学基本定律是自然界中的普适规律, 只要在数学推理过程中不加上其它假设, 这些结论也具有同样的可靠性与普遍性。对于任何宏观的物质系统。不管它是天文的、化学的、生物的……系统, 也不管它涉及的是力学现象、电学现象……只要与热运动有关, 总应遵循热力学规律。爱因斯坦 (Einstein) 晚年时 (1949年) 说过: “一个理论, 如果它的前提越简单, 而且能说明各种类型的问题越多, 适用的范围越广, 那么它给人的印象就越深刻。因此, 经典热力学给我留下了深刻的印象。经典热力学是具有普遍内容的唯一的物理理论, 我深信, 在其基本概念适用的范围内是绝对不会被推翻的。”热力学是具有最大普遍性的一门科学, 它不同于力学、电磁学, 因为它不提出任何一个特殊模型, 但它又可应用于任何的宏观的物质系统。

热力学的局限性:

- (1) 它只适用于粒子数很多的宏观系统;
- (2) 它主要研究物质在平衡态下的性质, 它不能解答系统如何从非平衡态进入平衡态的过程;
- (3) 它把物质看为连续体, 不考虑物质的微观结构。
- (4) 它只能说明应该有怎样的关系, 而不能解释为什么有这种基本关系。要解释原因, 须从物质微观模型出发, 利用分子动理论或统计物理方法予以解决。

(三) 统计物理学 (Statistical physics)

统计物理学则是热物理学的微观描述方法, 它从物质由大数分子、原子组成的前提出发, 运用统计的方法, 把宏观性质看作由微观粒子热运动的统计平均值所决定, 由此找出微观量与宏观量之间的关系。

微观描述方法的局限性在于它在数学上常遇到很大的困难, 由此而作出简化假设 (微观模型) 后所得到的理论结果常与实验不能完全符合。热物理学涉及的内容很多, 本课程主要讨论以下三部分内容: (1) 热力学基础; (2) 统计物理学的初步知识 (以分子动理论的内容为主); (3) 液体、固体、相变等物性学方面的基本知识。以后在“热力学与统计物理”、“固体物理”等课程中还要对热物理学的相关内容作更深入的讨论。

§ 1.2 热力学系统的平衡态

§ 1.2.1 热力学系统

(一) 系统与媒质

热学所研究的对象称为热力学系统 (简称系统 System)。与系统存在密切联系 (这种联系可理解为存在做功、热量传递和粒子数交换) 的系统以外的部分称为外界或媒质 (medium)。

(二) 热力学与力学的区别

热物理学研究方法不同于其它学科（例如力学）的宏观描述方法。我们若把位置、时间、质量及这三者的组合（如速度、动量、角速度、角动量等）中的某几个独立参数称为物体的力学坐标。利用力学坐标可描述物体任一时刻的整体的运动状态。经典力学的目的就在于找出与牛顿定律相一致的、存在于各力学坐标之间的一般关系。但是，热力学的注意力却指向系统内部，我们把与系统内部状态有关的宏观物理量（诸如压强、体积、温度等）称为热力学的参量，也称热力学坐标。**热力学的目的就是要求出与热力学各个基本定律相一致的、存在于各热力学参量间的一般关系。**

热物理学中一般不考虑系统作为一个整体的宏观的机械运动。若系统在作整体运动，则常把坐标系建立在运动的物体上。例如，对于在作旋转运动的系统，其坐标系取在旋转轴上。

§ 1.2.2 平衡态与非平衡态 (equilibrium state and non-equilibrium state)

系统的状态由系统的热力学参量（压强、温度等）来描述。一般它隐含着这样的假定——系统的各个部分的压强与温度都是处处相等的。下面举两个例子

例1：自由膨胀实验，容器被隔板把它分隔为相等的两部分，左边充有压强 p_0 的理想气体，右边为真空。把隔板打开，气体就自发地流入到右边真空中，这一现象称为**自由膨胀**，所谓“自由”是指气体向真空膨胀时不受阻碍。在发生自由膨胀时容器中各处压强都不同，且随时间变化。我们就说这样的系统处于非平衡态。但是经过了并不很长的时间，容器中的气体压强趋于均匀，且不随时间变化，它已处于平衡态。对平衡态的定义：在不受外界条件影响下，经过足够长时间后系统必将达到一个宏观上看来不随时间变化的状态，这种状态称为平衡态 (equilibrium state)。应注意，这里一定要加上“不受外界条件影响”的限制。

下面考虑第二个例子：**热传导实验**，有热流不断地从沸水端流向冰水端，开始时，杆中各点处的温度随时间变化；经足够长时间，金属棒各处温度不再随时间变化，但在水平方向，各点温度不相等。热流（单位时间流过的热量）虽然不随时间变化，但它始终存在；这种状态下的金属棒仍处于非平衡态。因为热流是由外界影响所致。只要把热流切断以排除外界影响，例如使金属棒不与沸水接触，金属棒各处温度就要变化。我们把在有热流或粒子流情况下，各处宏观状态均不随时间变化的状态称为**稳恒态 (steady state)** 也称**稳态或定(常)态, (stationally state)**。是否空间各处压强、粒子数密度等不均匀的状态就一定不是非平衡态呢？未必。例如在重力场中的等温大气。又如在静电场中的带电粒子气体达平衡态时其分子数密度（或压强）沿电场方向不相等。不能单纯把是否“宏观状态不随时间变化”或是否“处处均匀一致”看作平衡态与非平衡态的判别标准。

正确的判别方法应该看是否存在热流与粒子流。因为热流和粒子流都是由系统的状态变化或系统受到的外界影响引起的。

在自然界中平衡是相对的、特殊的、局部的与暂时的，不平衡才是绝对的、普遍的、全局的和经常的。虽然非平衡现象千姿百态、丰富多彩，但也复杂得多，无法精确地予以描述或解析。平衡态才是最简单的、最基本的。

§ 1.2.3 热力学平衡 (thermodynamic equilibrium)

系统处于平衡态时应不存在热流与粒子流。热流由系统内部温度不均匀而产生，故可把温度处处相等看作是热学平衡 (thermal equilibrium) 建立的标准。

热学平衡条件：即系统内部的温度处处相等。

粒子流有两种，一种是宏观上能察觉到成群粒子定向移动的粒子流。这是由气体内部存在压强差异而使粒子群受力不平衡所致。故气体不发生宏观流动的一个条件是系统内部各部分的受力应平衡。

力学平衡 (mechanical equilibrium) 条件，即系统内部各部分之间、系统与外界之间应达到力学平衡。在通常（例如在没有外场等）情况下，力学平衡反映为压强处处相等。第二种粒子流，它不存在由于成群粒子定向运动所导致的粒子宏观迁移。下面考虑第三个例子。

扩散现象 (diffusion) 在扩散的整个过程中，混合气体的压强处处相等，因而力学平衡条件始终满足，但是我们却看到了氧、氮之间的相互混合，即粒子的宏观“流动”。对于非化学纯物质，仅有温度压强这两个参量不能全部反映系统的宏观物征，还应加上化学组成这一热力学参量，扩散就是因为空间各处化学组成不均匀所致（另外，若混合气体有化学反应，化学组成也要变化。）由此可见，**系统要建立平衡，还需满足化学平衡 (chemical equilibrium) 条件。**

化学平衡条件是指：在无外场作用下系统各部分的化学组成也应是处处相同的。

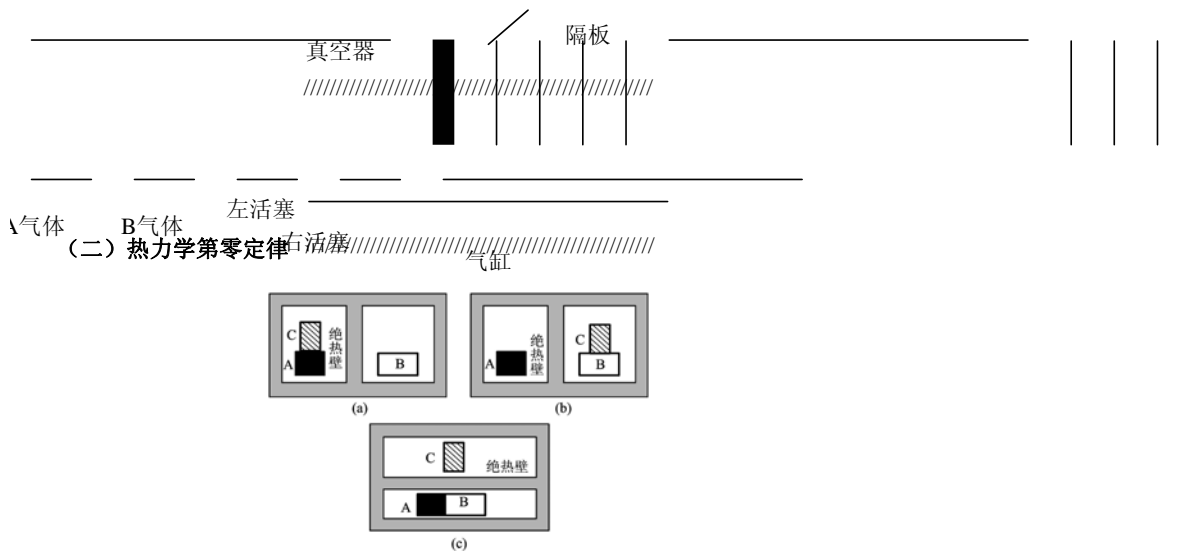
只有在外界条件不变的情况下同时满足力学、热学、化学平衡条件的系统，才不会存在热流与粒子流，才能处于平衡态。处于平衡态的系统，可以用不含时间的宏观坐标（即热力学参量）来描述它。只有处于平衡态的物理上均匀的系统，才可能在以热力学参量为坐标轴的状态图 (P - V 图、 P - T 图) 上以一个确定的点表示它的状态。处于非平衡态的系统无法用处处均匀的温度 T 、压强 P 及化学组成来描述整个系统。

§ 1.3.1 温度 (temperature)

热物理学中最核心的概念是温度和热量。这两个概念很易发生混诸。要对温度概念作深入理解，在宏观上应对温度建立严格的科学定义，因而必须引入热平衡的概念与热力学第零定律。在微观上，则必须说明，温度是处于热平衡系统的微观粒子热运动强弱程度的度量。另外，由于处于局域平衡的子系可出现负温度所以还必须对温度概念作出更严格的定义（见选读材料2-3）。总之，随着对热运动本质的理解逐步深入，人们对温度概念的理解也会越来越深刻。

§ 1.3.2 热力学第零定律

(一) 绝热壁与导热壁



在真空容器中有A、B、C三个物体，若其中C的状态在已经确定的条件下，它仍可分别与A和B处于热平衡，则A和B必也处于热平衡。在不受外界影响的情况下，只要A和B同时与C处于热平衡，即使A和B没有热接触，它们仍然处于热平衡状态，这种规律被称为热平衡定律。热平衡定律是否勒（Fowler）于1939年提出的，因为它独立于热力学第一、第二、第三定律，但是它又不能被列入这三个定律之后，故称它为热力学第零定律（Zeroth law of thermodynamics）。

(三) 热力学第零定律的物理意义

热力学第零定律告诉我们，互为热平衡的物体之间必存在一个相同的特征——它们的温度是相同的。第零定律不仅给出了温度的概念，而且指出了判别温度是否相同的方法。在判别两个物体温度是否相同时，不一定要两物体直接接触，而可借助一“标准”的物体分别与这两个物体热接触就行了。这个“标准”的物体就是温度计。第零定律只能判别相互接触物体是否达到热平衡，而不能判别达到热平衡的物体间温度的高低，后者需借助于另一基本定律——热力学第二定律。

§ 1.3.3 温标 (temperature scale)

(一) 温标的建立、经验温标

(1) 温标。热力学第零定律指出了利用温度计来判别温度是否相同的方法。但要定量地确定温度的数值，还必须给出温度的数值表示法——温标。

(2) 经验温标 (empirical temperature scale) 例如，在固定压强下液体（或气体）的体积，在固定体积下气体的压强，以及金属丝电阻或低温下半导体的电阻等都随温度单调地、较显著地变化。任何物质的任何属性，只要它随冷热程度发生单调的、较显著的改变，就可被用来计量温度。从这一意义上来理解，可有各种各样的温度计，也可有各种各样的温标这类温标称为经验温标。经验温标需要包含三个要素：

(1) 选择某种测温物质，确定它的测温属性（例如水银的体积随温度变化）；

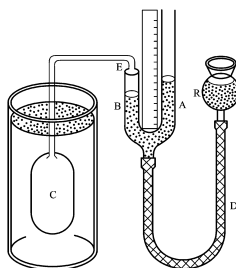
(2) 选定固定点[对于水银温度计，若选用摄氏温标（由瑞典天文学家摄尔修斯（Celsius, 于 1742年建立），则以冰的正常熔点定为 0°C ，水的正常沸点定为 100°C ）；

(3) 进行分度，即对测温属性随温度的变化关系作出规定（摄氏温标规定 0°C 到 100°C 间等分为100小格，每一小格为 1°C ）。

选择不同测量物质或不同测温属性所确定的经验温标并不严格一致。

(二) 理想气体温标

以气体为测温物质，利用理想气体状态方程中体积（或压强）不变时压强（或体积）与温度成正比关系所确定的温标称为理想气体温标。理想气体温标是根据气体在极低压强下所遵从的普遍规律来确定的，是利用气体温度来定标的。气体温度计分为定体及定压气体温度计两种。



定体气体温度计 (Constant volume gas thermometer)

图1.6 定体气体温度计

定体气体温度计的分度是如此规定的：设 $T(p)$ 表示定体气体温度计与待测系统达到热平衡时的温度数值，由理想气体定律知

$$T(p) = \frac{pV_0}{\nu R} \quad (\text{其中 } V_0 \text{ 不变}) \quad (1.1)$$

设该气体温度计在水的三相点时的压强为 p_{tr} ，则

$$p_{tr} = \frac{\nu R}{V_0} \times 273.16 \text{ K} \quad (1.2)$$

可见 p_{tr} 仅是该温泡内气体摩尔数的函数，故 p_{tr} 即表示气体质量的多少，进一步将(1.2)式代入(1.1)式可知，气体温度计在压强为 p 时所测出的温度为

$$T(p) = \frac{p}{p_{tr}} \cdot 273.16 \text{ K} \quad (\text{体积不变}) \quad (1.3)$$

但是，只有在 $p_{tr} \rightarrow 0$ ，即当温泡内气体质量趋于零时的气体才是理想气体，故还应在(1.3)式中加上极限条件

$$T(p) = 273.16 \text{ K} \cdot \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (\text{体积不变}) \quad (1.4)$$

实际上在 $p_{tr} \rightarrow 0$ 时，由于温泡内气体质量已趋于零，温泡在被测温度所显示的压强 p 也趋于零，似乎失去了测温手段的价值。实验可以如下进行：在同一温泡中先后充入不同质量的同一气体，然后测出不同质量气体分别在水的三相点及待测温度（例如水的正常沸点）时的压强 p_{tr} 和 p ，由(1.3)式定出所对应的 $T(p)$ ，然后作出 $T(p) - p_{tr}$ 图形，将曲线延拓到 $p_{tr} \rightarrow 0$ 时的数值就是所测出的温度。如图1.7所示。

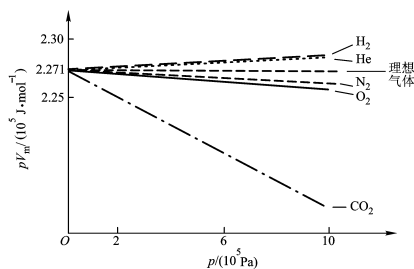


图1.7

可以看到，在 p_{tr} 不趋于零时，充有不同种类的气体的气体温度计的 $T(p)$ 不同，说明它们还不是理想气体，只有在 $p_{tr} \rightarrow 0$ 时四条曲线才会聚一点。这时的数值373.15K才是严格满足理想气体条件的气体温度计所测出的水在正常沸点时的温度。由气体温度计所定出的温标称为理想气体温标

(三) 摄氏温标、华氏温标 (Celsius temperature scale \ Fahrenheit temperature scale)

在摄氏温标建立之前，1714年德国物理学家华伦海脱 (Fahrenheit) 也是利用了水银体积随温度变化的属性，建立了华氏温标 (“ t_F ”表示)，这是世界上第一个经验温标。

他把氯化氨、冰、水混合物的熔点为 0°F ，冰正常熔点为 32°F ，并作均匀分度，由此定出水的正常沸点为 212°F 。摄氏温标与华氏温标 t 间的换算关系为

$$t_F = \left[\frac{9}{5} \frac{t}{^\circ\text{C}} + 32 \right] ^\circ\text{F}$$

(四) 热力学温标 (Thermodynamics temperature scale)

从温标三要素知，选择不同测温物质或不同测温属性所确定的温标不会严格一致。事实上也找不到一种经验温标，能把测温范围从绝对零度覆盖到任意温度。应引入一种不依赖测温物质、测温属性的温标。正因为它与测温物质及测温属性无关，它已不是经验温标，因而称为绝对温标或称热力学温标。国际上规定热力学温标为基本温标，一切温度测量最终都以热力学温标为准。虽然热力学温标只是一种理想化的温标，但它却与理想气体温标是一致的。只要在理想气体温标适用（即气体温度计精确测定）的范围内，热力学温标就可通过理想气体温标来实现。

(五) 国际实用温标 (International Practical Temperature Scale)

在理想气体温标能适用的范围内，热力学温标常以精密的气体温度计作为它的标准温度计。但实际测量中要使气体温度计达到高精度很不容易，它需要复杂的技术设备与优良的实验条件，还要考虑许多烦杂的修正因素。另外，在高温时气体温度计常失去其使用价值。为了能更好地统一国际间的温度测量，以便各国自己能较方便地进行精确的温度计量，有必要制定一种国际实用温标。国际实用温标是国际间协议性的温标。它利用一系列固定的平衡点温度、一些基准仪器及补插公式来保证温度标准在相当精确的范围内一致，它与热力学温标的误差不会超出精密气体温度计的误差范围。目前使用的是非曲直1990年国际温标 (ITS-90)，以代替不久前使用1968年国际温标 (ITS-68)。国际实用温标 (1990) 可分别以热力学温度 T_{90} 及摄氏 t_{90} 表

示。

$$t_{90}=T_{90}-273.15\text{K} \quad (1.7)$$

§ 1.4 物态方程

§ 1.4.1 物态方程 (equation of states)

处于平衡态的系统，只要系统处于某一确定的平衡态，系统的热力学参量也将同时确定。若系统从一平衡态变到另一平衡态，它的热力学参量也应随之改变。不管系统状态如何改变，对于给定的系统，处于平衡态的各热力学参量之间总存在确定的函数关系。我们把处于平衡态的某种物质的热力学参量（如压强、体积、温度）之间所满足的函数关系称为物质的物态方程或称状态方程。例如化学纯的气体、液体、固体的温度 T_i 都可分别由各自的压强 p_i 及摩尔体积 $V_{i,m}$ 来表示，即

$$\begin{aligned} T_i &= T_i(p_i, V_{i,m}) \\ f_i(T_i, p_i, V_{i,m}) &= 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

其中 i 分别表示气、液、固。它们是分别描述气态、液态、固态的物态方程。

实际上并不限于气、液、固三种情况。有的系统，即使 V 、 P 不变，温度仍可随其物理量而变。例如将金属拉伸，金属丝的温度会升高，这时虽然金属丝的压强、体积均未变，但其长度 L 及内部应力 F 都增加，说明金属丝的温度 T 是 F 、 L 的函数，或

$$f(F, L, T) = 0 \quad (1.9)$$

(1.9)式称为拉伸金属丝的物态方程。还可存在其他各种物态方程。

物态方程中都显含温度 T 。物态方程常是一些由理论和实验相结合的方法定出的半经验公式。

§ 1.4.2 理想气体物态方程 (equation of state of ideal gas)

(一) 气体的实验定律

只要在足够宽广的温度压强变化范围内进行比较精细的研究，就可发现，气体的物态方程相当复杂，而且不同气体所遵循的规律也有所不同。但在压强趋于零，其温度不太高也不太低的情况下，不同种类气体在物态方程上的差异可趋于消失，气体所遵从的规律也趋于简单。我们就把这种压强趋于零的极限状态下的气体称为理想气体。图1.8画出了某些气体在温度不变时 pV 随 p 变化的实验曲线。

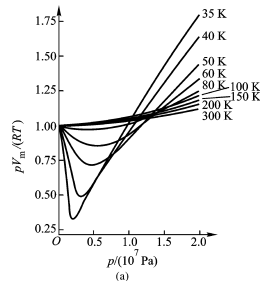


图1.8

由图可见，在 T 不变时，不同气体的 pV 都随 $p \rightarrow 0$ 而趋于同一极限，即 $pV=C$ 这就是由英国科学家玻意耳（Boyle）于是1662年及法国科学家马略特（Mariotte）于1679年先后从实验上独立建立的定律。

(二) 理想气体物态方程

从玻意耳定律、查理（Charles）定律及盖吕萨克（Gay-Lussac）定律，可知一定质量的理想气体有

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{常量} \quad (1.10)$$

的关系。令一摩尔气体的常量为 R ，则得

$$pV_m = RT$$

式中 $R=8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，称为普适气体常量。若气体质量不是1 mole而是 m ，气体摩尔质量是 M_m ，并把 $\frac{m}{M_m} = \nu$ 称为气体物质的摩尔数，则

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

这就是理想气体物态方程。能严格满足理想气体物态方程的气体被称为理想气体，这是从宏观上对什么是理想气体作出的定义。

§ 1.4.3 混合理想气体物态方程

从图1.8可看到, 在 $p \rightarrow 0$ 时, 各种气体之间的差异已趋消失。这说明只要气体能满足理想气体条件, 不管它是什么化学成分, 理想气体物态方程仍适用。若气体由 v_1 摩尔A种气体, v_2 摩尔B种气体……等 n 种理想气体混合而成, 则混合气体总的压强 p 与混合气体的体积 V 、温度 T 间应有如下关系:

$$pV = (v_1 + v_2 + \cdots + v_n)RT \quad (1.12)$$

(1.12)式称为混合理想气体物态方程。

由(1.12)式可得

$$p = v_1 \frac{RT}{V} + v_2 \frac{RT}{V} + \cdots + v_n \frac{RT}{V} = p_1 + p_2 + \cdots + p_n \quad (1.13)$$

(1.13)式中的 p_1, p_2, \cdots, p_n 分别是在容器中把其它气体都排走以后, 仅留下第 i ($i=1, 2, \cdots, n$)气体时的压强, 称为第 i 种气体的分压(常用质谱分析法来测定气体的分压), (1.13)式称为**混合理想气体分压定律**, 这是英国科学家道尔顿(Dalton)于1802年在实验中发现的。它与理想气体方程一样, 只有在压强趋于零时才准确地成立。

§ 1.5 物质的微观模型

前面几节都是从宏观上来讨论物质的性质的, 若要从微观上讨论物质的性质, 必须先知道物质的微观模型。本节将从实验事实出发来说明物质的微观模型(microscopic model)。

§ 1.5.1 物质由大量分子组成

物质由大量分子所组成的论点是指宏观物体是不连续的, 它由大量分子或原子(离子)所组成。有很多现象能说明这一特征。例如气体易被压缩; 水在40000atm的压强下, 体积减为原来的1/3; 以20000atm压缩钢筒中的油, 发现油可透过筒壁渗出。这些事实均说明气体、液体、固体都是不连续的, 它们都由微粒构成, 微粒间有间隙。大家知道, 1 mol物质中的分子数, 即阿伏伽德罗常量

$$N_A = 6.02 \times \frac{10^{23}}{\text{mol}} \quad (1.14)$$

1cm³的水中含有 3.3×10^{22} 个分子, 即使小如 $1(1\mu\text{m})^3$ 的水中仍有 3.3×10^{10} 个分子, 约是目前世界总人口的5倍。正因为分子数远非寻常可比, 就以“大数”以示区别。**大数分子表示分子数已达宏观系统的数量级。**

§ 1.5.2 分子热运动的例证——扩散、布朗运动与涨落现象

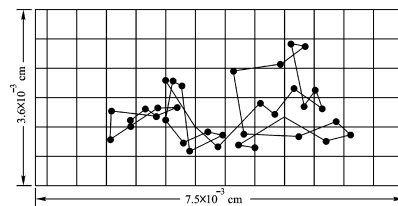
(一) 分子(或原子)处于不停的热运动

物质不仅由大量分子组成, 而且每个分子都在作杂乱无章的热运动。这一性质也可由很多事实予以说明, 这里仅介绍扩散与布朗运动。

(1) 扩散(diffusion)

人们熟悉气体和液体中的扩散现象, 这是分子热运动所致。固体中的扩散现象通常不大显著, 只有高温下才有明显效果。因温度越高, 分子热运动越剧烈, 因而越易挤入分子之间。工业中有很多应用固体扩散的例子。例如渗碳是增加钢件表面碳成分, 提高表面硬度的一种热处理方法。通常将低碳钢制件放在含有碳的渗碳剂中加热到高温, 使碳原子扩散到钢件的表面, 并进一步向里扩散, 然后通过淬火及较低温度的回火使钢件表面得到极高的硬度和强度, 而内部却仍然保持低碳钢的较好的韧性。又如半导体器件生产中, 使特定的杂质在高温下向半导体晶片表面内部扩散、渗透, 从而改变晶片内杂质浓度分布和表面层的导电类型。

(2) 布朗运动(Brownian motion)



分子热运动的最形象化的实验是布朗运动实验。1827年英国植物学家布朗(Brown)从显微镜中看到悬浮在液体中的花粉在作不规则的杂乱运动。

图1.9 布朗运动、

图1.9画出了悬浮在水中的藤黄颗粒作布朗运动的情况, 把每隔30s观察到的粒子的相继位置连接起来后即得图中所示的杂乱无章的折线。科学家们对这一奇异现象研究了50年都无法解释, 直到1877年德耳索(Delsaux)才正确地指出: **这是由于微粒受到周**

围分子碰撞不平衡而引起的。从而为分子无规则运动的假设提供了十分有力的实验依据。分子无规则运动的假设认为，分子之间在作频繁的碰撞，每个分子运动方向和速率都在不断地改变。任何时刻，在液体或气体内部各分子的运动速率有大有小，运动方向也各种各样。按照分子无规运动的假设，液体（或气体）内无规运动的分子不断地从四面八方冲击悬浮的微粒。在通常情况下，这些冲击力的平均值处处相等，相互平衡，因而观察不到布朗运动。若微粒足够小，从各个方向冲击微粒的平均力互不平衡，微粒向冲击作用较弱的方向运动。由于各方向冲击力的平均值的大小均是无规则的，因而微粒运动的方向及运动的距离也无规则。温度越高，布朗运动越剧烈；微粒越小，布朗运动越明显。

所以，布朗运动并非分子的运动，但它能间接反映出液体（或气体）内分子运动的无规则性。

（二）涨落现象（fluctuation phenomena）

涨落（fluctuation） 布朗运动不仅能说明分子无规运动，且更能说明热运动所必然有的涨落现象。热力学仅适用于描述大量粒子系统。虽然系统微观统计平均值就是热力学量，但实际上还存在着在统计平均值附近的偏差。其偏差有大有小，有正有负。这种随机地偏离统计平均值的现象称为涨落现象。概率论指出，若任一随机变量 M 的平均值为 \overline{M} ，则 M 在 \overline{M} ，则 M 在 \overline{M}

附近的偏差 $\Delta M = (M - \overline{M})$ ，显然 ΔM 的平均值 $\overline{\Delta M} = 0$ ，但均方偏差 $\overline{(\Delta M)^2} = \overline{(M - \overline{M})^2}$ 不等于零，其相对均方偏差称为涨落。可以证明，在粒子可自由出入的某空间范围内的粒子数的相对涨落反比于系统中粒子数 N 的平方根

$$\frac{[(\Delta N)^2]^{1/2}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.15)$$

这说明粒子数越少，涨落现象越明显。

（2）布朗运动是如何形成的

考虑悬浮微粒（并非一定是布朗粒子）在液体中所占的空间范围内的情况：若悬浮粒尚未移入，则周围液体分子在该区域出出进进，四面八方均有分子进入与逸出，但平均说来，在各个方向上出出进进的分子数都相等，从而达到动态平衡；若微粒已移进这一区域，则上一情况中进入这一区域的分子现相当于碰撞微粒的分子，上一情况中出来的分子相当于与微粒碰撞后离开的。在任一单位表面积上平均碰撞分子数相等，微粒处于力平衡状态。但若悬浮粒足够小，微粒所占区域内的液体分子数也足够少，由（1.15）式知在这一微小区域的涨落现象已相当明显。在微粒移进该区域后，受到各个方向射来的分子的冲击力不能达到平衡而使微粒产生运动。这时布朗粒子受到四个力作用：重力、浮力、涨落驱动力及布朗粒子在流体中运动造成的黏性阻力，既然涨落驱动力的大小、方向完全是随机的，故微粒的运动也是无规的，这样的运动就是布朗运动。

（3）水中悬浮布朗粒子线度估计 相对涨落决定于 $\frac{1}{\sqrt{N}}$ 若 $\frac{1}{1000}$ 的相对偏差仪器即可检测到，则布朗粒子所占空间的粒子数 N_0

$< 10^6$ 。水的分子数密度（即单位体积中的分子数） $n = \frac{N_A}{V_m}$ ，其中 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ ，水的摩尔体积 $V_m = 18 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 。因为

$N_0 = nV$ ，而 $\frac{4\pi r^3}{3}$ 为布朗粒子所占体积，则这样的布朗粒子的半径约为

$$r_B = \left(\frac{3N_0 V_m}{4\pi N_A} \right)^{1/3} = 2 \times 10^{-8} \text{m}$$

● 一般认为布朗粒子的线度（在液体中）为 $10^{-6} \text{m} - 10^{-8} \text{m}$ ，更小的线度已进入通常分子或原子的尺度。

从上面的估算可知，布朗粒子的线度恰处于宏观微粒与微观粒子之间的过渡范围，它兼有微观运动的某些特征（如涨落现象）。

（2）其它涨落现象

① 扭摆

② 热噪声（thermal noise）

约翰逊（Johnson）早在1928年即提出热噪声是由于传导电子在导体中作无规热运动（即布朗运动）而引起的论点。温度越高，电子热运动越剧烈，电流涨落也越明显，热噪声也越大。热噪声电平与温度成正比的关系称为尼奎斯特（Nyquist）定理。热噪声是半导体器件及电子线路中的一种障碍，例如，量子放大器（也称脉塞）有极高的放大率，它在宇航通讯、军事通讯、红外成像及射电测量中均有广泛应用。由于其放大率特别高，在放大被测信号的同时也把热噪声放大了。为了检测到极微弱的信号，必须减小热噪声电平。为此必须把放大器置于低温条件（如 $< 77 \text{K}$ 液氮温度下）。

③晴朗天空呈现的蓝色；东方日出、西方日落时天空的红色。这是由大气中气体分子数密度涨落致使光发生散射而产生。理论指出光在气体中的散射强度与波长四次方成反比，这被称为分子散射（molecular scattering）或瑞利散射（Rayleigh scattering）。由于可见光中蓝光易于散射，所以在晴天的天穹呈蓝色；而被大量散射掉蓝色光后的透射光是红色的，所以人们看到日出或日落时太阳是火红的。

§ 1.5.3 分子间的吸引力与排斥力

（一）吸引力和排斥力

一、引力

（1）能说明分子间存在吸引力的现象

- ① 汽化热
- ② 锯断的铅柱加压可黏合；
- ③ 玻璃熔化可接合；
- ④ 胶水、浆糊的黏合作用；

（2）这不仅说明分子间存在吸引力，而且因为只有当分子质心相互接近到某一距离内，分子间相互吸引力才较显著，我们把这一距离称为**分子吸引力作用半径**。

（3）现象的解释。很多物质的分子引力作用半径约为分子直径的2~4倍左右，超过这一距离，分子间相互作用力已很小，可予忽略。

二、排斥力

（1）能说明排斥力的现象：

- ① 固体、液体能保持一定体积而很难压缩；② 气体分子经过碰撞而相互远离。

（2）排斥力作用半径

只有两分子相互“接触”、“挤压”时才呈现出排斥力。可简单认为排斥作用半径就是两分子刚好“接触”时两质心间的距离，对于同种分子，它就是分子的直径。因为吸引力出现在两分子相互分离时，故排斥力作用半径比吸引力半径小。液体、固体受到外力压缩而达平衡时，排斥力与外力平衡。从液体、固体很难压缩这一点可说明排斥力随分子质心间距的减小而剧烈地增大。

（二）分子力与分子热运动

分子间相互吸引力、排斥力有使分子聚在一起的趋势，但分子热运动却力图破坏这种趋向，使分子尽量相互散开。在这一对矛盾中，温度、压强、体积等环境因素起了重要作用。气体分子由于受到容器的约束而使热运动范围受到限制。随着气体密度增加，分子平均间距越来越小，分子间相互吸引力不能予以忽略且越来越大。若再将温度降低，分子热运动也渐趋缓慢，在分子力与热运动这对矛盾中，分子力渐趋主导地位。到一定时候，分子吸引力使分子间相互“接触”而束缚在一起，此时分子不能像气体那样自由运动，只能在平衡位置附近振动，但还能发生成团分子的流动，这就是液体。若继续降低温度，分子间相互作用力进一步使诸分子按某种规则有序排列，并作振动，这就是固体。

又如，好像气体总应存在于容器中，其实并不如此。例如地球大气层并没有容器把它包住，处于大气中最外面的散逸层（见选读材料2-1）中极稀疏的大气是靠地球引力把大气分子拉住而不跑出大气层的。

又如早期恒星是由星际云所组成，使它们成一团气而没有容器把它包住，也是依靠了万有引力。

再如原子核也可认为一团由核子（即中子、质子的总称）所组成的没有容器的“气体”。核子也在热运动，质子间受到很强的库仑斥力，它们不散开是依靠核子间的结合力。

无论是分子力、万有引力还是核子间结合力，它们都分别与粒子热运动形成一对矛盾，这对矛盾的两个方面相互制约和变化，决定了物质的不同特性。

（三）最后需说明：

分子力是一种电磁相互作用力而不是万有引力，这种电磁相互作用力并非仅是简单的库仑力，**分子力是由一分子中所有的电子和核与另一个分子中所有的电子和核之间复杂因素所产生的相互作用的总和**，范德瓦尔斯键（见§ 6.1.4）就是这种力的具体体现。由于分子力是一种电磁相互作用力，故它是一种保守力，它应该有势能，称为**分子作用力势能**。

- 力学中所讲到的**摩擦力、张力、弹力、压力、表面张力**等都是分子力的某种表现。

§ 1.6 理想气体微观描述的初级理论

§ 1.6.1 理想气体微观模型

要从微观上讨论理想气体，先应知道其微观结构。

一、实验证实对理想气体可作如下三条基本假定，

（一）分子线度比分子间距小得多，可忽略不计。估计几个数量级：

（1）洛施密特常量——标准状况下 1m^3 理想气体中的分子数，以 n_0 表示。

标准状况下 1mol 气体占有 22.41 。

$$n_0 = \frac{6.02 \times 10^{25}}{22.4 \times 10^{-3}} \text{m}^{-3} = 2.7 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$$

这是奥地利物理学家洛施密特（Loschmidt）首先于1865年据阿伏伽德罗常量 N_A 算得。关于洛施密特常量的数量级之大，可作如

此形象化说明：一个人每次呼吸量约为 $4 \times 10^{-4} \text{m}^3$ ，有 $4 \times 10^{-4} \times 2.7 \times 10^{25}$ 个分子 $\approx 10^{22}$ 个分子，而地球上全部大气约有 10^{44} 个分子（可从习题2.6.3中估计出），故一个分子与人体一次呼吸量的关系恰如一次呼吸量中的分子总数与整个地球大气分子总数之间的关系。

(2) 标准状况下气体分子间平均距离 \bar{L}

均分配到自由活动体积为 n_0 ，由 (1.16) 式可得 $\bar{L} = \left(\frac{1}{n_0}\right)^{1/3} = \left(\frac{1}{2.7 \times 10^{25}}\right)^{1/3} \text{m} = 3.3 \times 10^{-9} \text{m}$

(3) 氮分子半径

已知液氮（温度为 77K，压强为 0.10Mpa）的密度 $\rho = 0.8 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，氮的摩尔质量 $M_m = 28 \times 10^{-3} \text{kg}$ 。设氮分子质量为

m ，则 $M_m = N_A m$ ， $\rho = nm$ ，其中 n 为液氮分子数密度。显然 $\frac{1}{n}$ 是每个氮分子平均分摊到的空间体积。若认为液氮是由球形氮分子

紧密堆积而成，且不考虑分子间空隙，则 $\frac{1}{n} = \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3$ ，其中 r 是氮分子半径。于是得

$$r = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} = \left(\frac{3M_m}{4\pi\rho N_A}\right)^{1/3} = 2.4 \times 10^{-10} \text{m} \quad (1.17)$$

比较 \bar{L} 和 r ，可知标准状况下理想气体的两邻近分子间平均距离约是分子直径的 10 倍左右。另外，因固体及液体中分子都是相互接触靠在一起，也可估计到固体或液体变为气体时体积都将扩大 10^3 数量级。需要说明，在作数量级估计时一般都允许作一些近似假设（例如在前面估计氮分子半径时，假设液氮中氮分子之间没有间隙），看起来这些假设似乎太粗糙，但这种近似不会改变数量级的大小，因为人们最关心的常常不是前面的系数，而是 10 的指数，故作这种近似假设完全允许。

(二) 除碰撞一瞬间外，分子间相互作用力可忽略不计。分子在两次碰撞之间作自由的匀速直线运动。

前面已指出，不小分子间的引力作用半径约是分子直径的两倍左右，以后将指出，常温常压下，理想气体分子两次碰撞间平均走过的路程是分子大小 200 倍左右。由此可估计到分子在两次碰撞之间的运动过程中基本上不受其他分子作用，因而可忽略碰撞以外的一切分子间作用力。

(三) 处于平衡态的理想气体，分子之间及分子与器壁间的碰撞是完全弹性碰撞。气体分子动能不因碰撞而损失，在碰撞中动量守恒、动能守恒。

以上就是理想气体微观模型的基本假定，热学的微观理论对理想气体性质的所有讨论都是建立在上述三个基本假定的基础上的。

气体的各向同性与分子混沌性：

值得注意的是，处于平衡的气体均具有各向同性性质，即气体在各方向上的物理性质都相同，反之称为各向异性。由气体的各向同性性质，可知处于平衡态的气体都有具有分子混沌性。分子混沌性是指：在没有外场时，处于平衡态的气体分子应均匀分布于容器中。在平衡态下任何系统的任何分子都没有运动速度的择优方向。除了相互碰撞外，分子间的速度和位置都相互独立。对于理想气体，分子混沌性可在理想气体微观模型基础上，利用统计物理予以证明。

最后需要指出，虽然理想气体是一种理想模型，但实验指出，在常温下，压强在数个大气压以下的气体，一般都能很好地满足理想气体方程，这就为理想气体的广泛应用创造很好条件

§ 1.6.2 单位时间内碰在单位面积器壁上的平均分子数 $\Gamma \approx \frac{\bar{nv}}{6}$

由于大数粒子无规则热运动，气体分子随时都与容器器壁发生频繁碰撞。虽然单个分子在何时相碰，碰在何处是随机的，但处于平衡态下大数分子所组成的系统应遵循一定统计规律。我们把处于平衡态下的理想气体在单位时间内碰撞在单位面积上的平均分子数称为**气体分子碰撞频率或气体分子碰壁数**，以 Γ 表示。显然，在气体状态一定时，其 Γ 应恒定不变。

下面是一种最简单的求气体分子碰壁数的方法。先作两条简化假设。

1) 若气体分子数密度为 n ，则按照 § 1.6.1 的分子混沌性假设，单位体积中垂直指向长方形容器任一器壁运动的平均分子数均为

$$\frac{n}{6}。$$

(2) 每一分子均以平均速率 \bar{v} 运动。

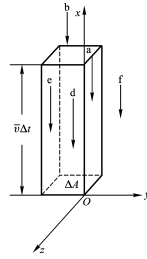


图1.13

从图1.13可看出, Δt 时间内碰撞在 ΔA 面积器壁上的平均分子数 ΔN 等于以 ΔA 为底, $\bar{v} \Delta t$ 为高的立方体中所有向 $-x$ 方向运动的分子数。因此 Δt 时间内,所有向 $-x$ 方向运动的分子均移动了 $\bar{v} \Delta t$ 的距离故在图1.3中的 e 、 d 分子在 Δt 时刻以前已与 ΔA 相碰; a 分子恰在 Δt 时刻与 ΔA 相碰; b 分子在 Δt 时刻还未运动到器壁;而 f 分子始终碰不到 ΔA 。所以 $\Delta N = \Delta A \cdot \bar{v} \Delta t \times \frac{n}{6}$ 单位时间内碰在单位面积器壁上的平均分子数确良

$$\Gamma = \frac{\Delta N}{\Delta A \Delta t} = \frac{n\bar{v}}{6} \quad (1.18)$$

以后在 § 2.5 中还将专门讨论气体分子碰壁数及其应用, 而在 § 2.5.1 中将用较严密的方法导出 Γ , 所得结果为

$$\Gamma = \frac{n\bar{v}}{4} \quad (1.19)$$

将 (1.18) 式与 (1.19) 式比较后可发现, 虽然 (1.18) 式的推导十分粗糙, 但并未产生数量级的偏差。这种采用近似模型的处理方法突出了物理思想, 揭示了事物的主要特征, 而无需作较繁杂的数学计算, 是可取的。

虽然上面推导中, 假设容器的形状是长方体, 实际上 (1.18) 式、(1.19) 式可适于任何形状的容器, 只要其中理想气体处于平衡态。

[例1.2] 设某气体在标准状况下的平均速率为 $\bar{v} = 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 试分别计算 1s 内碰在 1 cm^2 面积及 10^{-19} m^2 面积器壁上的平均分子数。

[解] 标准状况下气体分子的数密度 n_0 已由 (1.16) 式给出, 故

- $\Delta N_1 = \frac{n_0 \bar{v}}{6} \cdot \Delta A \Delta t = \frac{1}{6} \times 2.7 \times 10^{25} \times 500 \times 1 \times 10^{-4} \times 1 = 4.5 \times 10^{23}$
- $\Delta N_2 = \frac{1}{6} \times 2.7 \times 10^{25} \times 500 \times 1 \times 10^{-19} \times 1 = 4.5 \times 10^8$
- 说明气体分子碰撞器壁非常频繁, 即使在一个分子截面大小范围内 (10^{-19} m^2), 1s 内还平均碰上 4.5×10^8 次。

§ 1.6.3 理想气体压强公式

(一) 理想气体压强公式

早在 1738 年, 伯努利 (D. Bernoulli) 就设想气体压强来自粒子碰撞器壁所产生的冲量, 在历史上首次建立了分子理论的基本概念。他还由此导出玻意耳定律, 从而说明了由于分子运动, 使气体压强随温度升高而增加。我们知道器壁所受到的气体压强是单位时间内大数分子频繁碰撞器壁所给予单位面积器壁的平均总冲量。这种碰撞是如此频繁, 几乎可认为是无间歇的, 所施予的力也是恒定不变的 (例如 1.2 已估计出, 标准状况下在一个分子截面积上每秒平均碰撞超过 10^8 次)。与推导气体分子碰壁数一样, 也可采用不同近似程度的模型来推导理想气体压强公式。这里先介绍最简单的方法, 在 § 2.5.1 中, 将再作较严密的推导。

上节中曾假定, 长方体容器的单位体积中均各有 $n/6$ 个分子以平均速率 \bar{v} 向 $\pm x, \pm y, \pm z$ 六个方向运动, 因而在 Δt 时间内垂直碰撞在 $y-z$ 平面的 ΔA 面积器壁上的分子数为 $(1/6) \bar{n} \Delta A \Delta t$ 。若每个分子与器壁碰撞是完全弹性的, 每次碰撞产生 $2m\bar{v}$ 的动量改变 (即向器壁施予 $-2m\bar{v}$ 的冲量)。则

$$[\Delta t \text{ 时间内 } \Delta A \text{ 面积器壁所受到的平均总冲量}] = \left[\left(\frac{1}{6} \right) \bar{n} \Delta A \Delta t \right] \times [2m\bar{v}]$$

单位时间的总冲量是力，单位面积的力是压强，故

$$\rho = \left(\frac{1}{6}\right)nv \cdot 2mv \simeq \left(\frac{1}{3}\right)nmv^2$$

该式称气体压强公式。在推导过程中我们利用了平均速率近似等于均方根速率的条件，即 $\bar{v} \simeq \sqrt{\overline{v^2}} = v_{rms}$ 其中下标rms为root mean square的缩写，它表示均方根。§ 2.3中将证明，对于理想气体有 $v_{rms} = 1.085\bar{v}$ 的关系，见(2.18)式，可见由 $\bar{v} \simeq \sqrt{\overline{v^2}}$ 所产生误差较小。有意思的是，利用较严密的方法所得到的气体压强公式仍然是(1.20)式。这是因为在上面推导的过程中，认为气体分子碰壁数是 $\frac{\overline{nv}}{6}$ 而不是 $\frac{\overline{nv}}{4}$ ，这样就少计算了总冲量而以 v_{rms} 代替 \bar{v} 又计算了总冲量，使最后的结果仍然准确。

(二) 气体分子平均平动动能

设 $\overline{\varepsilon_t}$ ，为每个气体分子的平均平动动能（其中下标t表示平动），即

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} \quad (1.21)$$

将它代入(1.20)式，可得 $\rho = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$ (1.22)

早在1857年，克劳修斯(Clausius)即得到这一重要关系式。(1.20)式、(1.22)式都称为理想气体压强公式，它们都分别表示了宏观量(气体压强)与微观量(气体分子平均平动动能或均方速率)之间的关系。

必须说明，在推导(1.20)式时，认为气体压强是大多数分子碰撞在单位面积器壁上的平均冲击力。实际上气体压强不仅存在于器壁，也存在于气体内部，对于理想气体，这两种压强的表达式完全相同。将气压计引入气体内部并不能测定气体内部的压强，因为气压计本身就是一个器壁。气体内部压强由气体性质决定，它与气压计是否引入无关。气体内部压强如何产生，请考虑思考题1.19。

最后还须强调，气体分子碰壁数及气体压强公式均适用于平衡态气体。只要器壁取宏观尺寸，同一容器器壁上的压强必处处相等。布朗粒子就是因为粒子线度已不属宏观范围，涨落使粒子表面受到的压强处处作随机变化，因而会产生布朗运动。

(三) 理想气体物态方程的另一形式 $p=nkT$

理想气体物态方程可改写为 $pV = \nu RT = \nu N_A kT$

即 $\rho = \frac{\nu N_A kT}{V} = nkT$ (1.23)

(1.23)式是理想气体方程的另一重要形式，也是联系宏观物理量(p, T)与微观物理量(n)间的一个重要公式。其中 k 称为玻尔兹曼常量

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1.24)$$

R 是描述1mol气体行为的普适常量，而 k 是描述一个分子或一个粒子行为的普适恒量，这是奥地利物理学家玻尔兹曼(Boltzmann)于1872年引入的。虽然玻尔兹曼常量是从气体普适常量中引出的，但其重要性却远超出气体范畴，而可用于一切与热相联系的物理系统。玻尔兹曼常量 k 与其它普适常量 e (基本电荷量)、 G (引力常量)、 c (光速)、 h (普朗克常量)一样，都是具有特征性的常量。也就是说，只要在任一公式或方程中出现某一普适常量，即可看出该方程具有与之对应的某方面特征。例如凡出现 k 即表示与热物理学有关；出现 e 表示与电学有关；出现 G 表示与万有引力有关；出现 c 表示与相对论有关；出现 h 表示是量子问题等。

(四) 压强的单位

压强，又称压力，这一概念不仅被用于热学，也被用于连续介质力学中(连续介质力学是流体力学与弹性力学的总称)。各国在历史上广泛采用各自不同的单位制，近数十年才趋于统一用国际单位制(SI制)，其压强单位是帕(Pa)， $1\text{Pa}=1\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

但由于历史原因，在气象学、医学、工程技术等领域的各国文献中常用一些其它单位。如：巴(bar)、毫米汞柱(mmHg)或称托(Torr)、毫米水柱(mmH₂O)、标准大气压(atm)、工程大气压(at)、千克力每平方米(kgf·cm⁻²)、千克力每平方毫米(kgf·mm⁻²)、磅力每平方英寸(lb·in⁻²)、磅力每平方英尺(lb·ft⁻²)等，其单位主要换算关系见表1.3。

§ 1.6.4 温度的微观意义

（一）温度的微观意义

从微观上理解，温度是平衡态系统的微观粒子热运动程度强弱的度量。将（1.23）式与（1.20）式对照，可得分子热运动平均平动动能

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} \overline{mv^2} = \frac{3}{2} kT \quad (1.25)$$

它表明分子热运动平均平动动能与绝对温度成正比。绝对温度越高，分子热运动越剧烈。绝对温度是分子热运动剧烈程度的度量，这是温度的微观意义所在。应该指出：（1） $\overline{\varepsilon_t}$ 是分子杂乱无章热运动的平均平动动能，它不包括整体定向运动动能。只有作高速定向运动的粒子流经过频繁碰撞改变运动方向而成无规则的热运动，定向运动动能转化为热运动动能后，所转化的能量才能计入与绝对温度有关的能量中。

（1）从（1.25）式可看到，粒子的平均热运动动能与粒子质量无关，而仅与温度有关。§ 2.7中将从这一性质出发引出热物理中又一重要规律——能量均分定理。

(二) 气体分子的均方根速率

利用 (1.25) 式可求出分子的均方根速率

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} \quad (1.26)$$

[例1.3] 试求 $T=273\text{K}$ 时氢分子的均方根速率 v_{rms} 及空气分子的均方根速率 v_{rms} 。

[解]
$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{2 \times 10^{-3}}} m \cdot s^{-1} = 1.84 \times 10^3 m \cdot s^{-1}$$

$$v'_{rms} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{29 \times 10^{-3}}} m \cdot s^{-1} = 486 m \cdot s^{-1}$$

[例1.4] 在近代物理中常用电子伏特 (eV) 作为能量单位, 试问在多高温下分子的平均平动动能为 1eV? 1K 温度的单个分子热运动平均平动能量相当于多少电子伏特?

[解]

1eV = $1.602 \times 10^{-19} \text{C} \cdot \text{V}$ (库仑·伏特) = $1.602 \times 10^{-19} \text{J}$, 的热运动平均平动能量

$$\text{由 } 1\text{eV} = \frac{3kT}{2} \text{ 知 } 1\text{eV} = 7.74 \times 10^3 \text{K} \quad (1.27)$$

问题: 氢原子基态电子具有 -13.6eV 能量, 试问氢原子电离需要多高温度的数量级。太阳中心的温度为 $1.5 \times 10^7 \text{K}$, 试问在太阳中心, 氢原子将以什么形态出现?

$$1\text{K 温度的热运动平均平动能量} = 1.29 \times 10^{-4} \text{eV}. \quad (1.28)$$

§ 1.7 分子间作用力势能与真实气体物态方程

由玻意耳定律知, 当 T 不变时 $pV = \text{常量}$. 若以 $\frac{pV_m}{RT}$ 为纵坐标, p 为横坐标画出等温线, 这些等温线, 这些等温线都应平行于横轴,

然而实验结果并非如此。若画出在不同温度下测定出的氢气的 $\frac{pV_m}{RT} = f(p)$ 的关系曲线。

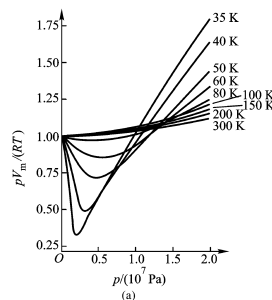
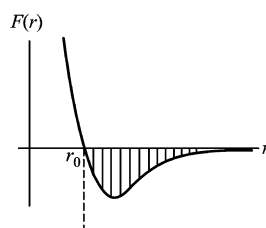


图1.14

可看到, 图中所有曲线并不平行于横轴, 说明 $f(p)$ 并非常量, 且温度越低偏离越大。这说明理想气体条件不适用, 这是因为分子固有体积及分子之间的相互作用力不能忽略所致。

§ 1.7.1 分子间互作用势能曲线

(一) 分子作用力曲线 (intermolecular action force curve)



既然两分子相互“接触”时排斥力占优势, 相互分离时分子间吸引力占优势, 则两分子质心间应存在某一平衡距离 r_0 , 在该距离

分子间相互作用力将达平衡。为便于分析，常设分子是球形的，分子间的相互作用是球对称的中心力场。现以两分子质心间距离 r 为横坐标，两分子间作用力 $F(r)$ 为纵坐标，画出两分子间相互作用力曲线，如图1.15所示。

图1.15

在 $r=r_0$ 时分子力为零，相当于两分子刚好“接触”。当 $r<r_0$ 时，两分子在受到“挤压”过程中产生强斥力，这时 $F(r)>0$ 且随 r_0 减少而剧烈增大。当 $r>r_0$ 时两分子分离，产生吸引力， $F(r)<0$ 。当 r 超过某一数值时， $F(r)$ 即接近于零，可认为这一距离就是分子间引力作用半径，简称吸引力作用半径。

(二) 分子相互作用势能曲线 (intermolecular potential energy curve)

分子力是一种保守力，而保守力所作负功等于势能 E_p 的增量，故分子作用力势能的微小增量为

$$dE_p(r) = -F(r)dr \quad (1.29)$$

$$\text{或} \quad F = -\frac{dE_p}{dr} \quad (1.30)$$

若令 $r \rightarrow \infty$ 时的势能 $E_p(\infty) = 0$ ，则分子间距离为 r 时的势能为

$$E_p(r) = -\int_{\infty}^r F(r)dr \quad (1.31)$$

利用(1.31)式，可作出与分子力曲线所对应的相互作用势能曲线 $E_p(r) \sim r$ ，如下图所示。

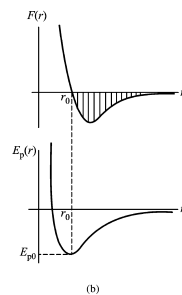
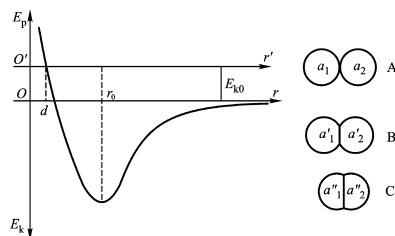


图1.16

将上、下图相互对照可知：在平衡位置 $r=r_0$ 处，分子力 $F=0$ ，故 $\frac{dE_p}{dr}=0$ ，势能有极小值。在 $r>r_0$ 处， $F<0$ ，势能曲线斜率

$\frac{dE_p}{dr}$ 是正的，这时是吸引力。在 $r<r_0$ 处， $F>0$ ，势能曲线有很陡的负斜率，相当于有很强斥力。两分子在平衡位置附近的吸引和排斥，和弹簧在平衡位置附近被压缩和拉伸类似。液体和固体中分子的振动就是利用分子力这一特性来解释。由于用势能来表示相互作用要比直接用力求表示相互作用方便有用，所以分子相互作用势能曲线常被用到。



(三)

用分子势能曲线来解释分子间的对心碰撞

利用势能曲线能定性解释气体分子间对心碰撞过程。设一分子质心 a_1 静止不动，另一分子质心 a_2 从极远处（这时势能为零）以相对运动动能 E_{K0} 向 a_1 运动。图中的横坐标表示两分子质心间距离 r 。纵坐标有两个，方向向上的表示势能 E_p ，坐标原点 O ；方向向下的纵坐标表示相对运动动能 E_K ，坐标原点为 O' 。当 a_2 向 a_1 靠拢时，受到分子引力作用的 a_2 具有数值越来越大的负势能，

所减少势能变为动能的增量, 总能量 $E_P + E_K = E_{K0}$ 是一恒量。当 $r=r_0$ 时, 两分子相互“接触”, 这时势能达极小, 动能达极大。由于惯性, a_2 还要继续向前运动, 两分子相互“挤压”产生骤增的斥力。在图 (b) 中已形象化地分别画出了分子相互“接触” (A)、受到“挤压” (B)、产生最大“形变” (C) 时的“形变”情况。在“形变”过程中, E_P 增加而 E_K 减少。当 $r=d$ 时 (d 等于图 (b) 的 (C) 中两分子质心间距), 动能变为零, 势能 $E_P=E_{K0}$ 。强斥力使瞬时静止分子反向运动, 两分子又依次按图 (b) 中之 (C)、(B)、(A) 顺序恢复“形变”而后分离。图 d 是两分子对心碰撞时相互接近最短质心间距离, 故称

$$d = \text{分子碰撞有效直径} \quad (1.32)$$

从图 (a) 可看到, 当温度升高时, E_{K0} 也增加, 因而 $O'r'$ 轴升高, d 将减小, 说明 d 与气体温度有关。温度越高, d 越小。

二、分子的直径

需要说明, 由于原子核外的电子呈电子云分布, 因而原子或分子没有明确的边界, 也就谈不上有什么明确的直径。通常提到的分子直径有两种理解:

(1) 一种指分子的大小, 这主要是指由它们组成固体时, 最邻近分子间的平均距离。由于固体中的分子 (或原子) 处于堆积状态, 分子 (或原子) 均在平衡位置附近。这相当于两个能扩张及收缩的弹性球相互接触时所发生的情况, 正如图 (b) 所示。这时把平衡位置时两分子质心间平均距离 r_0 视作分子直径。

(2) 另一种理解的分子直径是指两分子相互对心碰撞时, 两分子质心间最短距离, 这就是分子碰撞有效直径 d 。显然 r_0 与 d 是不同的, 但在通常情况下, 两者差异不大。还要说明, 图 1.17 中对分子间碰撞的分析仅限于两分子间的对心碰撞 (即两分子间的碰撞均在分子联心轴线上发生)。实际发生的分子间碰撞基本上都是非对心的, 因而要引入分子碰撞截面的概念。

§ 1.7.2 范德瓦耳斯方程

1873 年荷兰物理学家范德瓦耳斯 (Waals, van der) 在克劳修斯论文启发下, 对理想气体的两条基本假定 (即忽略分子固有体积、忽略除碰撞外分子间相互作用力) 作出两条重要修正, 得出了能描述真实气体行为的范德瓦耳斯方程。

(一) 分子固有全程修正

既然理想气体不考虑分子的固有体积, 说明理想气体方程中容器的体积 V 就是每个分子可以自由活动的空间。如果把分子看作有一定大小的刚性球, 则每个分子能有效活动的空间不再是 V 。若 1mol 气体占有 V_m 体积, 分子能自由活动空间的体积为 $V_m - b$ 。则有

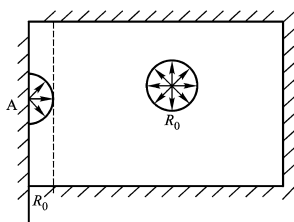
$$V_m - b = \frac{RT}{p}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \quad (1.33)$$

有人把 (1.33) 式称为克劳修斯方程。由 (1.33) 式知, 当压强 $p \rightarrow \infty$ 时, 气体体积 $V_m \rightarrow b$, 说明 b 是气体无限压缩所达到的最小体积。

(二) 分子吸引力修正

设分子在相互分离时的吸引力为球对称分布, 吸引力作用半径为 R_0 , 每一分子均有以 R_0 为半径的吸引力作用球, 如图 1.18 所示。



气体内部的任一分子的作用球内其它分子对它的作用力相互抵消, 合力为零。但是靠近器壁的一层厚度为 R_0 的界面层内的气体分子并不如此。例如在器壁表面上有一个分子 A, 它的作用球有一半在器壁内, 另一半在气体界面层内。作用力合力都垂直于器壁指向气体内部。在界面层中所有分子都大小不等地受到这样的分子合力的作用。气体内部的分子在越过界面层向器壁运动, 以及在与器壁碰撞以后返回、穿过界面层过程中, 都受到一指向气体内侧的力。使分子碰撞器壁产生的动量改变要比不考虑分子引力时要小。器壁实际受到压强要比气体内部的压强小, 使气体施于器壁的压强减少了一个量值 Δp_i , 这称为气体的内压强修正量。若仪器所测出的气体压强为 p , 则气体内部的压强 $p_{\text{内}}$ 为, 则

$$p + \Delta p_i = p_{\text{内}} \quad (1.34)$$

因为气体内部分子受到其它分子吸引力的合力相互抵消, 故气体内部压强 $p_{\text{内}}$ 与分子吸引力无关, 故 $p_{\text{内}}$ 等于理想气体压强中, 因而有

$$p + \Delta p_i = p_{\text{内}} \quad (1.35)$$

这就是同时考虑到分子固有体积修正及分子间吸引力修正后得到的真实气体状态方程。若令 Δk 表示每一分子进知识界入面层时由于受到指向气体内部的平均拉力 \bar{F} 作用所产生的平均动量减少量。分子与器壁作完全弹性碰撞, 由于 Δk 动量的减少, 使气体分子每与器壁碰撞一次所绝导器壁的冲量减少了 $2\Delta k$ 的数值。因为 Δp_i 为分子吸引力存在而导致的压强修正量, 故

$$\Delta p = [\text{单位时间内碰撞在单位面积上平均分子数}] \times 2\Delta k = \frac{1}{6} n \bar{v} \times 2\Delta k \quad (1.36)$$

Δk 与平均拉力 \bar{F} 成正比, \bar{F} 与分子数密度 n 成正比, 设比例系数为 K , 则 $\Delta k = kn$ 故

$$\Delta p_i = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot K n = \left(\frac{N_A}{V_m}\right)^2 \cdot \bar{v} \cdot \left(\frac{K}{6}\right)$$

可见 Δp_i 反比于 V_m^2 , 即

$$\Delta p_i = \frac{a}{V_m^2} \quad (1.37)$$

因为平均速率 \bar{v} 与 $T^{1/2}$ 成正比, α 与气体质量 m 有关, 说明 a 应是温度及气体种类有关的常数, 但一般简单计认可 a 与温度有关。

(四) 范德瓦耳斯方程 (vander Waals equation of state)

将(1.37)式代入(1.35)式, 可得

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) (V_m - b) = RT \quad (1.38)$$

这是表示1mol气体的范德瓦耳斯方程。常量 a 和 b 分别表示1mol范氏气体分子的吸引力改正量, 其数值随气体种类不同而异, 通常由实验确定。若气体不是1mol, 其质量为 m , 体积为 V , 则范氏方程可写为

$$\left[p + \left(\frac{m}{M_m}\right)^2 \cdot \left(\frac{a}{V^2}\right)\right] \left[V - \left(\frac{m}{M_m}\right)b\right] = \frac{m}{M_m} RT \quad (1.39)$$

在上述推导过程中有两个问题值得考虑:

(1) 从范氏方程可知, 当 $p \rightarrow \infty$ 时, V_m 趋向 b , 所有气体分子都被压到相互紧密“接触”而像固体一样, 则 b 应等于分子固有体积。但理论和实验指出, b 等于分子体积的四倍而不是一倍。这是因为范氏方程只能描述不是十分密, 温度不是太低情况下的气体方程, 它只考虑分子之间的俩俩相互碰撞, 而不考虑三个以上分子同时碰在一起的情况。若气体像固体一样密堆积, 则所有分子都碰在一起, 这与分子俩俩碰撞情况相关太大了。

(2) 在(1.36)式中的 Δk 由界面层中分子吸引力而产生, 这里并未考虑到运动分子在界面层中还受到器壁分子吸引力这一因素。由于器壁分子数密度比气体分子数密度大2到3级数量级, 器壁分子对碰撞分子作用要比边界分子对碰撞壁分子作用强得多, 为什么不予考虑?

关于以上两点的详细解释, 请见送读材料1-2。

范氏方程虽然比理想气体方程进了一步, 但它仍然是个近似方程。例如对于 0°C 、 100MPa 氮气, 其误差仅差2%; 但 0°C 的 CO_2 , 压强达 10MPa 时方程已不适用。一般说来, 压强不是很(如 50MPa 以下), 温度不是太低的真实气体, 范氏方程是很好的近似。范氏方程是所有真实气体方程中最简单、使用最方便的一个。范氏方程最重要的特点是它的物理图像十分鲜明, 它能同时描述气、液及气体相互转变的性质, 也能说明临界点的特征, 从而提示相变与临界现象的特点。范德瓦耳是20世纪流行的相变理论的创始人, 他于1910年获诺贝尔奖。

*1.7.3昂内斯方程 (Onnens equation of states)

于1908年首次液化氦气, 又于1911年发现超导电现象的荷兰物理学家卡默林·昂内斯 (Onnens, 1850-1926) 在研究永久性气体(指氢、氦等沸点很低的气体)的液化时, 于1901年提出了描述真实气体的另一物态方程——昂内斯方程。

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (1.40)$$

这是以体积展开的昂内斯方程（此外还有以压强展开的昂内斯方程），系数A、B、C等都是温度的函数，分别称为第一、第二、第三位系数（前称维里系数）。位力系数通常由实验确定。理想气体物态方程一级近似下的昂内斯方程，其中A=νRT，而B、C、…均为零。范氏方程是二级近似下的昂内斯方程，昂内力系数A≠0, B≠0, C、D…均为零。这是因为范氏气体仅考虑分子间的碰撞之故，

*1.7.4 几种典型的分子作用力势能曲线

由于分子间互相作用的规律很复杂，很难用简单的数学公式较精确地描述。在统计物理中，一般是在实验基础上采用一些简化模型来表示分子相互作用势能的，每一种模型都可有某一气体物态方程与之对应。下面介绍几种典型的模型。

（一）体积趋向于零的刚球模型 作用两分子质心距离r的函数的势能E(r)满足

$$\begin{cases} E_p(r) \rightarrow \infty & \text{当 } r \rightarrow 0 \\ E_p(r) = 0 & \text{当 } r > 0 \end{cases} \quad (1.42)$$

的关系，如图1.13（a）所示，它们对应的物态方程是理想气体方程。

（三）刚球模型 考虑到刚球分子占有一定体积，理想气体分子的势能为

$$\begin{cases} E_p(r) \rightarrow \infty & \text{当 } r \leq d \\ E_p(r) = 0 & \text{当 } r > d \end{cases} \quad (1.43)$$

如图1.19（b）所示。对应的方程是P(V_m—b)=RT

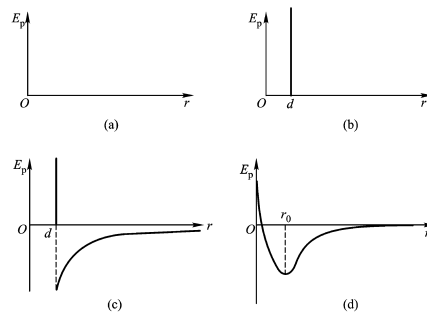


图1.19（b）

（四）苏则朗（sutherland）模型

在刚球模型基础上，考虑到分子在相反分离时有吸引力，其势能为

$$\begin{cases} E_p(r) \rightarrow \infty & \text{当 } r < d \\ E_p(r) = -\phi_0 \left(\frac{r}{r_0}\right)^t & \text{当 } r > d \end{cases} \quad (1.44)$$

其中t是常数， $\phi > 0$ ，通常t=b， $-\phi_0$ 是r=r₀时的势能，如图（c）所示，对应的物态方程是范氏方程。

（五）米势

1907年米（Mie）提出了如下的分子或原子间势能的表达式

$$E_p(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (1.45)$$

其中A>0, B>0, n>m，式中第一项为吸引势，第二项为排斥势，其排斥势作用半径比吸引势作用半径小，其热能曲线由（d）图表示，所对应方程为昂内斯方程。

第二章 分子动（理学）理论的平衡态理论

§ 2.1 分子动理论与统计物理学

热物理学的微观理论是在分子动（理学）理论（简称分子动理论）基础上发展起来的。分子动理论方法的主要特点是，它考虑到分子与分子间、分子与器壁间频繁的碰撞，考虑到分子间有相互作用力，利用力学定律和概率论来讨论分子运动分子碰撞的详情。它的最终及最高目标是描述气体由非平衡态转入平衡态的过程。从广义上来说，统计物理学是从物质微观结构和相互作用的认识出发，采用概率统计的方法来说明或预言由大量粒子组成的宏观物体的物理性质。按这种观点，分子动理论也应归于统计物理学的范畴。统计物理学的狭义理解仅指玻尔兹曼统计与吉布斯统计。气体分子动理论在处理复杂的非平衡态系统时，都要加上一些近似假设。由于微观模型细致程度不同，理论的近似程度也就不同，对于同一问题可给出不同理论深度的解释。微观模型考虑得越细致，越接近真实，数学处理也越复杂。

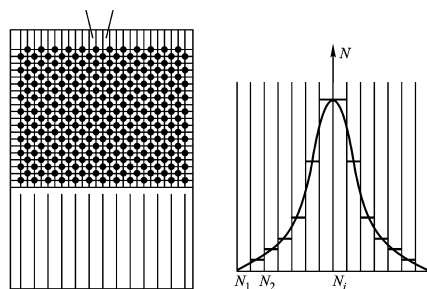
对于初学者来说，重点应掌握基本物理概念、处理问题的物理思想及基本物理方法，熟悉物理理论的重要基础——基本实验事实。在某些问题（特别是一些非平衡态问题）中可暂不去追究理论的十分严密与结果的十分精确。因为相当简单的例子中常常包含基本物理方法中的精华，它常常能解决概念上的困难并能指出新的计算步骤及近似方法。这一忠告对初学分子动理论的学生有一定的指导意义。

§ 2.2 概率论的基本知识

在 § 1.6 中讨论气体分子碰壁数及气体压强公式时简单地认为每一分子均以平均速率运动，并以此来替代相应物理量的统计平均，这里面有相当大的近似。就算这样是允许的，也有一个如何求平均速率的问题。解决上述问题的关键是要找到一个因分子速率大小不同，因而它们出现的概率也不同的规律，我们称它为分子按速率的概率分布律。本节将介绍有关概率及概率分布函数的基本知识。

§ 2.2.1 伽尔顿板实验

有关概率统计的最直观的演示是伽尔顿板实验，如图 2.1 所示。



结构如右图所示。由于无法使小球落入漏斗内的初始状态完全相同。即使尽量使小球下落点的高度、水平位置、初速度等相同，但精确地测定，其初始条件仍会有所差异，而且这种差异是随机的，因而使小球进入哪个小槽完全随机。只要小球总数足够多（ $N \rightarrow \infty$ ），则每一小槽内都有小球落入，且第 i 个槽内小球数 N_i 与小球总数 N （ $N = \sum N_i$ ）之比有一定的分布。若板中各钉子是等距离配置的，则其公布曲线如图 2.1 (b) 所示。其分布曲线对称于漏斗形入口的竖直中心轴。若重复做实验[甚至用同一小球投入漏斗 N 次（ $N \rightarrow \infty$ ）]，其分布曲线都相同。由此可见，虽然各小球在与任一钉子碰撞后向左还是向右运动都是随机的，由很多偶然因素决定，但最终大量小球的总体在各槽内的分布却有一定的分布规律，这种规律由统计相关性所决定。

§ 2.2.2 等概率性与概率的基本性质

(一) 概率的定义

在一定条件下, 如果某一现象或某一事件可能发生也可能不发生, 我们就称这样的事件为随机事件。例如掷骰子哪一面向上完全是随机的, 受到许多不能确定的偶然因素的影响。若在相同条件下重复进行同一个试验 (如掷骰子), 在总次数 N 足够多的情况下 (即 $N \rightarrow \infty$), 计算所出现某一事件 (如哪一面向上) 的次数 N_L , 则其百分比即该事件出现的概率

$$P_L = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{N_L}{N} \right) \quad (2.1)$$

(二) 等概率性

在掷骰子时, 一般认为出现每一面向上的概率是相等的。因为我们假定骰子是一规则的正方体, 它的几何中心与质量中心相重合。若在某一面上钻个小孔, 在小孔中塞进些铅, 然后再封上, 虽然骰子仍是一个规则的正方体, 但可以肯定, 塞铅这一面出现向上的概率最小, 而与它相对的一面出现概率最大, 因为我们已经有理由说明塞铅面向上的概率应大些。由此可总结出一条基本原理: **等概率性——在没有理由说明哪一事件出现概率更大些 (或更小些) 情况下, 每一事件出现的概率都应相等。**

(三) 概率的基本性质

(1) n 个互相排斥事件发生的总概率是每个事件发生概率之和, 简称概率相加法则。

所谓 n 个互相排斥 (简称互斥) 的事件是指, 出现事件 1, 就不可能同时出现事件 2, 3... n , 同样对 2, 3... n 事件也是如此。

(2) 同时或依次发生的, 互不相关 (或相互统计独立) 的事件发生的概率等于各个事件概率之乘积, 简称概率相乘法则。把一个骰子连续掷两次, 若骰子是刚性的, 掷第二次出现的概率与第一次掷过否, 第一次出现的哪一面向上都无关, 我们就说连续两次掷骰子是统计独立的。若骰子是刚性的, 且每一面

向上的概率都是 $\frac{1}{6}$, 连续掷两次出现的花样为 11, 12, ... 65, 66 共 36 种, 显然这 36 种花样也是等概率的, 故连续掷两次均出现 1 的概率是

$$P(11) = \frac{1}{36} = \frac{1}{6} \cdot \frac{1}{6} = P(1) \cdot P(1)$$

§ 2.2.3 平均值及其运算法则

统计分布的最直接的应用是求平均值。以求平均年龄为例, N 人的年龄平均值就是 N 人的年龄之和除以总人数 N 。求年龄之和可以将人按年龄分组, 设 u_i 为随机变量 (例如年龄), 其中出现 (年龄) u_i 值的次 (或人) 数为 N_i , u_2 值的次 (或人) 数为 N_2 ... 则随机变量 (年龄) 的平均值为

$$\bar{u} = \frac{N_1 u_1 + N_2 u_2 + \dots}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i u_i}{N} \quad (2.2)$$

因为 $\frac{N_i}{N}$ 是出现 u_i 值的百分比, 由 (2.1) 式知, 当 $N \rightarrow \infty$ 时它就是出现 u_i 值的概率 P_i , 故

$$\bar{u} = P_1 u_1 + P_2 u_2 + \dots = \sum_i P_i u_i \quad (2.3)$$

(2.3)式与(2.2)式的不同是, (2.2)式是通过随机就量的和(即求和式)来求平均值的, 而(2.3)式是利用概率分布 P_i 来求平均值 \bar{u} 的。利用(2.3)式可把求平均值的方法推广到较为复杂的情况, 从而得到如下的平均值的运算公式

(1) 设 $f(u)$ 是随机就量 u 的函数, 则

$$\overline{f(u)} = \sum_{i=1}^n f(u_i) P_i \quad (2.4)$$

$$(2) \quad \overline{f(u) + g(u)} = \overline{f(u)} + \overline{g(u)} \quad (2.5)$$

(3) 若 C 为常数, 则

$$\overline{cf(u)} = c \overline{f(u)} \quad (2.6)$$

(4)若随机变量 u 和随机变量 v 是相互统计独立。又 $f(u)$ 是 u 的某一函数, $g(v)$ 是 v 的另一函数, 则

$$\overline{f(u) \cdot g(v)} = \overline{f(u)} \cdot \overline{g(v)}$$

应该注意到, 以上讨论的各种概率都是归一化的, 即

$$\sum_{i=1}^n P_i = 1$$

§ 2.2.4 均方偏差

随机变量 u 会偏离平均值 \bar{u} , 即 $\Delta u_i = u_i - \bar{u}$ 。一般其偏离值的平均值为零(即 $\overline{\Delta u} = 0$), 但均方偏差不为零。

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta u)^2} &= \sum_{r=1}^n (\Delta u_r)^2 P_r = \sum_{r=1}^n (u_r - \bar{u})^2 P_r = \overline{u^2 - 2u\bar{u} + (\bar{u})^2} \\ &= \overline{u^2} - 2\bar{u} \cdot \bar{u} + (\bar{u})^2 = \overline{u^2} - (\bar{u})^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

因为 $\overline{(\Delta u)^2} \geq 0$, 所以

$$\overline{u^2} \geq (\bar{u})^2 \quad (2.10)$$

定义相对均方根偏差

$$\left[\overline{\left(\frac{\Delta u}{\bar{u}} \right)^2} \right]^{1/2} = \frac{\{ \overline{(\Delta u)^2} \}^{1/2}}{\bar{u}} = (\Delta u)_{rms} \quad (2.11)$$

从(2.9)式可知, 当 u_r 所有值都等于相同值时, $(\Delta u)_{rms} = 0$, 可见相对均方根偏差表示了随机变量在平均值附近分散开的程度, 也称为涨落、散度或散差。这与在§ 1.5.2中对涨落的定义是一致的。

§ 2.2.5 概率分布函数

上面所讨论的随机变量只能取分立的, 或称离散的数值。实际上有很多变量是连续变化的, 例如粒子的空间位置或粒子的速度。在随机变量取连续值时, 上述求平均值公式中的 P_i 也是连续分布的。但是因为测量仪器总有一定误差, 在测量分子速率时, 我们测不出分子速率恰好为 100m/s 的分子数是多少, 若仪器的误差范围为 1m/s , 则我们只能测出分子速率从 99.5m/s 到 100.5m/s 的分子数是多少。我们也不能讲分子速率恰好处于 100m/s 的概率, 而只能讲分子速率介于某一范围 (例如 $99\text{m/s} \sim 101\text{m/s}$) 内的概率。为了对连续变量的概率分布了解得更清楚, 下面举一个有关打靶试验的例子。

一般说来, 子弹落在靶的中心周围。平均说来, 射击点越接近靶中心, 他的射击技术越高明。图2.2 (a) 及图2.2 (b) 是某人某次射击试验中射击点在靶板上的同一分布图形, 只是采用两种不同方式描述这些黑点在板上的分布。

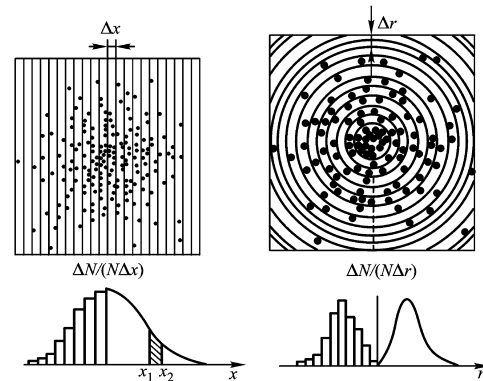


图2.2 射击点在靶板上的分布

图2.2 (a) 是用直角坐标来表示靶板上的分布; 而图2.2 (b) 则是用坐标来表示其分布的。现仅讨论图 (a), 至于图 (b) 则将在 § 2.4.4 中讨论。现以靶心为原点, 以直角坐标 x, y 来表示黑点的空间位置, 把靶板平面沿横轴划分出很多宽为 Δx 的窄条, Δx 的宽度比黑点的大小要大得多。●只要数出在 x 到 $x+\Delta x$ 范围内的那条窄条中的黑点数 N , 把它除以靶板上总的黑点数 N (N 应该足够大), 则其百分比就是黑点处于 $x \sim x+\Delta x$ 范围内这一窄条的概率。为了充分反映出概率分布的特点, 我们还应除以宽度 Δx 。然后以

$\frac{\Delta N}{N \cdot \Delta x}$ 为纵坐标, 以 x 为横坐标, 画出如图2.2下图左半部中的每一根竖条, 每根竖条的面积才是粒子数所占的百分比, 即概率。若令 $\Delta x \rightarrow 0$, 就得到一条连续曲线, 如图2.2之下图右半部所示。这时的纵坐

标是 $\frac{dN}{dx \cdot N} = f(x)$ 称为黑点沿 x 方向分布的概率密度, 表示黑点沿 x 方向的相对密集程度。而 $f(x) dx$ 表示处于 x 到 $x+dx$ 范围内的概率。而在曲线中 $x \sim x+dx$ 微小线段下的面积则表示 $x \sim x+dx$ 内的概率, 故有

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = \text{位置处于 } x_1 \text{ 到 } x_2 \text{ 范围内的概率}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1 \quad (\text{归一条件})$$

上式中已把积分区域扩展为无穷大。类似地可把靶板沿 y 方向划分为若干个宽为 Δy 的窄条, 数出每一

窄条中的黑点数, 求出 $f(y) = \frac{\Delta N}{N \cdot \Delta y}$, 并令 $\Delta y \rightarrow 0$, 可得到黑点处于 $y \sim y+dy$ 范围内的概率为 $f(y) dy$ 。显然, 黑点处于 $x \sim x+dx, y \sim y+dy$ 范围内的概率就是图2.3中打上斜线的范围内的黑点数与总黑点数之

比。

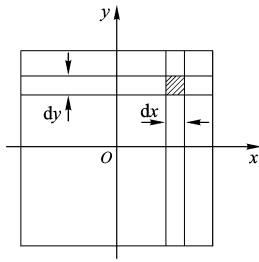


图2.3

因为这样的黑点既要处于 $x \sim x+dx$ 范围内，又要处于 $y \sim y+dy$ 范围内，这是同时事件。又因粒子处于 x 坐标与 y 坐标是彼此独立的。按概率相乘法，粒子处于该面积上的概率为

$$f(x) dx \cdot f(y) dy = f(x, y) dx dy$$

$f(x, y)$ 称为黑点沿平面位置的概率密度分布函数，它表示在这一区域内黑点相对密集的程度。 $f(x, y) dx dy$ 称为沿平面位置的概率分布函数。若要求出处于 $x_1 \sim x_2$ 、 $y_1 \sim y_2$ 范围内的概率，只要对 x, y 积分。

$$\int_{y_1}^{y_2} \int_{x_1}^{x_2} f(x, y) dx dy = \int_{y_1}^{y_2} f(y) dy \cdot \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$$

有了概率分布函数就可求平均值。例如，黑点的 x 方向坐标偏离靶心 ($x=0$) 的平均值为

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx$$

x 的某一函数 $F(x)$ 的平均值为

$$\overline{F(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) f(x) dx$$

$$\overline{g(x, y)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(x, y) f(x, y) dx dy$$

§ 2.3 麦克斯韦速率分布

气体分子热运动的特点是大数分子无规则运动及它们之间频繁地相互碰撞，分子以各种大小不同的速率向各个方向运动，在频繁的碰撞过程中，分子间不断交换动量和能量，使每一分子的速度不断变化。处于平衡态的气体，虽然每个分子在某一瞬时的速度大小、方向都在随机地变化着，但是大多数分子之间存在一种统计相关性，这种统计相关性表现为平均说来气体分子的速率（指速度的大小）介于 v 到 $v+dv$ 的概率（即速率分布函数）是不会改变的。

§ 2.3.1 分子射线束实验

德国物理学家斯特恩 (Stern) 最早于1920年做了分子射线束实验以测定分子射线束中的分子速率分布曲线。这里仅介绍朗缪尔 (Langmuir) 的实验，其装置如图2.4所示。

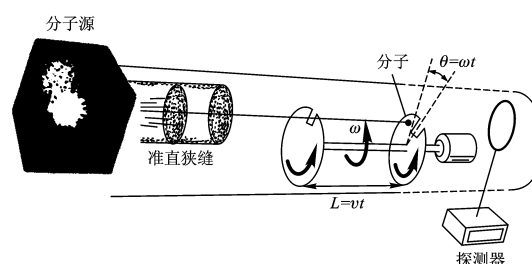


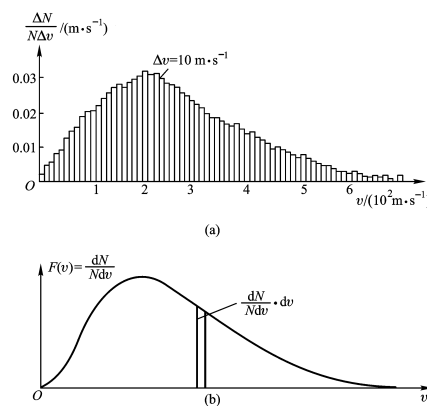
图2.4

显然, 分子束中能穿过第一个凹槽的分子一般穿不过第二个凹槽, 除非它的速率 v 满足如下关系

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

只要调节不同的旋转角度 ω , 就可以从分子束中选择出不同速率的分子来。更确切些说, 因为凹槽有一定宽度, 故所选择的不是恰好某一速率大小, 而是某一速率范围 Δv 内的分子数。若在接收屏上安上能测出单位时间内透过的分子数 ΔN 的探测器, 我们就可利用这种实验装置测出分子的速率从零到无穷大范围内的分布情况。

与黑点在靶板上的分布相类似, 我们以 $\frac{\Delta N}{N\Delta v}$ 为纵坐标 (其中 N 是单位时间内穿过第一个圆盘上的凹槽的总分子数), 以分子的速率 v 为横坐标作一图形, 如图2.5所示。



图(a)中每一细长条的面积均表示单位时间内所射出的分子束中, 分子速率介于该速率区间的概率 $\frac{\Delta N}{N}$, 其中 $\Delta v = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。当 $\Delta v \rightarrow 0$ 时, 即得图(b)所示的一条光滑的曲线, 称为分子束速率分布曲线。

其纵坐标 $F(v) = \frac{dN}{Ndv}$ 称为分子束速率分布概率密度函数。在 v 到 $v+dv$ 速率区间内的细长条的面积就表示分子速率介于 $v \sim v+dv$ 区间范围内的概率

$$\frac{dN}{Ndv} \cdot dv$$

§ 2.3.2 麦克斯韦速率分布

(一) 气体分子速率分布不同于分子束中分子的速率分布

气体分子的速率分布与分子束速率分布不同。图2.4的真空加热炉(分子源)中金属蒸汽(理想气体)的分子速率分布 $f(v) dv$ 与 $F(v) dv$ 并非一回事。 $f(v) dv$ 表示加热炉内气体的分子速率介于 $v \sim v+dv$ 的分子数 dN 与总分子数 N 之比。

$$f(v)dv = \frac{dN}{Ndv} \cdot dv \quad (2.12)$$

因为处于平衡态的分子源中气体分子的平均速率为零, 平均来说, 每一分子均不改变空间位置, 故 $f(v) dv$ 是“静态”的速率分布。但分子束中的分子都在作匀速运动, 说明 $F(v) dv$ 是一种“动态”的分布, 它表示了粒子通量(指单位时间内透过的分子束中的分子数)中的速率分布。但 $f(v) dv$ 与 $F(v) dv$ 间存在一定关系, 故可利用实验测得的图2.5(b)的曲线求得理想气体速率分布。

二、麦克斯韦速度分布 (Maxiwell speed distribution)

早在1895年, 英国物理学家麦克斯韦利用平衡态理想气体分子在三个方向上作独立运动的假设导出了麦克斯韦速率分布, 其表达式如下:

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 dv \quad (2.13)$$

其中 k 为玻尔兹曼常量, m 、 T 分别为气体分子质量及气体温度。

显然, 上式中的 $f(v)$ 是麦克斯韦速率分布概率密度, 其分布曲线如图2.6所示。

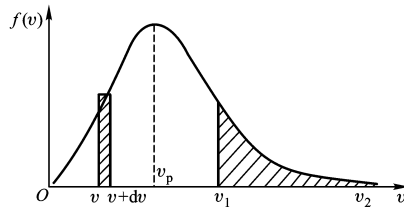


图2.6

图中左边打斜条狭长区域表示速率介于 $v \sim v+dv$ 分子数与总分子数之比 $\frac{dN}{N}$, 此即 (2.13) 式。而右边打斜条区域表示分子速率介于 $v_1 \sim v_2$ 内分子数与总分子数之比, 其数值应该从下面的积分求出

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] \cdot v^2 dv$$

图2.6曲线下总面积为

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

计算积分时, 可利用附录2-1中的积分公式

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) \cdot x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2}$$

并令 $a = \frac{m}{2kT}$, 则

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2} = 1$$

说明麦克斯韦速率分布是归一化的。

三、要说明如下几点:

- (1) 麦克斯韦分布适用于平衡态的气体。在平衡状态下气体分子密度 n 及气体温度都有确定均一的数值, 故其速率分布也是确定的, 它仅是分子质量及气体温度的函数, 其分布曲线随分子质量或温度的变化趋势示于图2.7 (a)。

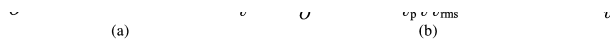


图2.7

- (2) 因为 v^2 是一增函数, $\exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$ 是一减函数, 增函数与减函数相乘得到的函数将在某一值取极值, 我们称概率密度取极大值时的速率为最概然速率 (也称最可几速率), 以 v_p 表示。
- (3) 麦克斯韦分布本身是统计平均的结果, 它与其它的统计平均值一样, 也会有涨落, 但当粒子数为大数时, 其相对均方根偏差是微不足道的。
- (4) 我们只要记住麦克斯韦速率分布的函数形式为 $A v^2 \cdot \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$, 则通过归一化求出系数

$$A = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}.$$

- (5) 利用量纲有助于我们对分布公式的记忆, 由于 e 的指数上的量纲为 1, 而 $\frac{mv^2}{2}$ 与 kT 是同量纲的。另外, 当 $v \rightarrow \infty$ 时, $f(v)$ 应趋于零, 说明 e 的指数上应是负的, 由此可见其 e 指数因子为 $\exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$ 。还应记住, 除指数因子之外, 还有幂函数因子 v^2 、微分元 dv 及归一化系数 A 。由于整个 e

指数的量纲为 1, $v^2 dv$ 为 v 的三次方量纲, 而概率分布的量纲也是 1, 可见其系数 A 呈 $\frac{1}{v^3}$ 量纲。而 v^2 量纲

与 $\frac{2kT}{m}$ 的量纲相同, 所以 A 中应有 $\left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2}$ 因子。再记住还有 $\frac{4\pi}{\pi^{3/2}}$ 因子。麦克斯分布就可由上述量纲分析方法写出。

四、理想气体分子的平均速率、均方根速率、最概然速率

- (1) 平均速率

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

利用附录2-1中公式可得

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} \quad (2.14)$$

- (2) 均方根速率 v_{rms} ,

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

因

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{M_m}} \quad (2.15)$$

故

其结果与(1.26)式完全相同。

(2) 最概然速率 v_p 因为速率分布函数是一连续函数, 若要求极值可从极值条件

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

得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2kT}{M_m}} \quad (2.16)$$

从上式可见 m 越小或 T 越大, v_p 越大。图2.7画出两条麦克斯韦速率分布曲线中。其最概然速率 $v_{pI} > v_{p2}$ 。

(4) 三种速率之比 $v_p : \bar{v} : v_{rms} = 1 : 1.128 : 1.224$ (2.17)

它们三者之间相差不超过23%, 而以均方根速率为最大。图2.7 (b) 示意地表示了麦克斯韦速率分布中的三种速率的相对大小。

在 § 1.6 的理想气体分子碰撞数及理想气体压强公式的证明中我们曾用到 $v_{rms} \simeq \bar{v}$ 的近似条件, 由 (2.17) 式知

$$\frac{v_{rms}}{\bar{v}} = 1.085 \quad (2.18)$$

其偏差仅8.5%。但采用这种近似后, 其数学处理简单得多。

[例2.1]试求氮分子及氢分子在标准状况下的平均速率。

[解] (1) 氮分子平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{3.14 \times 0.028}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 454 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.19)$$

(3) 氢分子平均速率

$$\bar{v} = 1.70 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.20)$$

以上计算表明, 除很轻的元素如氢、氦之外, 其它气体的平均速率一般为数百米的数量级。

§ 2.4 麦克斯韦速度分布

前面已指出, 麦克斯韦是先导出速度分布, 然后再从速度分布得到速率分布的。本节中介绍麦克斯韦速度分布。为了说明速度分布的含义, 先介绍速度空间的概念。

§ 2.4.1 速度空间

一、速度矢量、速度空间中的代表点

(1) 速度矢量

要描述气体分子的速度大小和方向, 需引入速度矢量这一概念, 速度矢量的方向和大小恰与此瞬时该分子速度的大小、方向一致。一个分子仅有一个速度矢量。

(2) 速度空间中的代表点

把分子的速度矢量沿 x 、 y 、 z 方向的投影 v_x 、 v_y 、 v_z 作直角坐标图, 且把所有分子速度矢量的起始点都平移到公共原点 O 上。在平移时, 矢量的大小、方向都不变。平移后, 仅以矢量的箭头端点的点来表示这

一矢量, 而把矢量符号抹去。这样的点称为代表点。如图2.9中的 P 点所示。

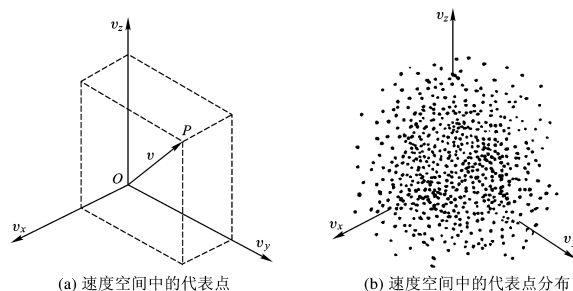


图2.9 速度空间中的代表点

(3) 以直角坐标表示的速度空间

以速度分量 v_x 、 v_y 、 v_z 为坐标轴, 以从原点向代表点所引矢量来表示分子速度方向和大小坐标称为的速度空间。速度空间是人们想像中的空间坐标, 所描述的不是分子的空间位置, 而是速度的大小与方向。

二、速度空间中代表点的分布

若把某一瞬时所有分子所对应的速度矢量代表点都标在速度空间中, 就构成代表点在速度空间中的一种分布图形, 如图2.9所示。我们可以发现, 速度空间中的代表点分布与前面介绍过的靶板上的靶点分布图2.2 (a) (§ 2.2.5) 十分类似: 前面已指出, 在图2.2 (a) 中, 靶点位于 $x \sim x+dx$, $y \sim y+dy$ 范围内的概率是以 $f(x, y) dx dy$ 来表示的, 其中 $dx dy$ 为这一区域大小, $f(x, y)$ 是黑点的概率密度。同样我们也可在三维速度空间中, 在 $v_x \sim v_x+dv_x$, $v_y \sim v_y+dv_y$, $v_z \sim v_z+dv_z$ 区间内划出一个体积为 $dv_x dv_y dv_z$ 的微分元, 如图2.10所示。数出在这微分元中的代表点的数目 $dN(v_x, v_y, v_z)$, 并把

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z} \quad (2.20)$$

称为坐标为 v_x 、 v_y 、 v_z 处的速度分布概率密度, 它表示在 $dv_x dv_y dv_z$ 小体积元中代表点的相对密集程度。而 $Nf(v_x, v_y, v_z)$ 表示在速度空间中, 坐标为 v_x 、 v_y 、 v_z 处附近代表点的数密度(单位体积中的代表点数)。

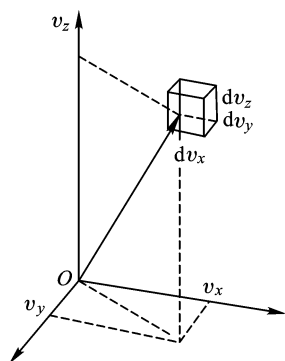


图2.10 速度空间中的微分元

为了对 $f(v_x, v_y, v_z)$ 理解更深入, 作如下讨论:

- (1) 首先问, 在 N 分子中速度 x 分量落在 $v_x \sim v_x+dv_x$ 范围内分子数是多少。与图2.2 (a) 类似, 在速度空间中划出一个垂直于 v_x 轴的厚度为 dv_x 的无穷大平板, 如图2.11所示。

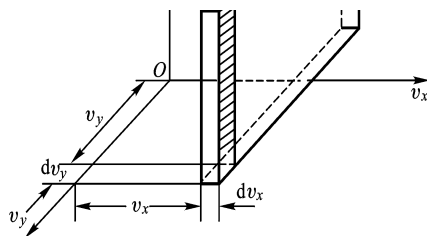


图2.11

不管速度的 y 、 z 分量如何, 只要速度 x 分量在 $v_x \sim v_x + dv_x$ 范围内, 则所有这些分子的代表点都落在此很薄的

无穷大平板中。若设此平板中代表点数为 $dN(v_x)$, 则 $\frac{dN(v_x)}{N}$ 表示分子速度处于 $v_x \sim v_x + dv_x$ 而 v_y 、 v_z 为任意值范围内的概率。显然这概率与板的厚度 dv_x 成比例。并有

$$\frac{dN(v_x)}{N} = f(v_x)dv_x \quad (2.21)$$

$f(v_x)$ 称气体分子 x 方向速度分量概率密度。 $f(v_x)dv_x$ 称分子 x 方向速度分量概率分布函数。同样可分别求出垂直于 v_y 轴及 v_z 轴的无穷大薄平板中代表点数 $dN(v_y)$ 及 $dN(v_z)$ 。而

$$\frac{dN(v_y)}{N} = f(v_y)dv_y, \quad \frac{dN(v_z)}{N} = f(v_z)dv_z \quad (2.22)$$

分别表示 y 及 z 方向速度分量的概率分布函数。根据处于平衡态的气体的分子混沌性假设, 分子速度没有择优取向, 故 $f(v_x)$ 、 $f(v_y)$ 、 $f(v_z)$ 应具有相同形式。

(2) 进一步问, 分子速率介于 $v_x \sim v_x + dv_x$, $v_y \sim v_y + dv_y$, 而 v_z 任意的范围内的分子数 $dN(v_x, v_y)$ 是多少? 显然这些分子的代表点都落在图2.12中一根平行于 v_z 轴、截面积为 $dv_x dv_y$ 的无穷长的方条中。因为分子落在垂直于 dv_x 轴的平板内的概率是 $f(v_x)dv_x$, 分子落在垂直于 v_y 轴的平板内的概率是 $f(v_y)dv_y$ 。由相互独立的同时事件概率乘法则可知, 分子落在方柱体内的概率为方柱体内代表点数 $dN(v_x, v_y)$ 与总分子数 N 的比值

$$f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y = \frac{dN(v_x, v_y)}{N} \quad (2.23)$$

(3) 最后要问, 分子速度分量处于 $v_x \sim v_x + dv_x$, $v_y \sim v_y + dv_y$, $v_z \sim v_z + dv_z$ 范围内的概率是多少?

只需在图2.11中再作一垂直于 v_z 轴的、厚度为 dv_z 的无穷大薄平板。平板与柱体相交截得一体积为

$dv_x dv_y dv_z$ 的小立方体, 计算出在小立方体中的代表点。而 $\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N}$ 就是所要求的概率。因为 v_x , v_y , v_z 相互独立, 故

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$$

$$= f(v_x)dv_x \cdot f(v_y)dv_y \cdot f(v_z)dv_z \quad (2.24)$$

显然, 速度分布概率密度 $f(v_x, v_y, v_z)$ 是分子分别按速度的 x 、 y 、 z 方向分量分布的概率密度 $f(v_x)$ 、 $f(v_y)$ 、 $f(v_z)$ 的乘积。分子处于任一微小范围 $dv_x dv_y dv_z$ 内的概率是 $f(v_x, v_y, v_z)$ 与 $dv_x dv_y dv_z$ 的乘积。

§ 2.4.2 麦克斯韦速度分布 (Maxwell velocity distribution)

麦克斯韦最早用概率统计的方法导出了理想气体分子的速度分布, 这一分布可表示为

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT} \right] \cdot dv_x dv_y dv_z \quad (2.25)$$

将 (2.24) 式与 (2.25) 式对照可知, 麦克斯韦速度分布有

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v_x)dv_x \cdot f(v_y)dv_y \cdot f(v_z)dv_z \quad (2.26)$$

$$\text{其中} \quad f(v_i)dv_i = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(-\frac{mv_i^2}{2kT} \right) \cdot dv_i \quad (2.27)$$

i 可分别代表 x 、 y 、 z 。

欲求分子速度的 x 分量在 $v_x \sim v_x + dv_x$ 内而 v_y 、 v_z 任意的分子数 $dN(v_x)$, 这就是速度空间中垂直于 x 轴的无穷大薄平板中的代表点数, 显然可从 (2.26) 式对 v_y 、 v_z 积分后求出:

$$\begin{aligned} dN(v_x) &= N f(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} f(v_z) dv_z \\ &= N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \\ &\quad \cdot \exp \left[-\frac{mv_y^2}{2kT} \right] dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{mv_z^2}{2kT} \right] dv_z \end{aligned} \quad (2.28)$$

利用定积分公式可知上式中的两个积分都是 1, 故

$$f(v_x)dv_x = \frac{dN(v_x)}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{mv_x^2}{2kT} \right] \cdot dv_x \quad (2.29)$$

$f(v_x)$ 的概率分布曲线如图 2.12 所示:

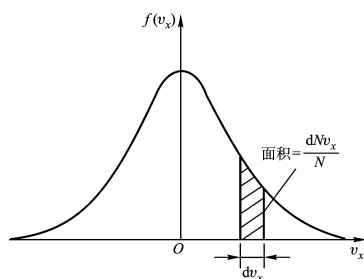


图 2.12

它对称于纵轴, 图中打上斜线的狭条的面积即 (2.29) 式。

最后说明, 由于麦克斯韦在导出麦克斯韦速度分布律过程中没有考虑到气体分子间的相互作用, 故这一速度分布律一般适用于平衡态的理想气体。

* § 2.4.3 相对于 v_p 的（麦克斯韦）速度分量分布与速率分布 误差函数

附录2-1中的定积分公式都是从0积到无穷大，有时需要计算气体分子速度分量 v_x （或速率 v ）在某给定范围内的分子数或概率。这时可把麦克斯韦速度分布（2.25）式或速率分布（2.13）式分别作变量变换，使之变换为相对于最概然速率 v_p 的速度分量分布或速率分布的形式。

（一）相对于 v_p 的速度分量（麦克斯韦）分布

令 $u_x = \frac{v_x}{v_p}$ 其中 v_p 为最概然率，则（2.27）式变换为

$$\frac{dN(u_x)}{N} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \exp(-u_x^2) \cdot du_x \quad (2.3 \text{ 若要求出分子速度 } x \text{ 方向分量小于某一 } v_x$$

数值的分子数所占的比率，则可对上式积分

$$\frac{\Delta N(0 - v_x)}{N} = \int_0^{v_x} \frac{dN(v_x)}{N} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \int_0^{u_x} \exp(-u_x^2) du_x \quad (2.31)$$

只要将被积函数 $\exp(-u_x^2)$ 在积分区间 $0 \sim u_x$ 范围内展开为幂级数，逐项积分，即可求出（2.31）。在概率论和数理统计中称（2.31）式为误差函数，以 $\text{erf}(x)$ 表示

$$\text{erf}(x) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \int_0^x \exp(-x^2) dx \quad (2.32)$$

误差函数有表可查，如表2.1。

X	$\text{erf}(x)$	x	$\text{erf}(x)$
0	0	1.2	0.910 3
0.2	0.222 7	1.4	0.952 3
0.4	0.428 4	1.6	0.976 3
0.6	0.603 9	1.8	0.989 1
0.8	0.742 1	2.0	0.995 3
1.0	0.842 7		

表 2.1 误差函数 $\text{erf}(x)$

[例2.2] 试求在标准状态下氮气分子速度的 x 分量小于 $800 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的分子数占全部分子数的百分比。

[解] 首先求出 273 K 时氮气分子（摩尔质量 $M_m = 0.028 \text{ kg}$ ）的最概然速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M_m}} = 402 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.33)$$

$$u_x = \frac{v_x}{v_p} = \frac{800}{402} \approx 2$$

由(2.31)式知

$$\frac{\Delta N(0 \sim v_x)}{N} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}\right) \int_0^2 \exp(-u_x^2) du_x = \frac{\text{erf}(2)}{2} \quad (2.34)$$

由表2.1查得 $\text{erf}(2) = 0.995$, 故这种分子所占百分比为 $\frac{1}{2} \times 0.995 = 49.8\%$ 。

(二) 相对于 v_p 的麦克斯韦速率分布

若令 $u = \frac{v}{v_p}$, 可将麦克斯韦速率分布表示为

$$\frac{dN_u}{N} = \left(\frac{4}{\sqrt{\pi}}\right) \cdot \exp(-u^2) \cdot u^2 du \quad (2.35)$$

利用(2.35)式可求得在某一速率附近微小范围内的气体分子数所占的百分比率. 再利用误差函数可求得在 $0 \sim v$ 范围内的分子数

$$\Delta N(0 \sim v) = N \left[\text{erf}(u) - \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \cdot u \cdot \exp(-u^2) \right] \quad (2.36)$$

§ 2.4.4 从麦克斯韦速度分布导出速率分布

一、以极坐标表示的射击点分布

前面在 § 2.2.5 介绍靶点在靶板上的分布时, 只讲了图2.2 (a), 即按直角坐标表示的射击点分布, 而尚未讨论图 (b), 按极坐标表示的射击点分布。若用相等的 Δr 为间隔, 在靶板上画出很多个同心圆, 从

里到外数出每个圆环中的黑点数 ΔN 。以 $\frac{\Delta N}{N \Delta r}$ 为纵坐标, r 为横坐标画出竖条, 就如图2.2(b)下图左半部所示。

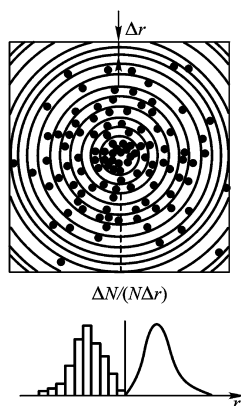
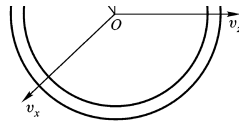


图2.2 (b)

●令 $\Delta r \rightarrow 0$, 就得到示于右半部的一条光滑的曲线, 它表示离靶心不同距离处存在黑点的概率。

二、气体分子的速率分布



对于麦克斯韦速度分布, 则在速度空间中, 所有分子速率介于 $v \sim v+dv$ 范围内的分子的代表点应该都落在以原点为球心, v 半径, 厚度为 dv 的一薄层球壳中, 如图2.13所示。

图2.13

根据分子混沌性假设, 气体分子速度没有择优取向, 在各个方向上应该是等概率的, 说明代表点的数密度 D 是球对称的, D 仅是离开原点的距离 v 的函数。设代表点的数密度为 $D(v)$ 。在球壳内的代表点数 dN_v 应是 $D(v)$ 与球壳体积 $4\pi v^2 dv$ 的乘积

$$dN_v = D(v) \cdot 4\pi v^2 \cdot dv \quad (2.37)$$

在麦克斯韦速度分布中已指出, 在速度空间中, 在速度分量 v_x 、 v_y 、 v_z 附近的代表点数密度就是 $Nf(v_x, v_y, v_z)$, 它就是这里的 $D(v)$, 故

$$D(v) = \frac{dN_v}{dv_x dv_y dv_z} = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (2.38)$$

将 (2.38) 式代入 (2.37) 式, 可得

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

$$\text{即} \quad \frac{dN_v}{N} = f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 dv \quad (2.39)$$

这就是麦克斯韦速率分布。

* § 2.4.5 绝对零度时金属中自由电子的速度分布与速率分布 (费米球)

金属自由电子模型指出, 金属中的价电子是无相互作用的自由电子。在 $T=0\text{ K}$ 时, 自由电子的速度分布可表示为在速度空间中的一个费米球。其球心位于速度空间的原点, 球的半径为 v_F (称为费米速率, 是一个与金属种类有关的常数)。具体说来, 电子状态位于速度空间中费米球外的概率密度为零, 位于球内的概率密度为常数, 设为 D_e 。 D_e 可如下求出:

由归一化条件知 $\frac{4}{3}\pi v_F^3 D_e = 1$, 故

$$D_e = \frac{3}{4\pi v_F^3}$$

其速率分布可表示为

当 $v > v_F$

$$f(v)dv = \begin{cases} 0 \\ 4\pi v^2 dv \cdot D_e = \frac{3v^2}{v_F^3} dv \end{cases}$$

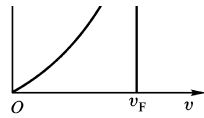


图2.14

图2.14表示这种速率分布。利用它可求出

$$\bar{v} = \int_0^{v_F} v f(v) dv = \int_0^{v_F} \frac{3}{v_F^3} v^3 dv = \frac{3}{4} v_F \quad (2.41) \quad \overline{v^2} = \int_0^{v_F} v^2 f(v) dv = \int_0^{v_F} \frac{3}{v_F^3} v^4 dv = \frac{3}{5} v_F^2$$

通常以 $E_F (E_F = \frac{m_e v_F^2}{2})$ 来表示费米 (球) 面的能量 (其中 m_e 为电子质量), 称为费米能。不同金属, E_F 值不同, 一般它取 eV 的量级。例如, 铜的 $E_F = 1.1 \times 10^{-18} \text{J}$, 而 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$, 由此知 $T=0 \text{ K}$ 时铜中自由电子平均速率

$$\bar{v} = \frac{3}{4} v_F = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}} = 1.2 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.42)$$

说明即使在 $T=0 \text{ K}$ 时, 金属中自由电子还在以 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的数量级的平均速率在运动着, 这是经典理论无法解释的 (按照麦克斯韦分布, $T=0 \text{ K}$ 时的 $\bar{v}=0$)。这种运动称为零点运动。

§ 2.5 气体分子碰壁数及其应用

§ 1.6.2 已用最简单的方法导出了单位时间内碰撞在单位面积器壁上的平均分子数的近似公式 $\Gamma \equiv \frac{\overline{nv}}{6}$ 。在推导中简单地在把立方容器中的气体分子分为相等的六组, 每一组都各垂直于一个器壁运动, 且认为每一分子的平均速率都为 \bar{v} 。本节将用较严密的方法导出 Γ (通常有两种方法: 一种是利用速率分布; 另一种是利用速度分布, 这里仅介绍速度分布法)。接着利用麦克斯韦速度分布来证明气体压强公式。最后本节将介绍气体分子碰壁数的一些重要应用。

§ 2.5.1 由麦克斯韦速度分布导出气体分子碰壁数及气体压强公式 简并压强

(一) $\Gamma = \frac{\overline{nv}}{4}$ 的证明

若容器内装有分子数密度为 n 的理想气体。内壁上有一 dA 的面积元。现以 dA 的中心, O 为原点, 画出一直角坐标, 其 x 轴垂直于 dA 面元, 如图2.15 (a) 所示。

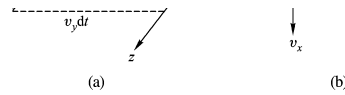


图2.15

为了表示容器内气体分子的速度方向, 还引入一个速度坐标。速度坐标的方向正好与以 O 为原点的位置坐标方向相反, 如图(b)所示。虽然, 在容器中处于位置坐标为 $v_x dt$, $v_y dt$, $v_z dt$ 的 B 点附近的小体积内的气体分子, 只要其速度在 $v \sim v + dv$ 范围内的分子, 在 dt 时间内均可运动到 dA 面元之相碰。(说明: $v \sim v + dv$ 相应于速度分量区间: $v_x \sim v_x + dv_x$, $v_y \sim v_y + dv_y$, $v_z \sim v_z + dv_z$ 。实际上, 只有在以 dA 为底、 $v_x dt$ 为高, 其母线与 BO 直线平行的斜柱体中的所有速度 $V \sim V + dV$ 的分子, 在 dt 时间内均会与 dA 碰撞。这些碰撞分子的总数等于单位体积内速度在 $V \sim V + dV$ 范围内的分子数与斜柱体体积的乘积。

$$dN'(v_x, v_y, v_z) = n f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \cdot v_x dt dA \quad (2.43)$$

从(2.43)式可看出, 不同的 v_x, v_y, v_z 对应于不同的斜柱体, 因而对应于不同的分子数 $dN'(v_x, v_y, v_z)$ 。

显然, dt 时间内, 速度分量在 $v_x \sim v_x + dv_x$, $-\infty < v_y < \infty$, $-\infty < v_z < \infty$ 范围内的, 碰撞在 dA 面元上的分子数 $dN'(v_x)$ 是等于 $dN'(v_x, v_y, v_z)$ 对 v_y, v_z 的积分, 即

$$\begin{aligned} dN'(v_x) &= n f(v_x) v_x dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(v_z) dv_z \cdot dA dt \\ &= n f(v_x) v_x dv_x dA dt \end{aligned} \quad (2.44)$$

若要求出 dt 时间内碰撞在 dA 面元上所有各种速度分子总数 N' 则应对 v_x 积分。考虑到所有 $v_x < 0$ 分子均向相反方向运动, 它们不会碰到 dA , 所以, v_x 应从0积分到无穷大。于是

$$\begin{aligned} N' &= n \int_0^{\infty} f(v_x) v_x dv_x \cdot dA dt \\ &= n \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot v_x dv_x \cdot dA dt \\ &= n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} dA dt = \frac{1}{4} n \bar{v} dA dt \end{aligned} \quad (2.45)$$

其中 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 为麦克斯韦分布的平均速率。单位时间内碰在单位面积上总分子数为

$$\Gamma = \frac{N'}{dA dt} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (2.46)$$

我们在导出(2.46)式时曾利用了麦克斯韦速度分布, 但实际上对任意速度分布, 只要系统处于平衡态,

且粒子间没有相互作用, 均有 $\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$ 的关系。对于理想气体, 利用 $p = nkT$, 则有

$$\Gamma = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m kT}} \quad (2.47)$$

说明压强增加或温度降低, 气体分子碰壁数都将增加。

(二) 气体压强公式

气体压强是在单位时间内大多数气体分子碰撞器壁而施于单位面积器壁的平均冲量。一个速度分量为 v_x 、 v_y 、 v_z 的分子, 对图2.13中面元 dA 作完全弹性碰撞时将施予器壁 $2mv_x$ 的冲量, 而与 v_y, v_z 的大小无关。在 dt 时间内, 所有速度分量在 $v_x \sim v_x + dv_x$, $-\infty < v_y < \infty$, $-\infty < v_z < \infty$ 范围内的、碰撞在面元 dA 上的分子数为 $dN'(v_x)$, 则所有这些分子由于碰撞而给予面元 dA 的总冲量为

$$\Delta I(v_x) = dN'(v_x) \cdot 2mv_x$$

在 dt 时间内, 所有各种速度的分子碰撞在 dA 上的总冲量为

$$I = \int_0^\infty 2mv_x \cdot dN'(v_x)$$

则气体分子给予器壁的压强为

$$p = \frac{I}{dA dt} = 2nm \int_0^\infty f(v_x) v_x^2 dv_x = 2nm \cdot \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty f(v_x) v_x^2 dv_x = nm \overline{v_x^2} \quad (2.48)$$

这里已利用了 $f(v_x)$ 是偶函数的性质。考虑到处于平衡态的理想气体其分子的混沌性, 故有

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

将上式代入 (2.48) 式, 即得

$$p = \frac{nm \overline{v^2}}{3} \quad (2.49)$$

它与 § 1.6.3 中证明的气体压强公式一致。注意到在 (2.49) 式的证明中并未利用麦克斯韦分布, 说明 (2.49) 式具有普适性。只要是非相对论的 ($v \ll c$) 无相互作用的系统, 气体压强公式一般都可适用。

三、简并压强 (degeneracy pressure)

按照量子理论, 在 $T=0$ K 温度下的金属中的自由电子以 $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级的平均速率在运动着 (见 (2.42) 式)。金属表面相当于装有自由电子的容器壁, 自由电子与器壁表面碰撞所产生的压强称为费米压强, 也称简并压强。下面来求铜的简并压强。由 $\rho = nm$ 可求出数密度 n 。铜为一价金属, 每个原子提供一个自由电子, 已知铜的

$$\rho = 8.9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, m = 64 \times 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

已知 $T=0$ K 时, 在金属铜中自由电子的费米能

$$E_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2 = 1.1 \times 10^{-18} \text{ J}。$$

$T=0$ K 时铜的均方速度 $\overline{v^2} = \frac{3}{5} v_F^2$, 即 (2.41) 式, 这时它的简并压强可由 (2.49) 式求出。

$$\begin{aligned} p_F &= \frac{1}{3} n m_e \overline{v^2} = \frac{\rho}{3m} m_e \cdot \frac{3}{5} v_F^2 \\ &= \frac{2\rho}{5m} E_F = 3.7 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned} \quad (2.50)$$

其数量级达 10^4 Mpa。在超密态物质白矮星、中子星中, 存在大量的电子或中子, 它们的速率分布也十分类似于 $T=0$ K 时的自由电子速率分布, 因而也存在简并压强。由于数密度很大, 故简并压强更高, 故在这

些星体的演变中简并压强起了十分重要的作用。

在结束本小节之前需要说明:

(1) 在导出 $\bar{\Gamma} = \frac{n\bar{v}}{4}$ 及 $\bar{p} = \frac{nm\bar{v}^2}{3}$ 的过程中, 均未考虑气体分子在向 dA 面元运动时会与其它分子碰撞, 从而改变运动方向这一因素。

(2) 在推导出 $\bar{\Gamma} = \frac{n\bar{v}}{4}$ 及 $\bar{p} = \frac{nm\bar{v}^2}{3}$ 过程中, 我们对 v_x 的积分是从0积到无穷大的。也就是说, 在图2.16斜柱体中的高可取到无穷大。实际上气体被限制在有限大小容器中。这里已采用了近似, 但这一近似假定对任意小的宏观容器都适用, 请读者考虑思考题2.19。

* § 2.5.2 泻流及其应用 (热分子压差、分子束技术及其速率分布、同位素分离、热电子发射)

(一) 泻流 (effusion)

气体从很小的容器壁小孔中逸出称为泻流。处于平衡态的气体, 在 dt 时间内, 从 ΔA 面积小孔逸出的

分子数 $\Delta N' = \frac{1}{4} n \bar{v} \Delta A dt$ 。由于泻流是一种宏观粒子流, 严格说容器中气体处于非平衡态。但只要在宏观上

很短时间 dt 逸出的气体分子数与容器中总分子数相比小得多, 则 n 、 \bar{v} 在时间 t 时有确定数值。

(二) 热分子压差

图中容器A、B中的气体通过小孔互换气体。容器小孔足够小, 建立动态平衡后必有

$$\frac{1}{4} n_1 \bar{v}_1 \Delta A \Delta t = \frac{1}{4} n_2 \bar{v}_2 \Delta A \Delta t \quad (2.51)$$

由于 $p = nkT, \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, 故

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \quad \text{或} \quad \frac{n_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{n_2}{\sqrt{T_2}} \quad (2.52)$$

可看到, 由于小孔两边气体温度不同, 致使到达稳态后小孔两边气体压强也不等。注意到, 当所开孔稍大时, 孔两边的气体压强最后趋于相等的情况。显然这两种情况截然不同。我们把(2.52)式左边等式所表示的现象称为热分子压差现象; (2.52)式右边的等式所表示的现象被称为热流逸现象。

测量低温下真空压强时常需考虑热分子压差修正。由(2.52)式中 p 与 \sqrt{T} 或成正比可知, 在室温中的真空仪器所测出的压强是与之联通的处于液氮(77K)下容器的压强的两倍。真空容器置于液氮(温度为4.2K)中, 置于室温仪器所测出压强为真空容器压强的8.4倍。

(三) 分子束和原子束 (atomic beam and molecular beam)

(1) 原子束和分子束 它是研究原子和分子的结构以及原子和分子同其它物质相互作用的重要手段。

固体、液体和稠密气体中的分子间距较小, 有复杂的相互作用, 很难研究单个孤立分子的性质。稀薄气体分子间距较大, 其相互作用随压强的减小变弱, 但因分子无规运动, 使得对分子本身的探测和研究较困难。分子束或原子束中, 分子或原子作准直得很好的定向运动, 它们之间的相互作用可予忽略, 利用它来研究分子或原子的性质及其相互作用较为理想。所以分子束或原子束技术在原子物理、分子物理以及气体激光动力学、等离子体物理、化学反应动力学, 甚至在空间物理、无体物理、生物学中都有重要应用。它

也是研究固体表面结构的重要手段。在历史上, 很多重要实验应用了原子、分子束实验。例如, 在 § 2.3.1 中介绍的斯特恩验证麦克斯韦分布实验。1922 年, 斯特恩利用分子束技术与革拉赫合作做了斯特恩—革拉赫实验, 从而发现了质子的磁矩。他们荣获 1943 年, 诺贝尔物理奖。

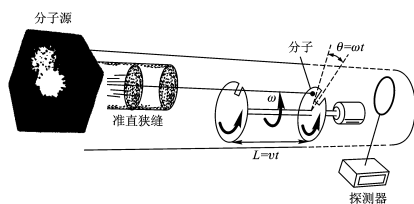


图2.16 分子射线束实验

在分子射线束实验图的左端, 已表示了某种分子束的装置

(2) 分子束速率分布 (speed distribution of molecular beam)

在 § 2.3.1 麦克斯韦分布的实验验证中曾指出, 从分子束实验中所测得的分子束速率分布不同于麦克斯韦速率分布, 现在就要求出麦克斯韦分子束速率分布。因为从加热炉器壁上的小孔逸出的分子就是在加热炉内无碰撞地向小孔运动的分子。在 dt 时间内从 dA 面积的小孔逸出的分子数可写为

$$N' = \frac{1}{4} n \bar{v} dA dt = \frac{n}{4} \int_0^{\infty} v f(v) dv \cdot dA dt$$

由上述积分式可知, 其中速率为 $v \sim v + dv$ 范围内的分子数是

$$\Delta N_v = \frac{n}{4} v f(v) dv \cdot dA dt$$

将麦克斯韦速率分布表达式代入,

$$\Delta N_v = \frac{n}{4} \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^3 dv \cdot dA dt$$

因为气体分子是辐射状地从小孔射出的, 从各个方向射出的分子的速率分布相同, 所以从小孔射出的总分子数中的速率分布就等于分子束中的速率分布 $F(v) dv$ 。

考虑到 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, 则分子束速率分布 $F(v) dv$ 可表示为:

$$F(v) dv = \frac{\Delta N_v}{\frac{n}{4} \bar{v} dA dt} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{\pi m}{8kT}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^3 dv$$

$$F(v) dv = \frac{m^2}{2(kT)^2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^3 dv \quad (2.53)$$

分子束速率分布也可用如下方法求得。因为分子束中的分子处于宏观运动状态 (它不同于处于平衡态的理想气体, 从宏观上看, 平衡态气体的分子均处于静止状态)。因而分子束的速率分布函数正比于 $f(v) \cdot v$ 。故

$$F(v) dv = A f(v) v dv \quad (2.54)$$

由归一化条件 $\int_0^{\infty} F(v) dv = A \int_0^{\infty} f(v) v dv = 1$ 。而对于麦克斯韦速率分布, 其平均速率为

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

将 \bar{v} 式代入 (2.54) 式, 可知分子束速率分布的归一化系数

$$A = \frac{1}{\bar{v}} = \sqrt{\frac{\pi m}{8kT}}$$

代入 (2.54) 式即可得(2.53)式。利用 (2.53) 式可求出分子束的平均速率及均方根速率分别为

$$\begin{aligned} \bar{v}_{\text{束}} &= \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}, \\ \sqrt{(v^2_{\text{束}})} &= \sqrt{\frac{4kT}{m}} \end{aligned} \quad (2.55)$$

它们均比麦克斯韦速率分布中的 \bar{v} 及 v_{rms} 要大些。这是因为气体分子处于动态, 因而速度大的分子逸出的机会相对多些。

(四) 同位素分离 (isotope separation)

从 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 知, 在 T 一定时 \bar{v} 与 $m^{1/2}$ 成反比; 又 $\Gamma = \frac{nv}{4}$, 说明质量小的分子易于逸出小孔。这就为

同位素分离提供了一种十分有用的方法。若一容器由疏松的器壁所构成, 它含有极大量的可透过气体的小孔。从小孔穿出的分子被抽入收集箱中。设容器中充满质量分别为 m_1 和 m_2 的两种分子所组成的混合理想气体, 其分子数密度分别为 n_1 及 n_2 。若 $m_1 < m_2$, 则容器中 m_1 分子减少的速率大于 m_2 分子减少的速率, 从而

$$\frac{n_1}{n_2}$$

使容器中的 n_2 逐步减小, 说明质量大的同位素相对富度将增加。而收集箱中质量小的同位素相对富度增加。核工程就利用这一性质来分离天然铀中的 ^{238}U (富度99.3%) 和 ^{235}U (富度0.7%) 两种同位素。为了把可裂变的 ^{235}U 从天然铀中分离出来, 首先要将固态的铀转换成铀的气态化合物六氟化铀 (UF_6), 然后用上面介绍的泻流分离法逐级提高 $^{235}\text{UF}_6$ 的浓度。通过简单计算可知, 借助一级分离, ^{235}U 的相对富度仅从0.700%, 增加到0.703%。若采用多级泻流, 并且把已经泻流出来的气体抽出后逐级加浓, 这样大约需数千级的级联分离, 才能获得较纯的 $^{235}\text{UF}_6$ 气体。除了泻流法分离同位素外, 后来又发展出一种超离心速技术 (见 § 2.6.2) 分离同位素法。

(五) 热电子发射 (thermal electrons emitting)

在生活中和科学技术中有很多热电子发射现象的实例。自由电子经典模型可知, 金属中的自由电子的势能要比金属外空气中的游离电子低 W 的脱出功。自由电子脱出金属表面所需作的功可由热运动能量提供。只要从金属内部“碰撞”到金属表面上的自由电子的动能大于 W , 它就能穿透金属表面进入自由空间, 这就是热电子发射现象。由于位于金属表面的自由电子所受到的晶格离子的吸引力的合力方向是沿金属表面法向指向金属内部的。若令沿金属表面法向向外的方向定为 x 正方向, 则只有速度分量 v_x 满足 $v_x > v_x^{\min}$ 条件的自由电子“碰”到金属表面上时才能逸出金属表面。其中 v_x^{\min} 与脱出功 W 之间有如下关系

$$W = m_e \frac{(v_x^{\min})^2}{2} \quad (2.56)$$

这说明, 在单位时间内从单位面积金属表面逸出的电子数应等于在单位时间内“碰撞”在单位面积金属表面上的满足 $\frac{m_e v_x^2}{2} > W$ 条件的电子数。这就是热电子发射强度 J_e 。若设金属自由电子数密度为 n , 则利用

在推导 $\Gamma = \frac{nv}{4}$ 中利用到的 (2.44) 式。在 dt 时间内, 碰撞在 dA 面积器壁上的, 速度分量为 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y$ 及 v_z 为任意的分子的总数

$$dN'(v_x) = nf(v_x)v_x dA dt \quad (2.44)$$

故

$$J_e = \int_{v_x^{\min}}^{\infty} nf(v_x)v_x dv_x \quad (2.57)$$

金属中自由电子不遵从麦克斯韦分布。但作为近似处理, 认为麦克斯韦分布能适用。将分布函数代入, 可得

$$\begin{aligned} J_e &= \int_{v_x^{\min}}^{\infty} n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot v_x \cdot dv_x = n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \int_{W/kT}^{\infty} \exp(-u) du \\ &= n \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

这就是表示热电子发射强度的**李查逊 (Richardson) 公式**。应用量子统计, 考虑到电子气体不遵从麦克斯韦分布, 所求得的更精确的结果是

$$J_e \propto T^2 \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (2.59)$$

下面对(2.58)式与(2.59)式作一比较。金属的脱出功 W 约为几电子伏特。由于1电子伏特相当于 $7.74 \times 10^3 K$ 温度的热运动能量, 这相当于数万温度下的热运动能量。而金属的熔解温度约为一、二千度, 说明 $W \geq kT$ 。可见(2.58)式及(2.59)式中的指数因子起了主要作用。至于两式中的另一因子 $T^{1/2}$ 及 T^2 的差异对 J_e 所产生的影响已显得不甚重要。所以, 在热电子发射中用麦克斯韦分布所产生误差并不大。正因为 $W \gg kT$, 在室温下 $v_x > v_x^{\min}$ 的电子几乎为零, 只有在温度较高, 且选用 W 较小的金属时才能明显地看到热电子发射现象。日光灯管及各种电子管中发射电子的阴极均由灯丝来加热, 就是这个原因。电子发射除利用加热外, 也可利用光的照射或施加一定强电场。前者称光电效应, 后者称场致电子发射。它们的基本原

理十分类似, 所不同的仅是在单个自由电子热运动能量上再附加上一个光子的能量或电场能量, 使总能量超过脱出功 W 。

(六) 大气分子逃逸 · 太阳风 · 月球大气

(1) 大气逃逸 (atmospheric molecular escape)

大气分子逃逸对行星大气会产生十分重要的影响。以地球为例, 在离地球中心距离为 R 的高层大气中, 必有某些气体分子的速率大于从该处脱离地球引力而逃逸的最小速率 v_{\min} 。
 v_{\min} 应满足

$$\frac{GM_E m}{R} = \frac{1}{2} m v_{\min}^2 \quad (2.90)$$

故

$$v_{\min} = \sqrt{\frac{2GM_E}{R}} = \sqrt{2Rg}$$

其中 g 是在 R 处的重力加速度, M_E 是地球质量。实际上, 在大气中那些大于 v_{\min} 的气体分子, 在向上运动过程中仍然会与其它分子碰撞改变速率的方向和大小, 使它不可能逸出大气层。而离开地面 500 km 以上的大气散逸层中的气体十分稀薄, 是地球大气的最外层, 向外层空间运动的分子受到碰撞的概率很小, 这时大于 v_{\min} 的向上运动的分子才有极大的可能无碰撞地逸出地球引力范围。

(2) 太阳风 (solar wind)

太阳也有大气层。从太阳的高层大气日冕中逃逸出来的粒子流称为太阳风。太阳风是以氢为主的等离子体流, 其平均速率为 $400 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ (在太阳活动期可高达 $1\,000 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$)。

(3) 月球大气 (atmosphere of the moon)

可估计到, 原始月球也有大气, 但由于月球表面的重力加速度仅为地球表面的 $1/6$ 。由 $v_{\min} = \sqrt{2Rg}$ (2.90) 式知, 月球表面气体分子的最小逸出速率仅为地球表面最小逸出速率的 0.2 倍。而麦克斯韦速率分布是随 v^2 指数衰减的 (见图 2.17)

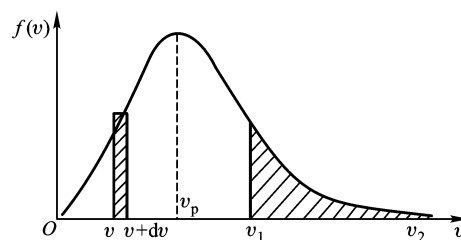


图 2.17

因此在月球大气分子中能逸出月球引力范围的概率较地球大气大得多, 经过太阳系约 47 亿年时间流逝, 月球大气分子已几乎全部散逸光。其表面大气压强仅 $3 \times 10^{-10} \text{ Pa}$ 。

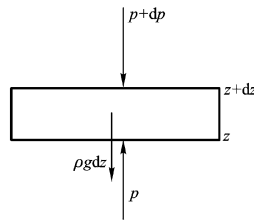
§ 2.6 外力场中自由粒子的分布·玻尔兹曼分布

按照分子混沌性假设, 处于平衡态的气体其分子数密度 n 处处相等, 但这仅在无外力场条件下才成立。若分子受到重力场、惯性力场等作用, n 将有一定的空间分布, 这类分布均可看作玻尔兹曼分布的某种特例。

§ 2.6.1 等温大气压强公式*悬浮微粒按高度分布

(一) 等温大气压强公式 (isothermal barometric formula)

因为大气分子受到重力作用, 大气压强是随高度增加而减少的。但由于大气温度也随高度而改变, 加之大气中存在十分剧烈的气体复杂流动, 因而大气压强变化十分复杂。现假设大气是等温的且处于平衡态, 则大气温度随高度变化是怎样的? 现考虑在大气中垂直高为



z 到 $z+dz$, 面积为 A 的一薄层气体 (见图2.18)

图2.18

该系统达到平衡的条件为

$$p \cdot A = (p + dp) \cdot A + \rho(z)gAdz$$

$$dp = -\rho(z)gdz \quad (2.60)$$

由此得到在对流层中大气温度随高度增加而减少的关系。现假定大气温度处处相等, 并设重力加速度 g 不随高度而变。对 (2.60) 式积分, 则有

$$\int_0^p \frac{dp}{p} = -\int_0^z \frac{mg}{kT} dz$$

$$p(z) = p(0) \cdot \exp\left(-\frac{M_m gz}{RT}\right) \quad (2.61)$$

其中 $p(0)$ 及 $p(z)$ 分别为高度0及 z 处大气压强。(2.61)式也称为等温大气压强公式。若把 (2.61) 式改写为气体分子数密度随高度分布公式, 则

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{M_m gz}{RT}\right) \quad (2.62)$$

(二) 等温大气标高

$$\frac{kT}{mg}$$

因指数上量纲为1, 故 (2.61) 式中 $\frac{kT}{mg}$ 具有高度的量纲。定义大气标高 H

$$H = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{M_m g} \quad (2.63)$$

大气标高的物理意义为:

- (1) 在高度 $z=H$ 处的大气压强为 $z=0$ 处大气压强的 $1/e$ 。
- (2) 设把整个大气分子都压缩为环绕地球表面的、其密度与海平面处大气密度相等的一层假想的均匀大气层, 则这一层大气的厚度也是 H 。
- (3) 大气标高是粒子按高度分布的特征量, 它反映了气体分子热运动与分子受重力场作用这一对矛盾。这一对矛盾的相互协调形成稳定的大气压强分布。可以想像, 一旦热运动停止, 大气中所有分子都会像砂

粒一样落到地面。同样若温度足够高, 砂粒也可能像气体分子一样弥漫在空中。水星由于温度明显高于地球, 重力加速度明显小于地球, 大气分子基本都已逸出, 大气压非常低。

以上讨论的是等温大气, 实际大气温度分布很复杂(见选读材料2-1), 而且大气各部份均处于非平衡态, 故大气压强的分布十分复杂。

(四) 悬浮微粒按高度的分布

液体中悬浮的布朗粒子也存在一个与大气分子十分类似的粒子数密度按高度的分布。在等温的平衡态条件下, 其数密度随高度 z 的分布为

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{m^* gz}{kT}\right) \quad (2.66)$$

其中 m^* 为布朗粒子考虑到受到浮力后的有效质量

$$m^* = m\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)$$

1908年佩兰(Perrin)最早利用(2.66)式测出了 N_A , 并由 N_A 定出玻尔兹曼常量 k , 为此他获1926年诺贝尔物理奖。

* § 2.6.2 旋转体中悬浮粒子径向分布 超速离心技术 台风、飓风、龙卷风

(一) 旋转体中粒子径向分布

在如图2.19的实验装置中, 发现竖直管中水面上升 h 高度。

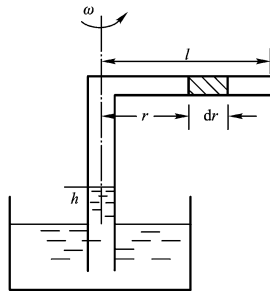


图2.19

现以水平管中距旋转中心轴 r 到 $r+dr$ 的一段气体作为研究对象。设其中气体的密度为 $\rho(r)$, 而管的横截面积 A 在整个管中处处均匀。这段气体的质量为 $M = \rho(r) \cdot A \cdot dr$, 现分析它的受力情况, 其中惯性离心力

$M\omega^2 r = \rho(r) \cdot A dr \cdot \omega^2 r$, 其方向沿径向向外。又 $p(r+dr) = p(r) + dp$ 达到平衡时应有

$$\begin{aligned} [p(r) + dp]A &= p(r)A + \rho(r)A dr \cdot \omega^2 r \\ dp &= \rho(r)\omega^2 r dr \end{aligned} \quad (2.67)$$

因

$$\rho(r) = n(r) \cdot m; \quad n(r) = \frac{p(r)}{kT}$$

$$\text{故} \quad \frac{dp}{p} = \frac{m\omega^2}{kT} \cdot r dr \quad (2.68)$$

积分后可得

$$p(r) = p(0) \cdot \exp \frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \quad (2.69)$$

$$n(r) = n(0) \cdot \exp \frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \quad (2.70)$$

(二)超速离心技术与同位素分离

(2.69) 式及 (2.70) 式可用于分离大分子、病毒、DNA 及其它微粒, 也可用于测量微粒的质量。超速离心机转速可在 25r/s 到数万转/秒之间改变, 从而使悬浮在液体中的微粒或大分子所受到的惯性离心力可远大于重力。在十分大的惯性离心力作用下, 不同质量粒子组成的混合物将在径向被很明显地分离开。例如, 若旋转半径为 6cm, 转速为 10^3 r/s, 则惯性离心力加速度可达 240000g。正因为超速离心力作用下分离效果较明显, 因而这种方法也被广泛地应用于同位素分离, 而逐渐替代泻流法分离同位素。

(三) 台风、飓风、龙卷风

台风(热带风暴)是指: 在处于热带的北太平洋西部洋面上局部积聚的湿热空气大规模上升至高空过程中, 周围低层空气乘势向中心流动, 在此过程中将出现沿地球径向运动的速度分量。在科里奥利力的作用下形成了空气旋涡, 这就是台风或热带风暴。气流的旋转使台风中心(称为台风眼)气压很低, 低气压使云层裂开变薄, 有时还可见到日月星光。惯性离心力将云层推向四周, 形成高耸的壁, 狂风、暴雨均发生在台风眼之外。台风的直径一般为几百公里, 最大可达 1000 km。在东太平洋和大西洋形成的“热带风暴”被称为飓风。

龙卷风也是一种猛烈的气旋。但龙卷风直径仅几米到几百米, 它生消迅速。由于气流的旋转性很强, 中心气压很低, 常将地面的水、尘土、泥沙夹卷而上, 可拔树、掀屋面, 故破坏力强。

§ 2.6.3 玻尔兹曼分布 (Boltzmann distribution)

比较下列两式: (1) 回转气体中粒子数密度沿径向的分布 (2.70) 式

$$n'(r) = n(0) \cdot \exp \frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \quad (2.70)$$

(2) 等温大气重力场中分布公式(2.62)式

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{M_m g z}{RT}\right) \quad (2.62)$$

(1)式与(2)式十分类似, 所不同的是 $-\frac{m\omega^2 r^2}{2}$ 代替了重力势能 mgz 。注意到回转体在作宏观运动。前面已指出, 力学注意物体的外部表现(机械运动), 而热学注意其内部运动(热运动)。故热学不考虑整体的宏观运动, 若有宏观运动, 其坐标系应取在运动系统上。注意到 $m\omega^2 r$ 就是坐标系取在回转体上的惯性离心力, 它是一种保守力, 而保守力所作负功等于势能的增加。设在 $r=0$ 处的势能为 $E_p(0)=0$, 则在 $r=r$ 处的势能可如下求出

$$E_p(r) = -\int_0^r m\omega^2 r dr = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \quad (2.71)$$

可见 (2.70) 式中的指数上是粒子的惯性离心力势能与 kT 之比的负值。

接下来看麦克斯韦速度分布 (2.25) 式

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] \cdot dv_x dv_y dv_z$$

其指数上是粒子动能与 kT 比的负值。

这三种分布都是按粒子能量 ε 的分布，它们都有一个称为“玻尔兹曼因子”的因子 $\exp(-\frac{\varepsilon}{kT})$ ，因而

$$\exp(-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}) = \exp(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}) = \frac{N_1}{N_2} \quad (2.72)$$

它表示在温度 T 时，分子或粒子处于能量差为 $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ 的1、2两种不同状态上的粒子数密度之比。这两种不同状态可分别为：在重力势能的两种不同状态；在分子动能的两种不同状态；在粒子惯性离心力势能的两种不同状态上。从这三种分布，可归纳出这一规律，这些分布中都有 $\exp(-\varepsilon/kT)$ 这一因子，称为玻尔兹曼因子。

具有玻尔兹曼因子的分布，称为玻尔兹曼分布（Boltzmann distribution）。若 n_1 和 n_2 分别是在温度为 T 的系统中，处于粒子能量为 ε_1 的某一状态与粒子能量为 ε_2 的另一状态上的粒子数密度。则玻尔兹曼分布可表示为

$$n_1 = n_2 \exp(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}) \quad (2.73)$$

应该强调， n_1 及 n_2 并不代表系统中粒子能量分别为 ε_1 及 ε_2 的所有状态上的粒子数密度的总和。因为同一能量一般可有多不同粒子状态。例如，对于那些处于速度空间中以原点为中心、 v 为半径的球面上的理想气体分子，它们的能量均相同，但速度方向不同，因而粒子状态也各不相同。

玻尔兹曼分布表示：粒子处于能量相同的各状态上的概率是相同的；粒子处于能量不同的各状态的概率是不同的，粒子处于能量高的状态上的概率反而小。玻尔兹曼分布是一种普遍的规律。对于处于平衡态的气体中的原子、分子、布朗粒子，以及液体、固体中的很多粒子，一般都可应用玻尔兹曼分布，只要粒子之间相互作用很小而可忽略。

玻尔兹曼分布的（2.72）式能为我们提供用来表示温度的另一表达式

$$T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k \ln(\frac{n_2}{n_1})} \quad (2.74)$$

它表示处于平衡态的系统，在（无相互作用）粒子的两个不同能量的状态上的粒子数的比值与粒子的能量之差之间的比值有确定的关系。我们就可利用这一关系来确定系统的温度。

这是关于温度的另一微观定义，（在第一章导论中曾得到 $\overline{\varepsilon_{\text{平}}} = \frac{3}{2}kT$ ，说明温度是微观粒子热运动平均能量大小的度量）。

对于粒子只能取两个能级的系统，设在这两能级上的粒子数密度分别为 n_1 及 n_2 ，若在 $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ 情况下有 $n_1 < n_2$ 关系，则 $T > 0$ 。但若 $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ 情况下， $n_1 > n_2$ （这称为粒子数反转），这时 $T < 0$ ，我们就称该粒子

系统处于负温度 (negation temperature) 状态。负温度仅存在于由两个能级所单独组成的子系中; 且仅出现在短暂的时间中。产生激光的系统, 就处于粒子数反转 (population inversion) 的负温度状态。请读选读材料2-3子系温度与负温度。

§ 2.7 能量均分定理

在 § 1.6.4 中已得到 $\overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2}kT$, 本节将在此基础上, 通过与实验测量值的比较, 得到能量均分定理, 并指出这一定理的局限性。

§ 2.7.1 理想气体的热容

(一) 热容 (heat capacity)

热容是: 存在温度差所发生的传热过程中, 物体升高或降低单位温度所吸收或放出的热量。若以 ΔQ 表示物体在升高 ΔT 温度的某过程中吸收的热量, 则物体在该过程中的热容 C 定义为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (2.75)$$

每摩尔物体的热容称为摩尔热容 C_m , 单位质量物体的热容称为比热容 c , 则

$$C = \nu C_m, C = mc \quad (2.76)$$

物体升高相同的温度所吸收的热量不仅与温度差及物体性质有关, 也与具体过程有关。在等体过程中气体与外界没有功的交往, 所吸收热量全部用来增加内能。在等压过程中吸收热量除用来增加内能外, 还需使气体等压膨胀对外作功, 所以定压热容比定体热容大 (至少相等)。一般常以 C_V 、 C_p 、 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 、 c_V 、 c_p 分别表示物体的定体热容、定压热容、摩尔定体热容、摩尔定压热容及定体比热容、定压比热容。

(二) 理想气体热容与理想气体内能

对于单原子理想气体, 只有热运动平动动能, 没有势能。第一章中已指出, 每一分子的热运动平均平动

动能 $\overline{\varepsilon_t} = \frac{3kT}{2}$ 。故摩尔内能为

$$U_m = N_A \cdot \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}RT \quad (2.77)$$

由于在等体过程中不作功, 所吸收热量就等于内能增加, 即 $dQ = dU$ 。由 (2.77) 式知, 单原子理想气体的定体摩尔热容

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R$$

另外, 从理想气体热运动无择优取向知

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2}m\overline{v^2} \quad (2.79)$$

由第一章 (1.25) 式知

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

故

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{kT}{2} \quad (2.80)$$

说明在理想气体中, x 、 y 、 z 三个方向的平均平动动能都均分 $\frac{kT}{2}$ 。但是将这一规律用来解释表2.2所列的双原子及多原子气体时, 却与实验事实并不相符。

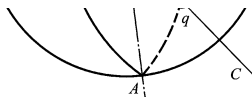
单原子气体	He	Ne	Ar	Kr	Xe	单原子N
$\frac{C_{V,m}}{R}$	1.49	1.55	1.50	1.47	1.51	1.49
双原子气体	H ₂	O ₂	N ₂	CO	NO	Cl ₂
$\frac{C_{V,m}}{R}$	2.53	2.55	2.49	2.49	2.57	3.02
多原子气体	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	NH ₃ O
$\frac{C_{V,m}}{R}$	3.24	3.01	3.16	4.01	6.17	3.42

$$\frac{C_{V,m}}{R} \text{ 的实验值}$$

§ 2.7.2 自由度与自由度数

双原子分子、多原子分子及单原子分子之间的差别在于它们的分子结构各不相同, 描述它们的空间位置所需独立坐标数也就不同。若要解释单原子、双原子、多原子理想气体热容的差异, 必需引用力学中自由度这一概念。

自由度 (degree of freedom) 是如此定义的: 描述一个物体在空间的位置所需的独立坐标称为该物体的自由度。决定一个物体在空间的位置所需的独立坐标数称为自由度数 (number of freedom)。



大家知道, 确定一个质点的空间位置需 x 、 y 、 z 三个独立坐标, 故自由度数是3个。若把质点限制在 x - y 平面内, 质点在 z 方向受到约束而不自由, 这时它的自由度就只有两个。确定一个刚体定点转动的空间位置需要 α 、 β 、 γ 三个方位角, 它的自由度也是3个。为了理解这三个转动自由度, 可设想有一刚性轻质圆环(如图所示)。轻质圆环上固定两个质量、大小均等的均质球 p 、 q , 从而组成一个哑铃状的刚体, p 、 q 质心连线通过圆环中心。然后将这圆环放在竖直平面内, 其竖直中心轴为 A - A 。现设想该圆环绕 A - A 轴旋转, 转过角度为 α 。再设想圆环绕它自己的中心轴 B - B 旋转(B - B 垂直于圆环所在平面并通过圆环中心 O), 所转过角度为 β 。很显然, 当刚性哑铃状联结的 p 、 q 球绕其中心 O 作定点转动时, p 、 q 球质心联结线在空间的方位, 可由 α 、 β 角唯一地确定。最后又令哑铃状联结的 p 、 q 球绕它们的中心轴 C - C 旋转。这时不仅确定了 p 、 q 球质心联结线在空间的方位, 而且确定了该刚体绕它们的中心轴转过的角度 γ 。这样, α 、 β 、 γ 就是由 p 、 q 组成的刚性哑铃作定点转动所需的三个转动自由度。不难理解, 当圆环上有 N 个球(甚至不是圆环, 而是一个任意刚体), 则绕它们的质心作定点转动所需独立坐标仍然是绕 A - A 、 B - B 、 C - C 轴转动的三个角度。由此可见, 一个刚体作定点转动时的自由度数为3。一个刚体既在空间平动, 又经各种可能方式作转动, 要确定这一刚体的空间位置就需 x 、 y 、 z 及 α 、 β 、 γ 六个独立坐标, 它的自由度数是六个。

与此相类似, 刚性的多原子分子(所谓刚性分子是指分子中诸原子质心间距不会改变的分子)也有三个平动、三个转动自由度。而双原子分子本身很像一个哑铃, 它们每个原子的质量几乎都集中在半径为 10^{-15}m 范围内的原子核上, 而分子的线度为 10^{-10}m 。因为转动惯量与回转半径平方成正比, 其半径之比为 $10^{-15}\text{m}/10^{-10}\text{m}=10^{-5}$ 倍, 转动惯量之比为 10^{-10} 倍。故绕自身中心轴转动的自由度不必考虑。可见刚性双原子分子以及其它刚性线型分子, 都只有三个平动两个转动自由度, 自由度数为5。若是非刚性分子, 相邻两原子间相对位置还可改变, 原子间作用力可使它们振动, 所对应的自由度称振动自由度。

非刚性双原子分子有一个沿两质心连线振动的振动自由度, 其总自由度数为六个。

单原子分子只有三个平动自由度, 而没有转动自由度。

由此可估计到, N 个原子组成的多原子分子, 其自由度最多为 $3N$ 个。

对此可这样理解:

按照自由度是描述物体空间位置所需的独立坐标的定义, 不管物体是否受力, 只要它在某一独立坐标上可产生位移, 它就具有这一坐标的自由度。虽然非刚性分子中的每一原子均受到周围其它原子的作用力, 但它仍能在任意方向上产生位移。所以要描述由 N 个原子所组成的非刚性分子的空间运动状态, 仍需 $3N$ 个独立坐标。

一般来说, 在这 $3N$ 自由度中, 有三个(整体)平动、三个(整体)转动及 $3N-6$ 个振动自由度。

§ 2.7.3 能量均分定理 (Theorem of equipartition of energy)

我们知道, 由于平衡态气体的分子混沌性, 单原子分子理想气体的平动动能能够均分于三个平动自由

度中, 因而每一自由度均分到 $\frac{kT}{2}$ 平均动能。若将这一规律推广到转动和振动自由度中, 认为每一转动及

振自由度也均分 $\frac{kT}{2}$ 的平均动能。若考虑到刚性分子无振动自由度这一点, 对照表2.2中的一些数据, 可发现常温下的 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 NO 、 HCl 气体均属刚性的双原子分子气体, 每个分子的平均动能为

$\bar{\varepsilon} = 5 \times \frac{kT}{2}, C_{V,m} \approx \frac{5R}{2}$ 。而 H_2O 、 CH_4 气体属刚性的多原子分子气体, 它们有三个平动、三个转动自由

度, 因而 $C_{V,m} \approx 3R$ 。

看来我们已找到有关理想气体平均动能的一条普通规律, 这一规律就是:

能量按自由度均分定理 (简称能量均分定理)——处于温度为 T 的平衡态的气体中, 分子热运动动能平均分配到每一个分子的每一个自由度上, 每一个分子的每一个自由度的平均动能都是。

这一普遍规律已由大量实验事实证明其正确性。

能量均分定理仅限于均分平均动能。对于振动能量, 除动能外, 还有由于原子间相对位置变化产生的势能。由于分子中的原子所进行的振动都是振幅非常小的微振动, 可把它看作简谐振动。在一个周期内, 简谐振动的平均动能与平均势能都相等, 所以对于每一分子的每一振动自由度, 其平均势能和平均动能均

为 $\frac{kT}{2}$, 故一个振自由度均分 kT 的能量, 而不是 $\frac{kT}{2}$ 。若某种分子有 t 个平动自由度、 r 个转动自由度、 v 个振自由度, 则每一分子的总平均能量的

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2v) \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} i kT \quad (2.81)$$

需要强调:

(1) (2.81) 式中的各种振动、转动自由度都应是确实对能量均分定理作全部贡献的自由度, 因为自由度会发生“冻结”。

(2) 只有在平衡态情况下才能应用能量均分定理。

(3) 能量均分定理本质上是关于热运动的统计规律, 是对大量统计平均所得结果, 这可以利用统计物理严格证明。

(4) 能量均分定理不仅适用于理想气体, 一般也可用于液体和固体。

(5) 对于气体, 能量按自由度均分是依靠分子间的大量的无规碰撞来实现的; 对于液体和固体, 能量均分则是通过分子间很强的相互作用来实现的。

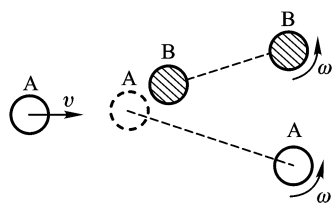
§ 2.7.4 能量按自由度均分的物理原因

(一) 能量均分来自理想气体分子的混沌性

能量均分定理与大量实验结果相符这一事实, 又反过来进一步说明了理想气体不仅在平动自由度中无择优取向, 在转动自由度及振自由度中也择优取向。

(二) 理想气体分子混沌性来自大数粒子间的相互作用

气体从非平衡态演化为平衡态的过程是借助频繁的碰撞来达到的。一个在某一自由度上动能较大的分子与另一个动能较小的分子发生非对心完全弹性碰撞时, 一般总要发生动能从一个分子转移到另一个分子, 从这一自由度转移到另一自由度, 从这种形式的自由度 (例如平动) 转移到另一种形式的自由度 (例如转动) 的能量上去的过程。



设想分子 A 和 B 发生非对心弹性碰撞, 碰撞前 A 分子以速率 v 向 x 方向运动, 而 B 分子静止, 如图2.22所示。

图2.22

在这一碰撞过程中就同时发生动能从一个分子转移给另一个分子, 从 x 方向自由度的动能转移到 y 方向自由度动能, 从平动动能转移到转动动能的过程。一个温度不均匀、处于非平衡态的不与外界发生能量转移的系统, 在发生了大量的粒子间碰撞以后, 能量就从温度较高处、平均动能较大的分子转移到温度较低处、平均动能较小的分子上去。系统最后趋于均匀而达到平衡态, 气体就是在这样的频繁的碰撞、趋于平衡态的过程中, 发生不同粒子间、不同自由度间能量的转移。

例2: 设活塞在某一时刻以 v_0 速率压缩气体。气体分子 a 刚与活塞接触时的情况由图2.24之上图所示, 这时它具有 v_x 的速度分量。

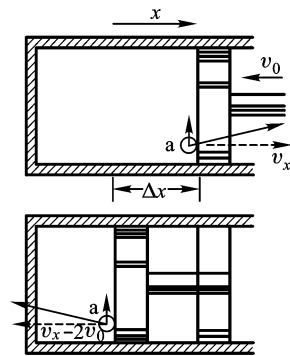


图2.24

经碰撞后它反向离开时的速度情况示于下图。由于碰撞需要一定的时间, 在这段时间内, 分子受到活塞的推动, 而移动了 Δx 距离, 活塞对它作了功, 因而它离开活塞时的 x 方向速度分量的大小要增加, 其大小为 $v_x + 2v_0$ 。也就是说它增加了 x 方向定向运动的动能。外界对 a 分子作的功, 经过 a 分子与其它分子的频繁碰撞, 增加的定向运动动能也要转移其它分子及其它自由度上去。

§ 2.7.5 能量均分定理用于布朗粒子

我们知道, 均方根速率 $v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ 仅与分子质量 m 有关, m 越大, v_{rms} 越小。布朗粒子与分子无本质差别, 而且布朗粒子与尘埃、砂粒等其它宏观微粒也无本质差异, 只不过这些宏观微粒的 v_{rms} 更小而已。所以能量均分定理可用于估计布朗粒子及其它宏观微粒的无规热运动动能。

布朗粒子的均方根速率 $v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ 。对于宏观状态下的微粒, 例如粒子的质量为 10^{-9} kg的室温下的砂粒, 它的线度约为 10^{-4} m, 而 $v_{rms} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 它1s内的均方根位移比砂粒本身的线度还要小得多, 当然就看不到砂粒作布朗运动了。

§ 2.7.6 能量均分定理的局限 *自由度的冻结

(一) 能量均分定理的局限

能量均分定理并不能应用于一切处于平衡态的理想气体分子。例如表2.2中所例的 CO_2 气体的有关数据与能均分定理间有矛盾。又如氢的 $C_{v,m}$ 与 T 有关, 如图2.25所示。

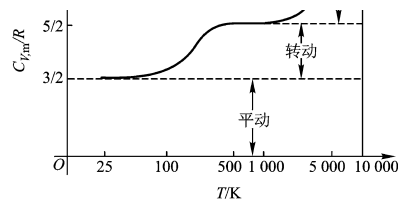


图2.25

实验显示其他双原子分子气体的 $C_{V,m}$ 也有与氢气相类似变化情形。

(二) 自由度的“冻结”

如何来解释上述矛盾呢？如前所述多原子理想气体的定体热容为

$$C_V = C_V^t + C_V^r + C_V^v = \frac{1}{2} Nk(t + r + 2v) \quad (2.84)$$

这一公式表示每一分子的每一平动或转动自由度对定体热容的贡献均为 $k/2$ ，每一分子的每一振动自由度对定体热容的贡献均为 k 。实际上，并非每一分子的每个自由度都对热容作贡献。热容可以被“冻结”。只要某一分子的某一自由度已被“冻结”，则这一分子的这一自由度对定体热容就不作贡献。也并非所有分子的同一直自由度同时被“冻结”或同时“解冻”。自由度的“冻结”或“解冻”都是在某一特定温度范围内逐渐进行的。不同种类的分子，同种分子的不同种类自由度被“冻结”或“解结”的温度范围也各不相同。按照自由度“冻结”理论，气体的定体热容可表示为下述式子

$$C_V = t \times \frac{1}{2} N_t k + r \times \frac{1}{2} N_r k + 2v \times \frac{1}{2} N_v k \quad (2.85)$$

其中 N_t 、 N_r 、 N_v 分别为对平动、转动与振动自由度作贡献的平均分子数。

利用自由度冻结的假说及 (2.85) 就能成功地解释氢气的定体热容随温度变化的实验事实。利用自由度“冻结”的理论还能很成功地解释经典的能量均分定理不能解释的其它热容反常现象。至于为什么自由度会被“冻结”，为什么随温度升高自由度会逐渐“解冻”，一切经典理论对此都无法解释。这需借助量子理论，其关键是转动动能与振动动能并不能连续变化，而是分能级的，即能量是量子化的。

第三章 分子动理论的非平衡态理论

在第二章中已利用分子动理学理论讨论了处于平衡态的理想气体的微观过程.本章将讨论非平衡态气体的微观过程,特别是那些在接近平衡时的非平衡态过程。其典型例子是**气体的黏性、热传导与扩散现象,统称为输运现象**。当然,首先应对这些输运现象宏观规律作较系统介绍

§ 3.1 黏性现象的宏观规律

(一) 层流 (laminar flow)

流体在河道、沟槽及管道内的流动情况相当复杂,它不仅与流速有关,还与管道、沟槽的形状及表面情况有关,也与流体本身性质及它的温度、压强等因素有关.实验发现,流体在流速较小时将作分层平行流动,流体质点轨迹是有规则的光滑曲线,不同质点轨迹线不相互混杂。这样的流体流动称为层流。

一般用雷诺数来判别流体能否处于层流状态。雷诺数 Re 是一种无量纲因子,它可表示为

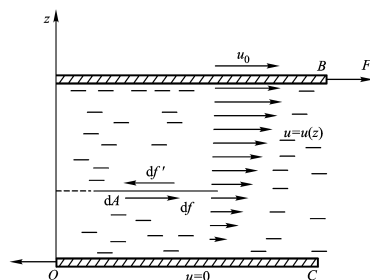
$$Re = \frac{\rho v r}{\eta}$$

其中 ρ 、 v 、 r 分别为流体的密度、流速及管道半径, η 为流体的黏度。有关雷诺数以及它的导出,可见选读材料3-1量纲分析法简介。

层流是发生在流速较小,更确切些说是发生在雷诺数较小时的流体流动,当雷诺数超过2300左右时流体流动成为湍流。

(二) 湍流 (turbulence) 与混沌 (Chaos)

湍流是流体的不规则运动,是一种宏观的随机现象。湍流中流体的流速随时间和空间坐标作随机的紊乱变化。以前认为宏观规律是确定性的,不会像微观过程那样具有随机性,因而湍流是宏观随机性的一个特征。但是20世纪70年代,发现自然界中还普遍存在一类在决定性的动力学系统中出现的貌似随机性的宏观现象,人们称它为混沌。湍流仅是混沌的一个典型实例。这说明宏观现象具有一随机性是一种普遍规律。



(三)

稳恒层流中的黏性现象

考虑图3.2中流体沟槽中低速流动的例子。

图3.2

由例可知,流体作层流时,通过任一平行于流速的截面两侧的相邻两层流体上作用有一对阻止它们相对“滑动”的切向作用力与反作用力。它使流动较快的一层流体减速,流动较慢的一层流体加速,我们称这种力为黏性力 (viscous force),也称为内摩擦力.由于流速不大,稳态流动的流体将分成许多不同速度的水平薄层,而作层流。对于面积 dA 的相邻两流体层来说,作用在上一层流体上的阻力 df 必等于作用在下一层流体上的加速力 df' ,这种力就称为黏性力.达到稳定流动时,每层流体的合力为零,各层所受到的方

向相反的黏性力均相等。实验又测出在这样的流体中的速度梯度 $\frac{du}{dz}$ 是处处相等。而且在切向面积相等时

流体层所受到的黏性力的大小是与流体流动的速度梯度的大小成正比的。这说明黏性力的大小与 $\frac{du}{dz}$ 及切向面积 A 成正比。比例系数为 η ,称为流体的黏度或黏性系数、黏滞系数 (coefficient of viscosity)

$$f = -\eta \cdot \frac{du}{dz} \cdot A \quad (3.1)$$

式中负号是考虑到相邻两层流体中,相对速度较大的流体总是受到阻力,即速度较大一层流体受到的黏性力的方向总与速度梯度方向相反而加上的。(3.1)式称为牛顿黏性定律。由(3.1)式知,黏度 η 的单位为 $1N \cdot s \cdot m^{-2} = 0.1kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ 称它为泊,以P表示。

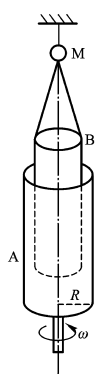
表3.1各种流体的黏度

流体	$t/^{\circ}\text{C}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	流体	$t/^{\circ}\text{C}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	流体	$t/^{\circ}\text{C}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
水	0	1.7	甘油	0	10000	水汽	0	0.0087
	20	1.0		20	1410	CO	20	0.0127
	40	0.51		60	81	H ₂	20	0.0089
血液	37	4.0	空气	0	0.0171	N ₂	0	0.0167
机油 (SAE10)	30	200		20	0.0182	O ₂	0	0.0199
蓖麻油	20	9860		40	0.193	CH ₄	0	0.0103

从表3.1可见:

- (1) 易于流动的流体其黏度较小;
- (2) 黏度与温度有关, 液体的黏升高而降低; 气体的黏度随温度升高而增加。这说明气体与液体产生黏性力的微观机理不同。

(四) 切向动量流



定义切向动量流 $\frac{dp}{dt}$ 为在单位时间内相邻流体层之间所转移的, 沿流体层切向的定向动量。则黏性力 f 就是切向动量流 $f = \frac{dp}{dt}$ 。

[例3.1] 旋转黏度计是为测定气体的黏度而设计的仪器, 其结构如图3.4所示。扭丝悬吊了一只外径为 R 、长为 L 的内圆筒, 筒外同心套上一只长亦为 L 、内径为 $R + \delta$ 的外圆筒 ($\delta \ll R$), 内、外筒间的隔层内装有被测气体。使外筒以恒定角速度 ω 旋转, 这时内筒所受到的气体黏性力产生的力矩被扭丝的扭转力矩 G 所平衡。 G 可由装在扭丝上的反光镜 M 的偏转角度测定。试导出被测气体的黏度表达式。

[解] 因内筒静止, 外筒以 $u = \omega R$ 的线速度在运动, 夹层流体有 $\frac{\omega R}{\delta}$ 的速度梯度 (因 $\delta \ll R$, 可认为层内的速度梯度处处相等), 气体对内圆筒表面施予黏性力, 黏性力对扭丝作用的合力矩为

$$G = 2\pi RL \cdot \eta \cdot \frac{\omega R}{\delta} \cdot R = \frac{2\pi R^3 L \omega \eta}{\delta}$$

故气体的黏度为

$$\eta = \frac{G\delta}{2\pi R^3 L \omega}$$

(四) 非牛顿流体 (non-Newtonian fluid)

人们日常接触的流体中还有一些不遵从牛顿黏性定律的流体, 人们称它为非牛顿流体。如泥浆、橡胶、血液、油漆、沥青等。

(五) 气体黏性微观机理

实验证实, 常压下气体的黏性就是由流速不同的流体层之间的定向动量的迁移产生的。由于气体分子无规的 (平动) 热运动, 在相邻流体层间交换分子对的同时, 交换相邻流体层的定向运动动量。结果使流动较快的一层流体失去了定向动量, 流动较慢的一层流体获得了定向动量, 黏性力由此而产生的。

最后需说明, 以上讨论的仅是常压下的气体。对于压强非常低的气体以及所有的液体, 其微观机理都不相同。

§ 3.1.2 泊肃叶定律 (Poiseuille law)

从动力学观点看来, 要使管内流体作匀速运动, 必须有外力来抵消黏性力, 这个外力就是来自管子两端的压强差 Δp 。现以长为 L 、半径为 r 的水平直圆管为例来讨论不可压缩黏性流体 (其黏度为 η) 的流动。现

把单位时间内流过管道截面上的流体体积 $\frac{dV}{dt}$ 称为体积流率。泊肃叶 (Poiseuille) 定律指出, 对于水平直圆管有如下关系;

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta L} \quad (3.4)$$

该公式的证明可利用动力学方法, 也可借助量纲分析法。

* (二) 管道流阻

若在 (3.4) 式中令 $\frac{dV}{dt} = \dot{Q}$ 称为体积流量, 定义流阻

$$R_F = \frac{8\eta L}{\pi r^4} \quad (3.7)$$

则 (3.4) 式可表示为 $\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta p}{R_F}$ (3.8)

(3.8) 式的物理意义是, 在流阻一定时, 单位时间内的体积流量 V 与管子两端压强差 Δp 成正比。这与电流的欧姆定律十分类似, 而 (3.7) 式与电阻定律十分类似。所不同的是流阻与管径的四次方成反比。半径的微小变化会对流阻产生更大的影响。与电阻的串并联相类似, 如果流体连续通过几个水平管, 则总的流阻等于各管流阻之和, 即 $R_{F\text{总}} = R_{F1} + R_{F2} + \cdots + R_{Fn}$

[例3.2] 成年人主动脉的半径约为 $r = 1.3 \times 10^{-2} \text{m}$, 试求在一段 0.2m 长的主动脉中的血压降 Δp 。设血流量 $\dot{Q} = 1.00 \times 10^{-4} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 血液黏度 $\eta = 4.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[解] $R_F = \frac{8\eta L}{\pi r^4} = 7.14 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^3$ $\Delta p = R_F \cdot \dot{Q} = 7.14 \text{Pa}$

这一结果说明在人体的主动脉中血液的压强降落是微不足道的。但是, 当病人患有动脉粥样硬化后, 动脉途径显著减小, 由于压降 Δp 与 r^4 成反比, 因而流经动脉的压降将明显增加。在动脉流阻增加后, 为了保证血液的正常流动就必须加强心脏对血液的压缩, 在临床上反映就是血压的升高。

§ 3.1.3 斯托克斯定律 云、雾中的水滴

当物体在黏性流体中运动时, 物体表面黏附着一层流体, 这一流体层与相邻的流体层之间存在黏性力, 故物体在运动过程中必须克服这一阻力 f 。若物体是球形的, 而且流体作层流流动, 可以证明球体所受阻力满足斯托克斯 (Stokes) 定律。

$$f = 6\pi\eta v R \quad (3.9)$$

其中 R 是球的半径, v 是球相对于静止流体的速度, η 是流体的黏度。斯托克斯定律适用条件为其雷诺数

(Reynolds' number) $\text{Re} = \frac{\rho v r}{\eta}$ 应比 1 小得多。当雷诺数比 1 大得多时, 发现其阻力 f' 与黏度无关, f' 可表示为 $f' = 0.2\pi\rho R^2 v^2$ 。

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho g = 6\pi R v_{\max} \eta$$

$$v_{\max} = \frac{2\rho g R^2}{9\pi\eta}$$

斯托克斯定律在解释云雾形成过程时起重要作用。水滴在重力驱动下从静止开始加速下降。随着 v 的增加阻力 f 也增加, 当 $mg = f$ 时水滴将以收尾速度 v_{\max} 作匀速运动, 故

若水滴大小为 $R_1 \approx 10^{-6} \text{ m}$, 将表3.1中 20° C 时的黏度 $\eta = 0.0182 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 及 p 、 g 的数值代入, 可得。其收尾速度非常小, 这种小水滴将在气流作用下在空中漂游, 大量的水滴就构成云。但是当水滴半径增大到 $R_2 \approx 10^{-3} \text{ m}$ 时, 其收尾速度 $V_{2\text{max}} \approx 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 这时的雷诺数达 10^4 量级, 斯托克斯公式不适用。由 $f' = 0.2\pi\rho R^2 v^2$ 公式可算得其收尾速度为 $0.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 气流托不住这种水滴而下落。实验也测出, 云、雾中的水滴约为 10^{-6} m 数量级左右。

§ 3.2 扩散现象的宏观规律

§ 3.2.1 自扩散与互扩散 菲克定律

当物质中粒子数密度不均匀时, 由于分子的热运动使粒子从数密度高的地方迁移到数密度低的地方的现象称为扩散。

(一) 自扩散与互扩散 (self-diffusion and interdiffusion)

实际的扩散过程都是较为复杂的, 它常和多种因素混杂在一起。即使是一些我们见到的较简单的扩散例子, 也是互扩散。互扩散是发生在混合气体中, 由于各成份的气体空间不均匀, 各种成份分子均要从高密度区向低密度区迁移的现象。自扩散是互扩散的一种特例。这是一种使发生互扩散的两种气体分子的差异尽量变小, 使它们相互扩散的速率趋于相等的互扩散过程。较为典型的自扩散例子是同位素之间的互扩散。

(二) 菲克定律 (Fick's law)

1855年法国生理学家菲克 (Fick, 1829-1901) 提出了描述扩散规律的基本公式——菲克定律。菲克定

律认为在一维 (如 z 方向) 扩散粒子流 $\frac{dN}{df}$ 与粒子数密度梯度 $\frac{dn}{dz}$ 及横截面积 A 成正比, 即

$$\frac{dN}{dt} = -D \frac{dn}{dz} A \quad (3.10)$$

其比例系数 D 称为扩散系数 (diffusion coefficient), 单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。式中负号表示粒子向粒子数密度减

少的方向扩散。同样, 单位时间内气体扩散的总质量 $\frac{\Delta M}{\Delta t}$ 与密度梯度 $\frac{d\rho}{dz}$ 之间的关系

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = -D \frac{d\rho}{dz} \cdot A \quad (3.11)$$

菲克定律也可用于互扩散, 其互扩散公式表示为

$$\frac{\Delta M_1}{\Delta t} = -D_{12} \frac{d\rho_1}{dz} A \quad (3.12)$$

其中 D_{12} 为“1”分子在“2”分子中作一维互扩散时的互扩散系数, ΔM_1 为输运的“1”质量数, ρ_1 为“1”的密度。

需要说明, 在压强很低时的气体的扩散与常压下气体的扩散完全不同, 给为克努曾扩散或称为分子扩散。气体透过小孔的泻流就属于分子扩散。

[例5.3] 两个容器的体积都为 V , 用长为 L 、截面积 A 很小 ($LA \ll V$) 的水平管将两个容器相联通, 开始时左边容器中充有分压为 P_0 的一氧化碳和分压为 $P - P_0$ 的氢气所组成的混合气体, 右边容器器中装有压强为 P 的纯氢气, 设一氧化碳向氢中扩散及氢向一氧化碳中扩散的扩散系数都是 D , 试求出左边容器中一氧化碳分压随时时间变化的函数关系。

[解]: 设 n_1 和 n_2 分别为左、右两容器中一氧化碳的数密度, 管道中一氧化碳的数密度梯度为 $\frac{n_1 - n_2}{L}$, 从左边流向右边容器的一氧化碳粒子流率为

$$\frac{dN_1}{dt} = -D \frac{n_1 - n_2}{L} \cdot A$$

在等式两边分别除以容器体积 V , 因 $N_1/V = n_1$, 故

$$\frac{dn_1}{dt} = -D \frac{n_1 - n_2}{VL} \cdot A$$

又因一氧化碳总粒子数守恒, 即

$$n_1 + n_2 = n_0 \text{ 或 } n_2 = n_0 - n_1, n_2 - n_1 = 2n_1 - n_0,$$

将它们代入上式可得

$$\frac{dn_1}{2n_1 - n_0} = -\frac{DA}{LV} dt$$

两边积分, 考虑到在 $t=0$ 时, $n_1(0)=n_0$ 故

$$\ln \left[\frac{2n_1(t) - n_0}{n_0} \right] = -\frac{2DA t}{LV}$$

$$n_1(t) = \frac{1}{2} n_0 \left[1 + \exp\left(-\frac{2DA t}{LV}\right) \right]$$

由于一氧化碳分压 $p_1 = n_1 kT, p_0 = n_0 kT$

故

$$p_1 = \frac{1}{2} p_0 \left[1 + \exp\left(-\frac{2DA t}{LV}\right) \right]$$

式中包含一指数衰减项, 可见当 $t \rightarrow \infty$ 时, $p_1 \rightarrow \frac{p_0}{2}$ 。

(三) 气体扩散的微观机理

扩散是在存在同种粒子的粒子数密度空间不均匀性的情况下, 由于分子热运动所产生的宏观粒子迁移或质量迁移。应把扩散与流体由于空间压强不均匀所产生的流体流动区别开来。后者是由成团粒子整体定向运动所产生。以上讨论的都是气体的扩散机理, 至于液体与固体, 由于微观结构不同, 其扩散机理也各不相同。

*§3.2.2 看作布朗粒子运动的扩散公式 $\overline{x^2} = 2Dt$

在 §3.2.1 中所研究的扩散是仅在一维 (如 z 轴) 方向上存在分子数密度梯度情况下的扩散。有很多扩散现象是在 x 、 y 、 z 三个方向上均存在分子数密度梯度情况下发生的。例如, 若在空间某处积聚某种粒子, 由于热运动, 这些粒子要向周围分散开来, 这就是可以看作布朗粒子无规行走的扩散。

布朗粒子与气体分子本无本质区别, 其轨迹均是无规则的折线。无论是布朗粒子, 还是与背景气体不同的另一种气体分子, 只要知道它们在背景气体中的扩散系数, 就可知道其扩散的快慢, 现在我们以布朗粒子为例子以说明。若 $t=0$ 时刻在空间某处 O 点积聚了布朗粒子, 现以某一布朗粒子作研究对象, 则该粒子将等概率地向空间任何方向运动。现以 O 点为原点, 某方向作为 x 方向, 设经过 t 时间的位移在 x 方向上的投影为 $x(t)$, 显然 $\overline{x(t)} = 0, \overline{x^2(t)} \neq 0$ 。爱因斯坦最早于1905年证明了

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt, D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.13)$$

其中 η 为气体的黏性系数, r 为布朗粒子半径, D 为该布朗粒子在背景气体中的扩散系数。

(3.13) 式有很重要的应用, 利用它来估算扩散所需时间特别方便。

[例3.4] 在人的肺中, 氧气通过扩散从肺内转移到毛细血管内, 而二氧化碳也从毛细管管转移到肺内, 这两种转移都在肺泡内进行。已知肺泡的“半径”为 $r=10^{-4}\text{m}$, 氧气在空气中的扩散系数 $D = 1.78 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 试估计氧气从肺泡中心扩散到肺泡壁上的毛细管所需的时间。

[解] 由 (3.13) 式知, 氧气分子从肺泡中心扩散到肺泡壁所需时间的数量级为

$$t = \frac{r^2}{2D} \sim 10^{-4} \text{s}$$

由于氧气透过毛细血管壁所需时间较氧分子从肺泡中心扩散到肺泡壁所需的时间少得多, 故总的扩散时间远小于呼吸的周期, 因而能保证一次呼吸所吸进的大部分氧气都能进入毛细血管, 并继续扩散到红细胞中与血红蛋白分子结合。

§ 3. 3热传导现象的宏观规律

当系统与外界之间或系统内部各部分之间存在温度差时就有热量的传输，热传递有热传导、对流与辐射三种方式，本节将讨论热传导。

§ 3. 3. 1傅里叶定律

一、傅里叶定律 (Fourier law of heat conduction)

1822法国科学家傅里叶 (Fourier) 在热质说思想的指导下提出了傅里叶定律。该定律认为热流 (单位时间内通过的热量) \dot{Q} 与温度梯度 $\frac{dT}{dz}$ 及横截面积A成正比，即

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz} A \tag{3.14}$$

其中比例系数 κ 称为热导系数 (heat conductivity), 其单位为 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. 其中负号表示热流方向与温度梯度方向相反，即热量总是从温度较高处流向温度较低处。

表3. 3各种材料的热导率

气体 (0.1Mpa)	t/°C	$\kappa / (W^{-1} \cdot m \cdot K^{-1})$	金属	t/°C	$\kappa / (W^{-1} \cdot m \cdot K^{-1})$
空气	-74	0.018	纯金	0	311
	38	0.027	纯银	0	418
水蒸气	100	0.0245	纯钢	20	386
氦	-130	0.093	纯铝	20	204
	93	0.169	纯铁	20	72.2
氢	-123	0.098	钢 (0.5 碳)	20	53.6
	175	0.251	非金属	t/°C	$\kappa / (W^{-1} \cdot m \cdot K^{-1})$
氧	-123	0.0137	沥青	20~25	0.74~0.76
	175	0.038	水泥	24	0.76
液体	t/°C	$\kappa / (W^{-1} \cdot m \cdot K^{-1})$	红砖	-	~0.6
液氨	20	0.521	玻璃	20	0.78
CCl ₄	27	0.104	大理石	-	2.08-2.94
甘油	0	0.29	松木	30	0.112
水	0	0.561	橡木	30	0.166
	20	0.604	冰	0	2.2
	100	0.68	绝缘材料	t/°C	$\kappa / (W^{-1} \cdot m \cdot K^{-1})$
汞	0	8.4	石棉	51	0.166
液氮	-200	0.15	软木	32	0.043
发动机油	60	0.140	刨花	24	0.059

若引入热流密度 J_T (单位时间内在单位截面积上流过的热量)，则

$$J_T = -\kappa \frac{dT}{dz} \tag{3.15}$$

若系统已达到稳态，即处处温度不随时间变化，因而空间各处热流密度也不随时间变化，这时利用 (3.14) 式、(3.15) 式来计算传热十分方便。若各处温度随时间变化，情况就较为复杂，通常需借助热传导方程来求解。

[例3.4] 一半径为***b***的长圆柱形容器在它的轴线上有一根半径为***r***、单位长度电阻为***R***的圆柱形长导线。圆柱形筒维持在定温，里面充有被测气体。当金属线内有一小电流***I***通过时，测出容器壁与导线间的温度差为 **ΔT** 。假定此时稳态传热已达到，因而任何一处的温度均与时间无关。试问待测气体的热导率 κ 是多少？

[解]利用 (3.15) 式

$$\frac{dT}{dr} = -\kappa \frac{dT}{dr}$$

设圆筒长为 L , 在半径 r 的圆柱面上通过的总热流为 \dot{Q} 。在 $r \sim r + dr$ 的圆筒形薄层气体中的温度梯度为 $\frac{dT}{dr}$, 故

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dr} 2\pi r L$$

在达稳态时在不同 r 处 $\frac{dQ}{dt}$ 均相同.故

$$dT = -\frac{dQ/dt}{2\pi L \kappa} \frac{dr}{r}$$

从 a 积分到 b ,则

$$\Delta T = -\frac{dQ/dt}{2\pi L \kappa} \ln \frac{b}{a}$$

因为 $\dot{Q} = I^2 R L$, 故热导率

$$\kappa = \frac{I^2 R \ln \frac{b}{a}}{2\pi \Delta T}$$

二、热传导的微观机理:

热传导是由于分子热运动强弱程度(即温度)不同所产生的能量传递。

(1) 气体: 当存在温度梯度时, 作杂乱无章运动的气体分子, 在空间交换分子对的同时交换了具有不同热运动平均能量的分子, 因而发生能量的迁移。

(2) 固体和液体: 其分子的热运动形式为振动。温度高处分子热运动能量较大, 因而振动的振幅大; 温度低处分子振动的振幅小。因为整个固体或液体都是由化学键把所有分子联接而成的连续介质, 一个分子的振动将导致整个物体的振动, 同样局部分子较大幅度的振动也将使其它分子的平均振幅增加。热运动能量就是这样借助于相互联接的分子的频繁的振动逐层地传递开去的一般液体和固体的热传导系数较低。但是金属例外, 因为在金属或在熔化的金属中均存在自由电子气体, 它们是参与热传导的主要角色, 所以金属的高电导率是与高热导率相互关联的。

*§3.3. 2热欧姆定律

若把温度差 ΔT 称为“温压差”(以 $-\Delta U_T$ 表示, 其下角 T 表示“热”, 下同), 把热流 \dot{Q} 以 I_T 表示, 则可将一根长为 L 、截面积为 A 的均匀棒达到稳态传热时的傅里叶定律改写为

$$I_T = \kappa \frac{\Delta U}{L} \cdot A \text{ 或 } \Delta U_T = \frac{L}{\kappa A} I_T = R_T I_T \quad (3.16)$$

其中

$$R_T = \frac{L}{\kappa A} = \frac{\rho_T L}{A} \quad (3.17)$$

称为热阻, 而 $\rho_T = \frac{1}{\kappa}$ 称为热阻率。可发现(3.16)式、(3.17)式分别与欧姆定律及电阻定律十分类似, 我们可把它们分别称为热欧姆定律与热阻定律。它主要适用于均匀物质的稳态传热。与电阻的串并联相类似, 热阻也可出现串并联的情况。

[例3.5] 有三块热导率分别为 $\kappa, \kappa_2, \kappa_3$, 厚度分别为 d_1, d_2, d_3 , 截面积都为 A 的相同形状的平板 A 、 B 、 C 整齐地叠合在一起后分别与温度为 T_1 及 T_2 的两个热源相接触, 试求达稳态时在单位时间内流过的热量。

[解] 利用热阻串联公式

$$R_T = R_{T1} + R_{T2} + R_{T3} = \frac{d_1}{\kappa_1 A} + \frac{d_2}{\kappa_2 A} + \frac{d_3}{\kappa_3 A} = \frac{d}{A} \left(\frac{1}{\kappa_1} + \frac{1}{\kappa_2} + \frac{1}{\kappa_3} \right)$$

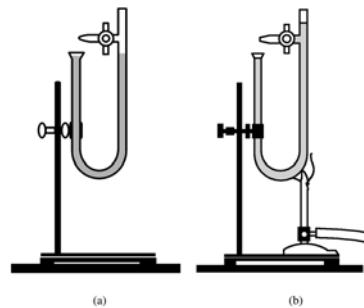
$$Q = I_T = \frac{\Delta U_T}{R_T} = \frac{\Delta T \cdot A}{d \left(\frac{1}{\kappa_1} + \frac{1}{\kappa_2} + \frac{1}{\kappa_3} \right)} = \frac{(T_2 - T_1) A_{\kappa_1 \cdot \kappa_2 \cdot \kappa_3}}{d(\kappa_1 \kappa_2 + \kappa_2 \kappa_3 + \kappa_3 \kappa_1)}$$

由 (3.16) 式知

§ 3.5 对流传热

§ 3.5.1 自然对流 *大气环流 *人的体温调节

所谓对流传热是指借助流体流动来达到传热的过程。在自然对流中驱动流体流动的是重力。对流传热有自然对流与强迫对流之分。当流体内部存在温度梯度, 进而出现密度梯度时, 较高温处流体密度一般小于较低温处流体的密度。若密度由小到大对应的空间位置是由低到高, 则受重力作用流体发生流动。自然对流的演示实验如下图一所示。



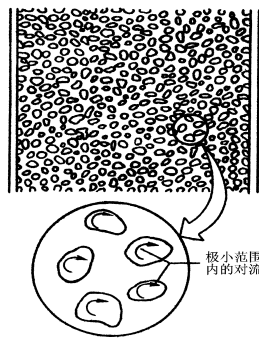
三、自然对流的实例:

1. 大气环流

大气环流是全球范围的大尺度大气运行的综合现象, 其运行范围可达数千公里, 垂直尺度可达10km, 时间尺度一般在两天以上。大气环流是大气中热量、动量、水气输送和交换的重要方式, 是形成各种天气和气候的主要因素。

2. 太阳能热水器

3. 阻止自然对流的多孔绝热技术



由表3.3可见, 纯金属是高热导率材料, 其热导率尤以银和铜最高; 空气的热导率最小, 仅为 $0.024 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。玻璃的热导率为 $0.8 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 但做成玻璃纤维其热导率降为 $0.04 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, 其原因是玻璃纤维中有很多小空气隙。多孔性物质不仅能增加热阻, 而且能有效减少自然对流传热。

图3.8 多孔隔热技术

四、强迫对流

强迫对流传热是指在非重力驱动下使流体作循环流动, 从而进行热量传输的过程。

在热泵型空调器中, 在室内机及室外机中均配有风机, 这就是一种强迫对流传热, 它能增加热量的散发。人的体温调节也是借助强迫对流传热。当下丘脑检测到血液温度稍有升高时, 汗腺被激活, 汗从皮肤表面分泌出, 蒸发并吸收汽化热, 热量不断从皮肤散发。血液循环源源不断将热量从体内带到体表, 从而使体

内温度降低。在这里血管相当于水管，皮肤相当于散热器，而心脏相当于水泵。

*§3.5.2 牛顿冷却定律

(一) 牛顿冷却定律

在实际的传热过程中，热传导、辐射与对流这三种形式一般都存在，其过程较为复杂。但对于固体热源，当它与周围媒质的温度差不太大（约 50°C 以下）时，热源向周围传递的热量 \dot{Q} 是与温度差成正比，其经验公式就是牛顿冷却定律。

$$\dot{Q} = hA(T - T_0) \quad (3.22)$$

式中 T_0 为环境温度； T 为热源温度， A 为与热源接触的表面积， h 为一与传热方式等有关的常数，称热适应系数。对于一结构固定的物体（例如某一建筑物），也可将（3.22）式写为如下形式

$$\dot{Q} = a(T - T_0) \quad (3.23)$$

*§3.5.3 热管

热管是在气、液两相对流时伴随有相变传热的传热元件，它是一种结构较复杂、效率高的传热元件。其构造为两端封团的圆形金属管，如图3.9所示。

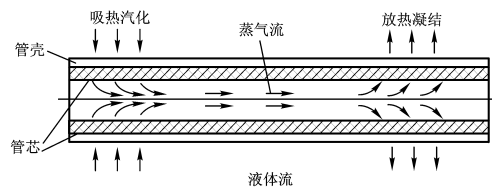


图3.9 热管

由于液体的汽化热很大，故传热效率较高，其传热效率可远高于银、铜等良导体。

§ 3.6 气体分子平均自由程

气体的输运过程来自分子的热运动。气体分子在运动过程中经历十分频繁的碰撞。碰撞使分子不断改变运动方向与速率大小，使分子行进了十分曲折的路程。碰撞使分子间不断交换能量与动量。而系统的平衡也需借助频繁的碰撞才能达到。本节将介绍一些描述气体分子间碰撞特征的物理量：碰撞截面、平均碰撞频率及平均自由程。

§ 3.6.1 碰撞（散射）截面

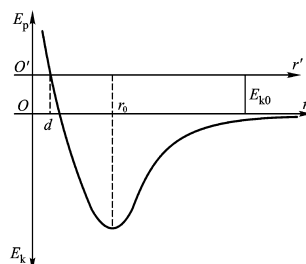
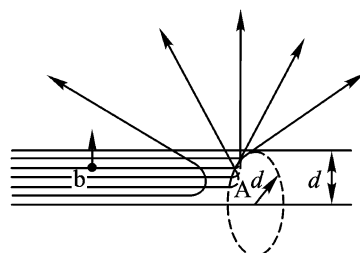


图3.10是对分子碰撞过程较为直观而又十分简单的定性分析，在分析中假定两分子作的是对心碰撞。

图3.10 两分子做对心碰撞



实际上两分子作对心碰撞概率非常小，大量发生的是非对心碰撞。下面讨论非对心碰撞。图3.11表B分子

(均视作重点) 平等射向静止的A分子时, B分子的轨迹线, A分子的重心在O。

图3.11 碰撞截面

由图可见, B分子在接近A分子时受到A的作用而使轨迹线发生偏折.若定义B分子射向A分子时的轨迹线与离开A分子时的轨迹线间的夹角为偏折角。则偏折角随B分子与O点间垂直距离 b 的增大而减小.令当 b 增大到偏折角开始变为零时的数值为 d ,则 d 称为分子有效直径。由于平行射线束可分布O的四周, 这样就以O为圆心“截”出半径为 d 的垂直于平行射线束的圆。所有射向圆内区域的视作质点的B分子都会发生偏折, 因而都会被A分子散射。所有射向圆外区域的B分子都不会发生偏折, 因而都不会被散射。故该圆的面积 $\sigma = \pi d^2$ 为分子散射截面, 也称分子碰撞截面。

在碰撞截面中最简单的情况是**刚球势**。这时, 不管两个同种分子相对速率多大, 分子有效直径总等于刚球的直径.对于有效直径分别为 d_1 、 d_2 的两刚球分子间的碰撞, 其碰撞截面为

$$\sigma = \frac{1}{4} \pi (d_1 + d_2)^2 \quad (3.25)$$

对刚性分子碰撞截面可形象化地比喻为古代战争用的盾牌, 而被碰撞的其它视为质点的B分子可比喻为箭。

§ 3.6.2 分子间平均碰撞频率

研究气体分子之间的碰撞时, 我们更关心的是单位时间内一个分子平均碰撞了多少次, 即**分子间的平均碰撞频率**。在上一节讨论碰撞截面时假定视作盾牌的被碰撞的A分子静止, 视作质点的B分子相对A运动, 去碰撞A.现在反过来, 认为所有其它分子都静止, 而A分子相对于其它分子运动, 显然A分子的碰撞截面这一概念仍适用.这时A分子可视为截面积 σ 的一个圆盘, 圆盘沿圆盘中心轴方向以 v_{12} 速率运动.这相当于一盾牌以相对速率 v_{12} 向前运动, 而“箭”则改为悬浮在空间中的一个个小球。圆盘每碰到一个视作质点的其它分子就改变运动方向一次, 因而在空间扫出如图3.12那样的其母线呈折线的“圆柱体”。

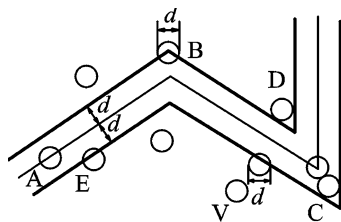


图3.12 分子碰撞频率

只有那些其质心落在圆柱体内的分子才会与A发生碰撞。例如图中的B和C分子的质心都在圆柱体内, 它们都使A分子改变运动方向, 而图中其它分子的质心均在圆柱体外, 它们都不会与A相碰撞。单位时间内A分子所扫出的“圆柱体”中的平均质点数, 就是分子的平均碰撞频率 \bar{Z}

$$\bar{Z} = n \cdot \pi d^2 \cdot \bar{v}_{12} \quad (3.26)$$

其中 n 是气体分子数密度, \bar{v}_{12} 是A分子相对于其它分子运动的平均速率。对于同种气体, $\bar{v}_{12} = \sqrt{2}\bar{v}$ 。其证明见例3.10。因而处于平衡态的化学纯理想气体中分子平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma \quad (3.27)$$

其中 $\sigma = \pi d^2$ 。因为 $p = nkT, \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$
故(3.27)式也可改写为

$$\bar{Z} = \frac{4\sigma p}{\sqrt{\pi m k T}} \quad (3.28)$$

说明在温度不变时压强越大(或在压强不变时, 温度越低)分子间碰撞越频繁。

[例3.9] 估计在标准状况下空气分子的平均碰撞频率。

[解] 可求得标准状况下空气分子平均速率为 $446 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 洛施密特常量为 $2.7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ [见(1.16)]

式]设空气分子有效直径为 $3.5 \times 10^{-10} \text{m}$, 将它们代入(3.27)式, 可得

$$\bar{Z} = \sqrt{2} n \bar{v} \pi d^2 = 6.5 \times 10^9 \text{s}^{-1} \quad (3.29)$$

说明分子间的碰撞十分频繁, 一个分子一秒钟内平均碰撞次数达 10^9 数量级。

[例3.10] 设处于平衡态的混合理想气体由“1”与“2”两种分子组成, “1”分子与“2”分子的平均速率分别为 \bar{v}_1 与 \bar{v}_2 , 试用近似证法求出“1”分子相对于“2”分子运动的相对运动平均速率 \bar{v}_{12} , 并证明对于纯气体, 分子间相对运动的平均速率 $\bar{v}_{12} = \sqrt{2}\bar{v}$, 其中 \bar{v} 为该纯气体的分子相对于地面运动的平均速率。

[解] 因为相对运动速率是相对速度矢量的大小(即绝对值), 故

$$v_{12}^2 = |\mathbf{v}_{12}|^2 = (\mathbf{v}_{12})^2$$

而相对速度矢量可写为 $\mathbf{v}_{12} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$, 其中 \mathbf{v}_2 与 \mathbf{v}_1 是从地面坐标系看“2”及“1”分子的速度矢量, 故

$$(\mathbf{v}_{12})^2 = (\mathbf{v}_2)^2 - 2\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{v}_1 + (\mathbf{v}_1)^2$$

在等式两边取平均

$$\overline{(\mathbf{v}_{12})^2} = \overline{(\mathbf{v}_2)^2} - 2\overline{\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{v}_1} + \overline{(\mathbf{v}_1)^2} \quad (3.30)$$

其中 $\overline{\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{v}_1}$ 表示一个分子的速度在另一个分子速度方向上的投影的平均值, 设 \mathbf{v}_2 、 \mathbf{v}_1 间夹角为 θ , 则

$$\overline{\mathbf{v}_2 \cdot \mathbf{v}_1} = \overline{v_1 \cdot v_2 \cos \theta}$$

考虑到理想气体分子的速度的大小与方向是相对独立的, $v_1 v_2$ 与 $\cos \theta$ 的乘积的平均值应等于其平均值的乘积。用球坐标可以证明, $\cos \theta$ 这一偶函数的平均值为零, 故

$$\overline{v_1 v_2 \cos \theta} = \overline{v_1 v_2} \cdot \overline{\cos \theta} = 0$$

这时(3.30)式可写成 $\overline{v_{12}^2} = \overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}$

利用近似条件

$$\overline{v_{12}^2} \simeq (\overline{v_{12}})^2, \overline{v_1^2} \simeq (\overline{v_1})^2, \overline{v_2^2} \simeq (\overline{v_2})^2$$

上式又可写为

$$\begin{aligned} (\overline{v_{12}})^2 &= (\overline{v_1})^2 + (\overline{v_2})^2, \\ \overline{v_{12}} &= \sqrt{(\overline{v_1})^2 + (\overline{v_2})^2} \end{aligned} \quad (3.31)$$

这一公式也可用于混合理想气体中异种分子之间的平均相对运动速率的计算, 这时其中的 $\overline{v_1}$ 及 $\overline{v_2}$ 分别是这两种气体分子的平均速率。对于同种气体

$$\overline{v_1} = \overline{v_2} = \bar{v}, \text{ 故 } \overline{v_{12}} = \sqrt{2} \bar{v} \quad (3.32)$$

*§3.6.3 气体分子间相对运动速率分布

前面我们在讨论气体分子碰撞频率时, 认为其它分子都不动, 只有某一分子在运动。实际上所有分子都在运动。所以坐标系应取在其中某个分子质心上, 以便求出气体分子按相对运动速率 v_{12} 的概率分布。由(3.31)式

$$\overline{v_{12}} = \sqrt{(\overline{v_1})^2 + (\overline{v_2})^2}$$

可知, 混合理想气体分子中质量为 m_A 的A种分子与质量为 m_B 的B种分子间的平均相对运动速率为

$$\begin{aligned} \overline{v_{12}} &= \sqrt{(\overline{v_A})^2 + (\overline{v_B})^2} \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A} + \frac{8kT}{\pi m_B}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} \end{aligned} \quad (3.33)$$

其中 μ 为折合质量

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

将 (3.33) 式与麦克斯韦分布的平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 相比较, 可知平均相对运动速率与平均速率的差异仅在于分子质量的不同。只要将作相对运动的分子的折合质量 μ 替代相同温度下的麦克斯韦速率分布中的分子质量 m , 就可得到异种分子间相对运动速率, 故

$$f(v_{12})dv_{12} = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{\mu v_{12}^2}{2kT}\right) \cdot v_{12}^2 dv_{12} \quad (3.34)$$

显然, 利用 (3.34) 式所求出的平均相对运动速率就是 (3.33) 式。用较严密的方法所导出的混合理想气体异种分子间相对运动速率分布与平均相对运动速率, 其结果是完全一致的。平均相对运动速率及相对运动速率分布在混合理想气体及化学反应动力学的微观过程分析中是十分重要的。

§ 3.6.4 气体分子平均自由程

理想气体分子在两次碰撞之间可近似认为不受到分子作用, 因而是自由的。分子两次碰撞之间所走过的路程称为自由程, 以 λ 表示。任一分子的任一个自由程的长短都有偶然性, 自由程的平均值 $\bar{\lambda}$ 是由气体的状态所唯一地确定。一个平均速率为 \bar{v} 的分子, 它在 t 秒内平均走过的路程为 $\bar{v}t$ 。它受到 $\bar{Z}t$ 次碰撞, 故平均两次碰撞之间的走过的距离即为平均自由程

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}t}{\bar{Z}t} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} \quad (3.35)$$

将 (3.27) 式代入 (3.35) 式可得

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (3.36)$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (3.37)$$

(3.36) 式表示对于同种气体, $\bar{\lambda}$ 与 n 成反比, 而与 \bar{v} 无关。(3.37) 式则表示同种气体在温度一定时, $\bar{\lambda}$ 仅与压强成反比。

[例3.1] 试求标准状况下空气分子的平均自由程。

[解] 标准状况下空气分子的平均速率为 $446 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 平均碰撞频率为 $\bar{Z} = 6.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, 将它们代入 (3.35) 式,

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = 6.9 \times 10^{-8} \text{ m}$$

我们知道空气分子有效直径 d 约为 $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$, 可见标准状况下

$$\bar{\lambda} \approx 200d$$

*§3.6.5 化学反应动力学 催化剂与酶

(一) 化学反应动力学

化学反应动力学是研究化学反应速率的一门科学, 也称为化学动力学。利用分子动理论研究化学反应的碰撞理论是其中一个重要领域。碰撞理论假定化学反应的发生是借助分子间的非弹性碰撞来实现的。例如 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 的气体化学反应, 就是在两个氢分子与一个氧分子三者同时碰撞在一起时才可能发生。其逆反应 (两个水蒸气分子碰在一起生成两个氢分子及一个氧分子) 也可存在。化学反应除要求分子间相互碰撞外, 还要求参与反应的相互碰撞的分子间的相对速率应大于某一最小数值。即使是放热反应, 也只有在其相对运动动能超过某一数值 E^* (称为活化能或活化能) 时, 反应才能发生。图3.13表示 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 化学反应中能量变化的情况。

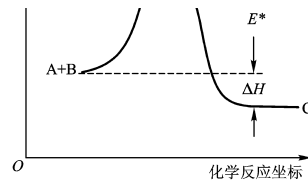


图3.13 化学反应坐标

由图可见, A+B的能量水平线要比C的能量水平线高 ΔH 的能量, ΔH 称为反应热, 见式(4.29)。图中的 $\Delta H < 0$, 说明这是一放热反应。但是A和B碰撞并不一定能发生反应, 只有A和B一起“爬过”高为 E^* 的能量“小丘”后才能进入另一能量更低的“深谷”而成为C。同样C需“爬过” $E^* + |\Delta H|$ 的更高的能量“小丘”后才

能分解为A和B。气体化学反应中能“爬过”小丘的能量来源于相对运动动能 $\frac{mv_{12}^2}{2}$ 。只有相互碰撞分子间的相对运动速率 v_{12} 大于某一最小速率 v_{\min} , 化学反应才能发生。 v_{\min} 应满足如下关系 $E^* = \frac{1}{2}mv_{\min}^2$

(二) 催化剂与酶

我们知道催化剂在化学反应中能加快反应速度, 而其本身的数量和化学性质, 在反应前后均不变。它所以能加快反应速率, 主要是因为它参与反应, 改变了反应途径, 而新的途径所需激活能 E^* 较小, 因而可在较低温度、压强下发生反应, 或明显提高化学反应速率。酶是一类活细胞产生的具有催化活性和高度专一性的特殊蛋白质。不论是动植物, 还是人体内的各种反应都是在酶的催化作用下进行的, 没有酶就没有生命。**酶和其它催化剂一样, 也是通过降低激活能 E^* 来加速反应速度的。**

酶和一般的催化剂不同的是;

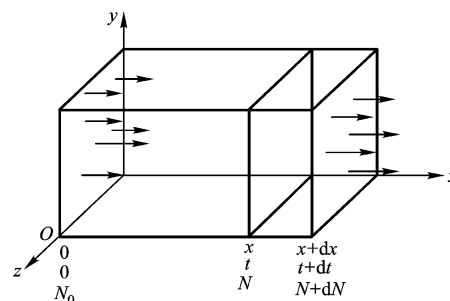
①酶的催化作用都在比较温和条件下进行(例如温度在室温下), 但在体外, 酶比一般催化剂易于失活; ②酶的催化效率高于一一般催化剂(比无机催化剂高 $10^6 \sim 10^{13}$ 量级); ③酶具有高度专一性, 它与锁和钥匙一样要求严格契合才能发生反应; ④酶的激活性质是受调节和控制的, 从而保证生物机体能有条不紊地新陈代谢。

霍普金斯(Hopkins)由于首先注意到酶的催化作用而获诺贝尔生理奖。

§ 3.7 气体分子碰撞的概率分布

前面引入的分子间碰撞的平均频率及平均自由程, 虽然它们均能表示分子间碰撞的主要特征, 但不能反映分子间碰撞的随机性质。另外, 我们在以前推导气体分子碰壁数及气体压强公式时都有没考虑分子之间的碰撞。**严格说来应考虑在单位时间内射向单位面积器壁的分子中, 总有一些分子因与其它分子碰撞而改变方向、不能抵达器壁这一因素。**实际上, 若一分子在 $x=0$ 处刚好被碰撞过, 则以后遭受第二次碰撞的时间完全是随机的。所以它在两次碰撞之间走过的路程也是随机的。为了描述这种随机性质, 必须找到它在 x 到 $x+dx$ 范围内受到碰撞的概率, 即分子的自由程处于 x 到 $x+dx$ 范围内的概率。

§ 3.7.1 气体分子的自由程分布



导出分子自由程分布的一种方法是制备 N_0 个分子所组成的分子束。分子束中的分子恰好在同一地点($x=0$ 处)刚被碰过一次, 以后都向 x 方向运动。分子束在行进过程中不断受到背景气体分子的碰撞, 使分子数逐渐减少。只要知道分子束在 x 到 $x+dx$ 范围内所减少的分子数 dN 即可得到自由程分布。在验证麦克斯威速率分布实验中, 若分子源中气体的平均自由程较短, 而在分子源外由真空泵抽真空的气体的压强很低, 因而分子平均自由程要比分子源中的平均自由程长得多, 就可近似认为, 从分子源的小孔逸出的分子都是在小孔附近刚被碰撞过一过后逸出的。这样就近似地制备了在 $t=0$ 时刻(即气体分子逸出小孔的时刻), $x=$

0处（即在小孔位置）恰好都碰撞过一次的，向相同方向（ x 轴方向）运动的 N_0 个分子。将这一束分子放大后即如图3.11所示。

图3.11

假如在 t 时刻、 x 处剩下 N 个分子，经过 dt 时间，分子束运动到 $x+dx$ 处又被碰撞掉； dN 个分子（即自由程为 x 到 $x+dx$ 的分子数为 $-dN$ ，因为 dN 是减少的分子数 $dN < 0$ ，故要加个绝对值。又因 dx —是很短的距离，可认为在 $x \sim x+dx$ 距离内所减少的分子数 dN 与 x 处的分子数 N 成正比，也与 dx 的大小成正比。设其比例系数为 K ，则

$$-dN = KNdx, \frac{dN}{N} = -Kdx \quad (3.48)$$

对上式积分，可得

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\int_0^x Kdx \text{ 即 } N = N_0 \exp(-Kx) \quad (3.49)$$

(3.49)式表示从 $x=0$ 处射出的刚碰撞过的 N_0 个分子，它们行进到 x 处所残存的分子数， N 是按指数衰减的。

对(3.49)式之右式两边微分，有

$$\begin{aligned} -dN &= KN_0 \exp(-Kx) dx \\ \frac{-dN}{N_0} &= K \exp(-Kx) dx \end{aligned} \quad (3.50)$$

既然 $(-dN)$ 表示 N_0 个分子中自由程为 $x \sim x+dx$ 的平均分子数，则 $(\frac{-dN}{N_0})$ 是分子的自由程在 x 到 $x+dx$ 范围内的概率。故(3.50)式是分子自由程的概率分布。

导出了自由程分布后，就可求平均自由程 $\bar{\lambda}$

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\infty} \exp(-Kx) x dx = \frac{1}{K} \quad (3.51)$$

将(3.51)式代入(3.50)式及(3.49)式，就有

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.52)$$

$$-\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) dx \quad (3.53)$$

(3.52)是分子束行进到 x 处的残存的概率，也是自由程从 x 到无穷大范围内的概率。(3.53)式是以 $\bar{\lambda}$ 来表示的自由程分布，它也就是分子在 x 到 $x+dx$ 距离内受到碰撞的概率 $P(x) dx$

$$P(x) dx = -\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) dx \quad (3.54)$$

若 $P(x) = -\frac{dN}{N_0} dx$ 为纵坐标， x 为横坐标，将(3.54)式画成图线就如图3.12

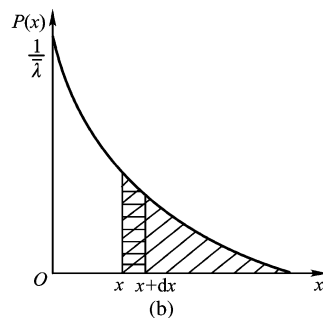


图3.12

其中打斜线区域的面积表示了(3.52)式的残存概率。打水平线条的面积表示(3.53)式中自由程为 $x \sim x+dx$ 范围的概率。

* § 3. 7. 2 气体分子碰撞时间的概率分布

图3.12中若不是按照坐标 x 来表示碰撞概率, 而是经过坐标 x 处的时刻 t 来表示碰撞概率, 就得到碰撞时间的概率分布。简单地考虑, 可认为每一分子都以平均速率 \bar{v} 运动, 因而 $x = \bar{v}t$, $\bar{\lambda} = \bar{v}\bar{\tau}$, 其中 $\bar{\tau}$ 为两次碰撞

时间所经历的平均时间(显然它表示平均碰撞频率的倒数, $\bar{\tau} = \frac{1}{\bar{z}}$)。将它们代入到(3.54)式中可得

$$P(t)dt = \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right)dt \quad (3.55)$$

这就是分子按碰撞时间的概率分布公式。

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right) \quad (3.56)$$

表示在 t 时刻残存分子的概率, 或者说是分子在 t 到 ∞ 时间中被碰撞的概率, 而 $\bar{\tau}$ 表示分子束中的分子数减少为 $(1/e)$ 所需的时间。

§ 3. 8 气体输运系数的导出

在§ 3.1-§ 3.3中已介绍过气体输运现象的宏观规律, 并说明气体的黏性、热传导及扩散来源于不均匀气体中的无规热运动, 在交换分子对的同时分别把分子原先所在区域的宏观性质(动量、能量、质量)输运到新的区域。本节将利用分子碰撞截面及分子平均自由程来导出气体输运系数的表达式。

重要说明:

(1) 这里的“输运过程都是近平衡的非平衡”过程, 空间不均匀性(如温度梯度、速度梯度、分子数密度梯度)都不大, 因而不必管分子以前的平均数值如何, 它经过一次碰撞后就具有在新的碰撞地点的平均动能、平均定向动量及平均粒子数密度。

(2) 在这里所讨论的气体是既足够稀薄(气体分子间平均距离比起分子的大小要大得多, 这里理想气体的特征), 但又不是太稀薄(它不是“真空”中气体的输运现象)。

§ 3. 8. 1 气体黏性系数的导出

(一) 气体的黏性系数

在层流流体中, 每个分子除有热运动动量外, 还叠加上定向动量。因为热运动动量的平均值为零, 故只需考虑流体中各层分子的定向动量, 设想有一与定向动量方向平行, 与 Z 轴垂直的某一中性平面, 它的 Z 轴

坐标 Z_0 。假定有 $\frac{n}{6}$ 个分子向 Z_0 方向运动, 每个分子速率为 \bar{v} , Δt 时间内从上方穿过 z_0 平面上的 ΔA 面积元向下运动的平均分子数为 $n \bar{v} \Delta A \Delta t / 6$ 。若再假设所有从上面(或从下面)穿越 z_0 平面的分子, 平均说来分别是在 $(z_0 + \bar{\lambda})$ 或 $(z_0 - \bar{\lambda})$, 每个质量为 m 的分子的定向动量分别为 $mu_x(z_0 + \bar{\lambda})$ 及 $mu_x(z_0 - \bar{\lambda})$,

$$\left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ 时间内越过 } z = z_0 \text{ 平面的} \\ \Delta A \text{ 面积向上输送的总动量} \end{array} \right] = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot mu_x(z_0 - \bar{\lambda}) \Delta A \Delta t$$

$$\left[\begin{array}{l} \Delta t \text{ 时间内越过 } z = z_0 \text{ 平面的} \\ \Delta A \text{ 面积向下输送的总动量} \end{array} \right] = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot mu_x(z_0 + \bar{\lambda}) \Delta A \Delta t$$

将上面的两式相减即得从下方通过 z_0 平面 ΔA 面积向上方净输送的总动量

$$\{\text{净动量运输}\} = \frac{1}{6} n \bar{v} [mu_x(z_0 - \bar{\lambda}) - mu_x(z_0 + \bar{\lambda}) \Delta A \Delta t]$$

将上式除以 Δt 即得 z_0 平面内的切应力。这就是黏性力

$$f = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot m [u_x(z_0 - \bar{\lambda}) - u_x(z_0 + \bar{\lambda}) \Delta A] \quad (3.57)$$

考虑到在近平衡的非平衡条件下, 气体定向运动的速度梯度 $\left(\frac{\partial u_x}{\partial z}\right)$ 较小, 另外气体的压强也并非很低,

因而分子平均自由程 $\bar{\lambda}$ 并不很大, 这说明在 z 方向间距为 $\bar{\lambda}$ 的范围内, 定向速率的变化作泰勒级数展开并取一级近似, 有

$$u_x(z_0 + \bar{\lambda}) \simeq u_x(z_0) + \left(\frac{\partial u_x}{\partial z}\right) \bar{\lambda} \quad (3.28)$$

$$u_x(z_0 - \bar{\lambda}) \simeq u_x(z_0) - \left(\frac{\partial u_x}{\partial z}\right) \bar{\lambda} \quad (3.59)$$

将(3.58)式与(3.59)式代入(3.57)式, 可得

$$f = \frac{1}{6} n \bar{v} m \left[-2 \left(\frac{\partial u_x}{\partial z}\right) \bar{\lambda} \right] \Delta A \quad (3.60)$$

将(3.60)式与(3.1)式比较后即可知黏性系数为

$$\eta = \frac{1}{3} n \bar{m} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (3.61)$$

利用气体的密度 $\rho = nm$ 的关系, 上式可写为 $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$ (3.62)

(二)讨论

(1) η 与 n 无关。若在(3.61)式中利用

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

的关系, 则有

$$\eta = \frac{\bar{m} \bar{v}}{3\sqrt{2} \sigma} \quad (3.63)$$

(2) η 仅是温度的函数。若认为气体分子是刚球, 其有效碰撞截面 $\sigma = \pi d^2$ 为常数, 则利用 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$, 由(3.63)式可得

$$\eta = \frac{2}{3\sigma} \sqrt{\frac{km}{\pi}} \cdot T^{1/2} \propto \frac{T^{1/2}}{\sigma} \quad (3.64)$$

说明 η 与 $T^{1/2}$ 成正比。

(3) 利用(3.64)式可以测定气体分子碰撞截面及气体分子有效直径的数量级。在三个输运系数中, 实验最易精确测量的是气体的黏性系数, 利用黏性系数的测量来确定气体分子有效直径是较简便的。

(4) 黏性系数公式的适用条件为 $d \ll \bar{\lambda} \ll L$ (3.66)

至于 $\bar{\lambda} \approx L$ 或 $\bar{\lambda} > L$ 的稀薄气体的输运性质将在下一节讨论。

(5) 采用不同近似程度的各种推导方法的实质是相同的。上面对 η 的推导中采用了如下近似: ① $\Gamma \simeq \frac{n\bar{v}}{6}$;

② 平均说来从上(或下)方穿过 z_0 平面的分子都是在 $z_0 + \bar{\lambda}$ (或 $z_0 - \bar{\lambda}$) 处经受一次碰撞的; ③ 未考虑分子在从上(或下)方穿过 z_0 平面时的碰撞概率。若进一步考虑碰撞概率, 可证明: 平均说来从上(或

下)方穿过 z_0 平面的分子都是在 $z_0 + \frac{2\bar{\lambda}}{3}$ (或 $z_0 - \frac{2\bar{\lambda}}{3}$) 处遭受上碰撞的, 而单位时间内从上(或下)方穿

过 z_0 平面上单位面积的分子是 $\frac{n\bar{v}}{4}$ 个, 由此仍可求得 $\eta = \frac{\rho \bar{v} \bar{\lambda}}{3}$ 。

即使是这种较为严密细致的推导, 其中仍有一定的近似, 其结果与实验仍有一定差别, 更深层次的讨论要利用非平衡态统计, 其数学处理要复杂得多。实际上, 所有不同层次的各种推导方法的实质都是相同的, 所得结果其数量级一致。对于初学者来说, 应该首先关心输运系数与哪些物理量有关? 它的数量级是多少? 至于公式中的系数, 在不影响数量级的情况下是次要的。推导中应特别注意其物理思想, 至于

为什么在推导中用 $\frac{\bar{nv}}{6}$ 而不用 $\frac{\bar{nv}}{4}$, 为什么是在 $2\bar{\lambda}$ 距离内而不是在 $2 \times \frac{2\bar{\lambda}}{3}$ 距离内交换粒子对等等, 可暂时不必细究。

§ 3. 8. 2 气体热传导系数的导出

(一) 气体的热导系数

气体热传导是在分子热运动过程中交换分子的同时所伴随的能量传输, 其讨论方法与上节类同。不同仅是在 z 轴方向不存在定向运动速率梯度, 而存在温度梯度。现假设在 $z_0 + \bar{\lambda}$ 处及 $z_0 - \bar{\lambda}$ 处的温度分别为

$T(z_0 + \bar{\lambda})$ 及 $T(z_0 - \bar{\lambda})$ 。若 $\frac{\partial T}{\partial z}$ 的数值较小, 就可假定恰在 $z_0 \pm \bar{\lambda}$ 处碰撞过的分子的平均动能仅与 $T(z_0 \pm \bar{\lambda})$ 有关, 而与碰撞前的动能大小无关。

$$\bar{\varepsilon}(z_0 - \bar{\lambda}) \simeq \bar{\varepsilon}(z_0) - \bar{\lambda} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial z}, \bar{\varepsilon}(z_0 + \bar{\lambda}) \simeq \bar{\varepsilon}(z_0) + \bar{\lambda} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial z}$$

$Z_0 + \bar{\lambda}$ 平面与 $Z_0 - \bar{\lambda}$ 平面间的分子在 z_0 平面上交换分子对的同时也交换了热运动动能, 因而产生了热量的输运。在单位时间内, 在单位截面上流过的热量为

$$J_T \simeq \frac{1}{6} \bar{nv} \left\{ \left[\bar{\varepsilon}(z_0) - \bar{\lambda} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial z} \right] - \left[\bar{\varepsilon}(z_0) + \bar{\lambda} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial z} \right] \right\}$$

$$= -\frac{1}{3} \bar{nv} \bar{\lambda} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial z} \quad (3.67)$$

因为理想气体内能就是热运动能量, 而理想气体摩尔定体热容

$$C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT} = N_A \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \quad (3.68)$$

$$J_T = -\frac{1}{3} \bar{nv} \bar{\lambda} \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{1}{3} \bar{nv} \bar{\lambda} \frac{C_{v,m}}{N_A} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.69)$$

将上式与 (5.17) 式对照可得热导系数

$$\kappa = \frac{1}{3} \bar{nv} \bar{\lambda} \frac{C_{v,m}}{N_A} \quad (3.70)$$

利用 $\rho = nm$ 关系, 可以得到

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{v,m}}{M_m} \quad (3.71)$$

其中 M_m 是气体摩尔质量。

(二) 讨论

(1) 在 (3.67) 式中没有考虑到由于温度梯度不同, 会在 $z_0 + \bar{\lambda}$ 及 $z_0 - \bar{\lambda}$ 处产生气体分子数密度的差异及平均速率的差异, 故在 (3.70) 式及 (3.71) 式中的 $n, \rho, \bar{\lambda}$, 均应是气体平均温度所对应的数密度、密度及平均速率。

(2) 与黏性系数公式 (3.63) 式、(3.64) 式相类似, 刚性分子气体的热导率与数密度 n 无关, 仅与 $T^{1/2}$ 有关。利用 (3.37) 式及 (2.14) 式就可把 (3.70) 式化为

$$\kappa = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{km}{\pi}} \cdot \frac{C_{v,m}}{M_m} \cdot \frac{T^{1/2}}{\sigma} \quad (3.72)$$

(3) 与 (3.62) 式类似, (3.71) 式适用于温度梯度较小, 满足 $d \ll \bar{\lambda} \ll L$ 条件的理想气体。

§ 3. 8. 3 气体扩散系数的导出

(一)气体的扩散系数

设容器内含有一种有标记的分子[例如有放射性的 CO_2 (^{14}C)]和无标记的同类分子[例如 CO_2 (^{12}C)]所组成的混合理想气体。虽然总的分子数密度及温度都是均匀的,因而不存在宏观流动,但是只要有标记的分子在空间的分布不均匀,就会发生自扩散。现令 n 表示有标记分子的数密度,并认为仅在 z 轴方向存在

数密度梯度 $\frac{\partial n}{\partial z}$, 则与§3.8.1类似,可得在单位时间内在单位面积 z_0 平面上从下方净输运到上方的有标记的平均分子数(即粒子流密度)为

$$\begin{aligned} J_n &= \frac{1}{6} \bar{v} \cdot n(z_0 - \bar{\lambda}) - \frac{1}{6} \bar{v} \cdot n(z_0 + \bar{\lambda}) \\ &= -\frac{1}{3} \bar{v} \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right) \bar{\lambda} \end{aligned} \quad (3.73)$$

$$\text{扩散系数} \quad D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (3.74)$$

(二) 讨论

(1) 利用 $\bar{\lambda}, \bar{v}$ 公式可将上式化为

$$D = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{k^3}{\pi m}} \cdot \frac{T^{3/2}}{\sigma p} \quad (3.75)$$

这说明刚性分子气体的 D 与 η 、 κ 不同,它在 p 一定时与 $T^{3/2}$ 成正比,在温度一定时,又与 p 成反比。

(2) 由(3.75)式可看到,在一定的压强与温度下,扩散系数 D 与分子质量的平方根成反比。

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\sqrt{m_2}}{\sqrt{m_1}} \quad (3.76)$$

(3) (3.74)式适用的条件与黏性系数、热导系数类同,在此不再重复。

§ 3.8.4与实验结果的比较

[例3.13] 试估计标准状况下空气的黏性系数、热导率及扩散系数。

[解] 前面已估算出标准状况下空气的平均自由程 $\bar{\lambda} = 6.9 \times 10^{-8} \text{m}$ [见(3.38)式], 平均速率 $\bar{v} = 446 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 空气的摩尔质量为 0.029kg , 而空气密度为

$$\rho = \frac{0.029}{22.4} \times 10^{-3} = 1.29 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

利用(3.62)式、(3.71)式、(3.74)式,可得

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = 13 \times 10^{-6} \text{N} \cdot \text{sm}^{-2} \\ k &= \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{v,m}}{M_m} = 9.5 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ D &= \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} = 1.0 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

在上述计算中认为空气是刚性分子,它仅有三个平动、两个转动自由度,故 $C_{v,m} = \frac{5R}{2}$ 。将上述计算结果与表3.1、3.2、表3.3中所列出的实验测得的有关数据作比较,

$$\begin{aligned}
 \eta & \quad 0^{\circ}\text{C} \quad 17.1 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} \\
 & \quad 20^{\circ} \quad 18.2 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2} \\
 \kappa & \quad -74^{\circ}\text{C} \quad 18 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 & \quad 38^{\circ}\text{C} \quad 27 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 D & \quad \text{O}_2 - \text{空气} \quad 1.78 \times 10^{-5} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

可见在数量级上无多大差异,但其数值有一定偏差,它主要用于估计数量级。这也说明,前面所介绍的仅是关于输运过程微观分析的初级理论,它还存在相当大局限性。

3. 9稀薄气体中的输运过程

3. 9. 1稀薄气体的特征

上一节所讨论的气体要求它既满足理想气体条件,但又不是十分稀薄的,其分子平均自由程要满足如下条件: $d \ll \bar{\lambda} \ll L$, 其中 L 为容器特征线度, d 为分子有效直径。加上 $\bar{\lambda} \ll L$ 的限止条件, 是因为上一节所讨论的输运现象中考虑了分子之间的碰撞, 但未考虑到分子与器壁碰撞时也会发生动量和能量的传输等因素。

一般情况下, 分子在单位时间内所经历的平均碰撞总次数 \bar{Z} 应是分子与分子及分子与器壁碰撞的平均次数之和, 这里统一以下标 $m-m$ 表示分子与分子之间碰撞的诸物理量, 以下标 $m-w$ 表示分子与器壁碰撞的物理量, 而以下标 t 表示这两种同类物理量之和。

$$\bar{Z}_t = \bar{Z}_{m-m} + \bar{Z}_{m-w} \quad (3.81)$$

若在上式两边各除以平均速率 \bar{v} , 并令

这就是分子平均自由程的更为一般的公式。

考虑到 $\bar{\lambda}_{m-m}$ 就是以前所讲的分子与分子间碰撞的平均自由程, 则 (3.82) 式可为

$$\frac{1}{\bar{\lambda}_{m-m}} + \frac{1}{L} \quad (3.83)$$

显然, 只有当 $\lambda_{m-m} \ll L$ 时才有 $\bar{\lambda}_t \approx \bar{\lambda}$ 的关系。由此可见, 在 § 3.8 讨论的输运现象的限止条件是完全必要的。但是随着气体压强的降低, 当分子间碰撞的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 可与容器的特征尺寸 L 相比拟, 甚至要比 L 大得多时, 3.8 中所得的一些公式不再适用。

(二) 真空

对真空这一名词在物理上和工程技术上有完全不同的理解, 按照现代物理学的基础理论之一——量子场论, 物理世界是由各种量子系统所组成, 而量子场系统能量最低的状态就是真空。根据这种最新的认识, 真空并不是其词源的本意——“一无所有的空间”或“没有物质的空间”。

但在工程技术上所理解的真空技术, 是指使气体压强低于地面上大气气压的技术 (或称为负压) 气体稀薄的程度称为真空度。严格说来, 真空度的标准是相对的。充有气体的容器越大, 能称为高真空的气体的压强也应越低, 这是因为它要求所充气体的平均自由程也相应增大。

真空度常可分为如下几类: 极高真空与超高真空 ($\bar{\lambda} \geq L$)、高真空 ($(\bar{\lambda} > L)$)、中真空 ($(\bar{\lambda} > L)$)、低真空 ($\bar{\lambda} \leq L$)。

表3.5列出了气体某些性质随真空度变化的特征。

表3.5 真空度变化的某些特征

特 征	真空度				
	低	中	高	超高	极高
给定真空度的典型压强 (1.33×	760~1	1~10 ⁻³	10 ⁻³ ~10 ⁻⁷	10 ⁻⁷ ~10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰ 以下

$10^2 \text{N} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ Torr}$					
300K时分子数密度 (m^{-3})	$10^{25} \sim 10^{22}$	$10^{22} \sim 10^{19}$	$10^{19} \sim 10^{15}$	$10^{15} \sim 10^{11}$	10^{11} 以下
300K时分子间平均自由程 (m)	$10^{-8} \sim 10^{-5}$	$10^{-5} \sim 10^{-2}$	$10^{-2} \sim 10^2$	$10^2 \sim 10^6$	10^6 以上
热导系数、黏度与压强的关系	无关	由参量 $\bar{\lambda}/L$ 决定	正比于 压 强	正比于 压 强	正比于 压 强

从表中可见只有低真空时的输运特性才与 § 3.8 的公式符合较好。

§ 3. 9. 2 稀薄气体中的热导现象 黏性现象 扩散现象

在稀薄气体中, 最简单的是 $\bar{\lambda} \gg L$ 的超高真空气体 (我们在这里称它为极稀薄气体), 这时气体分子主要在器壁之间碰撞, 它们在与器壁碰撞的同时, 与器壁发生能量或动量的输运, 因而产生热导与黏性现象。

(一) 热传导现象

考虑有两块温度分别为 T_1 及 T_2 的平行平板, 平板之间的距离 L 比平板的线度小得多, 其中充有其平均自由程 $\bar{\lambda} \gg L$ 的气体。

分子在两器壁往返的运动过程中很少与其它分子相碰。分子在来回碰撞于温度为 T_1 及 T_2 器壁的同时, 把热量从高温传到低温, 这就是极稀薄气体中热传导的基本微观过程。

显然, 这时在气体中不存在温度梯度, 也没有傅里叶定律中那种热传导的概念。定义单位时间内从单位面积平行积平板上所传递的能量为热流密度:

$$\left[\begin{array}{l} \text{度器壁间来} \\ \text{传递的能量} \end{array} \right] \quad (3.84)$$

只要两器壁碰撞的温度差 $\Delta T = T_1 - T_2 \ll T_1$, 就可以认为, 只要与温度为 T_1 (或 T_2) 的器壁碰撞过一次, 这一分子的平均能量就变为 $\frac{ikT_1}{2}$ 或 $\left(\frac{ikT_2}{2} \right)$, 其中 i 的数值由对能量均分定理作实际贡献的自由度所

决定, 显然一个分子在两器壁间来回碰一次传递的平均能量为 $\frac{ik(T_1 - T_2)}{2}$ 。单位时间内, 碰撞在单位面

积器壁上的平均分子数为 $\frac{\bar{n}v}{6}$, 则热流密度

$$\begin{aligned} J_T &= -\frac{1}{6} \bar{n} v \cdot \frac{1}{2} ik(T_1 - T_2) \\ &= \frac{1}{6} \bar{n} v \cdot \frac{C_{v,m}}{N_A} (T_1 - T_2) \end{aligned} \quad (3.85)$$

J_r 与真空夹层厚度 L 无关。

传热量正比于分子数密度 n , 因而正比于压强 p , p 越小, 热流密度 J_r 越小, 这就是真空绝热技术的基本原理。需要说明的是, 虽然上面的讨论是针对超高真空气体进行的, 但对 $L < \bar{\lambda}$ 的高真空气体也能近似适用。

英国物理学家杜瓦 (Dewar) 在首次液化氢气 (其温度为 20K) 时, 为了能保存很难液化且汽化热很少的液氢而设计了杜瓦瓶 (热水瓶就是一种杜瓦瓶)。杜瓦瓶两层壁间气体的真空度越好, 绝热性能就越好。同时为了降低辐射传热, 因而在夹层玻璃的内壁上镀银, 以减少热辐射吸收率 α , 从而降低辐射传热量。技术有很广泛的应用。在工程上的多屏绝热技术, 其原理见下例。

[例3.14] 在杜瓦瓶的真空夹层中平行插上 N 块热屏, 试问这时由气体的热传递所产生的热流密度是原来的多少倍?

[解] 只要热屏足够多, 就可认为气体只要与器壁 (或任一热屏) 碰撞一次后, 它就具有该器壁 (或热屏) 所对应的平均能量。现以第 n 块屏为研究对象, 设该屏的温度为 T_n 。以第 n 块屏为研究对象, 传热达稳态时, 其热量收支达到平衡, 它的温度不再改变, 因而有 $\phi_n = \phi_{n-1} = \phi$, 其中 ϕ 为整个夹层的热流密度,

故

$$-\frac{1}{6}nv \cdot \frac{C_{v,2}}{N_A}(T_{n-1} - T_n) = -\frac{1}{6}nv \cdot \frac{C_{v,2}}{N_A}(T_n - T_{n+1}) = \Phi = \text{常数}$$

由此可证明任何相邻两屏间的温度差相等, 它等于

$$T_1 - T_2 = \cdots T_{n-1} - T_n = T_n - T_{n+1} = \frac{T_1 - T_N}{N+1}$$

设在真空夹层中不加屏时的热流为 Φ' . 可见设置 N 个屏后, 杜瓦瓶的气体传热减少为原来的

$\frac{1}{N+1}$ 。一般 N 达 100 左右, 故屏真空绝热比普通的真空绝热效率提高约两个数量级。

(二) 黏性现象

若稀薄气体与容器壁之间存在相对运动, 则气体与容器壁之间将存在内摩擦, 这种内摩擦取决于气体分子与运动器壁碰撞时的动量变化。气体分子与运动器壁每碰撞一次即从器壁获得动量, 致使运动器壁不断将定向动量传递给周围的气体分子, 因而受到黏性阻力。与极稀薄气体中的热传导一样, 由于极稀薄气体中分子的 $\bar{\lambda}_t$ 决定于 λ_{m-w} , 即容器特征线度 L , 所以极稀薄气体的黏度在温度一定是正比于 n , 或者说正比于气体的压强。

[例3.15] 一个厚度可忽略不计的、半径为 R 的薄圆盘, 以 ω 角速度在一容器中绕其中心轴转动。容器中充有低压气体, 其平均自由程比 R 大得多。若分子碰撞器壁时瞬时的, 离开圆盘后又变为杂乱的无规则运

动, 试证明气体分子施于圆盘的力矩为 $\frac{1}{4}\pi n m \bar{v} \omega R^4$, 其中 n 是分子数密度, m 是分子质量, \bar{v} 为平均速率。

[解] 若圆盘是静止的, 每次碰撞只在圆盘法向产生动量改变, 圆盘总是处于力平衡状态。若圆盘以角速度 ω 旋转, 粒子碰撞到圆盘 r 处得到一附加的切向线速率 ωr 。因而有 $m\omega r^2$ 的附加动量矩。在圆盘的 r 到 $r + dr$ 那一圆表面上, 单位时间内产生了

$$\frac{1}{4}nv \cdot m\omega r^2 \cdot 2\pi r dr$$

的动量矩, 因而形成阻力力矩。考虑到圆盘有上、下两个面, 则圆盘受到的总的阻力矩为度

$$M = 2 \cdot \frac{1}{4}nv m \omega \cdot 2\pi \int_0^R r^3 dr = \frac{1}{4}\pi n m \bar{v} R^4 \omega$$

* (三) 扩散现象

稀薄气体中也存在扩散现象, 这就是在 § 2.5.2 中所介绍的泻流, 或称为分子流动, 但其孔的线度应满足 $d \ll L \ll \bar{\lambda}$ 的条件。这时小孔两侧气体的压强存在热分子压差 (2.52) 式,

$$\frac{n_1}{\sqrt{T_2}} = \frac{n_2}{\sqrt{T_1}} \text{ 或 } \frac{P_1}{\sqrt{T_2}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_1}}$$

即小孔两侧气体温度不同, 其压强也不同。而在 $L \gg \bar{\lambda}$ 时, 即使孔两侧气体有很大差异, 孔两侧气体压强在达到动态平衡时仍能维持相等, 这种气体流动称为黏性流动。

第四章 热力学第一定律

在第一章中我们对平衡态以及描述平衡态的状态方程、状态参量、温度及物质微观模型等作了介绍。第二章、第三章中分别介绍了分子动理学理论的平衡态理论与非平衡理论。本章与第五章将主要介绍热物理学的宏观描述——热力学第一、第二定律。

§ 4.1 可逆与不可逆过程

§ 4.1.1 准静态过程(quasistatic process)

在 § 1.2 讲到，系统达到平衡态后，它的状态可在状态图上以一个点表示。只要媒质状态不变，系统状态也不会变。但是一旦外界条件变化，系统平衡态必被破坏，以后系统在外界决定的新条件下达到新的平衡。实际变化过程中，往往新平衡态尚未达到，外界已发生下一步变化，因而系统经历一系列非平衡态。这种不能确切地描述的非平衡态的变化过程常以一条随意画的虚线表示(如图中的线段 $i-B-f$)。

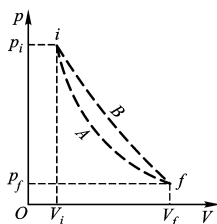
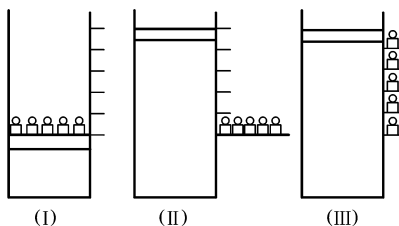


图4.1

一种理想的状态变化过程是，外界的状态参量每次只作一微小变化，只有当系统达到平衡态后，外界才作下一个微小变化，直到系统最后达到终态 f (平衡态)。在状态图上表示就是如图中从 $i-A-f$ 这一系列点所联结成的实线。



严格说来，准静态过程是一个进行得无限缓慢，以致系统连续不断地经历着一系列平衡态的过程。准静态过程是不可能达到的理想过程，但我们可尽量趋近它。对通常的实际过程而言，我们只要求准静态过程的状态变化是足够缓慢即行，而缓慢是否足够的标准是弛豫时间。下面举一例说明非准静态过程与准静态过程的区别。例1：

图4.2图

图4.2(I)中活塞将一定量的气体密封在导热性能很好、截面积为 A 的气缸中。活塞上还压有很多重量相等的小砝码，这时气体处于平衡态。当全部砝码水平地移到右边搁板上，由于活塞上方所施力突然减少一定数值，活塞将迅速推向上，经过很多次振动后活塞稳定在某一高度，这就是(II)(III)所表示另一种变化过程。从(I)出发，每次仅水平移走一个质量同为 m 的小砝码，每次都要等到缓慢上升的活塞稳定在新平衡位置以后，才移走下一个小砝码。这样依次取走所有小砝码后，活塞到达的高度应与(II)一样。显然，(I) \rightarrow (III)的过程可看作准静态过程，只要每次压强变化，且变化足够缓慢，(I) \rightarrow (III)的过程为非准静态过程。

例2：热量传递过程中有类似问题。

把一温度为 T 的固体与一温度为 T_0 的恒温热源接触，设 $T < T_0$ ，热量源源不断从热源输入固体中，最后固体温度也变为 T_0 。该过程是否是准静态过程？图4.3由于在热传导过程中，固体温度处处不同，它不满足热学平衡条件，因而经历的每一个中间状态都不是平衡态，故该过程不是准静态过程。要使物体温度从 T_1 变为 T_0 过程是准静态的，应要求任一瞬时，物体中各部分间温度差均在非常小范围 ΔT 之内 ($\Delta T/T \leq 1$ ，其中 T 为这一瞬时物体平均温度)。例如可采用一系列温度彼此相差 ΔT 的恒温热源，这些热源的温度从 T_1 逐步增加到 T_0 。一系列热源，其温度依次递增 ΔT ，且 $\Delta T \leq T_1$ ，在这样的过程中，中间经历的每一个状态都可认为是平衡态，因而整个过程可认为是准静态过程。

其它如在等温等压条件下氧气与氮气互扩散过程中所经历任一中间状态，氮气与氧气的成分都处处不均匀，可称该系统不满足化学平衡条件，它经历每一个中间状态都不是平衡态，因而而是非准静态过程。又如两种液体相互混合、固体溶解于水、渗透过程都是不满足化学平衡条件的非准静态过程。

既然准静态过程要求经历的每一个中间状态都是平衡态，故只有系统内部各部分之间及系统与外界之间都始终同时满足力学、热学、化学平衡条件的过程才是准静态过程。而在实际过程中的“满足”常常是有一定程度的近似的。只要系统内部各部分(或系统与外界)间的压强差、温度差，以及同一成分在各处的浓度之间的差异分别与系统的平均压强、平均温度、平均浓度之比很小时，就可认为系统已分别满足力学、热学、化学平衡条件了。

但是，实际上我们不易测出系统内部各部分的压强、温度及其浓度，为此我们必须引入一个新的物理量，利用这个物理量就可判断任一实际过程是否满足准静态的条件，这个物理量就是弛豫时间。

* § 4.1.2 弛豫时间

弛豫时间是如此定义的：处于平衡态的系统受到外界的瞬时微小扰动后，若取消扰动，系统将回复到原来的平衡状态，系统所经历的这一段时间就称为弛豫时间 τ (relaxation time)，这类过程称为弛豫过程。

利用弛豫时间可以把准静态过程需要进行得“足够缓慢”这一条件解释得更清楚。例如对于活塞压缩气缸中的气体这一过程。

若活塞改变气体的任一微量体积 ΔV 所需的时间 Δt 与弛豫时间 $\bar{\tau}$ 比较始终满足 $\Delta t \gg \bar{\tau}$ 的条件。这样就能保证(在宏观上认为)体积连续改变的过程中的任一中间状态, 系统总能十分接近(或无限接近)力学平衡, 我们称它已满足力学平衡条件。显然这里的弛豫时间是专门针对力学平衡而言的, 现以 τ_F 表示之。同样对于系统的热学平衡也应有一个弛豫时间 τ_T , 称为热弛豫时间。只要外界温度微小改变所需时间 $\Delta t \gg \tau_T$, 则可认为系统经历的任一中间状态均满足热学平衡条件。同样, 混合气体中某组分向微小瞬时改变后趋于平衡所需时间称为化学弛豫时间。对于同一系统这三个弛豫时间一般不等。弛豫时间和系统的线度有关。线度愈大的系统, 其弛豫时间愈长。例如一个水平长管中气体的压强或温度均等化过程要比在小容器中均等化所需时间长得多。

§ 4.1.3 可逆与不可逆过程(reversible and irreversible process)

以前我们在力学及电磁学中所接触到的, 所有不与热相联系的过程都是可逆的。例如质量分别为 m_A 、 m_B 的粒子, 它们的速度分别为 v_A 、 v_B , 若它们发生完全弹性碰撞后的速度分别为 v'_A 、 v'_B , 则只要使碰撞后的 m_A 、 m_B 粒子同时反向返回, 其速度分别为 $-v'_A$ 和 $-v'_B$, 若它们再次发生碰撞, 碰撞以后的速度也必然为 $-v_A$ 和 $-v_B$ 。显然, 这样的过程是可逆的。但是若它们经历的是非弹性碰撞, 其机械能不定恒, 其逆向碰撞后的动能要小于正向碰撞前的动能, 其速率不能复原, 因而是不可逆的。

又如在北京以一定功率发射的电磁波, 在上海接收到的强度必然与在上海以相同功率发射, 在北京接收到的电磁波的强度相等, 只要没有任何损耗与吸收。碰撞的非弹性, 以及损耗、吸收、摩擦、黏性等都是功自发地转化为热的现象, 这称为耗散过程。

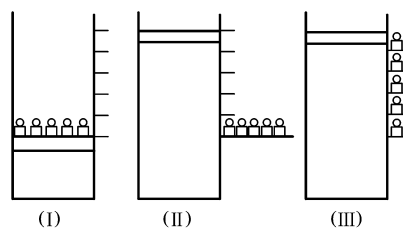
一切不与热相联系的力学及电磁学过程都是可逆的。

但力学、电磁学过程只要与热相联系, 它必然是不可逆的。

又如我们把某人从桌子上跳到地上这一现象拍成电影, 若把电影胶卷倒过来放映, 观众将看到他是从地上跳到桌子上的。这是因为机械运动的时间之矢可以颠倒, 因而是可逆的, 观众才会信以为真, 很多特技摄影就是这样来完成的。但如果将一些明显是不可逆的现象(即时间之矢不可逆转的现象)拍成电影, 然后倒过来放映。就会背离自然规律。考虑这样一个实验, 由火焰加热水壶中的冰弛, 使弛逐步融化为水, 又使水全部烧干, 将这一过程拍成录像带。然后把它倒过来放。一些人一定会大惑不解。

有些过程的逆过程不可能出现, 因为这类逆过程不可能自发发生的。在不可逆现象中时间的方向是确定的。因为时间不能倒过来变化, 所以这类现象的逆过程不可能出现。

一切生命过程都是不可逆的。非生命的过程也有一大类问题是不可逆的, 这些可逆、不可逆的问题正是热学要研究的。



单凭人的直觉去判断过程是可逆还是不可逆是很不科学的。应对逆过程及不可逆过程给出一个如下的科学定义: 系统从初态出发经历某一过程变到末态。若可以找到一个能使系统和外界都复原的过程(这时系统回到初态, 对外界也不产生任何影响), 则原过程是可逆的。若总是找不到一个能使系统与外界同时复原的过程, 则原过程是不可逆的。

图4.8

例如在图4.8中, 若活塞与气缸间无摩擦, 则从(I)变为(III)的过程可认为是可逆的。因为它的逆过程可这样进行。若气缸活塞间有摩擦, 则(I)变为(III)的逆过程回不到状态(I), 除非外界额外再对气体作附加功, 且附加功的数值等于克服气体黏性及摩擦力所作的总功。经过这样一个逆过程后, 系统回到原来状态, 外界的能量也收支平衡(作的功等于吸的热), 好象外界也回到原来状态。但是, 它已给外界产生了不可消除的影响, 这个影响就是把克服摩擦作的功转化为热量释放到外界。外界给系统的是功, 而系统还给外界的是热量, 虽然功和热量都是转移的能量, 但这两者并不等价。又如在图4.8中(I)变为(II)的过程也是不可逆的。因为要使活塞回到原来高度, 外界需压缩气体对它作功; 作的功全部转化为热量传给外界, 从而产生不可消除影响。从上面所举例子可看出: 从图4.8(I)变为(III)是可逆的, 因为(I)变为(III)的过程为准静态过程且在该过程中没有摩擦这一从功自发转化为热的耗散现象。

说明: 我们把机械功、电磁功自发转化为热量的过程统称为耗散过程。除摩擦过程外, 其它的耗散过程的例子还有, 液体或气体流动时克服黏性力作的功转化为热量; 电流克服电阻作的功转化为热量; 日光灯镇流器工作时, 由于硅钢片的磁滞使电磁功转化为热量; 电介质电容器工作时发热。

从(I)变为(II)是不可逆的, 因为(I)变为(II)是非准静态过程。由此可估计到存在这样一个规律: 只有无耗散的准静态过程才是可逆过程。两个条件只要有一条不满足, 就不可能是可逆过程。这已由大量实验事实所证实。

准静态过程中系统应始终满足:

- (1) 力学平衡条件(一般理解为压强处处相等);
- (2) 热学平衡条件(温度处处相等);
- (3) 化学平衡条件(同一组元在各处的浓度处处相等)。

换一种提法, 不可逆过程中至少包含四种不可逆因素中的某一种。这四种不可逆因素分别为: 力学、热学、化学及耗散不可逆因素。

§ 4.2 功和热量

§ 4.2.1 功是力学相互作用下的能量转移

将力学平衡条件被破坏时所产生的对系统状态的影响称为“力学相互作用”。例如如图4.8中从(I)变为(III)的过程中,由于气体施予活塞方向向上的压力始终比外界向下的压力大一点儿,气体就能克服重力及大气压强做功而准静态地膨胀。**力学相互作用过程中系统和外界之间转移的能量就是功。**

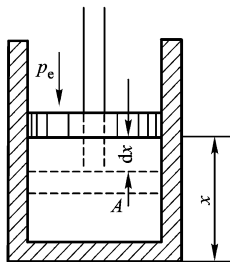
热力学认为,力学相互作用中的力是一种广义力,它不仅包括机械力(如压强、金属丝的拉力、表面张力等),也包括电场力、磁场力等。所以功也是一种广义功,它不仅包括机械功,也应包括电磁功。

关于功,还应注意如下几点:

- (1) 功与系统状态间无对应关系,说明功不是状态参量。
- (2) 只有在广义力(例如压强、电动势等)作用下产生了广义位移(例如体积变化和电量迁移)后才作了功。
- (3) 在非准静态过程中,很难计算系统对外作的功。例如在图4.8之(I)中,若突然把活塞抬高,气缸中各部分气体压强随时都在变化,很难说出气体推动活塞的力是多少。在以后的讨论中,系统对外做功的计算通常均局限于准静态过程。
- (4) 功有正负之分,我们将外界对气体作的功以 \bar{W} 表示,气体对外作的功以 \bar{W}' 表示。显然,对于同一过程, $\bar{W}' = -\bar{W}$ 。

§ 4.2.2 体积的膨胀功

(一) 体积膨胀功



气缸中有一无摩擦且可上下移动的截面积为 A 的活塞,内中封有流体(液体或气体),见图4.9。

图4.9

设活塞外侧的压强为 p_e , p_e 在作用下,活塞向下移动距离 dx ,则外界对气体所作元功为

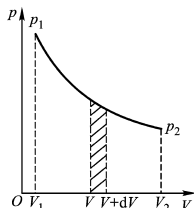
$$d\bar{W} = p_e A dx$$

由于气体体积减小了 $A dx$,即 $dV = -A dx$,所以上式又可写成

$$d\bar{W} = -p_e A dV$$

在无摩擦的准静态过程(即可逆过程)中,外界施予气体的压强 p_e ,等于气体的压强 p ,若以 p 代 p_e ,上式可写成

$$d\bar{W} = -p dV \text{ 或 } d\bar{W}' = p dV \quad (4.2)$$



(4.2)式是在无限小的可逆过程中,外界对气体所作元功的表达式,它是系统状态参量 p 、 V 的函数。

图4.10

(4.2)式中的 $d\bar{W}$ 就是图4.10中 V 到 $V+dV$ 区间内曲线下的面积(图中以斜线表示)。而

$$\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

\bar{W} 就是从 V_1 到 V_2 区间内曲线下的面积。按说,只要知道 p 与 V 的函数关系就可用(4.3)式计算功。但一般说来, p 不仅是 V 的函数,也是温度的函数。在热力学中碰到的常是多元函数的问题,其中最简单的是两个自变量的情况,例如 $T=T(p, V)$ 。每一种准静态变化过程都对应于 p - V 图中某一曲线,这时 p 与 V 才有一一对应关系。

例如,理想气体等温过程有 $p=RT/V$,其中 R 、 T 是恒量。在用解析法求等温过程功时,就应把上式代入(4.3)式积分;在用图线法求功时,应先在 p - V 图上画出等温线(例如图4.11曲线 CD),曲线下面面积就是等温功。

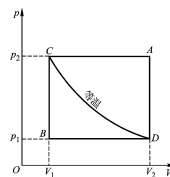


图4.11

若同样从图上之 C 变到 D ,但不沿等温线 CD 变化,而沿先等压后等体的 $C-A-D$ 曲线变化,或沿先等体后等压的 $C-B-D$ 曲线变化,从图中可看出,这三条曲线下的面积均不等,说明功与变化路径有关,功不是系统状态的属性,它不是状态的函数。在无穷小变化过程中所作的元功 $d\bar{W}$ 不满足多元函数中全微分的条件。 $d\bar{W}$ 仅表示沿某一路径的无穷小的变化,故在微分号 d 上加一杠 \bar{d}

以示区别。

(二) 理想气体在几种可逆过程中功的计算

(1) 等温过程(isothermal process)

若过程进行得足够缓慢,任一瞬时系统从热源吸收的热量总能补充系统对外做功所减少的内能,使系统的温度总是与热源的温度相等(更确切地说,它始终比热源温度低-很小的量)。等温功为

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.4)$$

(4.4)等温膨胀时, $V_2 > V_1$, $W < 0$, 说明气体对外做功。利用 $p_1 V_1 = p_2 V_2$ 的关系, (4.4)式也可写为

$$W = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4.5)$$

(2) 等压过程(isobatic process)

设想导热气缸中被活塞封有一定量的气体, 活塞的压强始终保持恒量(例如把气缸开端向上竖直放置后再加一活塞, 则气体压强等于活塞的重量所产生的压强再加上大气压强)。然后使气体与一系列的温度分别为 $T_1 + \Delta T$ 、 $T_1 + 2\Delta T$ 、 $T_1 + 3\Delta T \cdots T_2 - \Delta T$ 、 T_2 的热源依次相接触, 每次只有当气体的温度均匀一致, 且与所接触的热源温度相等时, 才使气缸与该热源脱离, 如此进行直至气体温度达到终温 T_2 为止, 这就是准静态的等压加热过程。等压功为

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1) \quad (4.6)$$

利用状态方程可把(4.6)式化为

$$W = -\nu R(T_2 - T_1)$$

(3) 等体过程(isochoric process)

若将图4.8中的活塞用销钉卡死, 使活塞不能上下移动。然后同样使气缸依次与一系列温度相差很小的热源接触, 以保证气体在温度升高过程中所经历的每一个中间状态都是平衡态, 这样就进行了一个可逆等体(积)过程, 显然, 在等体过程中, $dV=0$, 故作的功也为零。

§ 4.2.3 其它形式的功

上面讨论了体积功, 下面讨论一些其他形式的功。

(一) 拉伸弹性棒所作的功

弹性棒拉伸时发生形变时, 其体积改变量与总体积之比极小, 故不必考虑体积功。但整个弹性棒是由分子之间作用力把它联结起来的, 所以弹性棒两端受到外力作用而达到平衡时, 被任一横截面所分割的弹性棒的两部分之间均有相互作用力, 它们不仅大小相等, 方向相反, 而且其数值必与棒两端所施加的外力相等。设外力 F 使弹性棒伸长 dl (如图4.12所示), 则外力所作元功为

$$\bar{d}W = F dl \quad (4.7)$$

因为 F 方向与位移 dl 方向一致, 故在 $F dl$ 前取正号。

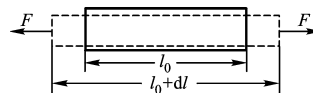


图4.12

F 一般是 l 及温度 T 的函数, 最简单的是遵守胡克定律Hook's law)的弹性棒。胡克(Hooke)定律认为: 当线应力 σ (即单位面

积上的作用力 $\frac{F}{A}$) 不超过该种材料的弹性极限时, 弹性棒的正应力与正应变 $\varepsilon (\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0})$ 其中 Δl 是棒的绝对伸长量, l_0 是不受外力时棒的长度, 也称为自由长度)成正比。即

$$\frac{F}{A} = \frac{E \Delta l}{l_0} \quad (4.8)$$

其比例系数为 E , 称弹性模量(modulus of elasticity), 也称扬氏模量(Young's modulus)。因而

$$E = \frac{F/A}{\Delta l/l_0} = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

它决定于棒的材料性质及所处的温度, 而与棒的具体尺寸无关。

(二) 表面张力功

很多现象说明液体表面有尽量缩小表面积的趋势。液体表面像张紧的膜一样, 可见表面内一定存在着张力。这种力称表面张力(surface tension)。可设想在表面上任意画一条线, 该线两旁的液体表面之间存在相互作用的拉力, 拉力方向与所画线垂直。定义单位长度所受到的表面张力称为表面张力系数, 以 σ 表示, 其单位的 $N \cdot m^{-1}$ 。把一根金属丝弯成 π 形, 再挂上一根可移动的无摩擦的长为 L 的直金属丝AB构成一闭合框架, 如图4.13所示。将此金属丝放到肥皂水中慢慢拉出, 就在框上形成一层表面张力系数为 σ 的肥皂膜。

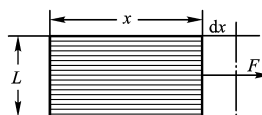
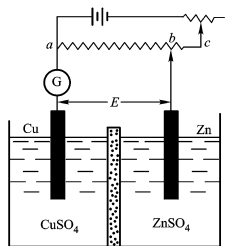


图4.13

显然外力 F 与 AB 金属丝上受到的表面张力相平衡, 即 $F = 2\sigma L$ 。现在在 F 作用下使金属丝向右移动 dx 距离, F 克服表面张力所作的元功为:

$$dW = 2\sigma L dx = \sigma dA \quad (4.9)$$

(三) 可逆电池所作的电功



可逆电池(reversible cell)是这样一种电池, 当电流反向流过电池时, 电池中将反向发生化学反应。一般的电池不可能可逆, 因为电池有内阻, 为了尽可能减少电池内阻这一不可逆因素所产生的影响, 应使电池中所通过的电流很小。

图4.14

可逆电池为此在电路中串接一反电动势, 如图4.14所示。将可逆电池与一分压器相连接, 当分压器的电压 U_{ab} 与可逆电池电动势 E 相等时, 电流计指示为零。适当调节分压器, 使电压比 E 小一无穷小量, 这时可逆电池铜极上将输出无穷小量正电荷 dq , dq 通过外电路从可逆电池正极流到负极, 于是电池组(即可逆电池的媒质)对可逆电池作元功

$$dW = E dq \quad (4.10)$$

在 $dq < 0$ 时, 可逆电池放电, 对外作功; $dq > 0$ 时, 可逆电池充电, 外界对电池作正功。

(四) 功的一般表达式

综上所述, 在准静态过程中外界对系统所作元功可表示为如下形式

$$dW_i = Y_i dX_i \quad (4.11)$$

其中 x 称为广义坐标(generalized coordinates), dx 称为广义位移(generalized displacement), 下标 i 对应于不同种类的广义位移。前面所提到的 V 、 l 、 A 、 q 等都是不同 i 的广义坐标。广义坐标是广延量(extensive quantity), 广延量的特征是, 若系统在相同情况下质量扩大一倍, 则广延量也扩大一倍。 Y 称为广义力(generalized force), 前面提到的 $-p$ 、 F 、 σ 、 E 都是不同下标 i 的广义力。广义力都是强度量(intensive quantity)。强度量的特征是, 当系统在相同情况下质量扩大一倍时, 强度量不变。

注意到 $dW = -p dV_r$ 的元功与(4.11)式差一个负号, 所以可认为压强的广义力是负的, 即 $Y = -p$ 。这是因为广义力 p 作正功时, 使广义坐标 V 反而减小

§ 4.2.4 热量与热质说

(一) 热量(quantity of heat)

当系统状态的改变来源于热学平衡条件的破坏, 也即来源于系统与外界间存在温度差时, 我们就称系统与外界间存在热学相互作用。作用的结果有能量从高温物体传递给低温物体, 这种传递的能量称为热量。热量和功是系统状态变化中伴随发生的两种不同的能量传递形式, 是不同形式能量传递的量度。它们都与状态变化的中间过程有关, 因而不是系统状态的函数。一个无穷小的过程中所传递的热量只能写成 dQ 而不是 dQ , 因为它与功一样, 不满足多元函数的全微分条件。这是功与热量类同之处。功与热量的区别在于它们分别来自不同的相互作用。功由力学相互作用所引起, 热量来源于热学相互作用。

还有第三种相互作用——化学相互作用。扩散、渗透、化学反应等都是由化学相互作用而产生的现象。

(二) 热质说

热质说(caloric theory of heat)认为, 热是一种可以透入一切物体之中不生不灭的无重量的流体。较热的物体含热质多, 较冷的物体含热质少, 冷热不同的物体相互接触时, 热质从较热物体流入较冷物体中。虽然“热质说”理论的本身是错误的, 但在当时确能利用它来简易地解释不少热学现象, 对科学的发展起了推动作用。

第一个利用实验事实来批判热质说错误观点的是英国伯爵朗福德(Rumford, 1753-1814)。他在1798年发表论文, 论述用钝钻头加工炮筒时发现摩擦生的热是“取之不尽的”, 从而否定了热质守恒的错误观点。他由此得出结论: 热是运动。

§ 4.3 热力学第一定律

§ 4.3.1 能量守恒定律的建立

(一) 历史上能量转化的实验研究

到19世纪上半叶, 已有很多能量转化的形式被发现。例如蒸汽机、伏打电池、赫斯定律、电流磁效应、法拉第电磁感应现象、塞贝克的温差电现象等, 其中最重要的是焦耳(Joule)的研究。从1840到1879年焦耳进行了多种多样的实验, 致力于精确测定功与热相互转化的数值关系——热功当量(heat equivalent of work done), 于1850年发表了实验结果, 其热功当量相当于 4.157 cal^{-1} 。他以近10年的实验研究为第一定律的建立提供无可置疑的实验基础。这种精益求精的实验研究精神后为人提供了很好的范例。

(二) 能量守恒学说的建立

历史第一个发表论文, 阐述能量守恒原理(principle of energy conservation)的是德国医生迈耶(Mayer, 1814-1878)。1842年他提出了机械能与热能间转换的原理, 1845年提出了25种运动形式相互转化的形式。

焦耳是通过大量严格的定量实验去精确测定热功当量, 从而证明能量守恒概念的; 而迈耶则从哲学思辨方面阐述能量守恒概念。后来德国生理学家、物理学家赫姆霍兹(Helmholtz, 1821-1894), 发展了迈耶和焦耳的工作, 讨论了当时的力学的、热学的、电学的、化学的各种科学成就。严谨地认证了如下规律: 在各种运动中的能量是守恒的。并第一次以数学方式提出了能量守恒与转化定律。

能量守恒与转换定律(law of conservation and transmission of energy)的内容是, 自然界一切物体都具有能量, 能量有各种不同形式, 它能从一种形式转化为另一种形式, 从一个物体传递给另一个物体, 在转化和传递中能量的数量不变。

这一定律也被表示为, 第一类永动机(perpetual motion machine of the first kind) (不消耗任何形式的能量而能对外作

功的机械)是不能制作出来的。半个世纪中很多科学家冲破传统观念束缚而作出不懈探索,直到1850年,科学界才公认热力学第一定律是自然界的一条普适定律,而迈耶、焦耳、亥姆霍兹是一致公认的热力学第一定律三位独立发现者。

§ 4.3.2 内能定理

(一) 内能是态函数

将能量守恒与转化定律应用于热效应就是热力学第一定律。但是能量守恒与转化定律仅是一种思想,它的发展应借助于数学。马克思讲过,一门科学只有达到了能成功地运用数学时,才算真正发展了。数学还可给人以公理化方法,即选用少数概念和不证自明的命题作为公理,以此为出发点,层层推论,建成一个严密的体系。热力学也理应这样的发展起来。所以下一步应该建立热力学第一定律的数学表达式。

第一定律描述功与热量之间的相互转换,正如在 § 4.2 中谈到的,功和热量都不是系统状态的函数,我们应找到一个量纲也是能量的,与系统状态有关的函数(即态函数),把它与功和热量联系起来,由此说明功和热量转换的结果其总能量不是守恒的。在力学中,外力对系统作功,引起系统整体运动状态的变化,使系统总机械能(包括动能和外力场中的势能)发生变化,这时把总机械能定义为内能,它是系统状态的函数。而力学把注意力集中于系统内部,它不考虑系统的整体运动,媒质对系统的作用使系统内部状态发生改变,它所改变的能量发生在系统内部,此即内能(internal energy)。内能是系统内部所有微观粒子(例如分子、原子等)的微观的无序运动能以及总的相互作用势能两者之和。内能是状态函数(function of state),处于平衡态系统的内能是确定的。内能与系统状态间有一一对应的关系。

(二) 内能定理 (theorem of internal energy)

从能量守恒原理知:系统吸热,内能应增加;外界对系统作功,内能也增加。若系统既吸热,外界又对系统作功,则内能增量应等于这两者之和。为了能对内能作出量化的定义,先考虑一种较为简单的情况——绝热过程。焦耳作了各种绝热过程的实验,其结果是,一切绝热过程中使水升高相同的温度所需要作的功都是相等的。这一实验事实说明,系统在从同一初态变为同一末态的绝热过程中,外界对系统作的功是一个恒量,这个恒量就被定义为内能的改变量,即

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}} \quad (4.12)$$

因为 $W_{\text{绝热}}$ 仅与初态、末态有关,而与中间经历的是怎样的绝热过程无关,故内能是态函数。

需要说明:我们这里只从绝热系统和外界之间功的往来定义内能,这是一种宏观热力学的观点,它并不去追究微观的本质。从微观结构上看,系统的内能应是如下能量之和:①分子的无规热运动动能;②分子间相互作用势能;③分子(或原子)内电子的能量;④原子核内部能量。分子动理论主要研究其中的①、②两项。

确定内能时可准确到一个不变的加数 U_0 , 对一个系统进行热力学分析时所涉及的不是系统内能的绝对数值,而是在各过程中内能的变化,其变化量与 U_0 无关,故常可假设 $U_0 = 0$ 。

热学中的内能只用于描述系统的热力学与统计物理学的性质,它一般不包括作为整体运动的物体的机械能。

(三) 热力学第一定律的数学表达式

若将(4.12)式推广为非绝热过程,系统内能增加还可来源于从外界吸热 Q , 则

$$U_2 - U_1 = Q + W \quad (4.13)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。功和热量与所经历的过程有关,它们不是态函数,但两者之和却成了仅与初末状态有关,而与过程无关的内能改变量了。对于无限小的过程,(4.13)式可改写为

$$dU = dQ + dW \quad (4.14)$$

因为 U 是态函数,它能满足多元函数中全微分条件,故 dU 是全微分。但功和热量不是态函数, dQ 、 dW 仅表示沿某一过程变化的无穷小量,它们均不满足全微分条件。对于准静态过程,利用(4.1)式可把(4.14)式改写为

$$dU = dQ - pdV \quad (4.15)$$

或

$$dQ = dU + pdV \quad (4.16)$$

这是克劳修斯(Clausius)最早于1850年就理想气体情形写出的第一定律数学表达式。

§ 4.4 热容与焓

§ 4.4.1 定体热容与内能

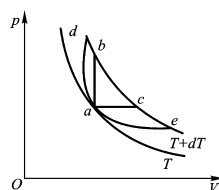


图4.15

升高相同温度沿不同过程进行吸收热量各不相同,所以在不同过程中热容是不同的。其中常用到的是定体比热容 C_V (specific heat at constant volume)、定压比热容 C_p (specific heat at constant pressure) 以及定体摩尔热容 $C_{V,m}$ (molar heat capacity at constant volume) 及定压摩尔热容 $C_{p,m}$ 。在单体(积)过程中, $dV = 0$ 。在一个小的变化过程中有

$$(\Delta Q)_V = \Delta U \quad (4.17)$$

其中下标 V 表示是在体积不变条件下的变化。故,定体比热容 C_V 及摩尔定体热容 $C_{V,m}$ 分别为

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{(\Delta Q)_V}{m\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta u}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \quad (4.18)$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (4.19)$$

$$C_V = nc_V = \nu C_{V,m} \quad (4.20)$$

其中 m 表示物体的质量; u 表示单位质量内能, 称比内能 (specific internal energy); U_m 表示摩尔内能 (molar internal energy)。上式说明物体的定体热容等于物体在体积不变条件下内能对温度的偏微商。一般内能是温度和体积的函数 $U=U(T, V)$, 故 C_V 也是 T 、 V 的函数。而 (4.17) 式也表明任何物体在等体过程中吸收的热量就等于它内能的增量。这与在上一节中所讲到的“内能改变等于在绝热过程中所作的功”一样, 都是从不同角度来阐明内能概念的。

§ 4.4.2 定压热容与焓

对于定压过程, $dU = dQ - pdV$ 可改写为

$$(\Delta Q)_p = \Delta(U + pV) \quad (4.21)$$

$$\text{定义函数焓 (enthalpy)} \quad H = U + pV \quad (4.22)$$

因为 U 、 p 、 V 都是状态函数, 故它们的组合 H 也是态函数。与内能类似, 通常把 h 、 H_m 分别称为比焓 (单位质量的焓) 和摩尔焓。这时定压比热容与定压摩尔热容又可改写为

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{(\Delta Q)_p}{m\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta h}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (4.23)$$

整个物体的定压热容为

$$C_p = nc_p = \nu C_{p,m} \quad (4.24)$$

(4.23) 式表明: 在等压过程中吸收的热量等于焓的增量。例如, 黏性小的流体在管道中流过时其压强降落常常很小, 这时可近似认为流体所经历的是等压过程, 故黏性小的流体在流过管道时所吸收的热量就是它的焓的增量。又如, 汽化及熔解、升华过程都是在等压进行, 故在这些过程中吸收热量也等于焓的增量。按说 H 和 U 既可看作 T 、 V 的函数, 也可看作 T 、 p 的函数。但人们习惯上常把 H 和 C_p 看作是 T 、 p 的函数, 而把 U 和 C_V 看作是 T 、 V 函数。因为地球表面上的物体一般都处在恒定大气压下, 且测定定压比热容在实验上也较易于进行 (测定定体比热容就相当困难, 因为样品要热膨胀, 在温度变化时很难维持样品的体积恒定不变), 所以在实验及工程技术中, 焓与定压热容要比内能与定体热容有更重要的实用价值。在工程上常对一些重要物质在不同温度、压强下的焓值数据制成图表可供查阅, 这些焓值都是指与参考态 (例如对某些气体可规定为标准状态的焓值之差。

【例4.1】从表中查得在 0.1013MPa、100℃ 时水与饱和水蒸气的单位质量焓值分别为 $419.06 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2676.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 试求此条件下的汽化热。(解) 水汽化是在等压下进行的。汽化热也是水汽化时焓值之差。故 $Q = h_{\text{汽}} - h_{\text{水}} = 2257.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

§ 4.4.3 化学反应中的反应热-生成焓以及赫斯定律

(一) 反应热、反应焓

在等温条件下进行的化学反应所吸、放的热量称为反应热 (heat of reaction) (放热为负、吸热为正) 若化学反应是在密闭容器中作等温反应, 其吸放热量以 Q_V 表示, 则由第一定律知:

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (4.25)$$

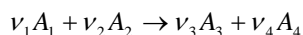
其中 U_1 与 U_2 分别为参加反应物质与生成物质的内能。但很多化学反应往往是在等压条件下 (例如在大气中) 进行反应的, 其吸放热量等于焓的增量 Q_p , 习惯上把 Q_p 表示为 ΔH , 故

$$\Delta H = Q_p = H_2 - H_1 \quad (4.26)$$

其中 H_1 、 H_2 分别为参加反应物质与生成物质的焓。在没有特别声明的情况下, 其“反应热”均指定压情况下的反应热, 并称为反应焓 (enthalpy of reaction)。

(二) 赫斯定律

一般的化学反应可表示为



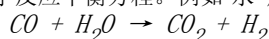
其中 A_1 、 A_2 是参加化学反应的物质, A_3 、 A_4 为化学反应生成物; $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ 分别为满足化学反应平衡条件所必须的系数。上述反应方程可改写为

$$\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4 - \nu_1 A_1 - \nu_2 A_2 = 0 \quad (4.27)$$

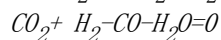
式改写为

$$\sum \nu_i A_i = 0 \quad (4.28)$$

(4.27) 式及 (4.28) 式都称为化学反应平衡方程。例如“水-煤气”反应有:



其中 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 分别为 CO 、 H_2O 、 CO_2 、 H_2 ，而 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 、 ν_4 分别为 -1, -1, +1, +1。于是反应平衡方程为



(4.28) 式中各物质在一定温度、压强下的摩尔焓分别为

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n \nu_i H_{i,m} = \nu_1 H_{1,m} + \nu_2 H_{2,m} + \cdots + \nu_n H_{n,m} \quad (4.29)$$

赫斯定律 (Hess's law) 认为，化学反应的热效应只与反应物的初态和末态有关，与反应的中间过程无关。赫斯定律是热化学的基本定律。热化学 (thermo-chemistry) 是研究化学反应中吸、放热量规律的学科。

值得注意的是，虽然反应热、生成焓及赫斯定律是针对化学反应而定义的。但它可推广应用于非化学反应的情况，例如核反应、粒子反应、溶解、吸附等情况。

§ 4.5 第一定律对气体的应用

§ 4.5.1 理想气体内能焦耳实验

我们知道，物质的内能是分子无规热运动动能与分子间相互作用热能之和。分子间相互作用势能随分子间距离增大而增加，所以体积增加时，热能增加，说明内能 U 是体积 V 的函数；而温度 T 升高时，分子无规热运动动能增加，所以 U 又是 T 的函数。一般说来，内能是 T 和 V 的函数。理想气体的分子相互作用势能为零，其内能应与体积无关。这一推论应由实验验证，焦耳于 1845 年所做的著名的自由膨胀实验，就是对这一问题的实验研究。

(一) 焦耳实验 (Joule's experiment)

图 4.16 为焦耳实验的示意图。

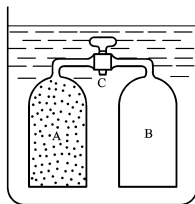


图 4.16

这就是著名的 (向真空) 自由膨胀实验 (free expansion experiment)。实际上，在自由膨胀过程中，系统并不对外做功，即 $W = 0$ 。又因为在自由膨胀时，气体流动速度很快，热量来不及传递，因而是绝热的，即 $Q = 0$ 。将热力学第一定律 (4.13) 式应用于本实验，可知在自由膨胀过程中恒有

$$U_1(T_1, V_1) = U_2(T_2, V_2) = \text{常量} \quad (4.30)$$

(二) 焦耳定律 (Joule's law)

焦耳对常压下的气体作焦耳实验，发现水温不变，即气体温度始终不变，这表明 V 的改变不影响 T 的改变，即 $U_1(T_1, V_1) = U_2(T_2, V_2)$ 。由于常压下的气体可近似看作理想气体，从而验证了下述结论：

理想气体内能仅是温度的函数，与体积无关。这一结论称为焦耳定律，这是理想气体的又一重要性质。到现在为止，可把理想气体宏观特性总结为：

(1) 严格满足 $pV = \nu RT$ 关系；(2) 满足道耳顿分压定律 $p = p_1 + p_2 + \cdots + p_m$ ；(3) 满足阿伏伽德罗定律；(4) 满足焦耳定律：即 $U = U(T)$ 。

注意：对于一般的气体 (即非理想气体)，因为 $U = U(T, V)$ ，内能还是 V 的函数，所以气体向真空自由膨胀时温度是要变化的。

(三) 理想气体定体热容及内能

因为 $U = U(T)$ ，由 (4.20) 式知理想气体的定体热容也仅是温度的函数

$$U = U(T) \quad (4.31)$$

$$dU = \nu C_{V,m} dT \quad (4.32)$$

对上式积分即可求出内能的变化

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (4.33)$$

(四) 理想气体的定体热容与焓

$$\text{因为 } H = U + pV = U(T) + \nu RT \quad (4.34)$$

也仅是温度的函数。故

$$C_p = \frac{dH}{dT}; C_p = \nu C_{p,m}; C_{p,m} = \frac{dH_m}{dT} \quad (4.35)$$

它们也都仅是温度的函数。同样有

$$dH = \nu C_{p,m} dT \quad (4.36)$$

经积分可得：

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT$$

将 $C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT}$ 及 $H_m = U_m + pV_m$ 代入到 $C_{p,m} = \frac{dH_m}{dT}$ 中，可得

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad (4.37)$$

称为迈耶公式 (Mayer's formula). 它表示摩尔定压热容比摩尔定体热容大一个普适气体常量。虽然一般说来理想气体的 $C_{p,m}$ 和 $C_{v,m}$ 都是温度的函数, 但它们之差却肯定是常数。

§ 4.5.2 理想气体的等体、等压、等温过程

我们就可把应用于理想气体准静态过程的第一定律表达式 $dU = dQ - pdV$ 改写为

$$dQ = \nu C_{v,m} dT + pdv \quad (4.38)$$

过程。

(一) 等体(积)过程(isochoric process)

当系统的体积不变时, 系统对外界作的功为零, 它所吸的热量等于系统内能的增加。对于理想气体有

$$dQ = \nu C_{v,m} dT \quad (4.39)$$

(二) 等压过程(isobaric process)

等压过程中 $dQ = dH$, 理想气体在等压中吸收的热量为

$$dQ = \nu C_{p,m} dT \quad (4.40)$$

$$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

$$U_2 - U_1 = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_{v,m} dT \quad (4.41)$$

其内能改变仍为

(三) 等温过程(isothermal process)

理想气体在等温过程中内能不变, 故 $dQ = -dW = pdV$ 。

在准静态等温膨胀中

$$Q = -W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.42)$$

§ 4.5.3 绝热过程(adiabatic process)

(一) 一般的绝热过程

绝对的绝热过程中不可能存在, 但可把某些过程近似看作绝热过程。例如被良好的隔热材料包围的系统中所进行的过程; 与此相反, 在深海中的洋流, 循环一次常需数十年, 虽然它的变化时间很长, 但由于海水质量非常大, 热容很大, 洋流与外界交换的热量与它本身的内能相比微不足道, 同样可把它近似看作为绝热过程。

绝热过程中, 因 $Q = 0$, 因而有

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}} \quad (4.43)$$

(二) 理想气体准静态绝热过程方程

理想气体在准静态绝热过程中有

$$-pdV = \nu C_{v,m} dT \quad (4.44)$$

这是以 T 、 V 为独立变量的微分式。

我们习惯于在 $p-V$ 图上表示各种过程, 故应把它化作以 p 、 V 为独立变量。对理想气体方程 $pV = \nu RT$ 两边微分

即

$$pdV + Vdp = \nu R dT$$

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{\nu R} \quad (4.45)$$

将上式代入 (4.44) 可得

$$(C_{v,m})pdV = -C_{v,m}Vdp$$

因 $C_{p,m} = C_{v,m} + R$, 若令比热容比 γ 表示为

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \quad (4.46)$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (4.47)$$

则上式可化为

若在整个过程中温度变化范围不大, 则 γ 随温度的变化很小, 可视为常量, 对上式两边积分可得如下关系

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = \dots = \text{常数} \quad (4.48)$$

就是 γ 为常数时的理想气体在准静态绝热过程中的压强与体积间的变化关系, 称为泊松公式 (Poisson) 若要求出 $p-V$ 图的

等温线上某点的斜率, 只要对 $pV_m = C$ 式两边微分, 得 $V_m dp = -p dV_m$, 再在两边分别除以 dV_m 。这就是在等温条件下进行的微商, 故这是偏微商, 可在偏微商符号右下角标以下标“ T ”, 表示温度不变, 则

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = -\frac{p}{T} \quad (4.49)$$

至于在 $p-V$ 图的绝热线上某点的斜率, 也可在两边分别除以 dV_m 求得, 这样得到的斜率也是偏微商 (我们在偏微商符号的右下角标以“S”, 表示这是绝热过程, 从而得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_s = -\frac{p}{V_m} \quad (4.50)$$

将 (4.49) 式与 (4.50) 式比较, 可知在 $p-V$ 图中这两条曲线的斜率都是负的, 且绝热线斜率比等温线斜率大 γ 倍, 而 $\gamma > 1$ 。说明绝热线 A 要比等温线 B 陡。绝热曲线要比等温曲线陡的原因是: 在绝热过程中, 因外界对系统做功, 使系统内能增加而温度升高, 当气体从等温曲线与绝热曲线相交点出发压缩相同体积时, 在等温过程中压强的增大仅由于体积的减少; 而从理想气体定律知, 压强的增大不仅可来源于体积的缩小, 还可来源于温度的升高。

将 $p = \frac{\gamma RT}{V}$ 及 $V = \frac{RT}{p}$ 分别代入泊松公式, $pV^\gamma = \text{常数}$, 可得

$$TV = \text{常量} \quad (4.51)$$

$$\frac{p}{T^\gamma} = \text{常量} \quad (4.52)$$

它们与泊松公式一样, 都称为绝热过程方程。显然, 这三个公式中的常量的量纲是不同的。另外, 由于不同种类气体的 $C_{v,m}$

不同, 因为 γ 不同。单原子理想气体 (如氦、氢等) 的 $C_{v,m} = \frac{3}{2}R, \gamma = \frac{5}{3}$ 。

(三) 理想气体绝热过程中的功及温度变化

$$W_{\text{绝热}} = U_2 - U_1 = \nu C_{v,m} (T_2 - T_1) = \frac{\nu R}{\gamma - 1} \cdot (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (4.53)$$

上式也可用于初末态均为平衡态的不可逆过程。对于可逆绝热过程, 则

$$\begin{aligned} W_{\text{绝热}} &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} p_1 \left(\frac{V_1}{V}\right)^\gamma dV \\ &= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \cdot \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.54)$$

$$(4.55)$$

(四) 理想气体的绝热压缩与绝热膨胀

例4.3 气体在气缸中运动速度很快, 而热量传递很慢, 若近似认为这是一绝热过程。试问要把300K、0.1MPa下的空气分别压缩到1MPa及10MPa, 则末态温度分别有多高?

解 (4.52) 式可写为

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (4.56)$$

对于空气, $\gamma = 1.4$ 。

$$\frac{\gamma-1}{\gamma} = \frac{0.4}{1.4} = 0.2857, \text{ 若 } \frac{p_2}{p_1} = 10,$$

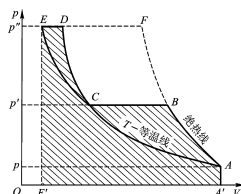
则末态温度为 $T_2 = 300\text{K} \cdot 10^{0.2857} = 579\text{K} = 306^\circ\text{C}$ 。

$$\frac{p_2}{p_1}$$

若 $p_1 = 100$,

则末态温度为 $T_2 = 300\text{K} \cdot 100^{0.2857} = 1118\text{K} = 845^\circ\text{C}$

实际的末态温度还要高, 因气缸中活塞还要克服摩擦做功, 这部分能量也转化为热。

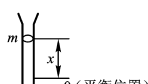


上例说明压缩比愈大, 末态温度也越高, 一般气缸中均用油润滑, 而润滑油的闪点 (即着火温度) 仅为摄氏三百度左右, 可见若压缩比过大, 就可能使润滑油起火燃烧 (若所压缩的是空气), 高压压缩气体常采用分级压缩: 分级冷却的方法, 如图4.18所示。

图4.18

从图中还可看到气体压缩过程越接近于等温压缩, 效率越高。与压缩过程相反, 气体在绝热膨胀时对外做功, 温度要降低, 这是获得低温的一个重要手段。显然, 气体膨胀时绝热条件越好, 降温效果越显著。

例4.4 如图4.19所示。气体置于体积为 V 的大瓶中, 一根截面积为 A 的均匀玻璃管插入瓶塞中。有一质量为 m 的小金属球紧贴着塞入管中作为活塞, 球与管内壁的摩擦可忽略不计。原先球处于静止状



态(设此时坐标 $x = 0$, 并取竖直向上为 x 方向), 现将球抬高 x_0 (且 $x_0 A \ll V$), 并从静止释放, 小球将振动起来, 试求小球的振动周期 T , 设瓶中气体为比热容比 γ 的理想气体。

(解) 由于球的重力的压缩, 瓶内气体达到平衡时的压强 p 略大于大气压强 p_0 有 $p = p_0 + \frac{mg}{A}$ 的关系。因振动很快, 瓶中气体来不及与外界传递热量, 可认为是绝热过程, 由此产生的温度变化较小, 就可利用 $pV^\gamma = C$ 的关系于 $x=0$ 及 $x=x$ ($x < x_0$) 两种状态。设 $x=x$ 时瓶中气体压强为 p' , 则

$$\left(p_0 + \frac{mg}{A}\right)V^\gamma = p'(V + Ax)^\gamma$$

$$p' = \frac{p_0 + \frac{mg}{A}}{\left(1 + \frac{Ax}{V}\right)^\gamma}$$

因为 $\frac{Ax}{V} \ll 1$, 利用近似公式 $(1+z)^{-n} \simeq 1 - nz$ (当 $z \ll 1$), 则小球受到的不平衡力 F 为

$$F = [p' - (p_0 + \frac{mg}{A})] = -\frac{\gamma A^2}{V} \cdot (p_0 + \frac{mg}{A})x$$

说明 F 确是一种准弹性恢复力, 其准弹性系数及振动周期分别为

$$k' = -\frac{\gamma(p_0 + \frac{mg}{A})A^2}{V}$$

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{mg}{k}} = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma(p_0 + \frac{mg}{A})A^2}}$$

故比热容比为

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 T^2 (p_0 + \frac{mg}{A})}$$

* § 4.5.4 大气温度绝热递减率

§ 2.6.1 讲述等温大气压强公式时曾导出了大气压强随高度 z 变化的微分表达式

$$dp = -p(x)gdz \quad (4.57)$$

因 $\rho = p\bar{M}_m / RT$, 其中 \bar{M}_m 是空气的平均摩尔质量, 则

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{\bar{M}_m g}{RT} \cdot p \quad (4.58)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \cdot \frac{dT}{dZ} \quad (4.59)$$

式中标 S 表示准静态绝热过程。它可以这样求出: 对 (4.52) 式两边微分

$$(\gamma - 1) \frac{p^{\gamma-2}}{T^\gamma} dp - \gamma \frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma+1}} dT = 0$$

两边同除以 $(\gamma - 1) \cdot \left(\frac{p^{\gamma-2}}{T^\gamma}\right) dT$, 则有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{p}{T} = C_{p,m} \frac{p}{RT} \quad (4.60)$$

因 (4.58) 式与 (4.59) 式相等, 同时将 (4.60) 式代入, 可得

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\bar{M}_m g}{C_{p,m}}, dT = -\frac{\bar{M}_m g}{C_{p,m}} \cdot dz \quad (4.61)$$

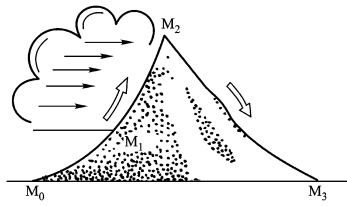
将 (4.61) 式等式两边对角相乘

$$C_{p,m} dT = \bar{M}_m g dz$$

这说明, 在空气绝热上升 dz 高度过程中, 克服重力作的功 $\bar{M}_m g dz$ 是以内能减少 (即温度降低 dT) 及它对外界作等压功为代价

的。设地面处 ($z = 0$) 及高度 z 处大气温度分别为 T_0 及 $T(z)$, 则对上式积分, 可得

$$T(z) - T_0 = -\frac{\bar{M}_m g}{C_{p,m}} \cdot z$$



这说明气体上升(或下降)达平衡时的温度是随高度增加而线性下降的, 这就是干燥大气平衡温度随高度绝热递减分布公式。将空气的 $\bar{M}_m = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg}$, $C_{p,m} = \frac{7R}{2}$ 代入, 可知在对流层中的干燥大气, 每上升1km, 温度降低9.7℃。对于潮湿空气, 由于在温度降低时可能释放汽化热, 其情况有所不同。

图4.20

(例4.5) 如图4.20所示, 潮湿空气绝热地持续流过山脉。气象站 M_0 和 M_3 测出大气压强都是 $p_0 = 100 \text{ kPa}$, 气象站 M_2 测出大气压强 $p_2 = 70 \text{ kPa}$ 。在 M_0 处空气温度是 20°C 。随空气上升, 在压强 $p_1 = 84.5 \text{ kPa}$ 的 M_1 处开始有云形成。空气由此继续上升, 经1500s后到达山脊的 M_2 站, 上升过程中空气中水蒸气凝结成雨落下。设每平方米上空潮湿空气质量为 $m = 2000 \text{ kg}$, 每千克潮湿空气中凝结出水 $m = 2.45 \text{ g}$ 雨水。已知空气的定压比热容为 $c_p = 1005 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在 M_0 处, 相应于 p_0 和 T_0 的空气密度 $\rho_0 = 1.89 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 水的汽化热为 $L_v = 2500 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。(1) 试求出 M_1 处的温度 T_1 及 M_1 高出 M_0 的高度 h_1 ; (2) 试求在山脊 M_2 处测出的温度; (3) 试求出山脊背后 M_3 处测出的温度 T_3 , 讨论 M_3 处空气状态, 并与 M_0 处相比较。

(解) (1) $M_0 \rightarrow M_1$, 一定量湿空气从 M_0 上升到 M_1 处满足准静态绝热条件, 设 M_1 处气体压强为 p_1 , 则由 $pV^\gamma = \text{常数}$ 知

$$T_1 = T_0 \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 293 \left(\frac{84.5}{100} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 279 \text{ K}$$

这里的 γ 取空气的数值1.4, 而未考虑其中的水蒸气对 γ 的贡献, 这是因为水汽的含量十分少。对 $dp = -\rho g dz$ 积分可得

$$\int_{p_0}^{p_1} \frac{dp}{p} = - \int_0^{h_1} \frac{\bar{M}_m g}{RT} dz$$

$$p_1 = p_0 \exp\left(-\frac{\bar{M}_m g h_1}{RT}\right)$$

由于 $\frac{\bar{M}_m g h_1}{RT} = x \ll 1$, 故 $\exp(-x) \approx 1 - x$, 由此可求得

$$h_1 = \left(1 - \frac{p_1}{p_0}\right) \frac{RT}{\bar{M}_m g} = 1300 \text{ m}$$

上述计算中假设大气温度不变, 与题中条件不符, 但由于大气温度变化不大(1300m的湿空气降低 $1.3 \times 0.65^\circ\text{C} = 0.84^\circ\text{C}$, 与293K相比甚小), 等温大气条件能近似适用。

(2) $M_1 \rightarrow M_2$ 潮湿空气继续上升过程中仍然与外界没有热量交换, 但由于在温度降低过程中有部分水蒸气凝结为雨落下。凝结过程中释放的热量被其它空气吸收。应该说, 它不满足绝热条件。这两种情况同时发生的过程理解为是先后单独发生的。即湿空气从 M_1 上升到 M_2 中先作准静态绝热膨胀, 温度从 T_1 降为 T_x 而没有水蒸气的凝结。然后再在 T_x 温度有部分水蒸气凝结为雨水, 它所释放的热量被其它空气吸收, 温度再升高 ΔT 。利用 $pV^\gamma = \text{常数}$ 公式, 可求得 $T_x = 265 \text{ K}$ 。因每千克空气中凝结出的雨水质量仅为 $m = 2.45 \times 10^{-3} \text{ kg}$, 由 $L_v m = (1 - m)c_p \Delta T$ 知

$$\Delta T = \frac{L_v m}{(1 - m)c_p} \approx \frac{L_v m}{c_p} = 6 \text{ K}$$

$$T_2 = T_x + \Delta T = 271 \text{ K}$$

(1) $M_2 \rightarrow M_3$ 设 M_3 处的压强为 p_3 , 温度为 T_3 , 则由 $pV^\gamma = \text{常数}$ 可求得 $T_3 = 300 \text{ K}$ 。 M_3 的大气, 与 M_0 相比, 温度升高7K, 气体要干燥些。这称为焚风。这是因为湿空气越过高山时, 在山上下了雨的缘故。

* § 4.5.5 气体声速公式 (gas sound velocity formula)

气体中的声波是依靠每一局部气体的周期性压缩、膨胀, 从而形成疏密相间的波——纵波的。声波传播的速度决定于媒质的

密度和它的弹性性质。牛顿最早导出了声速公式，声速

$$c = \sqrt{-\frac{V}{\rho} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta V}}$$

因为任何物质被压缩 ($\Delta p > 0$) 时体积均减少 ($\Delta V < 0$)，所以在上式的根号中有一负号。考虑到 Δp 很小，上式可写为

$$c = \sqrt{-\frac{V}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial V}} = \sqrt{-\frac{V}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial \rho} \cdot \frac{d\rho}{dV}}$$

因 $\rho = \frac{m}{V}$, $\frac{d\rho}{dV} = -\frac{m}{V^2}$, 代入上式可得

$$c = \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho}} \quad (4.64)$$

拉普拉斯(Laplace)指出，声波在气体中传播时这种压缩膨胀过程都是在绝热条件下进行的。考虑了绝热压缩因素后，(4.64)式可写为

$$c = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s} \text{ 或 } c = \sqrt{\frac{1}{\rho k_s}} \quad (4.65)$$

其中 $k_s = -\frac{1}{V_m} \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_s$ (4.66)

称为绝热压缩系数，下标 s 表示为准静态绝热过程， V_m 为摩尔体积。将绝热过程微分公式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_s = -\frac{p}{V_m}$$

代入声速公式，并利用 $\rho = \frac{M_m}{V_m}$ ，则

$$c = \sqrt{\frac{p V_m}{M_m}} = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M_m}} \quad (4.67)$$

这就是理想气体声速公式，说明理想气体声速仅是温度的函数，且与 γ 有关。将空气的 $\gamma = 1.40$, $M_m = 0.029 \text{ kg}$ 及 $T = 273 \text{ K}$ 代入上式，可求得 0°C 时干燥空气的声速为 $331.0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。实验测得为 $331.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，说明结果符合得很好。若将(4.67)式与麦克斯韦分布的平均速率(2.14)式比较，发现气体其声速与平均速率的比值仅与 γ 有关，且数值较为接近

$$\frac{c}{\bar{v}} = \sqrt{\frac{\gamma \pi}{8}}$$

§ 4.5.6 多方过程(polytropic process)

(一) 多方过程方程

气体所进行的实际过程往往 既非绝热，也非等温。例如气体在压缩机中被压缩的过程。

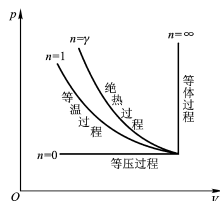
现在我们先来比较一下理想气体等压、等体、等温及绝热四个过程的方程，它们分别是 $p = C_1$, $V = C_2$, $pV = C_3$, $pV^\gamma = C_4$ 。这四个方程都可以用。

$$pV^n = C \quad (4.68)$$

的表达式来统一表示，其中 n 是对应于某一特定过程的常数。显然，对绝热过程 $n = \gamma$ ，等温过程 $n = 1$ ，等压过程 $n = 0$ 。而对于等体过程，可这样来理解其中的 n ，在(4.68)式两边各开 n 次根，则

$$p^{1/n} V = \text{常数}$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时，上式就变为 $V = C_2$ 的形式。所以等体过程相当于 $n \rightarrow \infty$ 时的多方过程。 $pV^n = C$ 这一公式称理想气体多方过程方程，指数 n 称为多方指数。



现将等压、等温、绝热、等体曲线同时画在 $p-V$ 图上，并标出它们所对应的多方指数。这些曲线都起始于同一点，如图4.21所示。

图4.21

从图上可看到, n 是从 $0 \rightarrow 1 \rightarrow \gamma \rightarrow \infty$ 逐级递增的。实际上 n 可取任意值。例如在气缸中的压缩过程是处于 $n = 1$, 到 $n = \gamma$ 曲线之间的区域, 即 $1 < n < \gamma$ 。当然 n 也可取负值, 这时多方曲线的斜率是正的。由此可见,

多方过程应定义为: 所有满足 $pV^\gamma = \text{常数}$ 的过程都是理想气体多方过程, 其中 n 可取任意实数。

因为多方方程是由绝热方程 $pV^\gamma = \text{常数}$ 推广来的, 它也应与绝热方程一样仅适用于 C_V 为常数的理想气体所进行的准静态过程。与绝热过程一样, 若以 T 、 V 或 T 、 p 为独立变量, 可有如下多方过程方程

$$dQ = \nu C_{n,m} dT \quad (4.69)$$

$$\frac{p^{n-1}}{T^n} = \text{常数} \quad (4.70)$$

(二) 多方过程摩尔热容

设多方过程的摩尔热容为 $C_{n,m}$ 则 $dQ = \nu C_{n,m} dT$, 将它代入理想气体的第一定律表达式, 可得

$$\nu C_{n,m} dT = \nu C_{V,m} dT + p dV$$

在两边分别除以 νdT , 并利用 $V = \nu V_m$ 关系, 则有

$$C_{n,m} = C_{V,m} + p \left(\frac{dV_m}{dT} \right)_n = C_{V,m} + p \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_n \quad (4.71)$$

式中的下标 n 表示是沿多方指数为 n 的路径变化。 $pV^\gamma = \text{常数}$ 公式两边求导

$$V_m^{n-1} dT + (n-1) T V_m^{n-2} dV_m = 0$$

再在两边除以 dT , 并注意到这是在多方指数不变的情况下进行的偏微商, 则

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_n = -\frac{1}{n-1} \cdot \frac{V_m}{T}$$

将 $p = \frac{RT}{V_m}$ 及上式一起代入 (4.71) 式, 可得

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma - n}{1 - n} \quad (4.72)$$

从 (4.72) 式可看到, 因 n 可取任意实数, 故 $C_{n,m}$ 可正、可负。若以 n 为自变量, $C_{n,m}$ 为函数, 画出 $C_{n,m} \rightarrow n$ 的曲线如图 4.22 所示。

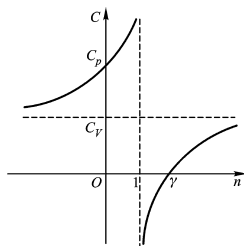


图4.22

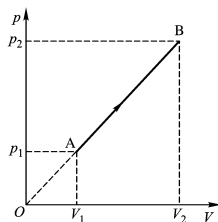
从图可看到, 若 $1 < n < \gamma$, 则 $C_{n,m} < 0$, 在 $\Delta T > 0$ 时 $\Delta Q < 0$, 说明温度升高反而要放热, 这是多方负比热容的特征。

气体在汽缸中被压缩的时候, 若外界对气体做功的一部分用来增加温度, 另一部分向外放热, 这时 $C_{n,m} < 0$ 。这称为多方负热容, 即系统升温时 ($\Delta T > 0$), 反而要放热。

(三) 恒星的多方负热容

多方负热容在恒星演化过程中是一个十分重要的普遍现象。万有引力使恒星收缩, 因而引力势能降低, 所降低的引力势能的一部分以热辐射形式向外界放热, 另一部分能量使自身温度升高。从幼年期恒星变为主序星, 就依靠恒星的引力收缩, 多方负热容可使星体温度升高到能产生热核反应的温度。

(例 4.6) 已知一摩尔氧气经历如图 4.23 所示从 A 变为 B (AB 延长线经过原点 O) 的



过程, 已知 A、B 点的温度分别为 T_1 、 T_2 。求在该过程中所吸收的热量。

图4.23

【解】解法 I :从第一定律出发, 设 A 和 B 的压强分别为 p_1 、 p_2 、 V_1 、 V_2 , 从 A 点 B 变到点过程中对外作的功等于梯形 $-V_2-B$ 的面积, 即

$$-W = \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(V_2 - V_1)$$

、 B 状态的温度分别为

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{R}; T_2 = \frac{p_2 V_2}{R} \quad (4.73)$$

从 A 变为 B 的内能的变化为 $C_{V,m}(T_2 - T_1)$ 。从 A 变为 B 吸的热量为

$$\begin{aligned} Q &= C_{V,m}(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(V_2 - V_1) \\ &= C_{V,m}(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1 + p_1 V_2 - p_2 V_1) \end{aligned} \quad (4.74)$$

由图中相似三角形知

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad \text{即} \quad p_1 V_2 - p_2 V_1 = 0$$

将上式及 T_1 、 T_2 的表达同时代入 (4.74) 式, 考虑到氧气的 $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$, 可得

$$Q = (C_{V,m} + \frac{R}{2})(T_2 - T_1) = 3(T_2 - T_1)R$$

解法 II : 从图 4.18 可看到 pV^{-1} 是常数, 说明这是 $n=-1$ 的多方过程。利用 (4.72) 式可求得所吸的热量为

$$Q = C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{1}{2}C_{V,m}(T_2 - T_1)(\gamma + 1) = 3(T_2 - T_1)R$$

与解法 I 结果相同。比较后可知, 利用多方比热容公式计算多方过程中 的功和热量要简便些。

(例 4.7) 理想气体经历 $V = \frac{1}{K} \left(\ln \frac{p_0}{p} \right)$ 的热力学过程, 其中 p_0 和 K 是常数。试问: (1) 当系统按此过程体积扩大一倍时, 系统对外作了多少功? (2) 在这一过程中的热容是多少?

【解】(1) 过程方程可写为

$$p = p_0 \exp(-KV)$$

所作功为

$$\begin{aligned} W &= \int_V^{2V} p_0 \exp(-KV) dV \\ &= \frac{p_0}{K} \cdot \exp(-KV)[1 - \exp(-KV)] \end{aligned}$$

(2) 求热容时应求出沿该过程升温 dT 时吸的热量 dQ 。

为此, 对过程方程两边取对数后再求微分, 可得

$$dV = -\frac{1}{Kp} dp \quad (4.75)$$

将它代入 $dQ = C_v dT + p dV$ 中, 得

$$dQ = C_v dT - \frac{1}{K} dp$$

两边各除以 dT , 则

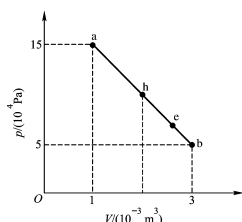
$$C = \frac{dQ}{dT} = C_v - \frac{1}{K} \cdot \frac{dp}{dT} \quad (4.76)$$

把 (4.75) 代入 $p dV + V dp = R dT$ 中, 两边各除以 dT , 则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{R}{V - 1/K} \quad (4.77)$$

(将 (4.77) 式 代入 (4.76) 式, 可得过程热容为

$$(4.78)$$



(例4.8) 一摩尔单原子理想气体经历如图4.24所示的a-b(为一直线)的过程, 试讨论从a变为b的过程中吸、放热的情况。

图4.24

(解) 可估计到在a-b过程中, 气体温度先升后下降, 其中必存在一温度最高的状态h点。由于 $V_b = 3V_a$, $p_a = 3p_b$, 说明a、b两点对称于p-V轴的角平分线。故h点应在a-b直线的中点, 即 $V_h = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。从a变到h的过程中温度升高, 内能增加, 气体又对外作功, 所以要吸热。而从h变到b的过程中, 气体仍对外作功, 但温度在降低中, 显然在h-b中既有吸热区, 也有放热区, 其中必存在一个从吸热转化为放热的过渡点e, 下面就具体求出e点的坐标:

虽然h-b不是多方过程曲线, 但其中任一微小线段均可看作某一多方曲线的一小部分。

既然e点是吸放热的过渡点, 则通过e点的绝热线斜率一定等于a-b直线的斜率。我们知道, 绝热线斜率是等温线斜率的 γ 倍, 故

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \bigg|_{V=V_e} = -\frac{\gamma p}{V_e}$$

由图4.20知, 直线a-b的斜率为 $\frac{dp}{dV} = -5 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-3}$, 则

$$-\frac{\gamma p}{V_e} = -5 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{-3} \quad (4.79)$$

又从图4.20知, a-b直线方程为

$$p = \left(-\frac{1}{2} \times 10^8 V + 2 \times 10^5 \right) P_a \quad (4.80)$$

将上式代入(4.79), 并取其中的 $V = V_e, \gamma = \frac{5}{3}$, 由此可求得

$$V_e = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

§ 4.6 热机

§ 4.6.1 蒸汽机与热机

(一) 蒸汽机(steam engine)

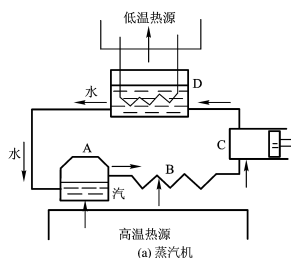


图4.25所示为一简单的活塞式蒸汽机的流程图。

图4.25 蒸汽机

蒸汽机中, 工作物质水在每一次循环中都把向高温热源吸收的热量中的一部分用于气缸对外做功, 而其余的能量则以热量方式向低温热源释放。一个热机至少应包括如下三个组成部分: (1) 循环工作物质; (2) 两个以上的温度不相同的热源, 使工作物质从高温热源吸, 向低温热源放热; (3) 对外作功的机械装置。

(二) 热机循环

热机(heat engine)是工作物质从高温热源吸热使之转化为有用功的机械。但工作物质从高温热源吸热所增加的内能不能全部转化为对外作的有用功, 因为它还要向外放出一部分热, 这是由循环过程的特点决定的。所谓循环过程是指系统(即工作物质)从初态出发经历一系列的中间状态最后回到原来状态的过。图4.26表示理想气体任意的一个准静态热机循环过程。

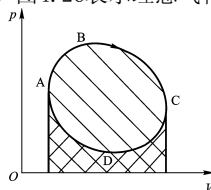


图4.26 热机循环

由图可见, 任何热机不可能仅吸热而不放热, 也不可能只与一个热源相接触。循环过程的净功就是p-V图上循环曲线所围的面积。对于在p-V图上顺时针变化的循环, 系统对外作出净功, 这就是热机。逆时针变化的循环中外界对系统作净功, 这是制冷

机或热泵。

(三) 热机效率的定义

既然不可能把从高温热源吸的热量全部转化为有用功，人们就必然关心燃料燃烧所产生的热中，或热机从高温热源吸的热中，有多少能量转化为功。前者是总的热效率的问题，后者是热机效率的问题。热机效率 $\eta_{\text{热}}$ 定义为

$$\eta_{\text{热}} = \frac{W'}{Q_1} \quad (4.81)$$

其中 W' 为热机输出净功的数值 Q_1 为热机从高温热源吸取的总热量。设系统向低温热源放的总热量为 $|Q_2|$ ，由于 $\Delta U = 0$ ，则由第一定律可得

$$|Q_1| - |Q_2| = |W'| \quad (4.82)$$

$$\eta_{\text{热}} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \quad (4.83)$$

若系统不止与两个热源相接触，则

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m Q_{1i}, \quad Q_2 = \sum_{i=1}^n Q_{2i}, \quad (4.84)$$

§ 4.6.2 卡诺热机(carnot heat engine)

法国工程师卡诺在对蒸汽机所作的热力学研究时所采用的方法与众不同，他对蒸汽机所作的简化、抽象十分彻底。整个循环由两个可逆等温过程及两个可逆绝热过程组成，如图4.27所示。

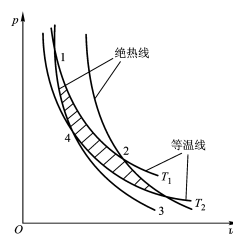


图4.27卡诺循环

这样的热机称为卡诺热机。卡诺热机的工作物质不一定是理想气体，可以是其他任何物质。在循环中工作物质从 T_1 热源吸热 Q_1 ，向 T_2 热源放热 $|Q_2|$ ，向外输出功 W' 。现在来研究以理想气体为工作物质的卡诺循环的效率。

显然，在1-2等温膨胀过程中吸热

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.85)$$

在3-4等温压缩过程中放热

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (4.86)$$

2-3 为绝热膨胀过程。设气体的比热容比为 γ ，利用(4.51)式有 $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ 即

$$\frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/(\gamma-1)} \quad (4.87)$$

4-1 是绝热压缩过程，同样有 $T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ 即

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/(\gamma-1)} \quad (4.88)$$

因(4.87)式等于(4.88)式，故

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (4.89)$$

将(4.89)、(4.85)、(4.86)诸式代入(4.83)式，可得卡诺热机效率为

$$\eta_{\text{卡热}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (4.90)$$

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

我们发现可逆卡诺热机效率公式非常简单，它与工作物质是何种气体无关，也与 V_1 或 V_4 无关，而仅与高温热源与低温热源的温度有关。

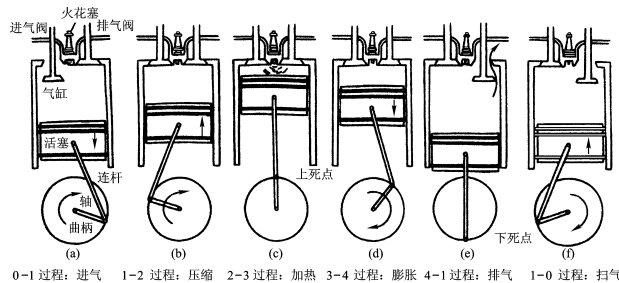
从卡诺定理(见§5.2.1)知，要提高热机效率应尽量提高高温热源温度或尽量降低低温热源温度。而低温热源最低温度常是室温或江、河、地下水的水温，故提高热机效率的主要途径是升高高温热源温度。蒸汽机中加上一过热器，使湿蒸汽变为干蒸

汽，不仅利于它在绝热膨胀降温后也不会有水冷凝出(若出现冷凝水而又不能及时将冷凝水排出，使它积存在气缸中，则可使气缸发生水击，因而严重破坏机械系统)，同时也可提高高温热源温度，因而提高蒸汽机效率，在火力发电厂中，提高效率的主要方法是升高蒸汽压强，以便升高蒸汽温度。目前30万kW汽轮机的蒸汽压强在20Mpa以上，蒸汽温度为400℃以上，这种蒸汽称为亚临界状态的蒸汽，其排气温度约200℃，热机效率为35-40%。更在型的汽轮机的高温蒸汽将处于超临界状态，其效率将更高。

* § 4. 6. 3 内燃机循环

将燃料燃烧过程移到汽缸内部的热机称为内燃机(internal combustion engine)。由于内燃机把燃烧移到气缸内部，与蒸汽机相比较可明显升高高温热源温度，因而效率将高于蒸汽机。内燃机主要有奥托循环(otto cycle)与狄塞尔(diesel cycle)循环两种形式。

(一) 定体加热循环(奥托循环)



0-1 过程：进气 1-2 过程：压缩 2-3 过程：加热 3-4 过程：膨胀 4-1 过程：排气 1-0 过程：扫气

德国工程师奥托(Otto, 1832-1891)于1876年仿效卡诺循环设计使用气体燃料的火花点火式四冲程内燃机。所使用的工作物质主要是天然气及汽油蒸汽，这种内燃机也称为汽油机(gasoline engine)。图4.28表示了汽油机的简单结构：气缸、活塞、曲轴与连杆系统，进、排气伐及火花塞。

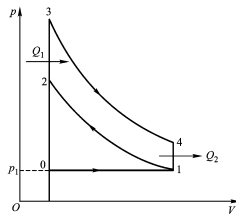


图4.28汽油机工作原理图

图4.29表示了汽油机的工作循环——奥托循环。

图4.29奥托循环

下面求奥托循环的热机效率。整个循环仅在(2-3)等体吸热 Q_1 ，(4-1)等体放热 $|Q_2|$ 。设气体定体摩尔热容为 $C_{V,m}$ ，则

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

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

热机效率

$$\eta_{\text{热}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

因为(1-2)和(3-4)是绝热过程，由 $TV^{\gamma} = \text{常数}$ 可知

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \text{ 及 } \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

上两式相等，可得

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

故，

$$\eta_{\text{热}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma} = 1 - K^{1-\gamma}$$

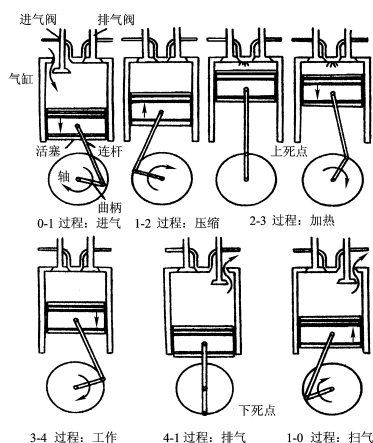
(4.91)

其中 K 称绝热容积压缩比。可见 K 越大，效率越高。但过大的 K 将引起所谓爆震现象，对机件保养不利。一般认为，汽油机的 K 不能大于10。现假设 K 为7，算得奥托循环的效率为

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

实际的汽油机其效率低于此数，一般最高仅40%左右。

(二) 定压加热循环(狄塞尔循环)



德国工程师狄塞尔 (Diesel, 1856-1913) 于1892年提出了压缩点火式内燃机的原始设计。所谓压缩点火式就是使燃料气体在气缸中被压缩到它的温度超过它自己的点火温度 (例如, 气缸中气体温度可升高到600-700℃, 而柴油燃点为335℃)。这时燃料气体在气缸中一面燃烧, 一面推动活塞对外作功。1897年最早制成了以煤油为燃料的内燃机, 以后改用柴油为燃料, 这就是我们通常所称的柴油机 (diesel engine)。这种内燃机的简化循环称为狄塞尔循环, 也称为定压加热循环。图4.30是柴油机的工作原理, 图4.31为狄塞尔循环的循环曲线。

图4.30柴油机工作原理

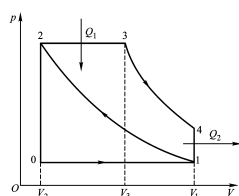


图4.31狄塞尔循环

下面计算狄塞尔循环的热机效率:

在整个循环中仅在 (2-3) 中等压吸热 Q_1 , (4-1) 中等体放热 Q_2 。

$$Q_1 = \nu C_{p,m}(T_3 - T_2), \quad Q_2 = \nu C_{v,m}(T_1 - T_4)$$

$$\eta_{\text{热}} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{C_{v,m}(T_4 - T_1)}{C_{p,m}(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)}$$

(4.92)

(1-2) 为绝热过程, 有

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

(4.93)

K 称为绝热容比 压缩比。因 (2-3) 为等压过程, 有

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \rho$$

(4.94)

ρ 称为定压容比压缩比。由上两式可得

$$T_3 = \rho K^{\gamma-1} T_1 \quad (4.95)$$

对于 (3-4) 的绝热过程, 也有

$$\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \quad (4.96)$$

将 (4.95) 式代入 (4.96) 式, 从图中又可知 $V_1 = V_4$, 则

$$T_4 = \rho^{\gamma} T_1 \quad (4.97)$$

将 (4.93)、(4.95)、(4.97) 式代入 (2.92) 中, 可得狄塞尔循环效率为

$$\eta_{\text{热}} = 1 - \left(\frac{\rho}{K}\right)^{\gamma-1} \cdot \frac{1}{\gamma(\rho-1)}$$

(4.98)

由于狄塞尔循环没有 $K < 10$ 的限制, 故其效率可大于奥托循环。柴油机比汽油机笨重而能发出较大功率, 因而常用作大型卡车、工程机械、机车和船舶的动力装置。

§ 4.7 焦耳-汤姆逊效应与制冷机

§ 4.7.1 制冷循环与制冷系数

(一) 制冷循环(refrigerator cycle)

前面已讨论过 p - V 图上顺时针循环(热机)的热力学过程。现在讨论逆时针循环(致冷机)的热力学过程。系统经过一个循环后,从较低温热源取走了一部分热量传到较高温热源去了。这正是制冷机的原理。

(一) 制冷系数

为了对制冷机的性能作出比较,需对制冷机效率作出定义。在制冷机中人们关心的是从低温热源吸走的总热量 $|Q_2|$,其代价是外界必须对制冷机作功 W ,故定义制冷系数 $\eta_{\text{热}}$

$$\eta_{\text{冷}} = \frac{|Q_2|}{W} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|} \quad (4.99)$$

$\eta_{\text{热}}$ 的数值可以大于1,故 $\eta_{\text{热}}$ 不称为制冷机效率而称为制冷系数。

(二) 可逆卡诺制冷机的制冷系数

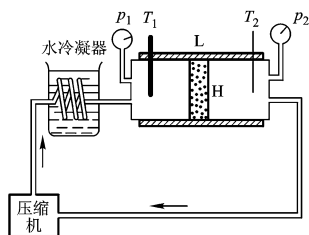
所谓可逆卡诺制冷机是由一个温度为 T_1 的可逆等温压缩过程(这时放热 Q_1)、一个温度为 T_1 ($T_2 < T_1$)的可逆等温膨胀过程(这时吸热 Q_2)以及一个可逆绝热压缩、一个可逆绝热膨胀过程所组成的逆向循环来代表的。其制冷系数为

$$\eta_{\text{卡冷}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (4.100)$$

从(4.100)式可以看到,制冷温度越低,制冷系数也越小。若 T_2 为绝对零度,则制冷系数为零。

§ 4.7.2 焦耳-汤姆逊效应

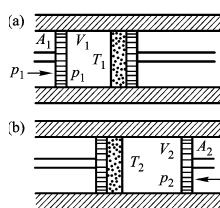
使物体温度降低的常用方法有下列五种:(1)通过温度更低的物体来冷却;(2)通过吸收潜热(如汽化热、吸附热、溶解热、稀释热等)来降温;(3)通过绝热膨胀降温;(4)温差电致冷(thermo electric cooling);(5)节流膨胀致冷(throttling expansion cooling)。



(a) 焦耳-汤姆逊实验

大多数制冷机都是通过工(作媒)质气体液化来获得低温热源,通过液化工质的蒸发吸热来提供制冷量的。气态工质降温后能以液态出现的有效手段是节流效应。本节中专门介绍焦耳-汤姆逊效应(Joule-Thomson effect)(也称节流效应(throttling effect))。图4.33为焦耳-汤姆逊实验示意图。

图4.33焦耳-汤姆逊实验



(b) 节流过程

实验发现,这时在多孔塞两边的气体的温度一般并不相等,其温度差异与气体的种类及多孔塞两边的压强数值有关。这种在绝热条件下,高压气体经过多孔塞小孔、口径很小的伐门、毛细管等流到低压一边的稳定流动过程统称为节流过程。目前在工业上是使气体通过节流阀或毛细管来实现节流膨胀。利用图4.34可讨论,节流的热力学过程。两端开口绝热气缸中心有多孔塞,两侧维持不同压强 p_1, p_2 ,且 $p_1 > p_2$ 。

图4.34节流过程

以活塞左边气体为研究对象,当气体全部穿过多孔塞以后,它的状态参量从 $V_1 \rightarrow V_2$, $p_1 \rightarrow p_2$, $T_1 \rightarrow T_2$ 。设气体都在左边时的内能为 U_1 ,气体都在右边时的内能为 U_2 。显然气体在穿过多孔塞过程中,左边活塞对它所作的功为

$$W_1 = p_1 A_1 l_1 = p_1 V_1$$

同时推动右边活塞作功,其数值为

$$W_2 = -p_2 A_2 l_2 = -p_2 V_2$$

外界对定量气体所作的净功为 $p_1 V_1 - p_2 V_2$ 。注意到绝热过程 $Q = 0$,则由第一定律知

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (4.101)$$

$$H_1 = H_2 \quad (4.102)$$

这就是说，绝热节流过程前后的焓不变。显然，所有的理想气体在节流过程前后的温度都不变。这已被实验所证实。实验表明，对于实际气体，若气体种类不同，初末态的温度、压强不同，节流前后温度变化情况也就不同。一般的气体（如氮、氧、空气等），在常温下节流后温度都降低，这叫做节流致冷效应（或称正节流效应）；但对于氢气、氦气，在常温下节流后温度反而升高，称为负节流效应。低温工程中利用节流致冷效应来降低温度。为了研究在不同压强、温度下的不同种类气体经节流后的温度变化，常由实验在 T - p 图作出各条等焓线。

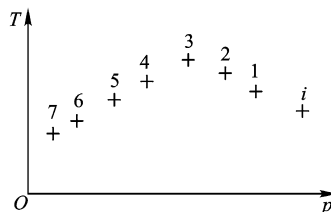


图4.35

在实验进行时，高压一边的压强 p_i 和温度 T_i 先可任意选定，然后使另一边的压强维持一系列固定数值 p_1, p_2, \dots, p_7 ，测出节流后所对应的一系列末态温度 T_1, T_2, \dots, T_7 ，在 T - p 图上标出 i 及 $1, 2, \dots, 7$ 点，如图4.31所示。这些点的焓都等于气体在 T_i, p_i 时的焓值。若点数足够多，由这些点所联结起来的曲线就是等焓线。显然，等焓线并非是气体节流过程中的状态变化曲线，从图4.35可看到若节流在“ i ”点和“4”点的状态间进行，温度将升高；若改在“ i ”点与“7”点之间进行，温度就降低。通常等焓线作为工程上的资料可以查到，所以利用等焓线能很方便地确定节流后的温度。图4.36画出了氮的等焓线

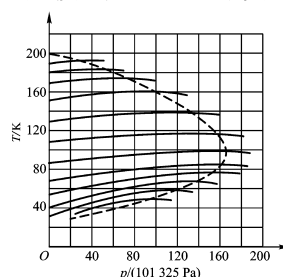


图4.36氮的等焓线

等焓曲线的斜率叫做焦耳-汤姆逊系数

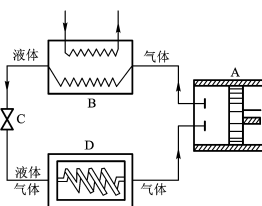
$$(4.103)$$

条等焓线的极大值所在处 μ 值均等于零。把这些点联结起来的曲线称为转换曲线。转换曲线以内的区域 μ 为正，称为节流致冷区，转换曲线以外的区域 μ 为负，称为节流致热区。

§ 4.7.3 气体压缩式制冷机 (refrigerator with compressed gas)

使气体制冷工质先后经压缩、冷却、节流膨胀等手段最后制得低温液体的制冷机称为气体压缩式制冷机。它分为如下两种：

(一) 蒸汽压缩式制冷机 (refrigerator with compressed vapour)



气体被压缩、冷却到室温后通过节流膨胀就能使气体液化的制冷机称为蒸汽压缩式制冷机。如冷库用的冷冻机（以氨（沸点-33.35℃）为制冷工质）、冰箱与空调（以前用氟里昂为制冷剂，由于它会破坏臭氧层，现正推广使用对臭氧层不起破坏作用的新制冷工质）。

蒸汽压缩式制冷机的循环过程示于图4.37。

图4.37蒸汽压缩式制冷机

(二) 深度冷冻制冷机

若工作气体被压缩冷却到室温后经节流尚不能使气体液化，其液化温度还远低于此节流后温度，这时必须改用另一种称为深度冷冻的循环。属于这类制冷机的主要有液氮机（0.101MPa时的液氮温度为77K）、液氢机（0.101MPa时的液氢温度为4.2K）及制氧机。工业上制得氧气是先将空气液化，然后在气液共存情况下，借助氧的沸点（90K）较高，易于冷凝，氮的沸点（77K）较低易于蒸发的特点，利用分馏等方法将氧、氮分离的。

* § 4.7.4 热泵型空调器

制冷机不仅可用来降低温度，也可用来升高温度。例如冬天取暖，常采用电加热器，它把电功直接转变为热后被人们所利用，实际上这是很不经济的。若把这电功输给一台制冷机，使它从温度较低的室外或江、河的水中吸取热量向需取暖的装置输热，这样除电功转变为热外，还额外从低温吸取了一部分热传到高温热源去，取暖效率当然要高得多，这种装置称为热泵 (heat pump)。热泵型空调器就是一台冷冻机，不过将两只热交换器分别装于室内与室外，并借助一只四通阀分别对流入及流出压缩机的高压气体的流向进行切换。如图4.38所示。

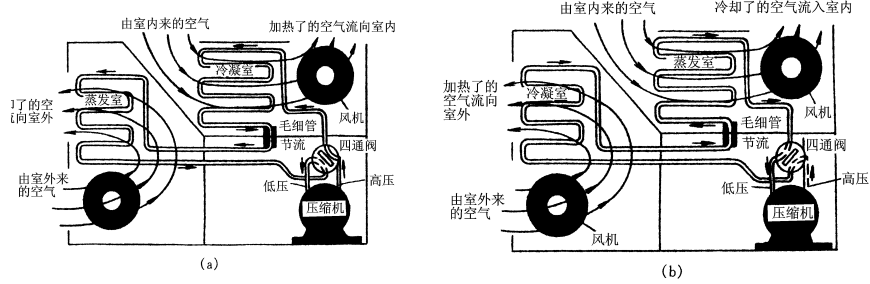


图4. 38热泵型空调器

第五章热力学第二定律与熵

自然界中有一大类问题是不可逆的，而有关可逆与不可逆的问题正是热学要研究的，这就是热力学第二定律。为了把过程方向的判断提高到定量水平，必须引入态函数熵。

§ 5.1 第二定律的表述及其实质

§ 5.1.1 热力学第二定律的两种表述及其等效性

(一) 第二定律的开尔文表述(kelvin's statement of second thermodynamics Law)

蒸汽机大量推广应用以后，不少人试图设计制造各种不需能源的热机，称之为第二类永动机。大量事实均说明，一切热机不可能从单一热源吸热把它全部转化为功。功能够自发地、无条件地全部转化为热；但热转化为功是有条件的，而且其转化效率有所限制(这是功和热量的另一本质区别)。也就是说功自发转化为热这一过程只能单向进行而不可逆转，因而是不可逆的。1851年开尔文勋爵(即W·汤姆逊)把这一普遍规律总结为第二定律的开尔文表述：

不可能从单一热源吸收热量，使之完全变为有用功而不产生其他影响。

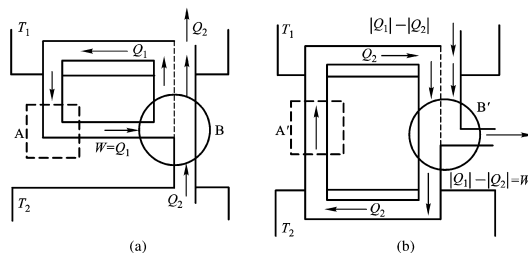
需要指出，开尔文表述中提到的“单一热源”指温度处处相同恒定不变的热源。“其他影响”指除了“由单一热源吸收热量全部转化为功”以外的任何其他变化。开尔文表述指出，系统在吸热对外作功的同时必然会产生热转化为功以外的其他影响。例如，可逆等温膨胀确是从单一热源吸热全部转化为功的过程，但气缸中的气体在初态时体积较小，末态时体积较大，这是外界(气缸和活塞)对气体分子活动范围约束的不同，也就是对系统产生的不同影响。

(二) 克劳修斯表述(Clansius' s statement of second thermodynamics Law)

开尔文表述揭示了自然界普遍存在的功转化为热的不可逆性。此外，自然界还存在热量传递的不可逆性。虽然我们可借助制冷机实现热量从低温热源流向高温热源，但这需要外界对制冷机作功(这部分最后还是转变为热量向高温热源释放了)。在制冷机运行过程中，除了热量从低温热源流向高温热源之外，还产生了将功转化为热这一种“其他影响”。为此，克劳修斯于1852年将这一规律总结为第二定律的克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他影响。也可表述为“热量不能自发地从低温物体传到高温物体”。

(三) 两种表述的等效性

开尔文表述和克劳修斯表述分别揭示了功转变为热及热传递的不可逆性。它们是两类不同现象，其表述很不相同。只有在两种表述等价的情况下，才可把它们同时称为热力学第二定律。下面用反证法来证明这两种表述的等价性。按照反证法，假如开氏(或克氏)表述是正确的，克氏(或开氏)表述也是正确的，则必然有：若开氏(或克氏)表述不真，则克氏(或开氏)表述也不真。就是说，只要违反其中的任一表述，必然会违反另一种表述，由此说明，两者都是等价



的。

图5.1

反证I：若开氏表述不真，则克氏表述也不真。如图5.1(a)所示。

反证 II：若克氏表述不真，则开氏表述也不真。如图5.1(b)所示。

由反证I及反证II，证明了克劳修斯表述及开尔文表述两者等价。

需要说明，热力学第二定律还可有其它很多种表述，例如普朗克表述(见思考题5.3)以及在§ 5.3.4中所提到的卡拉西奥多里表述等。它们都是从某一种不可逆过程出发来说明不可逆性的；

由于自然界中所有的不可逆过程其本质相同，它们之间是相互关联的，因而可从一种不可逆过程的存在推断出另一种不可逆过程。

* § 5.1.2 利用两种表述判别可逆与不可逆

开尔文表述与克劳修斯表述是热力学第二定律最早的表述形式，因而它是第二定律的经典表述形式。人们可利用这两种表述去判断任何一个过程是可逆还是不可逆的。但是这种判别方法较为麻烦，有时还很难着手。利用四种不可逆因素来判别可逆不可逆则较简单易行。§ 4.1.3中已指出，只有无耗散的准静态过程才是可逆过程。耗散过程就是有用功自发地无条件地转变为热的过程，因为功与热的相互转换是不可逆的，故有耗散的过程是不可逆的。另外，只有始终同时满足力学、热学、化学平衡条件的过程才是准静态的。由此可见，任何一不可逆过程中必包含有四种不可逆因素中的某一个或某几个。

这四种不可逆因素是：耗散不可逆因素、力学不可逆因素(例如对于一般的系统，若系统内部各部分之间的压强差不是无穷小)、热学不可逆因素(系统内部各部分之间的温度差不是无穷小)、化学不可逆因素(对于任一化学组成，在系统内部各部分

之间的差异不是无穷小)。在这里，把系统内各部分之间的压强差、温度差、化学组成差，从零放宽为无穷小，也即 $\frac{\Delta p}{p} \ll 1$ ；

$$\frac{\Delta T}{T} \ll 1, \quad \frac{\Delta v}{v} \ll 1.$$

这是因为实际过程变化时各部分的状态参量必有差异。只要其差异相对很小即可认为满足准静态条件。

下面举一个例子：利用恒温浴槽加热开口容器中的水使水在恒温下蒸发，这样的过程是否可逆？由于它是在大气压下等压进行因而满足力学平衡条件；在恒温浴槽中因而满足热学平衡条件；另外，系统中也没有任何耗散，但是它却不满足化学平衡条件。由于蒸发是发生在液体表面的气化现象，在水面附近空气中的水汽含量要比在大气中的高些，会发生水汽的扩散，故在这样的过程中含有化学不可逆因素。但是若利用恒温浴槽来加热无摩擦气缸中的水使水蒸发，这样的过程却是可逆的。由于过程是在恒温气缸中准静态进行，因而满足热学与力学平衡条件，无摩擦因而无耗散，气缸中水面以上空间各部分水汽含量之间差

异可认为无穷小因而满足化学平衡条件。通过这一例子说明我们可以利用是否存在四种不可逆因素来判别过程是可逆的还是不可逆的。

§ 5.1.4 第二定律实质第二定律与第一、第零定律的比较可用能

(一) 第二定律的实质, 热力学第二定律可有多种表述, 这些表述都是等价的。

显然, 无论是克氏表述还是开氏表述 它们都没有揭示出第二定律的实质。第二定律的实质是: 一切与热相联系的自然现象中它们自发地实现的过程都是不可逆的。首先, 第二定律是针对与热相联系的自然现象而言的。而这类现象只要是自发发生的过程必然是不可逆的。当然, 与热相联系的非自发过程, 仍然可能是不可逆的(也可能可逆)。因为功自发转化为热的耗散过程(这是自发发生的)普遍存在, 故自然界中绝大部分的实际过程严格讲来都是不可逆的。现举一例子以说明。桌子上有2杯水, 如果要将杯A中的水全部进入杯B中, 这一过程是可逆的还是不可逆的。显然, 从力学上考虑这样的过程是可逆的。但是从热学上考虑是, 它不可逆的。同样, 前面介绍过的一些近平衡的非平衡态过程(泻流、热传导、黏性、扩散以及大多数的化学反应过程)都是不可逆的; 在远离平衡时自发发生的自组织现象(称为耗散结构, 见§选读材料§3-3), 例如贝纳尔对流及化学振荡等, 也是不可逆的; 一切生命过程同样是与热相联系的自发过程, 也都是不可逆的。

(二) 第一定律与第二定律的区别与联系, “可用能”

第一定律主要从数量上说明功和热量的等价性。第二定律却从转换能量的质的方面来说明功与热量的本质区别, 从而揭示自然界中普遍存在的一类不可逆过程。人类所关心的是可用(来作有用功的)能量。但是吸收的热量不可能全部用来做功。任何不可逆过程的出现, 总伴随着“可用能量”被贬值为“不可用能量”的现象发生。例如两个温度不同的物体间的传热过程, 图5.4热传导中有什么可用能被浪费。读者可自己去证明, 在自由膨胀、扩散及有耗散发生的过程中也都浪费了“可有能量”。正因为如此, 应特别研究各种过程中的不可逆性, 应仔细地消除各种引起“自发地发生”的不可逆因素, 以增加可用能量的比率, 提高效率。

(三) 第二定律与第零定律的区别

在§1.3.1中曾介绍过第零定律, 并指出温度相同是达到热平衡的诸物体所具有的共同性质。第零定律并不能比较尚未达热平衡的两物体间温度的高低, 而第二定律却能从热量流动的方向判别出物体温度的高低, 所以第零定律与第二定律是两个相互独立的基本定律。

(四) 说明: 在低温下确实存在一些与“热”相联系的自发过程, 但它们却是可逆过程。例如在超流体(见选读材料§7-1)中可发生喷泉效应(见图7.17), 这时超流体从强光照射中所吸收的能量可无条件地、100%地全部转化为机械功(产生喷泉)。在机械热效应中可自发发生能量从低温区流动到高温区的现象, 但是它们丝毫不与热力学第二定律相违背, 因为在这样的自发过程中并没有与微观粒子的无规热运动相联系, 所以要在“热”上打一双引号。

§ 5.2 卡诺定理

热力学第二定律无论是利用两种表述, 还是利用四种不可逆因素来判别可逆与不可逆都有很多局限性。正如马克斯所说: 一门学科只有在能成功地运用数学时, 才可说它真正的发展了。联想到第一定律是因为找到了态函数内能, 建立了第一定律数学表达式才能成功地解决很多实际问题。与此类似, 若要方便地判断可逆与不可逆, 要更进一步揭示不可逆性的本质, 也应找到一个与可逆与不可逆性相联系的态函数——熵, 再在此基础上进一步建立第二定律的数学表达式, 以便运用数学工具来分析和判断可逆与不可逆过程。

为了能引入态函数熵, 我们要分三步走: 第一步建立卡诺定理, 这是本节讨论的主要内容, 第二步建立克劳修斯等式及不等式; 第三步引入熵并建立熵增加原理。后两步将在下一节讨论。

§ 5.2.1 卡诺定理 (Carnot theorem)

早在开尔文与克劳修斯建立第二定律26年前, 卡诺在1824年设计了卡诺热机的同时, 提出了卡诺定理。卡诺定理表述如下:

(1) 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机其效率都相等, 而与工作物质无关。(2) 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切热机中, 不可逆热机的效率都不可能大于可逆热机的效率。

由于历史的局限性, 卡诺信奉当时在科学界中据支配地位的“热质说”。卡诺是在“热质说”的错误思想的指导下得出卡诺定理的, 下面以热力学第二定律为基础来证明卡诺定理, 采用反证法。现有两部热机, 一为可逆机A, 在图5.5中以圆圈表示; 另有一任何部热机B(是可逆的, 也可能是不可逆的), 在图中以方框表示。它们都工作在相同的高温(温度为 T_1)及低温(温度为 T_2)热源之间。设可逆机A的效率 $\eta_{A可}$ 小于另一任意热机的效率 $\eta_{B任}$ 的效率即

$$\eta_{A可} < \eta_{B任} \quad (5.1)$$

若热机A从高温热源吸热 Q_1 , 向外输出功 W 后, 再向低温热源放出 Q_2 的热, 如图(a)所示。又设热机B从高温热源吸热 Q'_1 , 有 W' 的功输出, 另有 Q'_2 的热量释放给低温热源。调节这部机器的冲程(即活塞移动的最大距离), 使两部热机在每一循环中都输出相同的功($W = W'$), 即

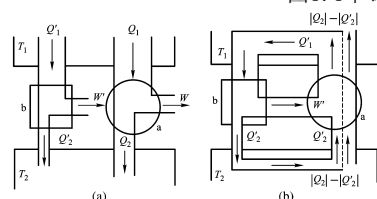
$$|Q'_1| - |Q'_2| = |Q_1| - |Q_2| \quad (5.2)$$

将(5.2)式代入(5.1)式, 利用热机效率的定义, 则有

由(5.2)及上式可知

$$|Q_1| > |Q'_1| \quad (5.3)$$

图5.5 卡诺定理证明



由(5.3)式及(5.2)式可得

$$|Q_1| - |Q_1'| = |Q_2| - |Q_2'| > 0 \quad (5.4)$$

把可逆机A逆向运转作为制冷机用，再把A机与B机联合运转(如图(b)所示)，这时热机B的输出功恰好用来驱动制冷机A。

$$\eta_{\text{A可}} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} < \frac{|Q_1'| - |Q_2'|}{|Q_1'|} = \eta_{\text{B任}}$$

合运转的净效果是，高温热源净得热量 $|Q_1| - |Q_1'|$ ，低温热源净失热量 $|Q_2| - |Q_2'|$ ，因 $|Q_1| - |Q_1'| = |Q_2| - |Q_2'|$ ，则有热量 $|Q_2| - |Q_2'|$ 从低温热源不断流到高温热源去，而外界并未对联合机器做功，因而违背克氏表述。说明前面的假定 $\eta_{\text{A可}} < \eta_{\text{B任}}$ 是错误的。正确的只能是B机效率不能大于A机的效率，

$$\eta_{\text{B可}} \geq \eta_{\text{A任}} \text{ 即 } \eta_{\text{B任}} \leq \eta_{\text{A可}} \quad (5.5)$$

若B机也是可逆机，按与上类似的证明方法，也可证明

$$\eta_{\text{A任}} \leq \eta_{\text{任可}} \quad (5.6)$$

(5.5)式及(5.6)式能同时成立的唯一可能是

$$\eta_{\text{A任}} = \eta_{\text{B可}} \quad (5.7)$$

(5.5)式可改写为

$$\eta_{\text{B不}} \geq \eta_{\text{A可}} \quad (5.8)$$

(5.7)式就是卡诺定理的表述(1)，而(5.8)式就是表述(2)。在上述证明中我们并没有对工作物质作出任何规定，说明工作于相同高温热源与相同低温热源间的任何可逆卡诺热机，不管它采用何种工作物质，其效率也等于以气体为工作物质的可逆卡诺热

机效率 $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ 。

(5.8)式是一个不等式，也即表述了某种不可能性。这正是第二定律所揭示的不可逾越的某种限度。热力学中还有其它的“限度”的表述，例如“任何机器不可能有大于1的效率”，实际上这就是第一类永动机不可能存在，是热力学第一定律的另一表述方法。其它如“绝对零度是不可能达到的”，这是热力学第三定律(third law of thermodynamics)这种否定式的陈述方式，并不局限于热力学范围。例如在相对论中的“真空中光速的不可逾越性”；在量子统计中的“粒子的不可区分性”(即全同粒子性(indistinguishability of identical particles))；在量子力学中的“不可能同时测准一个粒子的位置和动量”[即测不准关系(uncertainty relation)]。

在热力学、相对论和量子力学中，正是由于发现了上述的“不可能性”，并将它们作为各自的基本假定，热力学、相对论与量子力学才能很准确地表述自然界的各种规律。

卡诺的伟大就在于，他早在1824年，即第二定律发现之前26年就得到了(5.8)式的“不可能性”，假如年轻的卡诺不是因病于1832年逝世，它完全可以创立热力学第二定律。因为卡诺只要彻底抛弃热质说的前提，同时引用热力学第一定律与第二定律，就可严密地导出卡诺定理。事实上，克劳修斯就是从卡诺在证明卡诺定理的破绽中意识到能量守恒定律之外还应有另一条独立的定律。也就是说作为热力学理论的基础是两条定律，而不是一条定律，于是他于1850年同时提出了热力学第一定律与第二定律。正如恩格斯所说：“他(卡诺)差不多已经探究到问题的底蕴，阻碍他完全解决这个问题，并不是事实材料的不足，而只是一个先入为主的错误理论”。这个错误理论就是“热质说”。卡诺英年早逝，他能在短暂的科学研究岁月中作出不朽贡献是因为他善于采用科学抽象的方法，他能在错综复杂的客观事物中建立理想模型。在抽象过程中，把热机效率的主要特征以纯粹理想化的形式呈现出来，从而揭示了客观规律性。卡诺热机与其他理想模型诸如质点、刚体、理想气体、理想流体、绝对黑体、理想溶液一样都是经过高度抽象的理想客体。它能最真实、最普遍地反映出客观事物的基本特征。

* § 5.2.2 卡诺定理的应用

卡诺定理有很多重要应用。他除了给出了热机效率的极限之外，还可用于求出平衡物质所满足的某些基本关系式。

【例5.2】 试利用卡诺定理证明平衡热辐射光子气体(见选读材料2-2)的内能密度 u (单位体积中光子气体的能量)与绝对温度四次方成正比。已知光子气体光压，且 u 仅是 T 的函数(其证明 请见选读材料2-2之(2.99)式)。

【解】 选读材料2-2中指出，平衡辐射的光子气体与理想气体十分类似，其差异主要在于光子均以光速 c 运动。其能量差异来自频率不同，且光子数不守恒。在应用卡诺定理于光子气体时，可设想有一配有可移动、无摩擦活塞的真空气腔。假设活塞的质量可忽略，活塞及空腔壁的热容也可忽略。

现使空腔内光子气体在光压驱动下经历温度为 $T+dT$ 的等温膨胀，使其体积扩大 ΔV ，然后绝热膨胀到温度 T ，再在温度 T 等温压缩减少 ΔV 体积，最后经绝热压缩回到原状态，如图5.7所示。

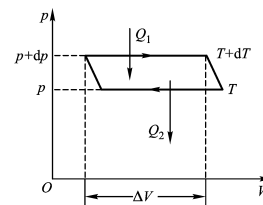


图5.7光子气体卡诺微循环

由 $p = \frac{u(T)}{3}$ 知 p 仅是 T 的函数时，所以在 $p-V$ 图上的等温线也就是水平的等压线。设温度为 T 及 $T+dT$ 时的压强分别为 p 及 $p+dp$ 。由于 dp 很小，可把循环曲线近似看作为一个很扁的平行四边形。则循环功为

$$W' = \Delta V(p + dp - p) = \Delta V dp \quad (5.9)$$

下面利用第一定律求在 $T+dT$ 温度下吸收的热量 Q_1 ，因为光子气体能量密度仅是 T 的函数，等温过程中内能改变只能来自体积的增大，即

$$\Delta U = u(T + dT)\Delta V \cong u(T)\Delta V$$

利用热力学第一定律及 $p = \frac{u(T)}{3}$ 可知

$$\begin{aligned} Q_1 &= \Delta U + (p + dp)\Delta V \\ &= [u(T) + p(T)\Delta V + p(T)\Delta V] = \frac{4u(T)\Delta V}{3} \end{aligned}$$

由于 $du=3dp$, 故热机效率为

$$\eta = \frac{W'}{Q'} = \frac{3dp\Delta V}{4u(T)\Delta V} = \frac{du}{4u(T)}$$

根据卡诺定理知 η 应等于可逆卡诺机效率, 即

$$\eta = \frac{(T + dT) - T}{T} = \frac{dT}{T} \quad (5.10)$$

故

$$\frac{dT}{T} = \frac{du}{4u}$$

两边积分可得

$$u(T) = aT^4 + u_0$$

当 $T \rightarrow 0$ 时光子气体能量密度为零, 即 $u(0) = u_0 = 0$, 故

$$u(T) = aT^4 \quad (5.11)$$

§ 5.2.3 热力学温标 (thermodynamical temperature scale)

在 § 1.3.2 中已提到热力学温标是一种不依赖于任何测温物质的, 适用于任何温度范围的绝对温标。实际上它是由开尔文于 1848 年在卡诺定理基础上建立起来的一种理想模型。我们知道热机效率定义为

$$\eta = \frac{W'}{Q'} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

按卡诺定理, 工作于两个温度不同的恒温热源间的一切可逆卡诺热机的效率与工作物质无关, 仅与两个热源的温度有关, 说明比值仅决定于两个热源的温度, 即仅是两个热源温度的函数。为此开尔文建立一种不依赖于任何测温物质的温标。设由这一温标表示的任两个热源的温度分别为 θ_1 及 θ_2 , 在这两个热源间工作的可逆卡诺热机所吸、放的热量大小分别为 $|Q_1|$ 及 $|Q_2|$ 。为了简单起见, 规定有如下简单关系

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\theta_1}{\theta_2} \quad (5.12)$$

这种温标称为热力学温标, 也称为开尔文温标。因为可逆卡诺热机效率不依赖于任何测温物质的测温属性, 而只与两个热源的温度有关, 因而热力学温标可作为适用于任何温度范围测温的“绝对标准”, 故又称为绝对温标。初看起来这样的温标没有实际意义, 因为不可能存在一部可逆卡诺热机, 更不可能制造出一部工作于任何温度之间的可逆卡诺机。但注意到, 在以前所有的可逆卡诺机效率公式中的温度都是用理想气体温标表示的, 即 (5.13)

$$\eta = \frac{W'}{Q'} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

将 (5.13) 式与 (5.12) 式比较则有

$$\frac{\theta_2}{T_1} = \frac{\theta_2}{T_2} = \frac{\theta_r}{T_r} = A \quad (5.14)$$

(其中 θ_2 及 T_{tr} 分别表示由热力学温标及理想气体温标所表示的水的三相点温度)。这说明用热力学温标及用理想气体温标表示的任何温度的数值之比是一常数。为简单起见, 历届国际度量衡会议上均统一规定

$$\theta_r = 273.16K \quad (5.15)$$

说明 (5.14) 式中常数 $A=1$, 因而在理想气体温标可适用的范围内, 热力学温标和理想气体温标完全一致, 这就为热力学温标的广泛应用奠定了基础。

§ 5.3 熵与熵增加原理

§ 5.3.1 克劳修斯等式 (Clausius equality)

根据卡诺定理, 工作于相同的高温及低温热源间的所有可逆卡诺热机的效率都应相等, 即

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (5.16)$$

因为 $|Q_1|$ 、 $|Q_2|$ 都是正的, 所以有

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0 \quad (5.17)$$

因为式中的 Q_2 是负的, 则 (5.17) 式可改写为

$$\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} = 0 \quad (5.18)$$

注意到 Q_1 及 Q_2 分别是温度为 T_1 的 1→2 的过程及温度为 T_2 的 3→4 过程中传递的热量, 在 2→3 及 4→1 的两个绝热过程中无热量传递。可把 (5.18) 式再改写为

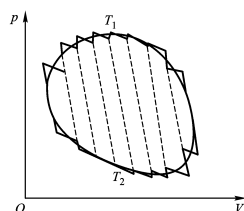
$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^3 \frac{dQ}{T} + \int_3^4 \frac{dQ}{T} + \int_4^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

或

$$\oint_{\text{卡}} \frac{dQ}{T} = 0 \quad (5.19)$$

其中 $\oint_{\text{卡}}$ 表示沿卡诺循环的闭合路径进行积分。(5.19) 式说明对于任何可逆卡诺循环, 的闭合积分恒为零。下面我们把 (5.19) 式推广到任何可逆循环。

图 5.8 上任意画了一条可逆循环曲线, 然后再画上若干条绝热线 (以虚线表示), 这些绝热线相互十分接近, 它们都与循环曲线相交。在相交点附近再作一系列等温线, 这些等温线又与绝热线相交。等温线与绝热线可围成一个个微小的可逆卡诺循环。在任意两个相邻的微小卡诺循环中, 总有一段绝热线是重合的, 且这两个绝热过程所进行的方向都相反, 从而效果完全抵消。因此, 这一连串微小的可逆卡诺循环的总效果就是图中所示锯齿形包络线所表示的循环过程。按照克劳修斯辅助定律 (即每个小卡诺循环从热源吸取或放出的热量与该处原过程从热源吸取或放出的热量相同, 只要这样的微小卡诺循环数目 n 足够多, 它总能使锯齿形包络线所表示的循



环非常接近于原来的可逆循环。

图 5.8

所以,

$$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T} = 0 \quad (5.20)$$

这是克劳修斯等式。

§ 5.3.2 熵和熵的计算 (entropy)

(一) 态函数熵的引入

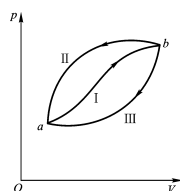


图 5.9

设想在 p - V 图上有 $a \rightarrow I \rightarrow b \rightarrow II \rightarrow a$ 的任意循环, 它由路径 I 与 II 所组成, 按克劳修斯等式, 有

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{a(I)}^b \frac{dQ}{T} + \int_{b(II)}^a \frac{dQ}{T} = 0$$

因为

$$\int_{b(II)}^a \frac{dQ}{T} = - \int_{a(II)}^b \frac{dQ}{T}$$

故

$$\int_{a(I)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(II)}^b \frac{dQ}{T} = 0$$

若在 a 、 b 两点间再画任意可逆路径 III, 则必然有

$$\int_{a(I)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(II)}^b \frac{dQ}{T} = \int_{a(III)}^b \frac{dQ}{T} \quad (5.21)$$

这就是说, 积分 $\int_a^b \frac{dQ}{T}$ 的值仅与处于相同初末态的 $\frac{dQ}{T}$ 的值有关, 而与路径无关。这个结论对任意选定的初末两态 (均为平衡态) 都能成立。在力学中曾讲到, 保守力所作的功和路径无关, 仅与质点的初末位置有关。在第一定律中也曾指出, 功和热量都

与变化路径有关，它们都不与系统状态有一一对应关系，因而都不是态函数。但从(5.21)式可见 $\frac{dQ}{T}$ 的可逆变化却仅与初末状态有关，与所选变化路径无关，说明 $\frac{dQ}{T}$ 是一个态函数的微分量，我们把这个态函数称为熵，以符号 S 表示。它满足如下关系

$$S_b - S_a = \int_{a \rightarrow b} \frac{dQ}{T} \quad (5.22)$$

对于无限小的过程，(5.22)式可写为

$$TdS = (dQ)_{\text{可逆}} \quad (5.23)$$

或将(5.23)式代入第一定律表达式，可得

$$TdS = dU + pdV \quad (5.24)$$

这是同时应用热力学第一与第二定律后的基本微分方程，它仅适用于可逆变化过程。而(5.23)式是熵的微分表达式。虽然 dQ 不是态函数，但在可逆变化过程中的 dQ 被温度 T 除以后就是态函数熵的全微分，在数学上把具有这类性质的因子(这里就是 T^{-1})称为积分因子。

若系统的状态经历一可逆微小变化，它与恒温热源 T 交换的热量为 dQ ，则该系统的熵改变了 $dS = \frac{dQ}{T}$ ，这是热力学对熵的定义。

克劳修斯于1854年引入了熵这一状态参量，1865年他把这一状态参量称为Entropie，并说明它的希腊文原名是Entropy，它的词意是转变，指热量转变为功的本领。熵的中文词意是热量被温度除的商。因 dQ 是广延量， T 是强度量，故熵也是广延量，显然

1摩尔物质的熵 S_m 是强度量。由于 T 恒大于零 ($T > 0$)，所以系统可逆吸热 ($dQ > 0$) 时，熵是增加的；系统可逆放热 ($dQ < 0$) 时，熵是减少的。熵的单位是 $J \cdot K^{-1}$ ，与热容的单位相同。

(二)关于熵应注意如下几点：

- (1) 熵的计算只能按可逆路径进行。
- (2) 熵是态函数。系统状态参量确定了，熵也就确定了。
- (3) 若把某一初态定为参考态，则任一状态的熵可表示为

$$S = \int \frac{dQ}{T} + S_0 \quad (\text{可逆过程})$$

其中积分应是从参考态开始的路径积分。 S_0 是参考态的熵，是一个任意常数(因为参考态可任意选定，正如内能的参考态也可任意选定一样)。若系统做功时仅改变体积，且质量是不变的，则通常以两种方式来表示态函数熵，即熵是 T, V 的函数或熵是 T, p 的函数

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

(4) 热力学只能对熵作(5.23)式的定义，并由此计算熵的变化，它无法说明熵的微观意义，这是热力学这种宏观描述方法的局限性所决定的。

(5) 虽然“熵”的概念比较抽象，很难一次懂得很透彻，但随着科学发展和人们认识的不断深入，人们已越来越深刻地认识到它的重要性不亚于“能量”，甚至超过“能量”。

1938年，天体与大气物理学家埃姆顿(R·Emden)在“冬季为什么要生火?”一文中写道：“在自然过程的庞大工厂里，熵原理起着经理的作用，因为它规定整个企业的经营方式和方法，而能原理仅仅充当簿记，平衡贷方和借方。”

(三)不可逆过程中熵的计算

初末态均为平衡态的不可逆过程的熵变的计算有如下三种方法：

- (1) 设计一个连接相同初、末态的任一可逆过程，然后用(5.22)或(5.23)式计算熵。
- (2) 计算出熵作为状态参量的函数形式，再以初、末两状态参量代入计算熵的改变。
- (3) 若工程上已对某些物质的一系列平衡态的熵值制出了图表，则可查图表计算初末两态熵之差。

(四)以熵来表示热容

既然可逆过程中 $TdS = dQ$ ，我们就可以用熵来表示 C_V 及 C_p

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (5.25)$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5.26)$$

这是

$$C_V = T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ 及 } C_p = T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

之外的另一种表达式。同样可把对于任一可逆过程“ l ”的热容(例如某一种多方过程，或其他的过程，只要这一过程是准静态的，在 p - V 图上可以一条实线表示)表示为

$$C_l = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_l = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l$$

(五)理想气体的熵

由

$$dU = dQ - pdV \text{ 及 } dQ = TdS \text{ (可逆)}$$

可得,

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

对于理想气体,

$$dU = C_{V,m}dT, \text{ 又 } p = \frac{RT}{V},$$

故有

$$dS = \nu C_{V,m} \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \quad (5.27)$$

因理想气体 $C_{V,m}$ 仅是 T 的函数, 故对上式两边积分时可对每一个变量单独进行, 得

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \nu C_{V,m} \frac{dT}{T} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \quad (5.28)$$

在温度变化范围不大时, $C_{V,m}$ 可近似认为是常数, 则

$$S - S_0 = \nu C_{V,m} \frac{dT}{T} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \quad (5.29)$$

(5.27) — (5.29) 式中的熵均是以 T 、 V 为独立变量的。若要求出以 T 、 p 为独立变量的熵, 则利用 $pV = RT$ 可得

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

将它代入 (5.27) 式可得

$$dS = \nu C_{p,m} \frac{dT}{T} - \nu \frac{dp}{p} \quad (5.30)$$

其中 $C_{p,m} = C_{V,m} + R$ 仅是 T 的函数。

上式两边积分, 得

$$S - S_0 = \int_{T_0}^T \nu C_{p,m} \frac{dT}{T} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} \quad (5.31)$$

在 T 变化范围不大时有

$$S - S_0 = \nu C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} \quad (5.32)$$

对于理想气体, 只要初、末态的状态参量一经确定, 就可利用 (5.28) 式或 (5.31) 式计算熵变, 而与选取可逆的还是不可逆的以及如何的变化路径无关, 因为熵是态函数。

§ 5.3.3 温-熵图 (temperature-entropy diagram)

在一个有限的可逆过程中, 系统从外界所吸收的热量为

$$Q_{a-b} = \int_a^b TdS \quad (5.33)$$

因为系统的状态可由任意两个独立的状态参量来确定, 并不一定限于 T 、 V 或 T 、 p , 故也可把熵作为描述系统状态的一个独立参数, 另一个独立参数可任意取。例如以 T 为纵轴, S 为横轴, 作出热力学可逆过程曲线图, 这种图称为温-熵图即 T - S 图。 T - S 图中任一可逆过程曲线下的面积就是在该过程中吸收的热量。

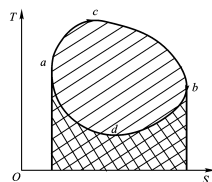


图5.10

在图5.10中, 顺时针可逆循环中的线段 $a-c-b$ 过程是吸热过程, $b-d-a$ 是放热过程。整个循环曲线所围面积就是热机在循环中吸收的净热量, 它也等于热机在一个循环中对外输出的净功。温-熵图在工程中有很重要的应用, 通常由实验对于一些常用的工作物质制作各种温-熵图以便于应用,

§ 5.3.4 熵增加原理 (principle of entropy increase)

在 § 5.3 的引言中曾指出, 引入态函数熵的目的是建立热力学第二定律的数学表达式, 以便能方便地判别过程是可逆还是不可逆的。为此, 先利用熵变公式 (5.22) 来计算一些不可逆过程中的熵变。

(一) 某些不可逆过程中熵变的计算

(例5.4) 一容器被一隔板分隔为体积相等的两部分, 左半中充有 ν 摩尔理想气体, 右半是真空, 试问将隔板抽除经自由膨胀后, 系统的熵变是多少?

【解】理想气体在自由膨胀中 $Q=0, W=0, \Delta U=0$ ，故温度不变。若将 $Q=0$ 代入 (5.22) 式，会得到自由膨胀中熵变为零的错误结论，这是因为自由膨胀是不可逆过程，不能直接利用 (5.22) 式求熵变，应找一个连接相同初、末态的可逆过程计算熵变。可设想 ν 摩尔气体经历一可逆等温膨胀。例如将隔板换成一个无摩擦活塞，使这一容器与一比气体温度高一无穷小量的恒温热源接触，并使气体准静态地从 V 膨胀到 $2V$ ，这样的过程是可逆的。因为等温过程 $dU=0$ ，故 $dQ=pdV$ ，利用 (5.22) 式可得

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{p}{T} dV = \nu R \int_V^{2V} \frac{dV}{V} = \nu R \ln 2 \quad (5.34)$$

可见在自由膨胀这一不可逆绝热过程中

$$\Delta S > 0。$$

【例5.5】在一绝热真空容器中有两完全相同的孤立物体，其温度分别为 $T_1, T_2 (T_1 > T_2)$ ，其定压热容均为 C_p ，且为常数。现使两物体接触而达热平衡，试求在此过程中的总熵变。

【解】这是在等压下进行的传热过程。设热平衡温度为 T ，则

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^T C_p dT + \int_{T_2}^T C_p dT &= 0 \\ C_p(T - T_1) + C_p(T - T_2) &= 0 \\ T &= \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \end{aligned}$$

因为这是一不可逆的过程，在计算熵变时应设想一连接相同初末态的可逆过程。例如，可设想其中一物体依次与温度分别从 T_2 逐渐递升到 T 的很多个热源接触而达热平衡，使其温度准静态地从 T_2 升为 T ；同样，使另一物体依次与温度分别从 T_1 逐渐递减到 T 的很多个热源接触而达热平衡。使其温度准静态地从 T_1 降为 T 。

设这两个物体初态的熵及末态的熵分别为 S_{10}, S_{20} 及 S_1, S_2 ，则

$$\begin{aligned} S_1 - S_{10} &= \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} \frac{dQ}{T} = C_p \int_{T_1}^{(T_1+T_2)/2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_1} \\ S_2 - S_{20} &= \int_{T_2}^{(T_1+T_2)/2} \frac{dQ}{T} = C_p \int_{T_2}^{(T_1+T_2)/2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_2} \end{aligned}$$

其总熵变

$$\Delta S = (S_1 - S_{10}) + (S_2 - S_{20}) = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

当 $T_1 \neq T_2$ 时，存在不等式 $T_1^2 + T_2^2 > 2T_1 T_2$ ，即 $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2$ ，于是 $\Delta S > 0$

说明孤立系统内部由于传热所引起的总的熵变也是增加的。

【例5.6】电流强度为 I 的电流通过电阻为 R 的电阻器，历时5秒。若电阻器置于温度为 T 的恒温水槽中，(1) 试问电阻器及水的熵分别变化多少？(2) 若电阻器的质量为 m ，定压比热容 c_p 为常数，电阻器被一绝热壳包起来，电阻器的熵又如何变化？

【解】(1) 可认为电阻加热器的温度比恒温水槽温度高一无穷小量，这样的传热是可逆的。利用 (5.23) 式可知水的熵变为

$$\Delta S_{\text{水}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} I^2 R t$$

至于电阻器的熵变，初看起来好象应等于 $-\frac{Q}{T} = -\frac{1}{T} I^2 R t$ 。但由于在电阻器中发生的是将电功转变为热的耗散过程，这是一种不可逆过程，不能用 (5.23) 式计算熵变。注意到电阻器的温度、压强、体积均未变，即电阻器的状态未变，故态函数熵也应不变

$$\Delta S_{\text{电阻器}} = 0$$

这时电阻器与水合在一起的总熵变

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{电阻器}} + \frac{I^2 R t}{T} > 0$$

(2) 电阻器被一绝热壳包起来后，电阻器的温度从 T 升到 T' 的过程也是不可逆过程。也要设想一个联接相同初末态的可逆过程。故

$$\Delta S'_{\text{电阻器}} = \int_T^{T'} \frac{dQ}{T} = \int_T^{T'} \frac{mc_p}{T} dT = mc_p \ln \frac{T'}{T}$$

而

$$\begin{aligned} mc_p (T' - T) &= I^2 R t \\ \frac{T'}{T} &= 1 + \frac{I^2 R t}{mc_p T} \end{aligned}$$

故

$$\Delta S'_{\text{电阻器}} = mc_p \ln(1 + \frac{I^2 R t}{mc_p T}) > 0$$

(二) 熵增加原理

从上面举的三个例子中可看到，在违背力学平衡条件而引起的自由膨胀(绝热)过程中的熵是增加的；违背热学平衡条件的绝热系统传热过程中的熵也是增加的。在例5.6中电阻器不断向外传热，但恒温水槽与电阻器仍可组成一个绝热的大系统，它的总熵也是增加的。同样可发现，在绝热扩散过程及很多绝热的化学反应过程中的总熵也是增加的。大量实验事实表明，一切不可逆绝热过程中的熵总是增加的。而从(5.23)式可知，可逆绝热过程中的熵是不变的。把这两种情况合并在一起就得到一个利用熵来判别过程是可逆还是不可逆的判据——熵增加原理。它表述为**热力学系统从一平衡态绝热地到达一个平衡态的过程中，它的熵永不减少。若过程是可逆的，则熵不变；若过程是不可逆的，则熵增加。**根据熵增加原理可知：不可逆绝热过程总是向熵增加的方向变化，可逆绝热过程总是沿等熵线变化。

一个热孤立系中的熵永不减少，在孤立系内部自发进行的涉及与热相联系的过程必然向熵增加的方向变化。由于孤立系不受外界任何影响、系统最终将达到平衡态，故在平衡态时的熵取极大值。可以证明，熵增加原理与热力学第二定律的开尔文表述或克劳修斯表述等效，也就是说，熵增加原理就是热力学第二定律。从熵增加原理可看出，对于一个绝热的不可逆过程，其按相反次序重复的过程不可能发生，因为这种情况下的熵将变小。

“不能按相反次序重复”这一点正说明了：**不可逆过程相对于时间坐标轴是肯定不对称的。**但是经典力学相对于时间的两个方向是完全对称的。若以 $-t$ 代替 t ，力学方程式不变。也就是说，如果这些方程式允许某一种运动，则也同样允许正好完全相反的运动。这说明力学过程是可逆的。所以“可逆不可逆”的问题实质上就是相对于时间坐标轴的对称不对称的问题。当然对于非绝热系的自发过程，熵可向减少方向变化。如生命过程总是自发向熵减少方向变化(见§选读材料5-3)。又如对于远离平衡态的，可与外界发生热量、质量运输的无生命过程，其自发过程的熵也是减小的，这称为耗散结构(见§选读材料3-3)。

* § 5.3.5 热寂说(theory of heat death)

克劳修斯把熵增加原理应用到无限的宇宙中，他于1865年指出，宇宙的能量是常数，宇宙的熵趋于极大，并认为宇宙最终也将死亡，这就是所谓的“热寂说”。热寂说的荒谬，在于它把从有限的空间、时间范围内的现象进行观察而总结出的规律——热力学第二定律绝对化地推广到无限的宇宙中去。

* § 5.3.6 “熵恒增”与“能贬值”“最大功”与“最小功”

前面在谈到第二定律的实质时曾指出，“任何不可逆过程的发生总伴随‘可用能’被浪费的现象”。在引入熵和熵增加原理后，对这一问题的认识可更进一步。按照熵增加原理，对于绝热系统(若系统不绝热，则系统与外界合在一起是绝热的)，其不可逆过程的熵是恒增的，这时必伴随有“可用能”变为“不可用能”现象的发生。这称为能量退降原理(principle of energy degradation). 或者说，“熵恒增”必伴随“能贬值”。

§ 5.3.7 第二定律的数学表达式

(一) 克劳修斯不等式(Clausius inequality)

克劳修斯不等式(5.20)式仅适用于一切可逆的闭合循环过程。可以证明对于不可逆的闭合循环有

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \quad (\text{不可逆过程}) \quad (5.35)$$

(5.35)式称为克劳修斯不等式。把(5.20)及(5.35)式合在一起可写为

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \begin{pmatrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{pmatrix} \quad (5.36)$$

对于任一初末态 i 、 f 均为平衡态的不可逆过程(在 $p-V$ 图中可以连接 i 到 f 的一条虚线表示)，可在末态、初态间再连接一可逆过程，使系统从末态 f 回到初态 i ，这样就组成一循环。这是一不可逆循环，由(5.35)式知

$$\int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不}} + \int_f^i \frac{dQ}{T} < 0$$

其中下标“不”表示不可逆过程，下标 r 表示可逆过程。利用(5.22)式，上式可改写为

$$\int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{不}} < \int_f^i \frac{dQ_r}{T} = S_f - S_i$$

将代表可逆过程的(5.22)式与之合并，可写为

$$\int_i^f \frac{dQ_r}{T} \leq S_f - S_i \quad (\text{等号可逆，不等号不可逆}) \quad (5.37)$$

这表示在任一不可逆过程中的 $\frac{dQ}{T}$ 的积分总小于末、初态之间的熵之差；但是在可逆过程中两者却是相等的，这就是**第二定律的数学表达式**。

(三) 熵增加原理数学表达式

在(5.37)式中令 $dQ = 0$ ，则

$$(\Delta S)_{\text{绝热}} \geq 0 \quad (\text{等号可逆，不等号不可逆}) \quad (5.38)$$

它表示在不可逆绝热过程中熵总是增加的；在可逆绝热过程中熵不变。这就是熵增加原理的数学表达式。

(四) 热力学基本方程

准静态过程的热力学第一定律数学表达式为

$$dU = dQ - pdV,$$

由于在可逆过程中 $dQ = TdS$, 故第一定律可写为

$$dU = TdS - pdV \quad (5.39)$$

对于理想气体, 有

$$C_V dT = TdS - pdV \quad (5.40)$$

所有可逆过程热力学基本上都从上面两个式子出发讨论问题的。

* § 5.3.8 熵的微观意义

热力学虽然具有普适性与可靠性, 但也有它的局限性。就第二定律而言, 它只能说明自然界中任何宏观系统必遵从这一有关可逆与不可逆性的基本规律。关于熵, 它只能作出 (5.23) 式的定义, 要解释熵的物理意义, 解释为什么在不可逆绝热过程中熵总是增加的, 解释为什么一切与热相联系的一切宏观过程都是不可逆的, 需采用统计物理及分子动理论的方法去探讨过程不可逆性的本质及熵的本质。在这里, 只能对熵的微观意义, 介绍最基本的结论。

(一) 熵是系统无序程度大小的度量

我们在这里将引入无序与有序的概念。无序是相对于有序来讲的。无序有两种, 一种是静止粒子的空间分布的无序; 另一种是运动粒子的无序性。显然, 对于热运动来说, 热运动越剧烈, 即温度越高, 就越是无序。而熵的变化与温度有关。相同情况下温度升高, 熵增加。利用对称性可以证明, 粒子的空间分布越是处处均匀, 分散得越开 (即粒子数密度越小) 的系统越是无序, 粒子空间分布越是不均匀、越是集中在某一很小区域内, 则越是有秩序。在相同温度下, 气体要比液体无序, 液体又要比固体无序。在密闭容器的气体中, 若有一部分变为液体, 即其中部分分子密集于某一区域呈液体状态, 这时无序度变小。其逆过程, 液体蒸发为气体, 无序度变大。注意: 有序并非整齐。气体分子均匀分布于容器中是整齐的, 但它却是最无序的。相反, 气体分子都集中于容器的某一角落中, 这并不整齐, 却是较有序的。液体在等温条件下蒸发为气体时要吸收气化热 Q , 这是一

个可逆等温过程, 熵要增加。 $\Delta S = \frac{Q}{T}$ 。又如, 从理想气体熵的公式 (5.29) 式知, 气体在等温膨胀从 V_1 增加到 V_2 过程中, 熵增

加。 $\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$ 。而从有序无序角度来看, 在液体气化及气体等温膨胀过程中气体分散到更大体积范围内, 显然无序度增加了。这与在该两个过程中熵也增加是一致的。上述例子均说明: 熵与微观粒子无序度之间有直接关系。或者说: **熵是系统微观粒子无序度大小的度量**。而宏观系统的无序是以微观状态数 W 来表示的。通常人们又把微观状态数 (number of microscopic states) 称为**热力学概率** (thermodynamical probability) (注意: 热力学概率与通常所讲的概率不同, 它不是小于1, 相反一般都远远大于1)。

(二) 玻耳兹曼关系 $S = k \ln W$

从单原子理想气体熵的表达式 (5.29) 知,

$$\begin{aligned} S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu N_A k \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= k \ln \left\{ \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \cdot \left[\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{3/2} \right]^N \right\} \end{aligned} \quad (5.41)$$

该式可改写为

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = k \ln \left[(V_2 \cdot T_2^{3/2})^N \right] - k \ln \left[(V_1 \cdot T_1^{3/2})^N \right]$$

从该式可很明显看出, 单原子理想气体的熵可表示为

$$S = k \ln (V \cdot T^{3/2})^N + S_0 = k \ln (a \cdot V \cdot T^{3/2})^N$$

其中 a 为某一系数。注意到对数内的真数是 $(a \cdot V \cdot T^{3/2})$ 的 N 次方。虽然 V, T 是宏观物理量, 但 N 是微观粒子数。从概率论来理解, 处于平衡态的系统, N 个粒子的概率是单粒子概率的 N 次方。从而可以看出, 对数内是整个系统的概率, 而 $aVT^{3/2}$ 是单粒子的概率。 a 为某一系数, 而 $V_1, T^{3/2}$ 恰正反映了粒子空间分布及热运动的无序性。这是因为 V 越大越无序, 而分子热运动反映为速度空间中粒子分布的无序性。温度越高, 粒子的分布散得越开, 因而越是无序。速度空间有 V_x, V_y, V_z 三个坐标, 平均速度与 $T^{1/2}$ 正比, 因而有 $T^{3/2}$ 因子。从以上分析可估计到 $(aVT^{3/2})^N$ 就是系统无序度大小, 即微观状态数 W 大小。因而可以有如下关系

$$S = k \ln W \quad (5.42)$$

实际上, 这就是玻耳兹曼关系 (Boltzmann relation) 其导出要借助统计物理学。玻耳兹曼关系定量地证明了, 熵是系统微观状态数大小, 即系统无序度大小的度量。

(三) 基础上的公式

玻耳兹曼关系式不仅对熵作了微观解释,说明熵是系统微观粒子无序程度的度量。而且为20世纪下半叶信息时代的开创(见选读材料5-2)和揭开遗传密码的奥秘(见选读材料5-3)奠定了重要基础,从而把熵的概念推广到信息系统及生命系统中。玻耳兹曼是统计物理学的泰斗,其贡献十分突出,以他的英名命名的方程、公式很多,也都很重要。但是,在他的墓碑上没有墓志铭,唯有玻耳兹曼关系式 $S = k \log W$ 镌刻在他的胸像上面的云彩中。这是因为玻耳兹曼关系已远远超出他的其它贡献。玻耳兹曼关系不仅把宏观量熵与微观状态数 W 联系起来,从而以概率形式表述了熵及热力学第二定律的重要物理意义,而且对信息科学、生命科学乃至社会科学的发展都起了十分关键性的推动作用,对20及21世纪科学和技术的发展产生极深远的影响。墓碑上的公式已足够使玻耳兹曼不朽功勋照耀千秋万代。

** § 5.4 熵与信息

§ 5.4.1 信息与信息量

(一)信息 现在人人都会用“信息”这一名词,但信息是什么?却不一定人人能给出确切的解释。早年的信息仅不过是消息的同义词。现今人们通常把信息看作由语言、文字、图象表示的新闻、消息或情报。维纳说:“信息就是我们适应外部世界和控制外部世界过程中,同外部世界进行交换的内容的名称”。实质上,信息是人类认识世界、改造世界的知识源泉。人类社会发展的速度,在一定程度上取决于人类对信息利用的水平。信息、物质和能量被称为构成系统的三大要素。

(二)信息论 既然信息是知识的源泉,很难对每一信息的价值作出准确的评价,不得已求其次,采用电报局的方法,不问其内容如何只计字数(即只计及信息量),这就是信息论这门学科的基本出发点。信息论研究的不是信息的具体内容,它抛弃信息的内容而研究信息的数量以及信息的转换、贮存、传输所遵循的规律。

(三)信息量 信息常需要以语言文字或数学公式、图表等作为载体予以表达,显然,要对采用不同载体所表达信息的数量进行比较是很难的。但是信息的获得是与情况的不确定度的减少相联系的。例如,假定我们最初面对一个可能存在 P_0 个解答的问题,只要获得某些信息,就可使可能解答的数目减少,若我们能获得足够的信息,则就得到单一的解答。举个例子,某人给出一张无任何信息的面朝下的扑克牌,则它可能是52张中的任一张;若被告知是一个“A”,则它只能是四个“A”中的任一张;若又被告知是黑桃,则其解答是唯一的——黑桃A。这说明信息获得愈多,不确定度愈少,信息获得足够,不确定度为零。

既然信息的获得能使不确定度减少,如何来计算信息量呢?虽然通常的事物有多种可能性,但最简单的情况是仅有两种可能性,例如“是和否”、“有和无”、“生和死”、“红与黑”,现代的计算机采用二进制,数据的每一位非0即1,也是两种可能性,这类仅有两种可能情况的问题是概率论中的最简单的情况。1948年,信息论的创始人香农(Shannon, C. E)从仅有两种可能性的等概率出发给出信息量的定义,把从两种可能性中作出判断所需的信息量称为1比特(bit)(这是“二进制数字(binary digit)的缩写),并把bit作为信息量的单位。当然,实际的问题并不一定是只有两种可能性。例如,假定有一事件可能有 x_1, x_2, \dots, x_N 种结果,每一种结果出现的概率为 $P(x_i)$, 或简写为 P_i , 香农把这类事件的信息量定义为

$$I = -\sum_{i=1}^N P_i \log_2 P_i \quad (5.50)$$

对于等概率事件, $P_1 = P_2 = \dots = P_N = \frac{1}{N}$, 则

$$\begin{aligned} I &= -\left[\frac{1}{N} \log_2 \frac{1}{N} + \frac{1}{N} \log_2 \frac{1}{N} + \dots + \frac{1}{N} \log_2 \frac{1}{N} \right] \\ &= -\log_2 \frac{1}{N} = \log_2 N \end{aligned} \quad (5.51)$$

这就是经常用到的计算信息量的公式。按照信息量的定义,如果我们得到了的信息量 ΔI 后,不确定度减少了,可供选择的等概率事件的不确定度从 N 减为 M , 而这时的信息量为 $I' = \log_2 M$ 。由于 ΔI 是获得的信息量, ΔI 应大于零,故

$$\Delta I = I - I' = \log_2^N - \log_2^M \quad (5.52)$$

§ 5.4.2 信息熵

我们可发现,香农对信息量的定义(5.51)式与熵的微观表达式 $S = k \ln W$ (5.42)式十分类似。实际上信息就是熵的对立面。因为熵是体系的混乱度或无序度的数量,但获得信息却使不确定度减少,即减少系统的熵。为此,香农把熵的概念引用到信息论中,称为信息熵。信息论中对信息熵的定义是

$$S = -K \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i \quad (5.53)$$

香农所定义的信息熵,实际上就是平均信息量。很易证明,对于等概率事件,有如下关系

$$S = K \ln N \quad (5.54)$$

将上两式分别与(5.50)(5.51)式对照,发现其不同仅在对数的底上,前者为“ e ”,后者为“2”,因而差一个系数 K ,显然 $K=1.443$ 。

下面举一个掷钱币的例子来说明信息熵与信息量之间的关系。设有五个人每人手中各持一枚钱币并排成一行掷钱币,看落

地时所形成的国徽面向上的分布图形。因每一钱币国徽面向上的概率为 $\left(\frac{1}{2}\right)$,由独立事件概率相乘法则知,总共可能出现 $\left(\frac{1}{2}\right)^5$ 种图形,其不确定度为25。但是只要分别对五个人问五个相同的问题:“你这枚钱币的国徽而是向上的吗?”并得到正确的答案,则图案就完全确定了,说明在提问之前掷钱币这一事件的信息熵为

$$S_1 = K \ln 32 = \log_2^{32} = 5\text{bit}$$

但在提问以后事件已完全确定,故信息熵为零, $\Delta S = S_2 - S_1 = 5\text{bit}$ 。同样从(5.52)式可知 $\Delta I = 5\text{bit}$,由此可见,信息的利用(即不确定度减少,因而信息量减少,或者说信息量的欠缺)等于信息熵的减少,因而有

$$\Delta I = -\Delta S \quad (5.55)$$

信息量欠缺=负熵(熵的减少)

热力学指出,孤立体系的熵绝不会减少,相应地,信息量也不会自发增加。在通讯过程中不可避免会受到外来因素干扰,使接收到的信息中存在噪声,信息变得模糊不清,信息量减少。若信号被噪声所淹没,信息全部丢失。

§ 5.4.3 麦克斯韦妖

19世纪下半叶,在第二定律成为物理学家的热门话题时,麦克斯韦曾虚构了一个小盒子,这个盒子被一个没有摩擦、密封的门分隔为两部分。最初两边气体温度、压强分别相等,门的开关被(后人称作麦克斯韦妖的)小妖精控制(如图5.11所示)。当它看到一个快速气体分子从A边飞来时,它就打开门让它飞向B边,而阻止慢速分子从A飞向B边;同样允许慢速分子(而不允许快速分子)从B飞向A。这样就使B气体温度越来越高,A气体温度越来越低。若利用一热机工作于B、A之间则就可制成一部第二类永动机了。这与第二定律矛盾的设想,人们往往作这样的解释,当气体分子接近小妖精时,他必须作功。1929年西拉德(Szilard, 1898-1964)曾设想了几种由小妖精操纵的理想机器,并强调指出,机器作功的关键在于妖精取得分子位置的信息,并有记忆的功能。在引入信息等于负熵概念后,对此更易解释:小妖精虽未作功,但他需要有关飞来气体分子速率的信息。在他得知某一飞来分子的速率,然后决定打开还是关上门以后,他已经运用有关这一分子的信息。信息的运用等于熵的减少,系统熵的减少表现在高速与低速分子的分离。从对麦克斯韦妖这一假想过程的解释可知,若要不作功而使系统的熵减少,就必须获得信息,即吸取外界的负熵。但是在整个过程中总熵还是增加的,法国物理学家布里渊(Brillouin, 1889-1969)于1956年在《科学与信息论》一书中指出:若要能看到分子必须另用灯光照在分子上,光会被分子散射,被散射的光子为小妖精的眼睛所吸收,这一过程中涉及到热量从高温热源转移到低温热源的不可逆过程,致使熵增加。而前者系统减少的熵总是小于后者增加的熵。

§ 5.4.4 信息处理消耗能量的下限

香农虽然提出了信息熵和概念,他并未指出信息熵与热力学熵之间的关系。这种同一函数、同一名称的出现在物理学家中引起极大兴趣。布里渊在解释麦克斯韦妖时指出,如果没有足够的信息来控制分子的运动方向,“妖精”的活动就不可能。因此,这种不消耗功的“妖精”是存在的。为此,他利用玻尔兹曼关系 $S = k \ln W$ 建立了信息和能量之间的内在联系,并以定量计算表示出来。他认为,在有 N 个等概率状态的物理系统中,若输入能量 Q ,则所对应的信息熵的变化为

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = k \log N \quad (5.56)$$

其中 k 为玻尔兹曼常量, T 为绝对温度。若该系统仅有两种等概率状态,即 $N=2$,则该系统相应的信息熵的变化 $\Delta S = k \ln 2$,根据信息熵的单位bit的定义可知它等于1bit,故

$$1\text{bit} = k \ln 2 \cdot K^{-1} = 0.957 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1} \quad (5.57)$$

它表示**信息熵与热力学熵之间的换算关系**,它有重要的物理意义。例如,若要使计算机里的信息量增加1bit,则其热力学熵应减少 $k \ln 2 \cdot K^{-1}$,而这种减少是以计算机向环境放热(即环境从计算机吸热)因而环境至少增加这么多的熵为代价的。在温度 T 下计算机处理每个bit,计算机至少要消耗能量 $kT \ln 2$,这部分能量转换为热向环境释放。这一点说明了两个重要问题:①即使没有任何耗散等不可逆因素,维持计算机工作也存在一个能耗的下限,这一理论下限为每bit消耗 $kT \ln 2$ 的能量。但实际能耗的数量级要比它大得多,例如当代最先进的微电子元件,每bit的能耗在 $10^8 kT$ 量级以上;②即使没有任何耗散等不可逆因素,计算机工作时也要维持温度不变,必须向外散热以获得负熵。计算机处理的信息量越大,向外释放的热也越多,所以在夏天,计算机应在有空调设备的环境中工作。

** § 5.5 生命“赖负熵为生”

§ 5.5.1 遗传密码·生物高聚物中的信息

按照达尔文(Darwin, 1809-1882)的进化论, 生命的起源是从无生命物质变为有生命物质, 生物是从低等向高等进化, 也就是从无序向有序自发地转化的。若将玻耳兹曼关系同样应用于生命过程, 可发现这样的自发过程中的熵是减少的, 说明生物熵与信息熵很类似, 而这正是理解和解决生物遗传密码问题的一把重要的钥匙。1943年奥地利著名理论物理学家、量子力学创始人之一薛定谔(Schrödinger, 1887-1961)在《生命是什么?》一书(见参考书[7])中首次提出以非周期晶体作为遗传密码的设想, 他指出: “生命的物质载体是非周期性晶体, 遗传基因分子就是这种由大量原子秩序井然地结合起来的非周期性晶体; 这种非周期性晶体的结构, 可以有无限可能的排列, 不同样式的排列相当于遗传的微型密码……”。次年阿弗利(Avery)发现了细菌转化现象, 首次证实了控制生物遗传的物质基因为脱氧核糖核酸(DNA), 细菌的遗传信息蕴藏在DNA的分子结构内。1953年美国生物学家沃森(Watson)和英国物理学家克里克(Crick)共同发现了DNA的右手双螺旋结构(如图5.12所示), 揭示了遗传信息及其复制规律, 这是生物学特别是分子生物学的重大突破。被誉为20世纪生命科学最伟大成就。他们于1962年分获诺贝尔生理学奖与诺贝尔化学奖。

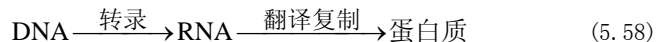
NDA的基本结构单位是脱氧核苷酸(简称核酸), 后者含有碱基、磷酸和脱氧核糖。每个核酸由四种碱基组成, 它们分别是: 腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)、胸腺嘧啶(T)。图中双螺旋结构主要由两条互补的核酸链由氢键使之配对在一起, 且碱基的配对是固定的, 由此构成了遗传密码。例如, 一个分子质量为 10^6 个碳单位的DNA分子, 若它由4000个核酸组在, 因而可能有 4^{4000} 种不同的排列方式, 则这一DNA的遗传密码的信息熵为

$$S_{DNA} = 4000 \log_2 4 = 8000 \text{bit}$$

我们知道, DNA的遗传功能是它能在后代的个体发育中, 使遗传信息以一定的方式反映到蛋白质分子结构上, 从而使后代表现出与亲代相似的性状。那么蛋白质分子的信息熵又是多少呢?典型的蛋白质分子质量为120000个碳单位, 一个蛋白质分子约含有1000种氨基酸基, 每个氨基酸基都是由20种氨基酸所组成, 若按16种氨基酸作估算, 则该蛋白质分子的信息熵为

$$S_{\text{蛋白质}} = 1000 \log_2 16 = 4000 \text{bit}$$

正因为DNA的双螺旋排列中的遗传密码信息熵量要明显大于蛋白质分子的信息量, 才能保证在合成新蛋白质分子过程中, DNA分子能合成相应的RNA(核糖核酸)分子(这一步称为转录), 然后机体按照RNA分子这个次级“模板”合成了新蛋白质分子(这一步称为翻译), 且该蛋白质分子保留了与亲代相似的性状。上述按照遗传密码复制新蛋白质分子的过程可以下面的简单分子予以表达



上述复制过程是与计算机的拷贝相类同的。但是DNA中复制每一bit的能耗仅100kT, 它是当代最先进的微电子元件能耗 $10^8 kT$ 的百万之一。

现在可以通过人工对DNA进行切割和重组, 在里面引入外来基因, 人为地改变遗传密码, 形成新转基因生物, 从而使之具备人们需要的性质。例如, 就人体科学来讲, 若能弄明白器官是怎样按时间顺序和空间位置发育的, 则某器官坏了就能克隆新的器官; 一些遗传性疾病如高血压、肥胖症可进行基因治疗; 对一些由于基因突变所导致的癌症等, 可进行转基因治疗。现在弄清人的全部(约十万条)全长基因(即能找出所有碱基及其排列顺序的基因)的计划正在进行。基因的研究将提供关于人类及其它生物的DNA结构组成和特性的详细信息, 对人类认识自身, 揭开生命奥秘, 奠定21世纪生命科学发展的基础具有重要意义。

§ 5.5.2 生物中的负熵(流)

既然信息等于负熵, 则我们也可把负熵的概念应用到生物中。DNA分子在按照亲代的遗传密码转录、翻译并复制后代的蛋白质分子时造成信息量的欠缺, 按照(5.56)式, 它造成生物体熵的减少, 这就是生物中的负熵流, 简称生物体的负熵。

生物体的集富效应是生物中负熵(流)的典型例子。如海带能集富海水中的碘原子, 若设想一个模型, 海水中的碘原子是在海水背景中的理想气体分子, 则海带集富碘相当于把碘“气体”进行等温“压缩”。显然在这样的过程中碘原子系统的熵是减少的(也就是说碘从无序向有序转化), 这时海带至少必须向外释放 $T\Delta S$ 的热量。注意到理想气体等温压缩中外界要对系统作功, 但在海带集富中外界并未作功, 而是利用了一定的信息量(即造成信息的欠缺), 从而使海带的熵减少。从海带集富碘这一例子可清楚地看到, 生命体是吸取了环境的负熵(流)而达到自身熵的减少的。在这里“吸取环境的负熵”可理解为是向外界放热, 也即形成负熵流。1938年天体与大气物理学家埃姆顿(Emden)在“冬天为什么要生火”?一文中指出: 冬季在房间内生火只能使房间维持在较高的温度, 生火装置供给的能量通过房间墙壁、门窗的缝隙散逸到室外空气中去了……与我们生火取暖一样, 地球上的生命需要太阳辐射。但生命并非靠入射能量流来维持, 因为入射的能量中除微不足道的一部分外都被辐射了, 如同每个人尽管不断地汲取营养, 却仍然维持不变的体重。我们的生存条件是需要恒定的温度, 为了维持这个温度, 需要的不是补充能量, 而是降低熵。埃姆顿的这一段话道出了生命体要维持生命的关键所在——从环境吸取负熵。以人类为例, 人可数天不吃不喝, 但不能停止心脏跳动或停止呼吸。为了维持心肌和呼吸肌的正常作功, 要供给一定的能量, 这些能量最后耗散变为

热量。而人体生存的必要条件是维持正常的体温，所以要向外释放热量(也即从环境吸取负熵)。人虽然能数天不吃不喝，但不能数天包在一个绝热套子内，既不向外散发热量，也不与外界交换物质(如呼吸)。这说明了，生命是一个开放的系统，它的存在是靠与外界交往物质和能量流来维持的，如果切断了它与外界联系的纽带，则无异于切断了它们的生命线。从外界吸取负熵就是一条十分重要的纽带。

薛定谔在《生命是什么》一书中指出，生命的特征在于它还在运动，在新陈代谢。因此，生命不仅仅表现为它最终将死亡。使熵达到极大，也就是最终要从有序走向无序，更在于它要努力避免很快地衰退为惰性的平衡态，因而要不断地进行新陈代谢。薛定谔认为单纯地把新陈代谢理解为物质的交换或能量的交换是错误的。实际上生物体的总质量及总能量并不因此而增加。他认为，自然界中正在进行的每一种自发事件，都意味着它在其中的那部分世界(它与它周围的环境)的熵的增加。一个生命体要摆脱死亡。也就是说要活着，其唯一办法是不断地从环境中吸取负熵。新陈代谢的更基本出发点，是使有机体能成功地消除它所产生的熵(这些熵是它活着时必然会产生，因为这是一个不可逆过程)，并使自己的熵变得更小，其唯一的办法就是不断地从环境中吸取负熵。吸取负熵的方法可有多种，除了上面提到的放热方式之外，也可从环境中不断地“吸取秩序”。例如高等动物的食物的状态是极其有序的，动物在利用这些食物后，排泄出来的是其有序性大大降低了的东西，因而使动物的熵减少，变得更有序，薛定谔把上述论点生动地以“生命赖负熵为生”这一句名言予以概括。生命离不开汲取负熵，但单单汲取负熵并不构成生命。

既然生命赖负熵为生，则如何去估算一个生物的熵呢?这是高压物理的开拓者，美国物理学家布里奇曼(Bridgeman, 1882-1961)于1946年就热力学定律应用于生命系统的可能性问题提出的一个问题。布里渊的回答是：生命机体的熵含量是一个毫无意义的概念。要计算一个系统的熵，就要能以可逆的方式把它创造出来或破坏它，而这都是不可能的，因为出生和死亡都是不可逆过程。薛定谔指出，我们不可能用物理定律去完全解释生命物质，这是因为生命物质的构造同迄今物理实验过程中的任何东西都不一样。为此，我们必须去发现在生命物质中占支配地位的新的物理学规律。

第六章 物态与相变

§ 6.1 物质的五种物态

§ 6.1.1 引言

前面第一章主要介绍了热物理学的特点和描述方法以及一些基本概念和基本物理量,如平衡态、温度、压强、状态方程、分子作用力势能等。第二、三章介绍了微观描述方法——分子动理论的平衡态理论和非平衡态理论。第四、五章介绍了宏观描述方法——热力学第一和第二定律。在学习了这些热物理学理论以后就可以利用它来讨论各种物质的性质,这就是所谓物性。在前面五章中都是以气体,特别是以理想气体为例进行讨论的。我们对理想气体的性质已经很熟悉了。但是对于液体和固体了解很少。无论是气态、液态还是固态都只是一种物态。

构成物质的分子的聚合状态称物质的聚集态,简称物态。气态、液态、固态是常见的物态。液态和固态统称为凝聚态,这是因为它们的密度的数量级是与分子密堆积时的密度相同的。自然界中还存在另外两种物态:等离子态与超密态。

实际上同一化学纯的同一物态中可以存在几种性质不同的物质,所以我们还要引入“相”这一概念。而我们通常说的物态之间的转变(如气体和液体之间的转变)严格说应该称为相之间的转变,简称为相变。本章除了对固态和等离子态、超密态作简单介绍外,重点讨论液体(以及它的表面性质)和相变。

§ 6.1.2 固态

固态也称为固体,其主要特征是它具有保持自己一定的体积(这与气态不同)和一定形状(又与液态不同)的能力。固体分为晶体、非晶体两大类。属于非晶体的有非晶态以及近数十年来发展起来的以准晶、团簇及纳米材料为代表的结构性材料,进一步了解可以参阅《热学与新科学技术》。

(一) 晶体的宏观特征

1. 晶体具有规则的几何外形,例如图 6.1(a) 表示 NaCl 晶体的各种外形, (b) 表示方解石晶体的外形。它们的外形都是由平面(称为晶面)围成的凸多面体。晶面的交线称为晶棱,晶棱汇集点称顶点。。但非晶体则没有规则的形状。

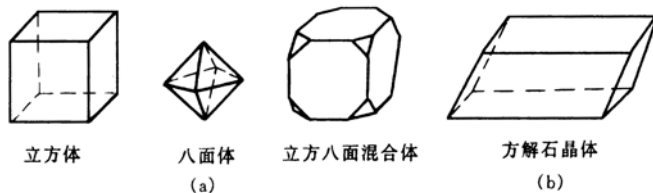
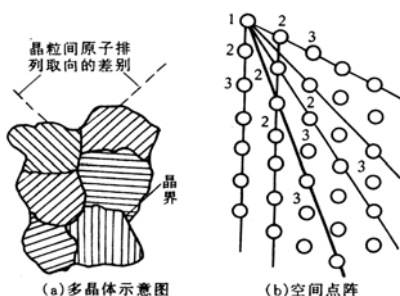


图 6.1 晶体具有规则的几何外形

2. 晶体具有各向异性特征。所谓各向异性是指在各方向上的物理性质如力学性质(硬度、弹性模量)、热学性质(热膨胀系数、热导率)、电学性质(介电常数、电阻率)、光学性质(吸收系数、折射率)等都不同。例如在云母片上涂一层薄的石蜡,用烧热的钢针接触云母片反面,熔化的石蜡呈椭圆形,但对薄玻璃片作同样试验,熔化的石蜡却呈圆形。这一简单实验说明呈晶体结构的云母片热导率是各向异性的,而非晶体的玻璃呈各向同性。又如石墨加热时,某些方向膨胀,另一些方向收缩,而玻璃没有这种现象,说明石墨晶体热膨胀也呈各向异性。再如方解石有双折射现象,这是光学各向异性的例子。



3. 晶体有固定的熔点和熔解热 晶体在熔点温度下加热时,只要压强不变,其温度也不变,这时晶体逐步熔解为液体,直到全部变为液体为止。单位质量晶体全部熔解所吸收热量称熔解热。实验发现任一种晶体,压强一定时其熔点及熔解热也一定。但对于非晶体,例如沥青却不同,它没有一定的熔点,加热熔解过程中,先是变软,后是由稠变稀。

(二) 晶体有单晶体和多晶体之分

某些晶体(如常见金属)并无规则外形及各向异性特征。若将金属表面磨光和浸蚀后由金相显微镜观察,发现它是由许多线

度约 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ m 范围内的微晶粒组成, 实验发现这

图6. 2

样的晶粒也具有晶体的

上述宏观特征。但微晶粒之间结晶排列方向杂乱无章(如图6. 2(a)所示), 这样的晶体称多晶体。显然多晶体在宏观上必然是无规则形状及各向同性的。

(三) 晶体的微观结构

1912年德国物理学家劳埃(Laue, 1879—1960)最早用X射线衍射现象证实了晶体内部粒子呈规则排列的假设, 他因此而荣获1914

年诺贝尔物理学奖。至今人们仍把X射线衍射作为确定物质晶体结构的重要手段。现已能利用电子显微镜对晶体内部结构进行直接观察和照相。大量实验事实都证实晶体内部粒子是有规则地、周期性地排列的。如果用点表示粒子(分子原子、离子或原子集团)的质心, 则这些点在空间的排列具有周期性。晶体粒子质心所在位置的这些点称结点, 结点的总体称为空间点阵。图6. 2(b)表示某种二维空间点阵。可看到, 沿图中1点发出的5条不同方向的射线中, 若沿任一条射线平移某一确定距离整数倍后, 均能遇到一个结点(图中指出了各条射线遇到的第二个、第三个结点), 所平移的距离称平移周期。不同方向有不同的平移周期, 这是晶体结构周期性排列的主要特征。

(四) 晶体在长程与短程上均有序

从图6. 2(b)可看到晶体只要足够大, 它就能在较大范围内保持平移周期性。例如一块每边边长1 cm的单晶铜, 沿任一方向可出现约 10^7 个铜原子作规则直线排列, 即使在 10^{-4} cm 线度的微晶粒中, 也可出现数千个粒子规则地沿直线排列, 这种有序称为长程有序。

(五) 非晶态(固体)

非晶态固体分为四大类: ①传统的玻璃(也称玻璃体); ②金属玻璃(即非晶态金属及合金); ③非晶态半导体; ④高分子聚合物。

非晶态(固体)只能在极小的范围内(例如几个原子的尺度内)显示出规则性排列, 因而具有长程无序、短程有序特点。非晶态固体的长程无序主要反映在其原子排列缺乏周期性, 因而整体结构缺乏规律性。但是在任一中心原子周围数原子线度范围内, 其近邻原子配位数, 近邻原子间相对位置及形貌、组分等都存在一定程度规律性, 即在短程有一定有序性, 因而称它具有长程无序和短程有序结构特点。现以二氧化硅所组成石英晶体和石英玻璃为例予以说明。图6. 3的(a)和(b)分别表示石英晶体和石英玻璃在某一方向的平面投影图。在图(a)中各个六角形环大小相等, 且周期性地沿各方向重复, 它呈现长程有序; 但在图(b)所示的石英玻璃中, 却看到组成非晶态的粒子不呈现周期性和平移对称性。晶态的长程有序受到破坏, 只是由于原子间相互作用, 使其在小于几个粒子间距的小区间内, 仍然保持形貌和组分有某些类似于石英晶体有序排列的特征, 因而具有短程有序。

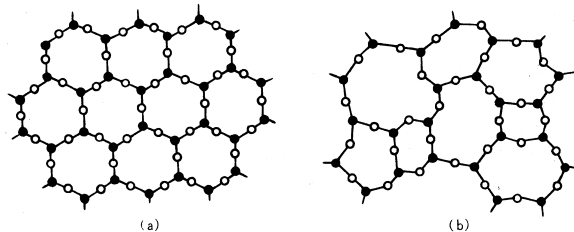


图 6. 3 非晶态(固体)的长程无序、短程有序

非晶态固体的热运动形式与晶体一样, 也是内部分子或原子的振动, 这从它的比热与同种材料晶体的比热十分接近这一点看出。至于液体和非晶态固体, 它们之间没有本质区别[详见 § 6. 2. 1之(三)]。非晶态固体的结构比液体更紧密, 分子间作用力更强, 它有固有形状和很大刚性, 这些性质与晶态固体相似。

(六) 固体材料与固体物理学

(1) **固体材料** 长期以来, 固体材料在科研、生产和日常生活中都广泛地被应用, 生产和科学技术特别是各种尖端技术的不断发展也向材料科学不断提出新的要求。例如原子能技术需要耐放射性辐射(中子、 γ 射线)的固体材料; 高速飞行、火箭导弹、宇航技术需要耐高温、耐低温、耐辐射、强度高、质地轻的材料; 无线电电子技术的发展也对半导体材料、各种磁性材料以及它们的器件的制备提出了越来越苛刻的要求。而固体在材料科学技术中占有特殊重要的地位。

(2) **固体物理学** 固体物理学是一门对固体材料的内部结构, 以及对其中的电子、原子的各种运动规律作系统研究综合性学科。近一个世纪以来, 由于量子力学和X射线、中子、电子衍射技术以及各种电子显微镜技术及各种磁共振技术等的发展, 物理学家们都致力于研究各种理想晶体的缺陷、能带结构、电子输运、超流和超导、发光和色心以及其它物理特性, 而且逐渐向着超高纯度、微量掺杂、无位错等高度均匀、规则、有序化方向发展。另一方面, 固体物理学的研究又向另一极端, 即离开理想晶体的要求越来越远的方向发展。例如非晶态(固体)、准晶、团簇及纳米材料。很多固体物理研究的前沿课题都在这些领域。

正因为固体物理是一门与实际应用紧密结合的学科, 任何新兴领域的开拓都会蕴藏着为人们提供新材料和新应用的途径。环顾人们的衣食住行和浩瀚的自然界, 人们常见的玻璃、塑料、陶瓷、高分子聚合物以及千变万化的生物体, 其中相当一部分都是非晶体或由非晶体所组成。20多年来, 由于多种新技术、新工艺的发展和应用, 各种具有特殊性能的非晶态材料不断涌现, 并逐渐广泛得到应用。非晶材料已成为一大类重要的新型固体材料, 非晶态物理、准晶、纳米材料、团簇、超晶格和无序理论已是固体物理中一个飞跃发展的重要的前沿领域。另外, 对固体表面、界面、各种固体电子器件、各种新型复合材料例如纤维(碳纤维、晶须)增强复合材料等一些新兴领域的研究已逐渐成为许多实验室注视的中心。而且, 还有一些物理学家正开始迈向生物科学等其它领域。

§ 6. 1. 3 等离子态

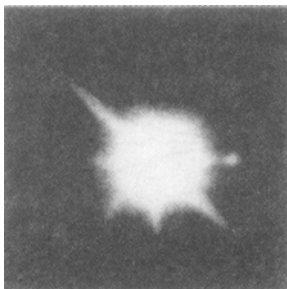
等离子态也就是等离子体 (plasma), 它是由有足够数量的自由带电粒子所组成(也可包含一些中性粒子)的在宏观上呈现电中性的物质系统。它有较大的电导率, 其运动主要受电磁力支配。由于带电粒子之间的相互作用是长程的库仑力, 每个粒子都同时和周围很多粒子发生作用, 因此等离子体在运动过程中表现出明显的集体行为。通常, 等离子体由电子和被电离的分子或原子组成。这些带电粒子可在空间相当自由地运动和相互作用, 虽然电子和离子可相碰而复合成中性粒子, 但同时也存在由于中性粒子相碰而电离为电子和离子的过程。因此, 可在宏观尺度的时间内在空间存在其数量大体不变的大量的电子及各种离子和中性粒子。正因如此, 等离子体的许多性质才明显地不同于固体、液体和气体, 被称为物质的第四态(早在1897年, 英国物理学家、化学家克鲁克斯(Crooks, 1832—1919)即把放电管中的电离物质称为物质的第四态)。

1928年朗缪尔首先引入等离子体这一名词。在地球环境中, 天然等离子体主要存在于电离层及以上空间, 以及在短暂的闪电中, 极光和闪电都是地球上存在的天然等离子体辐射现象。而电弧、日光灯中发光的电离气体, 以及实验室中的高温电离气体等都是人造的等离子体。在地球以外, 太阳及其它恒星大气、太阳风, 以及很多种星际物质也都是等离子体。等离子体在宇宙中是物质存在的主要形式。它占宇宙间物质总量的绝大部分。

§ 6. 1. 4 超密态物质(白矮星、中子星、黑洞)

人们发现宇宙中的某些星体其密度的数量级可比较接近甚至可以与质子或中子密度相比拟。我们知道, 质子或中子的线度为 10^{-15}m 数量级, 其质量为 $1.67 \times 10^{-27}\text{kg}$, 故其密度为 $\rho \sim 10^{17} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (按照这样的数量级, 每 1cm^3 的体积中有 10^{11}kg , 即1亿吨的质量)。其极高的密度是由极高的压力压缩而成的。可以证明, 当密度超过 $5 \times 10^{15} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 高压使原子中的电子不为个别原子核所束缚, 而成为能在整个原子核的正电荷背景上作自由运动的电子气体, 与金属中的自由电子气体十分类似。这种电子气体在绝对零度时也并非静止不动, 其速率分布与金属自由电子一样是在速度空间中的费米球分布(见§ 2. 4. 5), 在温度从绝对零度逐渐升温时, 自由电子的速度分布是速度空间中的表面逐步模糊的费米球, 温度越高, 表面越“模糊”。这样的电子气称为简并电子气(而在绝对零度时的电子气称为完全简并性电子气)。在§ 2. 5. 1中曾讲到, 在绝对零度时金属中自由电子由于动量不为零, 因而会产生简并压强(见§ 2. 5. 1之(三))。在超密态物质中, 由于数密度很大, 因而简并压强很大。在超密态中如此大的简并压强使超密态物质具有与一般物质完全不同的性质, 因而人们把它们称为物质的第五态——超密态。

自然界中的超密态仅存在于宇宙的星体中, 它们就是恒星的老年期星体, 白矮星、中子星(脉冲星)、黑洞和褐矮星, 它们统称为致密星。致密星是恒星在核能耗尽后, 经引力坍缩而形成的星体。它们均靠引力收缩减少引力势能来提供向外辐射的能量。



(一) **白矮星** 除太阳以外, 天空中最亮的恒星是大犬座中的天狼星。早在19世纪早期, 天文学家观测这颗星会微小的前后摆动, 这表明它和一颗看不见的伴星绕其质心转动。而且它非常暗, 其亮度约为太阳的万分之一。天狼B星的质量接近于太阳的质量, 由它的光的光谱分布可确定它的表面温度大约为 $27\,000\text{K}$, 远远高于太阳表面温度 $6\,000\text{K}$, 这样的温度和质量, 如果它是一颗像太阳一样的主序星的话, 它应当比天狼星还要亮, 但是它的亮度要比天狼星低得多, 这是第一个特点。其次, 天狼B星的半径小得令人吃惊, 只有太阳半径的 0.01 倍, 和地球差不多, 可见它的密度很大。天文学家把类似天狼B星的星体称为白矮星。说它们

图6. 4 天狼星和天狼B星

白”是因为它们温度高, 一般颜色呈白色。称它们为“矮”是因为它们的尺寸小。

科学家研究发现。白矮星是其质量小于 1.44 倍太阳质量的恒星演变到晚年期的星体。它已经停止收缩, 因而核能已消耗光, 万有引力势能也不再减小, 它没有多少能量来维持发光所以亮度小, 而很高的密度使它的电子与接近绝对零度的金属端正气体那样产生很大的简并压强。当简并电子气的压力能与自引力相平衡时, 恒星不再收缩, 只靠它的剩余热量发光, 这种致密星体称为白矮星。随着余热逐渐消失, 表面温度逐渐降低, 最后无法观察到它。

(二) **中子星** 中子星是其密度与质子或中子密度的数量级相同(即 $\rho \sim 10^{17} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)的超密状态星体, 是一种晚期恒星。超密状态星体由于密度非常大, 其内部受到严重的压缩而产生非常非常大的压强。如此巨大的压强足以把电子“压缩”到质子“内部”而成为中子。而整个星体主要由中子及少量电子、质子等组成, 故称为中子星。由于中子是有磁矩的(磁矩就相当于一个小磁针)中子星中密集的中子之间的磁相互作用, 使“磁针”有整齐排列的趋势。所以中子星有很强的磁场。电子在中子星的磁场的加速下发射强电磁波。另外, 恒星都有自转角动量。恒星演变为晚年期的中子星后, 半径缩得非常小, 因而转动惯量明显减小, 由角动量守恒定理知中子星将作高速旋转(现在发现有的中子星每秒旋转 300 次)。中子星的高速旋转使得发射的电磁波有灯塔效应, 使得它脉冲式地向外辐射强电磁能量, 因而也称为脉冲星。

(三) **黑洞** 黑洞是广义相对论所预言的一种特殊天体, 其基本特征是: 它是一个封闭的视界(通俗地讲, 这是一个空间范围)。由于它的万有引力非常强, 任何物质(甚至包括光子)都逃脱不了它的束缚, 使视界内的任何物质(包括光子)都不能跑到视界之外。由于外界接收不到从它发出的任何光波, 观察不到它而呈黑色, 这就是“黑”。而在它周围的外界物质和辐射在强引力作用下可以被吸积到视界之内, 故有又类似一个“洞”, 所以称它为黑洞。早在1798年, 拉普拉斯即预言存在类似于黑洞的天体。我们知道, 任一星体均有一个第二宇宙速度, 即逸出这一星体的最小速度 $v_{\text{逃}}$ 。星

体在演变过程中，由于引力坍缩，半径变小，密度变大，因而所需 $v_{\text{逃}}$ 也变大，当 $v_{\text{逃}}$ 达到并超过光速时，则该星体变为黑洞。

§ 6.2 液体

§ 6.2.1 液体的微观结构

(一) 液体的短程有序结构

气体无论是长程还是短程均呈现无序性质。相反，晶体无论是长程还是短程均呈现有序性质。液体的有序无序性如何呢？通常晶体溶解时其体积将增加10%左右，可见液体分子间平均距离要比固体约大3%。这说明，虽然液体的分子也与固体中分子一样一个紧挨一个排列而成，但却不是具有严格周期性的密堆积，而是一种较为疏松的长程无序、短程有序堆积。这是液体微观结构的重要特征之一。

下面我们举一个二维系统的例子予以说明。若认为每一个粒子都是大小相同的刚性球，将这些小球密堆积后的图形如图6.5(a)所示。这是一种规则的晶体结构。

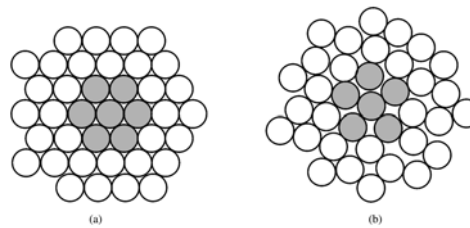


图6.5

每一个粒子周围有六个最近邻粒子。但是若先在某个中心粒子周围排列五个粒子，然后由里向外，也按每一个原子周围均有五个近邻粒子那样去排列，就得到图6.5(b)的图形。它比较疏松的排列，而且离开中心粒子愈远，粒子的排列也愈杂乱，粒子之间的空隙也越大。这样的系统仅在中心粒子周围数个粒子直径的线度内反映出具有排列的有序性(即每个中心原子周围有五个近邻原子)。我们把能反映出一定的排列规律性的粒子的群体称为一个单元。整个液体一个个单元组成。同一单元中呈现一定的有序性，而不同单元的有序性各有差异。所以说液体具有短程有序(short-range order)、长程无序(long-range disorder)的特征。

(二) 液体分子的热运动

实验充分说明，液体中的分子与晶体及非晶态固体中的分子一样在平衡位置附近作振动。在同一单元中的液体分子振动模式基本一致，不同单元间分子振动模式各不相同，但是，在液体中这种状况仅能保持一短暂时间。以后，由于涨落等其他因素，单元会被破坏，并重新组成新单元。液体中存在一定分子间隔也为单元破坏及重新组建创造条件。虽然任一分子在各单元中居留时间长短不一，但在一定温度、压强下，液体分子在单元中平均居留时间 $\bar{\tau}$ 却相同。一般分子在一个单元中平均振动 $10^2 - 10^3$ 次。对于液态金属， $\bar{\tau}$ 的数量级为 10^{-10} s。可将液体分子的热运动作如下比喻。所有分子都过着游牧生活，短时间迁移和比较长期定居生活相互交替。两次迁移之间所经历平均定居时间， $\bar{\tau}$ 比分子在单元中振动的周期长得多， $\bar{\tau}$ 大小与分子力及分子热运动这一对矛盾有关。分子排列越紧密，分子间作用力越强，分子越不易移动， $\bar{\tau}$ 也越大；温度越高，分子热运动越剧烈， $\bar{\tau}$ 越小，分子也越易迁移。通常情况下，外力作用在液体上的时间总比平均定居时间 $\bar{\tau}$ 大得多。在这时间内，液体分子已游历很多个单元，从而产生宏观位移。例如，在单元中的某一分子，由于涨落的结果，可从周围其它分子处吸收足够能量而跳过一定距离后与邻近分子结合为新的单元，然后再居留一段时间再作跳跃，液体的流动就这样产生。

液体既不像气体那样分子之间相互作用较弱；也不像固体那样分子间有强烈相互作用，而且由于短程有序性质的不确定性和易变性，很难像固体或气体那样对液体作较严密的理论计算。有关液体的理论至今还不是十分完善的。

§ 6.2.2 液体的物性性质

(一) 热传导

与非晶态固体相似，液体的热传导主要借助于分子间的振动。液体与非金属固体一样，导热系数很低。

(二) 热容

按能量均分定理，热容决定于分子或原子的热运动形式。按杜隆—珀替定律，固体的摩尔热容为 $3R$ ，说明每个固体分子都在作三维振动。实验又发现，在熔解的前后，固体与液体的热容相差甚小(见表6.)，说明液体分子也是在平衡位置附近作振动。

表6固体在熔解前后的定压摩尔热容 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

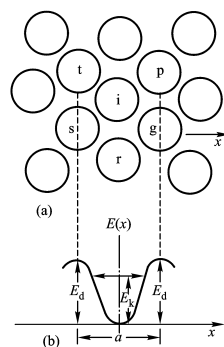
物质	钠Na	汞Hg	铅Pb	锌Zn	铝Al
(固) $C_{p,m}$	31.82	28.05	30.14	30.14	25.71
(液) $C_{p,m}$	33.50	28.05	32.24	33.08	26.17

另外，虽然固体的体胀系数很小，因而可认为固体的 $C_{p,m} \cong C_{V,m}$ ，但液体的体胀系数比固体大得多，所以液体的 $C_{p,m} - C_{V,m}$ 要比固体大。例如对于20K的液氢，其 $C_{p,m} = 18.42 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $C_{V,m} = 11.72 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；在298K时的水，其 $C_{p,m} = 75.41 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $C_{V,m} = 74.64 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

实验还证实，液体的热容与温度有关。例如水的热容在313K附近有一明显的极小值。

(三) 黏性

与气体不同，液体的黏性较气体大，且随温度的升高而降低。这是因为液体分子受到它所在单元中其他分子作用力的束缚，不可能在相邻两层流体间自由运动而产生动量输运之故。液体的黏性与单元对分子的束缚力直接有关。单元对分子束缚的强弱体现在单元中分子所在



势阱的深度 E_d 的大小上 (见图6.6)。

图6.6

而 E_d 又决定了分子在单元中的平均定居时间 $\bar{\tau}$ 。因为 $\bar{\tau}$ 越长，流体的流动性就越小，而流动性小的流体的黏度大。实验证明，液体的黏度

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)$$

其中 η_0 是一常数。

§ 6.3 液体的表面现象

一种物质与另一种物质 (或虽是同一种物质，但其微观结构不同) 的交界处是物质结构的过渡层 (这称为界面)，它的物理性质显然不同于物质内部，具有很大的特殊性。其中最为简单的是液体的表面现象，至于固体的表面及界面性质，请参阅选读材料 6-2。

§ 6.3.1 表面张力与表面能

(一) 表面张力 (surface tension)

当液体与另一种介质 (例如与气体、固体或另一种液体) 接触时，在液体表面上会产生一些与液体内部不同的性质。现在先考虑液体与气体接触的自由表面中的情况。在 § 4.2.3 中已指出，表面张力是作用于液体表面上的使液面具有收缩倾向的一种力。液体表面单位长度上的表面张力称为表面张力系数 (coefficient of surface tension)，以 σ 表示。

(二) 表面能与表面张力系数

从微观上看，表面张力是由于液体表面的过渡区域 (称为表面层) 内分子力作用的结果。表面层厚度大致等于分子引力的有效作用距离 R_0 ，其数量级约为 10^{-9}m ，即二、三个分子直径的大小。设分子互作用势能是球对称的，如果我们以任一分子为中心画一以 R_0 为半径的分子作用球，显然在液体内部，其分子作用球内其他分子对该分子的作用力是相互抵消的。但在液体表面层

内却并非如此。若液体与它的蒸气相接触，其表面层内分子作用球的情况示于图6.3。

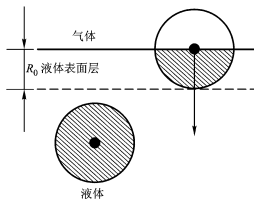
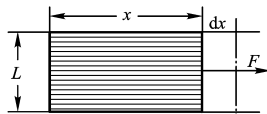


图6.3



因表面层分子的作用球中或多或少总有一部分是密度很低的气体，使表面层内任一分子所受分子力不平衡，其合力是垂直于液体表面并指向液体内部的。在这种分子力的合力的作用下，液体有尽量缩小它的表面积的趋势，因而使液体表面像拉紧的膜一样。表面张力就是这样产生的。当外力 F 在等温条件下拉伸铁丝(见图6.4)以扩大肥皂膜的表面积 ΔA 时

图6.4

外力 F 作的功为 $\Delta W = F\Delta x$ 因为 $F = 2\sigma L$ ，因为 $\Delta W = \sigma\Delta A$ ，其中 $\Delta A = 2L\Delta x$ ，在扩大液体表面积过程中，一部分液体内部的分子要上升到表面层中，而进入表面层的每一个分子都需克服分子力的合力(其方向指向液体内部)作功。既然分子力是一种保守力，外力克服表面层中分子力的合力所作的功便等于表面层上的分子引力势能的增加，我们把这种分子引力势能称为表面自由能 $F_{\text{表}}$ (有时也称为表面能(surface energy))，故

$$dW = dF_{\text{表}} = \sigma dA \quad (6.1)$$

由(6.1)式可知，表面张力系数 σ 就等于在等温条件下增加单位面积液体表面所增加的表面自由能。正因为表面张力系数有两种不同的定义。它的单位也可写成两种不同的形式： $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 及 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

表面张力也可从另一角度去理解：既然表面能是表面层中分子比液体内部分子多出来的分子相互作用(吸力)势能，可见在表面层中分子的平均间距要比液体内部大，说明在表面层中分子排列要比液体内部疏松些(而且越是沿液面向外，其排列越疏松)，由分子相互作用势能曲线可估计到，平均说来，在表面层中分子间的吸引力要明显大于液体内部，使液体表面宛如张紧的膜一样，表面张力的产生机理就在于此。可见表面张力仅是分子间吸引力的一种表现形式。

(三) 负表面能(negative surface energy)

以上仅考虑液体与气体接触的自由表面。实际上，在两种不同种类液体的接触面上，也都各自有一个表面层。例如若把图6.3中的气体换为另一种分子间作用力较弱的液体 B ，而原来的液体称为 A ，且设 A 中液体表面层中的分子力的合力方向仍垂直向下，则 A 的表面能是正的。这时液体 B 的表面层中分子力合力方向也垂直向下。液体 B 的表面层中的分子要进入 B 液体内部，需克服分子吸引力作功，说明 B 液体内部的能量要比 B 液体表面层中的能量高。也就是说， B 液体的表面层具有负的表面能。具有负表面能的系统，扩大其表面积有利于表面能的减小，因而这种系统有尽量扩大其表面积的趋势。

类似地，在液体与固体的接触面上也可出现负表面能的情况，而且负表面能也可出现在与不同介质相互接触的固体界面上。

(一) 表面张力系数与温度的关系

实验发现，液体的表面张力系数与液体的表面积的大小无关，而仅是温度的函数。表面张力系数随温度的升高而降低，即

$$\frac{d\sigma}{dT} < 0。$$

对于与其蒸气相平衡的纯液体，其表面张力系数可表示为

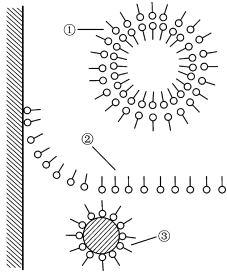
$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{t}{t'}\right)^n$$

其中 σ_0 是 $t=0^\circ\text{C}$ 时表面张力系数； t' 是比该液体的临界温度低几度的摄氏温度，它是一常数； n 也是一常数，其数值在1与2之间。显然，当 t 接触临界温度 t_c 时， $\sigma=0$ ，这是因为处于临界点的液体，其气与液的差异已趋于消失。表6.1列出了一些液体的表面张力系数。

表6.1与空气接触液体的表面张力系数

液体	T (°C)	σ ($10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	液体	T (°C)	σ ($10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)
水	0	75.6	O_2	-193	15.7
	20	72.8	水银	20	465
	60	66.2	肥皂溶液	20	25.0
	100	58.9	苯	20	28.9
CCl_4	20	26.8	乙醇	20	22.3

* § 6.3.2 表面活性剂(surface activator)



既然 σ 随液体种类而异, 则杂质物存在对 σ 会有影响。能使 σ 变小的物质称为表面活性物质(肥皂就是最常见的能使水的表面张力系数变小的表面活性物质)。实验发现, 溶液的表面张力系数随溶质的浓度而变。若一种物质甲能显著降低另一种物质乙的表面张力, 就说甲对乙具有表面活性。因为水是最重要的溶剂。若不另加说明, 表面活性都是对水而言。能显著降低水的表面张力系数的溶质称为表面活性剂。人们熟知, 肥皂水或洗涤剂的稀释溶液很易吹成肥皂泡。很易扩大其表面积这一点正说明 σ 较小, 肥皂及洗涤剂是一种表面活性物质。它们的洗涤功能也来自其表面活性, 这种洗涤称为物理洗涤。物理洗涤主要通过形成泡沫来达到洗涤的目的, 洗衣时揉和搓的动作就有外力做功使之转变为泡沫的表面能的作用, 由于升高温度有利于 σ 的减小, 所以热水洗衣优于冷水。在冶金工业上, 为了促使液态金属结晶速度加快, 也在其中加入表面活性物质。

§ 6.3.4 弯曲液面附加压强

很多液体表面都呈曲面形状, 常见的液滴、毛细管中水银表面及肥皂泡的外表面都是凸液面, 而水中气泡、毛细管中的水面、肥皂泡的内液面都是凹液面。由于表面张力存在, 致使液面内外存在的压强差称为曲面附加压强。

(一) 球形液面的附加压强

考虑一半径为 R 的球形液滴, 在液滴中取出平面中心角为 2φ 的球面圆锥, 如图6.6所示。

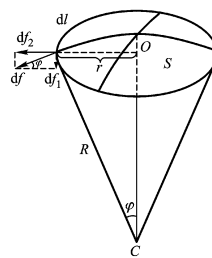


图6.6

现研究这一部分球面 S 所受外力的情况。显然, 球面 S 边界线上受到其他部分球面的表面张力作用, 其方向沿球面切线向外。设 dl 周界的表面张力为 df , 由于边界上的 df 沿 OC 中心轴对称, 因而水平分量 df_2 相互抵消, 而垂直分量

$$df_1 = df \cdot \sin\varphi = \sigma \cdot dl \sin\varphi$$

其合力 $F = \int df_1 = \sigma \cdot \sin\varphi \int dl = \sigma \cdot \sin\varphi \cdot 2\pi r$, 因 $\sin\varphi = \frac{r}{R}$, 且合力 F 指向球心, 其大小为

$$f = \frac{2\pi r^2 \sigma}{R}$$

这一部分曲面的表面张力所产生的附加压强为

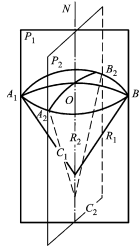
$$p = \frac{f}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R} \quad (6.2)$$

因为这一球面圆锥是任意取的, 所以任何一个球面, 或者任一半径为 R 的凸液面, 都作用于球面内的液体一个数值由 (6.2) 式表示的附加压强。若是凹液面, 则液体内部压强小于外部压强, 附加压强是负的。不管怎样, 球形液面内外处于力学平衡时, 球内压强总要比球外大。

很易证明, 对于一个球形液膜(如肥皂膜), 只要内、外球面半径相差很小, 则膜内压强总比膜外压强高出

$$p_{\text{内}} - p_{\text{外}} = \frac{4\sigma}{R}$$

(二) 任意弯曲液面内、外压强差



有不少液面并不呈球形。为了计算由任意弯曲液面的表面张力所产生的附加压强, 考虑如图6.7所示的一任意的微小曲面。

图6.7

在曲面上任取一点 O , 过 O 点作互相垂直的正截面 P_1 和 P_2 。截面与弯曲液面相交而截得 A_1B_1 与 A_2B_2 , 设 A_1B_1 及 A_2B_2 的曲率中心分别为 C_1 和 C_2 , 所对应的曲率半径分别为 R_1 和 R_2 。可以证明, 这样的曲面将产生一方向向下的附加压强

$$p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6.3)$$

这一公式称为拉普拉斯公式, 人们常用它来确定任意弯曲液面下的附加压强。对于球形液面, 公式中的 $R_1 = R_2$, 则 $p = \frac{2\sigma}{r}$,

对于柱形液面, $R_1 = R, R_2 \rightarrow \infty$, 则 $p = \frac{\sigma}{R}$, 因为附加压强是指向主曲率中心的, 为了便于区分, 把液体的表面呈凸面的曲率半径定为正, 呈凹面的曲率半径定为负。例如, 若在两块水平放置的清洁的玻璃板间放上一滴水以后, 将这两玻璃板进行挤压, 使两玻璃板间有一层很薄的水, 设这层水的厚度为 $d = 10^{-4} \text{ m}$, 且这层水与空气的接触面的曲率半径为 R 的凹曲面。由于水

平截面在曲面上截得的是一大圆, 而大圆半径比 d 大得多, 故可设 $R_1 = -\frac{d}{2}$, 而 $R_2 \rightarrow \infty$, 又 $\sigma = 0.073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 利用 (6.3) 式, 可知曲面对液体所产生的附加压强为

$$p = -\frac{\sigma}{d/2} = -1.4 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

附加压强是负的, 这表明液体内部的压强要比外面的大气压强低 $1.4 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 。附加压强要使两玻璃板相互挤得更为紧密, 使 d 变得很小。与此相反, 若在两板间放的不是水而是水银, 则两板间液体的自由表面是凸面, 它所产生的附加压强是正的, 其方向沿板面法线向外。这时若有人想把水银从两板的间隙中挤出, 则越往下挤越费力。

(三) 弹性曲面的附加压强

拉普拉斯公式 (6.3) 不仅适于液体表面, 也可适于弹性曲面(如橡皮曲面膜、气球膜、血管等)所产生的附加压强。例如半径为 R 的弹性管腔或管状弹性膜, 设单位长度的膜张力为 T , 则其附加压强

$$p = \frac{T}{R} \quad (6.4)$$

这称为弹性管状膜的拉普拉斯公式。这一公式在医学上常用作血管跨膜压的分析。例如毛细血管内, 由于附加压强较大, 因而

要使血液流出就需要大的压强差，而截面积很小的毛细血管的大的流阻(见 § 3.1.2)更使血液流动减慢。当软组织受到破坏时，常因毛细血管回流的血液进入静脉不畅而出现水肿。

§ 6.3.5 润湿与不润湿 • 毛细现象

(一) 润湿与不润湿(wetting and unwetting)

(1) **润湿现象与不润湿现象** 水能润湿(或称浸润)清洁的玻璃但不能润湿涂有油脂的玻璃。水不能润湿荷花叶，因而小水滴在荷叶上形成晶莹的球形水珠。在玻璃上的小水银滴也呈球形，说明水银不能润湿玻璃。又如在没有经过清洁处理的焊接件上，进行锡焊时，熔化的锡呈珠状，因而不能焊接牢，这是因为液态锡对于不清洁的金属表面是不润湿的。若经过清洁处理，并借助焊剂(如松香、焊油)去除金属表面上的氧化层后，可使液态锡与金属焊接件(如铜或铁)表面间成润湿的，使两焊接件表面接触紧密，冷却后可符合焊接要求。自然界中存在很多与此类似的液体润湿(或不润湿)与它接触的固体表面的现象。润湿与不润湿现象是在液体、固体及气体这三者相互接触的表面上所发生的特殊现象。

(2) **对润湿与不润湿的定性解释**。前面提到，在液体与固体接触的液体表面上，也存在一个表面层，习惯把这样的表面层称作附着层。在附着层中的表面能与液体表面层中的表面能一样，也是可正可负的，这决定于液体分子之间及液体分子与邻近的固体分子之间相互作用强弱的情况。现考虑附着层中某一分子A，它的分子作用球如图6.8所示。

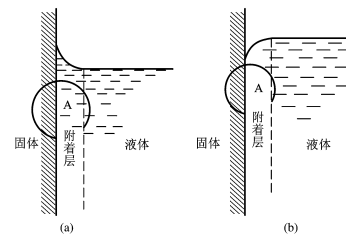
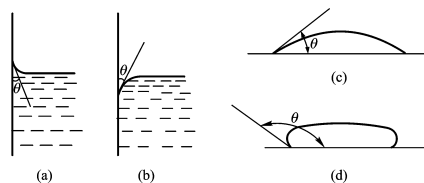


图6.8

作用球的一部分在液体中，另一部分在固体中。由于A分子作用球内的液体分子的空间分布不是球对称的，球内液体分子对A分子吸引力的合力不为零。若把这一合力称为内聚力(cohesive force)。则内聚力的方向垂直于液体与固体的接触表面而指向液体内部。若把固体分子对A分子的吸引力的合力称为附着力(adhesive force)。则附着力的方向是垂直于接触表面指向液体外部。对于附着层内的分子说来，总存在一个平均附着力 $f_{\text{附}}$ 及平均内聚力 $f_{\text{内}}$ 。若 $f_{\text{附}} > f_{\text{内}}$ ，附着层内分子所受到的液体分子及固体分子的分子力的总的合力 f 的方向指向液体内部。这时与液体表面层内的分子一样，附着层内分子的引力势能要比在液体内部分子的引力势能大。引力势能的差值称附着层内分子的表面能，显然，这时的表面能是正的。相反，若 $f_{\text{附}} < f_{\text{内}}$ ，附着层内分子受到的总的合力的方向指向固体内部，说明附着层内分子的引力势能比液体内部分子的引力势能要小，则附着层内分子的表面能是负的。我们知道，在外界条件一定的情况下，系统的总能量最小的状态才是最稳定的。若 $f_{\text{附}} > f_{\text{内}}$ ，液体内部分子尽量向附着层内跑，但这样又将扩大气体与液体接触的自由表面积，增加气液接触表面的表面能。总能量最小的表面形状是如图(a)所示的弯月面向下的图形，这就是润湿现象。与此相反，若 $f_{\text{附}} < f_{\text{内}}$ ，就有尽量减少附着层内分子的趋势，而附着层的减小同样要扩大气液的接触表面，最稳定的状态是如图(b)所示的弯月面向上的表面形状，这就是不润湿现象。

(3) 接触角(contact angle)



润湿、不润湿只能说明弯月面向上还是向下，不能表示弯向上或弯向下的程度。为了能判别润湿与不润湿的程度，引入液体自由表面与固体接触表面间的接触角 θ 这一物理量。它是这样定义的：在固、液、气三者共同相互接触点处分别作液体表面的切线与固体表面的切线(其切线指向固-液接触面这一侧)，这两切线通过液体内部所成的角度 θ 就是接触角，

如图6.9所示。

图6.9

显然， $0 \leq \theta < 90^\circ$ 为润湿的情形， $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ 为不润湿的情形。习惯把 $\theta=0^\circ$ 时的液面称为完全润湿， $\theta=180^\circ$ 的液面称为完全不润湿。例如，浮在液面上的完全不润湿的均质立方体木块所受的表面张力的方向是竖直向上的，这时物体的重力被浮力与物体所受表面张力所平衡。

(二) 毛细现象(capillary phenomene)

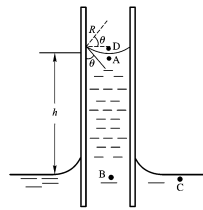


图6.11

毛细现象是由毛细管中弯曲液面的附加压强引起的。附加压强使图中弯月面下面的A处压强比弯月面上面的D点压强低 $\frac{2\sigma}{R}$ ，而D、C、B处的压强都等于大气压强 p_0 ，所以弯曲液面要升高，一直升到其高度 h 满足

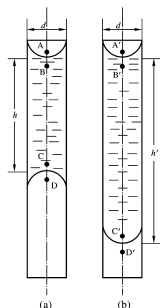
$$p_0 - p_A = \frac{2\sigma}{R} = \rho gh \quad (6.5)$$

的关系为止，其中 ρ 为液体的密度。由图可见，毛细管半径 r ，液面曲率半径 R 及接触角 θ 间有如下关系，

$$R = \frac{r}{\cos \theta}$$

将它代入(6.5)式，可得

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho gr} \quad (6.6)$$



自然界中有很多现象与毛细现象相联系。植物根须吸收的水及无机质靠毛细管把它们输送到茎、叶上去。土壤中的水分根据储存情况不同分为重水、吸附水和毛细管水三种。在防止土壤盐渍化、沼泽化及道路的冻胀和翻浆时，常需了解毛细管水上升的最大高度。地层的多孔岩中，也有很多相互联通的极细小的孔道——毛细管。地下水、石油和天然气就贮存于这些孔道中。石油与水在和天然气的接触处形成弯曲液面。石油弯曲液面所产生附加压强阻碍石油在地层中的流动，会降低石油流动速度，使产量降低，严重情况可使油井报废。在采油工业中，控制和克服毛细管压力是个重要问题，其办法之一是将加入表面活性物质的热水或热泥浆打入岩层，以降低石油的表面张力系数。

(例6.1) 在一根两端开口的毛细管中滴上一滴水后将它竖直放置。若这滴水在毛细管中分别形成长为(1)2cm；(2)4cm；(3)2.98cm的水柱，而毛细管的内(直)径为1mm。试问：在上述三种情况下，水柱的上、下液面是向液体内部凹的还是向外凸出的？设毛细管能完全润湿水，水的 $\sigma=0.073\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

(解) 因完全润湿，水柱的上弯月面总是凹向液体内部的，液体内部紧靠上液面的B点的压强

$p_B = p_0 - \frac{2\sigma}{r} = p_0 - \frac{4\sigma}{d}$ 其中 $p_0 = p_A$ 是大气压强。设C是紧靠下液面液体中的一点，D在下液面之下，显然

$$p_C - p_B = \rho gh。而 p_0 - p_C = \frac{4\sigma}{d} - \rho gh，$$

现可分三种情况来讨论。

(1)当 $p_D - p_C > 0$ (即 $\rho gh < \frac{4\sigma}{d}$ 时) 下液面液体外部压强大于液体内部压强，这时液面凹向液体内部。

(2) $\rho gh = \frac{4\sigma}{d}$ 下液面是平的。

(3) $\rho gh' > \frac{4\sigma}{d}$ 下液面凸向外，如图(b)所示，

下面进行具体计算。因为 $\frac{4\sigma}{d} = 292 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 则

$$\textcircled{1} \text{ 若 } h' = 2 \text{ cm}, \text{ 则 } \rho g h' = 196 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} < \frac{4\sigma}{d}, \text{ 故下液面凹向液体内部。由 } p_D - p_C = \frac{4\sigma}{d} - \rho g h',$$

可算出下液面曲率半径 $R' = 1.52 \text{ mm}$ 。

$$\textcircled{2} \text{ 若 } h' = 4 \text{ cm}, \text{ 则 } \rho g h' = 392 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} > \frac{4\sigma}{d}, \text{ 故下液面凸向外。}$$

由 $p_C' = p_D' + \frac{2\sigma}{R'}$ 及 $p_C' = p_A' - \frac{4\sigma}{d} + \rho g h'$ 可得 $-\frac{4\sigma}{d} + \rho g h' = \frac{2\sigma}{R'}$ 从而定出下液面曲率半径 $R' = 1.46 \text{ mm}$ 。

$$\textcircled{3} \text{ 若 } h' = 2.98 \text{ cm}, \text{ 则 } \rho g h' = 292 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = \frac{4\sigma}{d}, \text{ 这时下液面为平面。}$$

§ 6.4 汽液相变

§ 6.4.1 相变

有人把气体、液体、固体称为气相、液相和固相的。但应注意，相与物态的内涵并不完全相同。**相 (phase)** 是指在没有外力作用下，物理、化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态 (state of aggregation)。通常的气体及纯液体都只有一个相。也有例外情况，例如能呈现液晶的纯液体有两个相，液相 (liquid phase) 和液晶相 (liquid crystal phase) (见选读材料6-1)；在低温下的液态氦有氦I及氦II两个液相 (氦II具有超流动性 (见 § 选读材料7-1))。同一种固体可有多种不同的相。如冰有9种晶体结构，因而有9种固体。又如把压强 0.101 PMa 、 1808 K 下的液态铁逐步降温时，先结晶出体心立方的 δ 铁，在 1673 K 时又变为面心立方的 γ 铁，在 1183 K 时又转变为体心立方的 β 铁，在 1059 K 时再变为具有铁磁性的、体心立方结构的 α 铁。可见铁有四种固体。

类似这些从一种晶体结构转变为另一种晶体结构的相变均为同素异晶转变。**物质在压强、温度等外界条件不变的情况下，从一个相转变为另一个相的过程称为相变。相变过程也就是物质结构发生突然变化的过程。**在相变过程中都伴随有某些物理性质的突然变化，例如液体变为气体时，其密度突然变小，体胀系数、压缩系数都突然增加等。由上述对相变的定义可知这种相变是发生在平衡态条件之下，因而是平衡相变 (equilibrium phase transition)，它与非平衡相变 (none-equilibrium phase transition) (即耗散结构 (dissipative structure)，见选读材料3-3) 的出现是本质不同的。

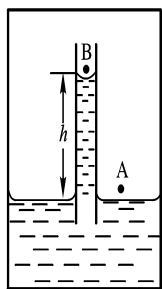
§ 6.4.2 气化和凝结

物质从液态变为气态的过程称为气化(gasification)，它有蒸发(evaporation)和沸腾(boiling)两种形式。蒸发发生在任何温度下的液体表面，沸腾则发生在沸点时的整个液体中。物质由蒸气变为液体的过程称为凝结(condensation)。

(一)蒸发与凝结

在一定 T 、 p 情况下，热运动能够大的分子挣脱其它分子的作用而逸出液面的分子数多于被液面俘获的分子数时的物质迁移称为蒸发，反之称为凝结。显然，蒸发与渗透、溶解等现象一样，是一种与力学、热学相互作用不同的化学相互作用。因为它们同样在 T 、 p 不变下进行的。液体蒸发时，从液体表面上跑出的分子要克服液体表面分子对它的吸引力做功，故需吸收热量。单位质量液体在一定温度下蒸发为蒸气时所吸收的热量称为蒸发热(heat of evaporation)。若外界不供热或供热不够，液体蒸发时温度要降低，称为蒸发致冷。

(二)饱和蒸气及饱和蒸气压



液体在密闭容器里进行气化时，只要温度保持不变，总能达到动态平衡。我们把跟液体处于动态平衡的蒸气称为饱和蒸气(saturated vapour)。饱和蒸气的压强称为饱和蒸气压(saturation vapour pressure)。显然，饱和蒸气是在气、液两相共存时满足力学、热学及化学平衡条件的蒸气相。饱和蒸气压与液体种类及温度有关。温度增高，分子热运动剧烈，有较多分子能逸出液面，饱和蒸气分子数密度 n 将增加，由 $p = nkT$ 知，饱和蒸气压也将随温度升高而增加。描述饱和蒸气压随温度变化的曲线称为饱和蒸气压曲线。实验证实，在一定温度下，同一物质的饱和蒸气压是一定的，但不同物质的饱和蒸气压不同。

(三)液面弯曲对饱和蒸气压的影响

实验发现在相同温度下弯曲液面的饱和蒸气压与同种液体在平液面时的饱和蒸气压不同，这是由弯液面表面张力所产生的附加压强引起的。设想有如图7.1所示的一个与温度为 T 的热源接触的密闭容器，其中部分充有密度为 ρ 、摩尔质量为 M_m 的液体，液体中竖直插入一根内半径为 r 的可完全润湿(或完全不润湿)液体的毛细管。

图7.1

显然，毛细管中液面上升或下降高度为

$$h = \pm \frac{2\sigma}{\rho g r} \quad (\text{正号完全润湿, 负号完全不润湿}) \quad (7.1)$$

设达到气液平衡后，紧贴平液面附近的 A 点的饱和蒸气压为 p_0 ，图中毛细管内凹月面附近 B 点的饱和蒸气压为 p_r (它表示与半径为 r 的凹液面所共存的饱和蒸气压)，利用等温大气压强公式，有

$$p_r = p_0 \exp\left(-\frac{M_m g h}{RT}\right)$$

将(7.1)式代入后取对数, 则有

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \mp \frac{M_m}{\rho RT} \cdot \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{负号凹液面正号凸液面}) \quad (7.2)$$

虽然(7.2)式是针对有毛细管的密闭容器中的饱和蒸气导出的, 但它也可用于任何处于相同温度下, 同种液体的 p_r 与 p_0 之间的关系。

例如, 在温度为291K时水的表面张力系数为 $0.073 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 其密度为 $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, ① 若液滴的半径为 $r = 10^{-7} \text{ m}$, 算出 $p_r = 1.011 p_0$;

② 若 $r = 10^{-8} \text{ m}$, 则 $p_r = 1.115 p_0$;

③ 若 $r = 10^{-9} \text{ m}$, 则 $p_r = 2.966 p_0$ 。

说明液滴愈小, 液滴达平衡所需的饱和蒸汽压愈高, 这种液滴愈难形成并长大。

(四)液滴凝结的临界半径、凝结核、云及人工降水

若饱和蒸气与液体相接触, 则凝结常在液面上进行, 但是若要在蒸气内部凝结成液滴, 则只有以凝结核为中心逐渐增大的方式才能进行。设大气温度为 T 时, 与该温度相对应的平液面的饱和蒸汽压为 p_0 , 而大气中的实际蒸汽压为 p , 能与 p 相平衡的液滴半径 r_c 可从(7.2)式得到, 只要将式中的 p_r 以 p 代替

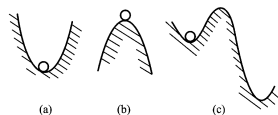
$$r_c = \frac{2\sigma M_m}{\rho RT \ln(p/p_0)} \quad (7.3)$$

显然, 对于 $r > r_c$ 的液滴因其饱和蒸汽压 $p_r < p$ 而处于饱和状态, 这类液滴能不断增大; 而 $r < r_c$ 的液滴因饱和蒸汽压 $p_r > p$

而尚未饱和, 这类液滴将不断蒸发最后消失, 故 r_c 称为在温度 T 、实际蒸汽压为 p 时的凝结临界半径。通常超过临界半径的液滴是以凝结核(如灰尘、杂质微粒)为中心凝结成的。气象学上称为气溶胶。带电的粒子和离子也都是很好的凝结核, 因为静电作用力有利于蒸气分子聚集在带电粒子的周围使之形成液滴。大气中的云有暖云、冷云及混合云之分。暖云中大小水滴共存,

由于不同半径水滴的饱和蒸汽压不同, 平衡不能维护, $r < r_0$ 的水滴要蒸发, $r > r_0$ 的水滴会不断长大, 降落到云外成雨。温度部分(或全部)低于 0°C 的云称为冷云, 它由冰晶所组成, 由冰晶和水滴组成的云称为混合云。对流层顶温度最低, 故在对流层顶部的云常是冷云或混合云, 其中的冰晶可达到很大, 它们下落时常形成大雨或暴雨。雷阵雨常发生在很厚的一直延伸到对流层顶的云层中。所谓人工降水就是在不降水的冷云或混合云中, 用人工方法将适当的化学药剂(如碘化银粉等)作为凝结核、冰核或冷冻剂播入云中, 使在云中产生大量冰晶, 从而破坏水滴、蒸气、冰晶的相对稳定的状态, 使冰晶不断长大达到降水的目的。

(五)过饱和蒸气·亚稳态·云室

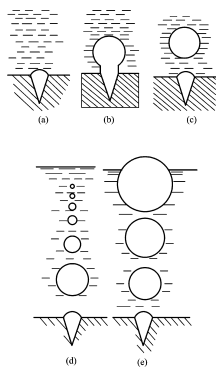


蒸气凝结为液滴需有一定的凝结核。若没有足够的凝结核, 或凝结核过小, 即使蒸气压强超过该温度下的饱和蒸汽压, 液滴仍不能形成并长大因而出现过饱和现象, 这样的蒸气称为过饱和蒸气(supersaturation vapour), 或称过冷蒸气(super-cooled vapour)。(因为按它的实际蒸汽压, 应该在较高的温度下就发生凝结, 但现在在较它为低的温度下仍不凝结, 所以这样的蒸气

是过冷的)。过冷状态是一种亚稳态(metastable)。亚稳态可这样去理解:

图6.2

设在光滑曲面上有如图7.2所示的三个小球。这三个小球都满足力平衡条件。但是若外界给以某一扰动(例如,设想小球是中空的,内壁爬上一一些小虫。在平衡时小虫都不动,但是突然这些小虫都爬动而偏向某一边,使小球重心偏离,因而小球将偏离平衡位置)。显然,(a)中的小球最后仍能回到平衡位置,因而状态(a)是稳定的平衡;(b)中小球回不到平衡位置,故(b)是不稳定平衡;而(c)中小球,对足够小的扰动是稳定的,较大的扰动将使它翻过势能“小丘”而落到另一其势能更低的平衡态去,我们就称(c)状态是亚稳的平衡态,或称为亚稳态。对于过冷蒸汽这一亚稳态来说,若它受到外界干扰(如掉入灰尘、杂质,特别是带电粒子)时,这些微粒可作为凝结核而使过饱和蒸汽冷凝成液滴。使整个系统从亚稳态变为稳定的状态。



过饱和现象在云、雨的形成中起重要作用。原子核物理中的云室(cloud chamber)(用于显示高速带电粒子和径迹的仪器)也是根据这一现象设计的。这种仪器利用绝热膨胀降温来产生并保持过饱和蒸气可被控制。如果带电粒子进入云室,它们就成了过饱和蒸气分子的凝结中心。这时若用强光束照射,并同时粒子径迹进行立体摄影,就能记录云室中带电粒子的径迹。根据径迹的形状,可研究有关带电粒子的性质及粒子间的相互作用。第一个云室是英国物理学家威尔逊(Wilson, 1869-1959)在1912年设计的,为此他荣获1927年诺贝尔物理学奖。后来英国科学家布莱克特(Blackett, 1897-1974),由于他改进了威尔逊云室法,并用以在核物理学宇宙射线领域中作出许多发现而荣获1948年诺贝尔物理学奖。

(六) 沸腾

沸腾是在液体表面及液体内部同时发生的剧烈的气化现象。要了解沸腾如何发生,可先观察一下水壶内烧水的过程。通过分析可知,只要液体内部溶解有可形成足够的气化核的气体且液体的饱和蒸气压等于或超过液体上方的气体压强,沸腾现象就可发生。

发生沸腾时,液体的温度不变。通常把发生沸腾的温度称为沸点(boiling point)。沸点也就是其饱和蒸气压等于液体上方气体压强时的液体温度。外界气体压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时的沸点称为正常沸点(normal boiling point)。因为饱和蒸气压随液体温度的升高而增加,所以沸点也随外界压强的增大而升高。高压锅炉、压力锅就是依据这一理论来获得高于 100°C 的蒸气的。蒸气机、汽轮机的高温热源就是锅炉。由卡诺定理知,升高锅炉压强可提高热机效率。低温技术中的抽气减压致冷,也利用了沸

点随外界压强减小而降低这一性质。若用真空泵抽除液氮或液氦上方的蒸气，以降低蒸气压强，就可看到杜瓦瓶中的液氮或液氦处于沸腾状态。沸腾要吸收汽化热，若外界流入的热量很少，则液氮和液氦的温度要降低。达到动态平衡时，被抽气的容器中气体的压强就是饱和蒸气压。这时液体的温度就是该饱和蒸气压所对应的沸腾的温度。

(七) 过热液体、气泡室

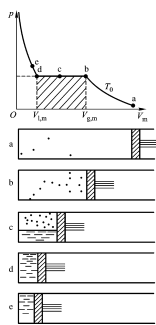
液体沸腾的条件之一是在液体内部或器壁上有足够的气化核的小气泡。久经煮沸的液体因缺乏气化核，使被加热到沸点上温度仍不能沸腾，这样的液体称过热液体(superheat liquid)。

过热液体与过冷蒸汽一样处于亚稳态。足够大的外界干扰可使过热液体中某些分子有足够能量，彼此相互推开而形成极小的气泡。不过由此而形成的气泡很小，其半径仅数倍于分子半径。由(7.2)式知，这时气泡内的饱和蒸气压 p_r 将远小于平液面饱和蒸气压，即远小于液体上方气体压强 p_0 ，这时不能沸腾。但只要对过热液体继续加热，使其温度足够高时，就可使气泡迅速膨胀，甚至发生爆炸，这种现象称为暴沸。在锅炉中为避免暴沸应经常加入一些溶解有空气的新水或附着空气的细玻璃管、无釉陶瓷块等。

利用过热液体显示高能带电粒子运动轨迹的仪器是气泡室(bubble chamber)。气泡室首先由美国科学家格拉泽(D. A. Glaser, 1926-)发现，为此他荣获1960年诺贝尔物理奖。美国科学家阿耳瓦格雷茨(L. W. Alvarez, 1911-)，由于他发展了气泡室和数据分析技术，从而发现大量共振态而荣获1968年诺贝尔物理奖。

§ 6.4.3 真实气体等温线(real gas isothermal)

(一) 真实气体等温线的测定



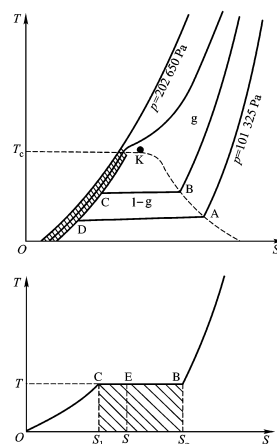
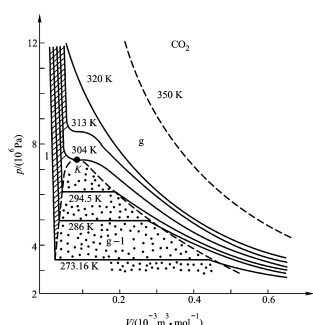
上面讨论的气液相变是在 p 不变情况下改变温度。下面讨论在 T 不变情况下改变气体的体积(也即改变压强)时的情况。显然，在 c 中的液体与在 d 中的液体状态是相同的，同样在 c 中的蒸气也是与在 b 中的蒸气状态相同的。所以一摩尔温度为 T_0 的饱和蒸气的体积可以 b 点的摩尔体积 $V_{g,m}$ 来表示；而与饱和蒸气共存的温度为 T_0 的液体的摩尔体积以 d 点的摩尔体积 $V_{l,m}$ 来表示。对 d 点的气缸中的液体继续压缩，需施加极大的压强才能使体积明显减小，这是因为液体的压缩系数很小。在图中的 $p-V_m$ 图中， $a-b$ 表示气体的状态； $b-d$ 表示气液共存的混合状态，从 b 向 d 变化过程中，气液比例逐步缩小。

$b-d$ 直线下的面积是液体全部转变为饱和蒸汽时，外界对系统所作的等压功 $p_0(V_{g,m} - V_{l,m})$ 。若设图的等温线中 c 点的摩尔体积为 V_m ，由于 $x_g + x_l = 1$, $V_m = V_{l,m} + V_{g,m}$ ，则很易证明，在 c 中气体含量的百分比 x 及液体含量的百分比 x_l 分别为

$$x_g = \frac{V_m - V_{l,m}}{V_{g,m} - V_{l,m}}; x_l = \frac{V_{g,m} - V_m}{V_{g,m} - V_{l,m}} \quad (7.5)$$

这一关系称为以体积表示的杠杆定则。

(二) 安德鲁斯实验



历史上最早(1869年)系统地研究真实气体等温线的是英国物理学家安德鲁斯(Andrews), 图是后人作类同测量所得的曲线。从图可见, $T = 350\text{K}$ 的等温线较接近于理想气体等温线, 增大压强绝对不会出现液态。在 $T = 294.5\text{K}$ 以下的三条等温线与图7.4中所画出的等温线十分类似。实际上, 在所有其温度等于或大于304K的等温线中均没有类似于图7.4中 $b-d$ 线段那样的气液共存状态出现, 说明高于304K温度就不可能通过等温压缩使气体液化。304K温度称为二氧化碳的临界温度(critical temperature), 以 T_c 表示, 它是二氧化碳能呈现液体状态的最高温度。304K以下存在一个由一些气液共存水平线段所组成的气液共存区, 在图7.5中以 $g-l$ 表示这一区域。它的边界在图中以虚线标出。虚线的最高点 K 就是临界点(critical point)。临界点把虚线分为两部分。左边虚线上的各点表示不同温度下气液共存液体的状态, 该虚线称为液体蒸发曲线; 右边虚线上的各点表示诸温度下的饱和蒸汽的状态, 它称为蒸汽冷凝曲线。我们可发现, 临界温度等温线的左半部分(临界点之左)、液体蒸发曲线及蒸汽冷凝曲线这三者把 $p-V_m$ 图划分为气态(g)、液态(l)、气-液共存($g-l$)三个区域。在 $g-l$ 区域中, 每一条等压线的压强都是所对应温度的饱和蒸汽压, 或者说每一条等压线所对应的温度就是在该压强下的沸点。随着温度的升高, $g-l$ 区域中的水平线段逐步缩短, 也即 $V_{g,m} - V_{l,m}$ 逐步变小; 当温度升高到临界温度时, 水平线段缩小为临界点 K , 这时的 $V_{g,m} = V_{l,m}$ 。

(三)真实气体的 $T-S$ 图

真实气体的 $T-S$ 图也有类似于 $p-V$ 图那样的情况出现, 如图之上图所示。下图画出了上图中某一条等压线, 其中 B 点及 C 点的熵 S_g 及 S_l 分别代表气相及液相的熵。可看到 $S_g > S_l$, 说明处于相同温度、相同压强下的蒸汽的熵恒大于液体的熵。这是易于理解的, 因为液体有短程有序性, 而气体即使在短程中也是无序的, 所以在相同的温度、压强下, 摩尔熵 $S_{g,m} > S_{l,m}$ 。考虑到对可逆过程有 $TdS = dQ$, 故 BC 线段下的面积

$$T(S_g - S_l) = \nu T(S_{g,m} - S_{l,m}) = \nu L_{v,m} \quad (7.6)$$

表示从液相全部转变为同温、同压的气相所吸收的热量，此即汽化热，而 $L_{v,m}$ 为摩尔汽化热。从上图可见，随着压强的升高水平线段的长度 $\nu(S_{g,m} - S_{l,m})$ 逐渐变短，水平线段下的面积 $L_{v,m}$ 逐步变小。当 T 等于临界温度 T_c 时， $S_{g,m} = S_{l,m}$, $L_{v,m} = 0$ 。既然高于临界温度不可能存在液体状态。故图7.6上图中打斜线的区域 l 应是液体状态区域，而区域 g 是气体状态区域。若要利用温熵图求出气液共存态中的饱和蒸汽及液体分别所占的百分比，常利用以熵表示的杠杆定则来计算。设下图中 E 点的熵为 S ， E 点中的液体及蒸汽所占百分比分别为 x_l 及 x_g ，与(7.5)式的导出完全类同，同样可得

$$x_l = \frac{S_g - S}{S_g - S_l}, x_g = \frac{S - S_l}{S_g - S_l} \quad (7.7)$$

(四) 汽化热 (heat of vaporization)

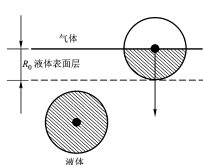
考虑到汽化是在可逆等温下进行的，因而到(7.6)式；实际汽化也是在可逆等压下进行，而等压过程中吸收的热量就等于焓的增加，故有

$$L_{v,m} = H_{g,m} - H_{l,m} = U_{g,m} - U_{l,m} + p_0(V_{g,m} - V_{l,m}) \quad (7.8)$$

其中 $H_{g,m}$ 、 $H_{l,m}$ 及 $U_{g,m}$ 、 $U_{l,m}$ 分别是液体及蒸汽的摩尔焓和摩尔内能。从(7.8)式可见，汽化热包括两个组成部分， $p_0(V_{g,m} - V_{l,m})$ ，是液体汽化时扩大体积所需对外作的等压功，而 $U_{g,m} - U_{l,m}$ 是液体分子变为相同温度下的气体分子所需克服周围分子吸引力作的功。

(五) 液体表面张力系数随温度升高而降低的定性解释

在 § 6.3.1 中曾指出，液体表面张力系数随温度升高而降低，现以液体仅与它自己的饱和蒸汽接触为例来定性解释其原因。液体的饱和蒸气压随温度升高而增大，因而液体上方的气体密度



也增大。若这时在表面层中有一分子作用球(见图)。由图可见，在球内的液体与气体的密度差异将可以使表面层中分子所受到的分子力的合力变小，也使得液体内部的分子上升到表面层所需克服周围分子作用力作的功变小，最后使表面张力系数变小。

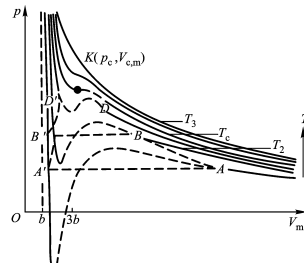
当气体状态非常接近、或到达临界点时，气液差异消失，表面张力系数变为零。

§ 6.4.4 范德瓦耳斯等温线

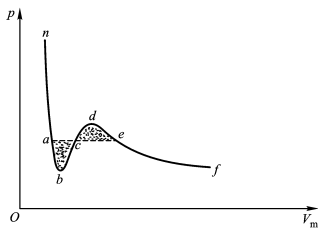
(一) 范德瓦耳斯等温线 (van der waals isothermal)

范德瓦耳斯方程可改写为

$$V_m^3 - \frac{pb + RT}{p} V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (7.9)$$



它可看为是一个在 p 、 T 不变时的三次方程，它有三个根能同时满足(7.9)式，设这三个根分别为 V_{1m} 、 V_{2m} 、 V_{3m} 。它们可能全是实根，也可能有一个实根，两个共轭复数根。因容积只能取正实数，故仅考虑正实根的情况。在图中画出了在 T 维持不同数值时， p 随 V_m 变化的范德瓦耳斯等温线。可看到，在温度较高的 T_1 曲线与理想气体等温线相差甚小，这时范德瓦耳斯方程对任意压强均只有一个实根。当温度降低到低于 T_c 时，等温线上出现波折(图中每条等温线的波折部分的最高点与最低点之间的线段以虚线画出)。温度越低，波折程度越严重。在波折区域中，任一压强有三个实根。若以水平虚线段 $A-A'$ 、 $B-B'$ 、 $D-D'$ 分别代表各条波折的曲线段，则等温线与图 7.5 所示的安德鲁斯等温线十分相似。图中虚线 $A-B-D-K-D'-B'-A'$ 所围区域就是气液共存区，虚线的最高点 K 就是临界点(在临界点的压强、摩尔体积及温度分别以 p_c 、 $V_{c,m}$ 、 T_c 表示)。由此可见，范德瓦耳斯方程是能统一描述气相、液相及气液相变的方程。下面具体讨论图中某一条等温线。如图下所示。



(二)麦克斯韦构图法(maxwellian construction)

由图可看到，范德瓦耳斯等温线 $n-a-b-c-d-e-f$ 十分类似于安德鲁斯等温线，只要在图 7.9 中以一段水平直线段 $a-c-e$ 代替范德瓦耳斯等温线中的弯曲线段 $a-b-c-d-e$ ，则曲线 $n-a-c-e-f$ 就是安德鲁斯等温线。这两种曲线之间的差别仅在 a 到 e 这一段线段上。那么水平横线段 $a-c-e$ 应画在何处呢？可设想有一摩尔的气体按图中的路径 $e-d-c-b-a-c-e$ 作一可逆循环，它是由 $a-c-b-a$ 及 $e-d-c-e$ 两个子循环所组成。前者为正循环，后者为逆循环。总的循环功是两个循环曲线所围面积之差 $W = A_{acba} - A_{edce}$ 若 $W > 0$ ，说明它有净功输出，这是一台热机。但是整个循环仅与一个热源相接触，因而违背热力学第二定律的。若 $W < 0$ ，则可使循环逆向进行，这时仍有净功输出，这样也违背热力学第二定律。唯一的可能是， $W = 0$ ，即面积

$$A_{acba} = A_{edce}$$

这就是麦克斯韦构图法。它表示实验测出的等温线中的气液共存水平线段，是按照把范德耳斯等温线中出现波折的区域平分上下面积的法则画出的。

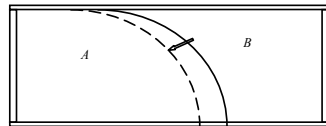
(三) 范德瓦耳斯等温线中各线段状态的讨论

既然安德鲁斯测到的气液共存等温线都是水平线，是否范德瓦耳斯等温线中出现波折的线段毫无意义呢？并不是，这一线段包含着极为丰富的相变特征。

(1) 不稳定的 $d-c-b$ 。

图中的 $d-c-b$ 线段上的斜率是正的 $\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T > 0 \right]$ ，说明压强增大，气体体积反而增大。这与我们在自然界中所观察到的任何物体（不管它是气体、液体还是固体）受到压缩时体积缩小的规律截然相反。或者说 $d-c-b$ 线段上的状态违反稳定性条件。

实际上，由于外界因素的极微小干扰，或其他难以说清楚的原因，处在图中 $d-c-b$ 曲线上的诸状态的系统随时可能发生涨落。设某一处于状态 c 的系统由于子系 I 及子系 II 所组成，如图所示。



由于涨落，子系 I 在维持总体积不变的情况下突然受到压缩，因而子系 I 体积缩小 ΔV ，子系 II 体积增大 ΔV 。对于正常的

$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T < 0$ 情况，子系 I 体积缩小后压强应增大。

因为 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T < 0$ ，所以在 $\Delta V < 0$ 时，必然 $\Delta p > 0$ ，反之子系 II 压强要减小，这时在子系 I 与 II 之间由于产生压强差而破坏了力学平衡。在不平衡力的作用下，子系 I 要膨胀，子系 II 要压缩，其稳定的状态仍然使子系 I 与子系 II 相互处于力学平衡，这说明

在 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T < 0$ 时，系统的状态是稳定的，因而是正常是。相反，若系统的 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T > 0$ ，某时刻由于涨落，使子系 I 的体积突

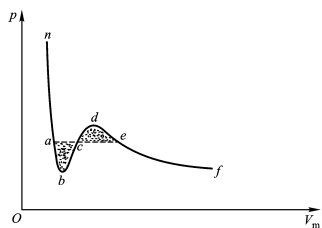
然缩小 ΔV ，由 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T > 0$ 知，它的压强因而变小。

对于子系 II，由于体积突然胀大 ΔV 而使压强变大，致使子系 II 的压强大于子系 I 的压强，子系 II 要对子系 I 压缩，子系 I 的

体积继续缩小，子系 II 的体积继续胀大。而 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T > 0$ ，故子系 II 与子系 I 的压强差又进一步增加……如此不断反复，结果使子系 I 越压越小，子系 II 越胀越大。这时子系 I 将沿图中 $c \rightarrow b$ 方向变化而变为液体，子系 II 将沿 $c \rightarrow d$ 方向变化而变为气体。

从以上的分析可以说明， $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T > 0$ 的状态都是不稳定的，这时系统内部必然要作新的调整，相的分离也就发生了。

(2) 处于亚稳态的过冷蒸汽 ed 及过热液体 ba 。



图中线段 ed 、 ba 中诸状态的 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T < 0$ ，说明这些状态都是稳定的，为什么在安德鲁斯

斯实验中并未出现呢？对此可如此理解。设在 T_0 等温线中 ed 线段中有一点 A ，其压强为

p ，体积为 v ，设直线 $a-c-e$ 的压强为 p_0 ，则 $p > p_0$ 。按照实际测出的真实气体等温

线——安德鲁斯等温线， A 点应位于压强为 p 的一条等温线的水平线段上。该等温线对应温度为 T 。由于 $p > p_0$ ，故所对应

沸点 $T > T_0$ 。这说明在图 7.11 中 ed 线段上诸点的蒸汽温度均要低于在安德鲁斯等温线图 7.5 中所对应的饱和蒸汽的温度，故我

们称 ed 线段上的蒸汽为过冷蒸汽。前面曾指出，当蒸汽中没有足够的凝结核时，不能凝结为液体的过饱和蒸汽就是过冷蒸汽

(super-cooling vapour)。相反，在 ba 中诸状态的温度均比图 7.5 中的饱和蒸汽压所对应的沸点高，这种液体是过热液体。当

液体中没有足够的汽化核时，即使温度超过沸点，液体也不会沸腾，这种液体是过热液体。过冷、过热的状态都是亚稳态。亚稳态对于小的扰动是稳定的，但对于足够大的扰动都是不稳定的，最终它们必将成为最稳定的两相共存态。

§ 6.4.5 临界点 • 一级相变与连续相变 • 临界乳光

在安德鲁斯等温线和范德瓦耳斯等温线中都有一个特殊的状态——临界点。在临界点所发生的气液相变与在低于临界温度时的相变完全不同，它有很多特殊性质，所以临界点非常重要，下面专门予以讨论。

(一) 临界点状态参量的确定

现以范德瓦耳斯方程为例来说明如何确定临界点状态参量：临界压强 p_c 、临界摩尔体积 $V_{c,m}$ 、临界温度 T_c 。范德瓦耳斯等温线的波折部分随温度的升高而逐步缩小，在临界温度 T_c 时，它缩为一个点——临界点。每一波折线段中都各有一个极大值及极小值，它们都满足

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0,$$

但又分别满足

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T < 0 \quad \text{及} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T > 0$$

的条件。既然临界点同时兼有极大及极小的特征，则唯一的可能是，它们都同时满足下述两个条件：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

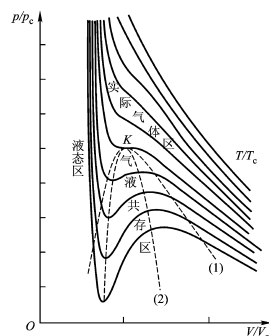
满足上式条件的点称为拐点。若将范德瓦耳斯方程写为

$$pV_m + \frac{a}{V_m} - pb - \frac{ab}{V_m^2} = RT$$

将此式对 V_m 在定温下求偏微商，注意到 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0$ ，故

$$p = \frac{a}{V_m^2} - \frac{2ab}{V_m^3} \quad (7.10)$$

这就是范德瓦耳斯方程中各等温线的极大值及极小值共同满足的曲线方程。



图画出了不同温度下的范德瓦耳斯等温线。图中虚线(1)是气液共存区的边界线。而虚线(2)是由各条范德瓦耳斯等温线的极大

值及极小值诸点联结而成的，虚线上的点均满足 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0$ 的条件，其曲线方程就是(7.10)式。虚线(2)的极值又有

$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$ 的关系，所以(7.10)式中能满极大值的点就是虚线(2)的顶点。此即临界点。只要对(7.10)式中的 V_m 作偏微商，并令其等于零，即

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = -\frac{2a}{V_{c,m}^3} + \frac{6ab}{V_{c,m}^4} = 0$$

则可解得摩尔临界体积

$$V_{c,m} = 3b \quad (7.11)$$

然后将它代入(7.10)式，即可得临界压强

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (7.12)$$

将(7.11)、(7.12)式代入范德瓦耳斯方程，从而得

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (7.13)$$

可看到 T_c 、 $V_{c,m}$ 、 p_c 之间

$$\frac{RT_c}{p_c V_{c,m}} = \frac{8}{3} = 2.667 \quad (7.14)$$

的关系。这一比值称为临界系数(critical coefficient)。对于所有遵从范德瓦耳斯方程的各种气体，其临界系数都应满足

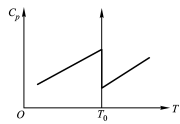
(7.14) 式。实验测出各种气体的临界系数均不同，而且相差甚大。例如，二氧化碳的 $T_c = 304.19\text{K}$ ，

$p_c = 73.80 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ， $V_{c,m} = 94.01 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，由此算出临界系数为 3.64。水的

$T_c = 647.30\text{K}$ ， $p_c = 220.43 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ ， $V_{c,m} = 56.25 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所算出的临界系数为 4.34。这些数据正好说明，范德瓦耳斯方程是有很近似性的，它仅适用于温度不是太低，压强不是太高的气体。

(二)一级相变和连续相变

(1)一级相变 (first phase transition)



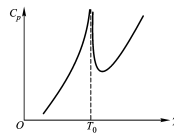
前面在讨论气液相变时已指出：当 $T < T_0$ 温度而发生相变时，其熵发生突变，即 $\Delta S \neq 0$ ，因而在相变时会有汽化热的吸收，另外还发生体积突变，即 $V_{g,m} \neq V_{l,m}$ 。这种摩尔熵和摩尔体积的突变来源于气相与液相在微观结构上的差异。所以在相变时一定需要经历一个气液共存的阶段，只有这样才能逐步调整内部的微观结构。系统吸收多少热，就相应有多少液体从液相变为气相。但是要在液体内部出现气泡，或在饱和蒸气内部出现液滴，均需满足一定的条件。若对没有足够汽化核的液体加热，会产生过热液体；若对没有足够凝结核的蒸气冷却，可形成过冷蒸气，我们把摩尔熵和摩尔体积均发生突变的，可出现过冷、过热现象的相变称为**一级相变**，或称为一类相变。一级相变的特征还反映在相变前后定压热容随温度的变化曲线上。图表示了一级相变时的 $C_p - T$ 的变化曲线。可见定压比热容在相变温度 T_0 处是不连续的。例如，在 100°C 以下水的定压比热容为 $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，而在 100°C 时水蒸汽的定压比热容为 $2.09 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。而且，物体在发生相变时的比热容应趋于无穷大。这是因为，在出现两相共存时，系统的温度没有变化（即 $\Delta T = 0$ ），但却吸收（或放出）了汽化热（即 $\Delta Q \neq 0$ ），由公式

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

知， C_p 应趋于无穷。所有发生在气、液、固三种物态之间的相变及同素异晶转变均属于一级相变。

(2) 连续相变 (continuous phase transition)

前面提到，在临界点时所发生的相变有 $S_{g,m} = S_{l,m}$, $V_{g,m} = V_{l,m}$ 的特征，因而无潜热的吸收，也无两相共存，没有过冷过热现象，而且其 $C_p - T$ 变化曲线也与一级相变完全不同，如图所示。



图连续相变的 $C_p - T$ 曲线

虽然它的 C_p 也是在相变温度 T_c 时发散，但是在温度尚未升到 T_c 时，它已有趋向发散的趋势，使 $C_p - T$ 的曲线呈 λ 形。所以这种相变称为 **λ 相变 (λ phase transition)**。 λ 相变是连续相变中见得较多的一种相变。由于发生相变时，相变前后两种相的摩尔熵和摩尔体积均不发生突变，也就是说它们作连续变化，因而把这种相变称为**连续相变**。注意到发生连续相变时没有潜热吸收，也不需对外作功（或外界对系统作功），它不需通过二相共存阶段来逐步调整内部的微观结构，而可以像在临界点时那样，从一相（如气相）一下子全部变为另一相（如液相），由于它没有两相共存阶段，因而不会出现过冷过热现象，只要 T 、 p 同时满足连续相变条件，相变总能发生，以上这些都是连续相变的共同特征。除在临界点发生的相变属于连续相变之外，液晶与液体之间的相变（见选读材料6-1）、具有超流动性的液氦II与正常流体液氦I之间的相变（见 § 选7.1.1）、在无外磁场的情况下超导体与正常导体之间的转变（见 § 选7.2.1）以及铁磁体与顺磁体之间的转变等都是连续相变的典型例子。

* (三) 临界点的性质

(1)

由下图可见，处于临界点的液体的摩尔体积是同种液体中摩尔体积最大的，

这说明在临界点的液体是最稀疏的液体；而临界点的蒸气的摩尔体积又是饱和蒸气中最小的，说明在临界态的蒸气是最稠密的饱和蒸气。

(2) 在临界态时，气相与液相的一切差别均趋于消失。

例如，因为 $V_{g,m} = V_{l,m}$ 致使气相与液相的折射率相等。所以在临界点或在接近临界点时看不到气、液的分界面。液体的表面张力系数也已在低于临界温度2-4℃时趋于零。

(3) 临界乳光现象

透明液体处于临界点附近时会呈现不透明的乳白色，这种现象称为**临界乳光现象(critical opalescence phenomena)**。临界乳光现象与在 § 1.5.2 中所介绍的晴朗的天空呈现蓝色一样，都**来源于分子散射**。在理想气体中的分子散射的强度与波长的四次方成反比，所以能看到天空的蓝色。但对于在液体或密度较大的临界态物质中所发生的分子散射，其散射光强度与波长的关系不太明显，所以看到的是乳白色。在 § 1.5.2 中也指出，分子散射是由密度涨落引起的。**在临界点时能看到分子散射这一实验事实，正说明了在临界点时的涨落特别明显。**

§ 6.5 固—液、固—气相变相图

§ 6.5.1 固—液及固—气相变

(一) 固—液及固—气相变

物质三相之间的变化，除了气液相变之外，还有固液相变(即熔解或凝固)及固气相变(即升华或凝华)。它们与气液相变一样都是在两相共存状态下进行的，它们都伴随有潜热的吸放或体积的突变。通常在相变时有如下关系： $S_{s,m} < S_{l,m}, S_{s,m} < S_{g,m}$ 及 $V_{l,m} < V_{g,m}$ (其中下标 s 、 l 、 g 分别表示固、液、气，下标 m 表示为单位摩尔)。相变时熵与体积的突变来源于相变前后物质微观结构的不同。正因为发生固—液、固—气相变时其摩尔熵与摩尔体积要发生突变，所以它们都须通过两相共存阶段来完成物质结构的改变，这就是一级相变。在一级相变中可出现过冷、过热现象。例如，若要在已完全熔化的液体中产生结晶，应先存在结晶核，然后以结晶核为中心，沿着与结晶核相同的晶面方向生长晶体。其结晶核可由液体中的原子自发聚集而成，也可在杂质基础上形成，还可人为地加入小块晶体作为结晶核。结晶是晶核产生和晶体生长同时并进的过程。在不存在结晶核时，即使其温度低于结晶温度 T_s ，熔液也不会结晶，一种熔液称为**过冷液体**。**过冷液体处于亚稳态**。在过冷液体的温度大大低于它的压强所对应熔点时，只要投入极少量固体微粒，或给予微弱的机械振动，结晶就能立即很快进行。

非晶态固体也是一种过冷液体，它较之相应的结晶态具有较高的内能。在一定条件下，它也会逐步向结晶态过渡。过冷液体另一重要应用实例是人体器官、种畜的精液、食品等的速冻低温保存。

饱和蒸汽在凝华过程中也需有结晶核，在低于凝华温度仍不结晶的蒸汽称为过冷蒸气或称为**过饱和蒸气**。以前曾提到在冷云和混合云中均存在冰晶。由于与冰晶相平衡的饱和蒸汽压总是低于与水滴相平衡的饱和蒸汽压，所以在混合云中的水蒸汽对于冰晶来说它处于过饱和状态，使冰晶能不断长大。降水过程，特别是大雨的形成与大块冰晶的大量生成直接有关。与汽化热(或称凝结热) $L_{v,m}$ 相类似，熔解热(或称凝固热 $L_{m,m}$) 及升华热(或称凝华热 $L_{s,m}$) 可分别表示为

$$\begin{aligned} L_{m,m} &= T_m(S_{l,m} - S_{s,m}) = H_{l,m} - H_{s,m} \\ &= (U_{l,m} - U_{s,m}) + p_0(V_{l,m} - V_{s,m}) \\ L_{s,m} &= T_s(S_{g,m} - S_{s,m}) = H_{g,m} - H_{s,m} \end{aligned} \quad (7.15)$$

$$= (U_{g,m} - U_{s,m}) + p_0(V_{g,m} - V_{s,m}) \quad (7.16)$$

其中 T_m 、 T_s 分别表示熔点与升华点。 S 、 H 、 U 、 V 的下标 l 、 s 、 g 分别表示液相、固相及气相。

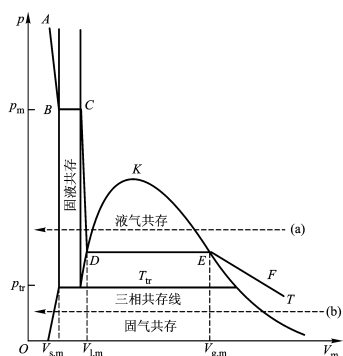
(二) 二元系的凝固点与沸点

以上讨论的都是单元系的情况。当单元液体中溶解了另一种单元物质(例如固态物质)，且两组元间不发生化学反应而**构成二元系时，其凝固点将变化(例如凝固点降低)**。所谓正常凝固点是指液体和固体在 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时能共存的温度。而食盐的饱和水溶液在 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时冷却到 -20°C 时才有冰从溶液中析出，而纯水的正常凝固点为 0°C (当然，当盐水溶液浓度降低时，其固—液共存温度也随之升高)。

- 由此可见，二元互溶体系的凝固点不仅与压强有关，也与组元的成分有关，这正是二元系或多元系与单元系的差异。
- 液体的沸点也随溶解物质的存在而变化，但其沸点可低于或高于纯物质时的沸点(如水与酒精溶液的沸点低于纯水沸点；而盐水溶液的沸点高于纯水沸点)。

(三) 能统一描述气、液、固相的 $p-V$ 图

图7.5仅画出了在压强与温度均较大时纯物质的 $p-V$ 图中的状态。若把压强与温度进一步降低，液体会凝固成晶体，蒸汽也会凝华为晶体。下图就是能统一描述纯物质的气、液、固三态以及三种两相共存区域的 $p-V$ 图。

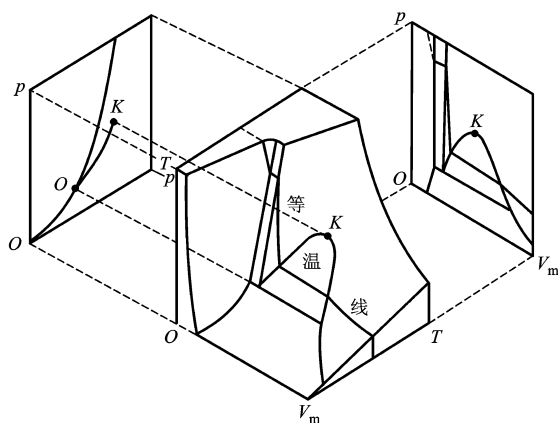


图中画出了温度 $T(T < T_c)$ 时的一条等温线 $A-B-C-D-E-F$ ，它穿过固液共存、液气共存区域时压强均不变。 p_m 称为**熔解压强**(melting pressure)。可注意到，在 $p-V_m$ 图上，三相点并不是一个点，而是一条三相共存直线，三相共存线上的气相、液相及固相的摩尔体积分别为 $V_{g,tr}$ 、 $V_{l,tr}$ 、 $V_{s,tr}$ 。三相共存线上的各点都是气相、液相、固相按不同比例的混合物。

§ 6.5.2 相图 (phase diagram)

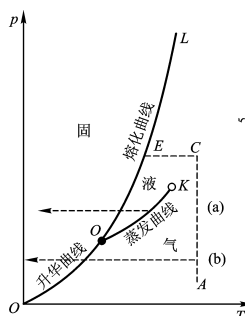
(一) $p-V_m-T$ 图

在 § 1.4.1 中曾指出，描述可压缩系统的状态需 p 、 V_m 、 T 三个状态参量(这主要是针对单元系而言的，对二元系还应有组份这一独立变量)，在状态方程已知时， p 、 V_m 、 T 三者并非完全独立。虽然我们无法找到能较准确地同时描述气、液、固三种状态的状态方程，但我们可通过实验测量，作出所研究物质的 $p-V_m-T$ 图。如图下所示。



(二) $p-V$ 相图

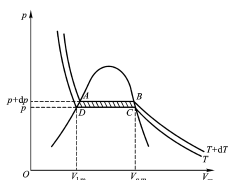
若沿上图的 V_m 坐标轴方向看过去，则所有的两相共存曲面均合并为一条相平衡曲线。其中的



固-液共存曲面合并为熔化曲线，固-气共存曲面合并为升华曲线，气-液共存曲面合并为汽化曲线。而三相共存线合并为三相点“O”。各相平衡曲线把 $p-T$ 图划分为若干区域，每一区域代表一个相。下图就是为了把上图中的 $p-T$ 图表示得更清楚而画出的。在这里只出现气、液、固三个相。其临界点“K”及三相点“O”已在图中标出。其中虚线“(a)”、“(b)”都表示等压冷却时系统状态变化的情况。若将 $p-T$ 图与 $p-V_m$ 图配合起来看，则更清楚，如图7.18所示。图中的虚线“(a)”沿箭头所示方向先后跨过气液共存区、液态及液固共存区，从100%液体变为同温、同压下的100%的晶体。图中虚线“(b)”均表示气体等压冷却，最后凝华为晶体的过程。考虑到 $p-V_m$ 图中的所有两相共存区中的状态都是混合态，同一状态可有很多个点与之相对应，所以常用 $p-T$ 图，而不用 $p-V_m$ 图来表示系统各相的状态。这样的 $p-T$ 图称为相图。

§ 6.5.3 克拉珀龙方程

(一) 克拉珀龙方程(Clapeyrons equation)



表示 $p-T$ 相图上相平衡曲线微分斜率 $\frac{dp}{dT}$ 的公式称为**克拉珀龙方程**。下面利用卡诺定理来推导这一公式。设想某一物质的蒸汽在气液共存区内经历一可逆卡诺微循环，如图所示。 ν 摩尔某种液体从温度为 $T+dT$ 、压强为 $p+dp$ ，且全部处于液相的

A 点出发, 先后经过如下四个过程: $A \rightarrow B$, 等温加热使之全部变为蒸气; $B \rightarrow C$, 绝热微小膨胀, 使温度降为 T , 压强降为 p ; $C \rightarrow D$, 在压强 p 、温度 T 下等温压缩; $D \rightarrow A$, 绝热压缩回到初态 A 。由于在绝热膨胀及绝热压缩过程中温度变化 dT 、 dp 均很小, 在 $p-V$ 图上可近似以两相共存区中的梯形来表示这一循环。系统从高温热源吸收汽化热 $\nu L_{v,m}$, 对外作功 $\nu(V_{g,m} - V_{l,m}) dp$, 其效率应等于卡诺热机效率, 即

$$\eta = \frac{dT}{T} = \frac{dp \cdot \nu(V_{g,m} - V_{l,m})}{\nu L_{v,m}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{v,m}}{T(V_{g,m} - V_{l,m})}$$

这就是法国铁路桥梁工程师克拉珀龙(Clapeyron), 于1834年建立的克拉珀龙方程, 也称克拉珀龙-克劳修斯方程。虽然上述推导是以气液相变为例而进行的, 但对于所有可发生熵和体积突变的一级相变, 上式均成立。对于一般的一级相变, 克拉珀龙方程可写为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12,m}}{T(V_{1,m} - V_{2,m})} = \frac{l_{12}}{T(v_1 - v_2)} \quad (7.18)$$

其中 $L_{12,m}$ 表示从“2”相转变为“1”相时的摩尔潜热, $V_{1,m}$ 及 $V_{2,m}$ 分别为“1”、“2”相的摩尔体积, l_{12} 为单位质量的相变潜热, v_1 及 v_2 分别为“1”相及“2”相单位质量的体积, 而 T 为相变温度。因 $L_{12,m} = T(S_{1,m} - S_{2,m})$, 故上式又可改写为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{1,m} - S_{2,m}}{V_{1,m} - V_{2,m}} \quad (7.19)$$

这表示相图上相平衡曲线的斜率等于一级相变中摩尔熵和摩尔体积突变量的比率。

(例7.1) 若地幔内某一深度恰好处于熔岩与岩石的分界面上, 它的温度是1300℃, 熔岩与岩石的密度之比为 $\frac{\rho_l}{\rho_s} \approx 0.9$ 。设在这一深度处的重力加速度仍为 g , 硅石的熔解热为 $4.18 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 试问在此深度附近, 每降低1千米的熔点变化多少?

(解) 由(7.19)式可得

$$\frac{1}{T_m} \cdot \frac{dT_m}{dp} = \frac{V_{l,m} - V_{s,m}}{L_{m,m}}$$

其中 T_m 是熔解温度, $L_{m,m}$ 为摩尔熔解热, $V_{l,m}$ 及 $V_{s,m}$ 分别为液态硅石及固态硅石的摩尔体积。因地球内部压强是由重力加速度引起的, 有

$$dp = -\rho_s g dr$$

考虑到 $V_{l,m} = \frac{1}{\rho_{l,m}}, V_{s,m} = \frac{1}{\rho_{s,m}}$ 及 $\frac{\rho_l}{\rho_s} \approx 0.9$ 。将这些关系代入, 可得

$$\frac{dT_m}{T_m} = -\frac{g dr}{9L_{m,m}}$$

$$\frac{dT_m}{dr} = -\frac{T_m g}{9L_{m,m}} = -4.1 \text{ K} \cdot \text{km}^{-1}$$

说明在该处每降低1千米, 熔点就升高4.1 K。

(二) 蒸汽压方程

描述液—气及固—气的饱和蒸汽压随温度变化的方程称为蒸汽压方程。对饱和蒸汽一般可作如下近似处理:

(1) 在温度变化范围不大时, 可认为汽化热(或升华热)不随温度变化。

(2) 液相及固相的摩尔体积比气相少得多而可予忽略(在通常情况下这一条件总能成立。例如 $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 的水在 100°C 时可变为 的蒸汽。一般说来, 从液相或固相变为蒸汽时体积可扩大 10^3 数量级)。

(3) 在饱和蒸汽压不大时, 蒸气可看作理想气体。
在作了上述近似处理后, 克拉珀龙方程可写为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{v,m}}{T(RT/p)} \quad (7.20)$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_{v,m}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (7.21)$$

$$\ln p = -\frac{L_{v,m}}{RT} + C \quad (7.22)$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{L_{v,m}}{RT}\right) \quad (7.23)$$

其中 p_0 是常数。(7.23) 式说明饱和蒸汽压随温度的增加而迅速增加。

〔例7.2〕 已知水在 100°C 时的汽化热为 $2.26 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 试问从海平面每上升1千米, 其沸点变化多少? 设大气温度为 300K 。

〔解〕 液体沸腾的条件是其饱和蒸汽压等于液体上方的气体压强, 即大气压强。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{dp}{dz} \cdot \frac{dz}{dT} = -\rho g \frac{dz}{dT}$$

设大气温度为 T_0 , 大气摩尔质量为 M_m , 由理想气体状态方程可得

$$\rho = \frac{M_m p}{RT_0}$$

将这两个式子与 (7.20) 式联立并考虑到有 $L_{v,m} = l_v \cdot M_m$ 关系, 最后可得

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{T^2 g}{l_v T_0}$$

将有关数据代入, 可得 $\Delta T = -(2.0\text{K} \cdot \text{km}^{-1}) \times \Delta z$

说明每升高1千米, 沸点降低 2.0K 。

〔例7.3〕 设从热金属丝蒸发出电子气体的过程可看作是固体中自由电子气体的升华过程。若金属丝外的电子可看成单原子理想气体, 且金属丝内的自由电子对金属的热容不起作用, 试求在达到平衡后, 电子蒸气的压强与温度的关系。已知在 $T = 0\text{K}$ 、压强为 p 时的升华热为

$$(L_{s,m})_0 = H_{g,m}(0, p) - H_{s,m}(0, p)$$

〔解〕 与 (7.20) 式类似, 对于电子气体仍有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p L_{s,m}}{RT^2}$$

而升华热

$$L_{s,m} = H_{g,m} - H_{s,m}$$

$$= \int_0^T (C_{p,g,m} - C_{p,s,m})dT + H_{g,m}(0, p) - H_{s,m}(0, p)$$

因金属内电子气体对热容不作贡献, 即 $C_{p,s,m} = 0$, 而 $C_{p,g,m} = \frac{5R}{2}$, 故 $L_{s,m} = \frac{5}{2}RT + (L_{s,m})_0$ 。代入可得

$$\frac{dp}{p} = \frac{5}{2} \cdot \frac{dT}{T} + (L_{s,m})_0 \cdot \frac{dT}{RT^2}$$

$$d(\ln p) = d(\ln T^{5/2}) - d\left[\frac{(L_{s,m})_0}{RT}\right]$$

$$p = AT^{5/2} \cdot \exp\left[-\frac{(L_{s,m})_0}{RT}\right]$$

(三) 冰的熔解反常现象

冰的体积在熔解时有反常现象, 即熔解时 $V_{s,m} > V_{l,m}$;

另外, 冰在熔解时要吸热, 即 $S_{l,m} > S_{s,m}$,

由克拉珀龙方程知, 在相图中熔解曲线斜率 $\frac{dp}{dT} < 0$ 。

下面计算 $\frac{dp}{dT}$ 的数值。在 0.1MPa 下冰的熔点为 $T = 273.15\text{K}$, 在此时冰和水的比容 (单位质量的体积) 分别为 $v_s = 1.0908 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $v_l = 1.00021 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 熔解热为 $l_m = 335 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$, 则

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_l - v_s)}{l_m} = -0.00752\text{K} \cdot \text{atm}^{-1}$$

可见每增加 0.1MPa 的压强, 其熔点将降低 0.00752K。这一反常现象使冰的熔解曲线向左略微偏斜。日常生活中能见到很多冰的反常熔解现象。例如, 下雪天孩子们常去滚雪球, 他们会发现。雪球越大越好滚。冬天滑冰时所穿的滑冰鞋底下为一把刀。冰川是在极地或高山地区由降落在雪线以上的大量积雪, 在重力和巨大压力下而形成的巨大的冰体, 它能以每年几米到几十米的速度沿地面移动。这是因为冰川底部由于受到巨大压力使熔点降低, 冰熔解为水, 因而使整个冰川产生滑移。