# 88．“物体的温度升高，其内能一定增加”对吗？

这个问题出现在学生习题中，让他们理解并说清楚这个问题，实在是勉为其难，本文对此进行一些较深入的讨论，但建议不要用这样的问题考查学生。

“物体的温度升高，其内能一定增加”对吗？对于这个问题的讨论是源于如下的一道习题：物体的温度升高了，表明（ ）。

A．物体一定吸收了热量 B．别的物体一定对它做了功

C．物体的内能一定增加了 D．物体的体积一定增大了

题目给出的答案是 C 选项，而这正是一个引起争议的问题，一些人认为物体的温度升高，其内能不一定增大（下面简称为反方），另一些人认为物体的温度升高，其内能一定增大（简称为正方）。

## 一、反方的观点

从理论上看，物体的温度升高，只能说明它的分子平均平动动能增加了，而其内能不一定增大。这是因为物体的内能包括物体内分子热运动所具有的动能和由于分子间相互作用而具有的势能，其中分子平均平动动能的标志是温度，而分子势能则是体积的函数。物体的温度升高，分子的平均平动动能一定增加，但同时它的体积一般也要发生变化，而物体的体积随温度变化的关系则比较复杂，有的物体温度升高体积变大（热胀冷缩），也有的物体则相反，温度升高体积变小（热缩冷胀）。物体的体积变化与分子势能变化的关系则更为复杂，如图 1 所示是分子势能 *E*p 随分子间距离 r 变化的图线，其中的 *r*0 是分子势能最小值出现的位置。当 *r* > *r*0 时，随着体积的增大分子势能增加；当 *r* < *r*0 时，随着体积的增大分子势能减小。如果某物体温度升高时，它的分子动能增加 Δ*E*k，由于体积变化而引起的分子势能减小 Δ*E*p，只要 Δ*E*k < Δ*E*p，就出现了温度升高而内能减小的情况。

*r*

*E*p

*r*0

*r*1

*r*2

*O*

图 1 分子势能 *E*p 随分子间距离 *r* 变化的图线

再从另一个角度看，如果某物体在温度升高的过程中，吸收热量 *Q*，同时对外做功 *W*，如果 *Q* < *W*，根据热力学第一定律 *Q* – *W* = Δ*U*，其内能增量 Δ*U* 为负值，即内能会减小。

## 二、正方的观点

虽然从理论上看是这样，但要从实际中找到一个物体温度升高而内能减小的例子却是很困难的。

### 1．如果该物体是固体

设物体在某过程中从外界吸收热量 *Q*，从而温度升高了 Δ*T*，同时对外做功 *W*，它的内能变化为 Δ*U*，根据热力学第一定律，*Q* – *W* = Δ*U*。要想 Δ*U* < 0，必须 *Q* < *W*，即从外界吸收的热量小于它对外做的功。

但固体的体膨胀系数都很小，当温度升高时由于体积膨胀而对外做功的数值 *W* 很小，与吸收的热量 *Q* 相差很多个数量级，因此不可能出现 *Q* < *W* 的情况。举一个例子计算一下：以体膨胀系数较大的黄铜为例，1 kg 黄铜的体积 *V* = 1.12×10−4 m3，当它的温度升高 1 ℃ 时吸收热量 *Q* = 0.39×103 J，其体膨胀系数为 5.7×10−5 ℃−1，在一个大气压的环蜿中由于热膨胀而对外做功*W* = *p*Δ*V* = 6.38×10−4 J，显然 *Q* ≫ *W*（二者相差 6 个数量级）。

### 2．如果该物体是液体

液体的体膨胀系数也很小，同样不会出现 *Q* < *W* 的情况。以煤油为例计算如下：1 kg 煤油的体积 *V* = 1.25×10−3 m3，当它温度升高 1 ℃ 时吸收热量 *Q* = 2.1×103 J，其体膨胀系数为 9.0×10−4 ℃−1，在一个大气压的环境中由于热膨胀对外做功 *W* = *p*Δ*V* = 1.125×10−1 J，仍然是 *Q* ≫ *W*（二者相差 4 个数量级）。

### 3．如果该物体是气体

气体的体胀系数是 1/273，这是最有可能出现 *Q* < *W* 的物质，我们也举一个例子计算一下：以空气为例，1 kg 空气在 1 个大气压时的体积 *V* = 0.78 m3，当它温度升高 1 ℃ 时吸收热量 *Q* = 1.0×103 J（利用等压比热容计算），对外做功 *W* = *p*Δ*V* = 2.84×102 J，仍然是 *Q* > *W*。Δ*U* = *Q* – *W* = 7.16×102 J。

既然我们还没有找到物体温度升高而内能减小的实例，怎么能轻易下结论说物体的温度升高有可能内能减小呢。

## 三、关于焦耳一汤姆孙负效应的讨论

反方以焦耳—汤姆孙的负效应作为论据，下面的这段话可以作为代表：

在实际中还能找到系统温度升高而内能却减小的实例，这就是焦耳—汤姆孙实验的负效应（以下简单焦—汤实验）。焦——汤实验的做法是：让气体从容器压强较高的一边在绝热的条件下通过一个多孔塞向容器压强较低的一边膨胀。这个过程称为节流。上面已经提过，改变系统内能的途径只有做功和传热两条。**而实验过程是绝热的；气体在膨胀的过程中又必然对外界做功，所以经过节流后气体的内能必定减小**。但因气体种类和初状态的不同，实验结果一般有两类情况：一类是节流后气体温度降低，称正效应；另一类是温度升高，称负效应。例如，在室温下，当多孔塞一边的压强为 2 个大气压，另一边的压强为 1 个大气压时，节流后空气的温度将降低 0.25 ℃（正效应），而氢气的温度却升高 0.3 ℃（负效应）。这样，在焦—汤实验的负效应情况中，不就是物体的温度升高而内能却减少了吗。（以上楷体字摘自高中物理专题丛书《功、热量和能》第 32 ~ 33 页，该书由教育部师范司组织编写，黑体字为本书作者后加。）

### 1．什么是焦耳—汤姆孙实验？

焦耳——汤姆孙实验是 1852 年焦耳和汤姆孙（即开尔文）为了研究气体的内能而做的实验，其装置的示意图如图 2 所示，多孔塞由棉、绒等多孔物质制成，气体不容易很快通过，从而使多孔塞两边的气体保持一定的压强差，并使气体保持稳定的流动状态。

*T*2

多孔塞

*p*2

*p*1

*T*1

绝热套

图 2 焦耳—汤姆孙实验装置的示意图

实验发现，对于同一种气体而言，焦—汤效应可以是正的（即温度降低），也可以是负的（即温度升高），还可以是零（即温度保持不变），具体是哪种情况，由气体膨胀前的温度和压强而定。如图 3 所示为通过实验测得的氮的转换曲线，在图中制热区范围内，节流膨胀后氮气是升温的（负效应），在图中制冷区范围内，节流膨胀后氮气是降温的（正效应），而在曲线上各点处所对应的压强和温度下，该实验结果是零效应，既不升温也不降温。图中 A 点的温度，即转换曲线的最高温度，称为转换温度，它的物理意义是：只要膨胀前的温度在这个温度以上，无论压强如何，膨胀后都将温度升高，即只会发生负效应而不会发生温度降低的正效应；在这个温度以下，则有可能发生正效应或负效应，这由节流膨胀前的压强决定。

制热区（−）

*p*（1.013×105 Pa）

400

图 3 氮的转换曲线

制热区（+）

200

0

− 200

0

100

200

300

400

*t*/℃

A

### 2．焦耳—汤姆孙实验的负效应是否说明气体温度升高而内能减小？

按照上面引文的说法，“而实验过程是绝热的；气体在膨胀的过程中又必然对外界做功，所以经过节流后气体的内能必定减小”，但这段话却经不住推敲！

如图 4 所示，我们选取虚线范围内的气体作为研究对象，开始时它都位于左边高压区，压强为 *p*1、体积为 *V*1，经过节流膨胀，转移到了右边低压区，压强为 *p*2、体积为 *V*2。这一过程中，外界对该研究对象做功 *W* = *p*1*S*1*x*1 – *p*2*S*2*x*2 = *p*1*V*1 – *p*2*V*2 = Δ*U*（忽略气体缓慢流动时速度改变而引起的动能变化），问题是 *W* 或 Δ*U* 一定小于零吗？

*V*2

*p*2

*p*1

*V*1

图 4 节流膨胀示意图

如果我们的研究对象是理想气体，理想气体的分子间没有相互作用力，也就没有分子势能，理想气体的内能就是指分子的动能，1 mol 理想气体的内能 *U* = *E*k = *CV*、*mT*（式中 *CV*、*m* 是气体的等容摩尔热容），又根据理想气体状态方程 *pV* = *μRT*，对于一定质量的理想气体而言 *pV* 的值只是 *T* 的函数，而且是正比例函数。在 1 mol 气体节流膨胀过程中，设温度由 *T*1 变为 *T*2，则外界对气体做的功 *W* = *p*1*v*1 – *p*2*v*2 = *RT*1 – *RT*2 = Δ*U*（式中 *v*1 和 *v*2 分别是气体在不同状态下的摩尔体积），且 Δ*U* = *CV*、*mT*2 − *CV*、*mT*1，可得出

（*T*2 – *T*1）（*CV*、*m* + *R*）= 0

式中 *CV*、*mT* 和 *R* 都是正值且为常数，不可能为零，因此 *T*2 – *T*1 = 0，即 *T*2 = *T*1，这就是说对于理想气体而言，节流膨胀过程气体的温度不变。

退一步讲，如果出现 *T*1 < *T*2（升温，即负效应）的情况，那么外界对气体做功 *W* = *p*1*V*1 – *p*2*V*2 > 0，这说明气体经过节流膨胀后，温度升高是由于外界对物体做功而造成的内能增大，因此焦—汤实验的负效应不能作为“物体温度升高而内能反而减少”的例子。

怎么能解释同一种气体经节流膨胀后，有时温度降低而有时温度升高呢？我们引入另一种气体模型——范氏气体，它是范德瓦耳斯建立的一种更接近实际气体的模型，具体是：在 1 mol 理想气体状态方程 *pv* = *RT*（式中的 *v* 是气体的摩尔体积）中引入两个常量 *a* 和 *b* 加以修正，得出 1 mol 范氏气体的状态方程

（*p* + ）（*v* – *b*）= *RT* ①

式中常数 *a* 是对分子间相互作用力的修正（理想气体分子间没有相互作用力，范氏气体分子间存在相互作用的引力，从而使得气体的压强要减小一些），*b* 是对分子体积的修正（理想气体认为气体分子没有体积，而范氏气体分子有体积，因此在气体的体积 *v* 中要减去一部分才是气体分子自由活动的空间）。*a*、*b* 的具体数值完全由实验确定，例如

氮——*a* = 1.41×10−1 m3·Pa·mol−2、*b* = 3.91×10−5 m3·mol−1

氢——*a* = 2.47×10−2 m3·Pa·mol−2、*b* = 2.66×10−5 m3·mol−1

上面①式可以改写为 *p* = (1 − )−1 − 。展开上面式中的二项式 *p* = (1 + + + …) − 。由于其中的 远小于 1，因此可以忽略 的二次以上的各项，从而得到

*p* = (1 + ) −

即

*p* = + − ②

②式是①式的变形，即是 1 mol 范氏气体的状态方程的另一种表达形式，它的物理意义更为明确：除去后面两项修正后，②式就是理想气体的状态方程，因此，第一项 是理想气体的压强，第二项是由于气体分子本身具有体积而引起的压强增加值（*b* 实际上是 1 mol 气体内所有分子体积的总和，正是由于分子本身占有体积，从而使得气体分子可以自由运动的空间变狭小，从而压强增大），第三项则是由于气体分子间存在着相互作用的引力而使得气体压强的减小值（的值实际上是 1 mol 气体内部单位截面两边分子引力的总和）。

把②式再变形为

*pv* = *RT* + − ③

从③式不难看出，范氏气体的 *pv* 值不只与温度有关，还与修正值 *a* 和 *b*（气体的种类）以及气体的 *T* 和 *v*（气体的状态）都有关系，因此说“气体在节流膨胀的过程中必然对外界做功，所以经过节流后气体的内能必定减小”是不正确的。

对于范氏气体而言，分子间存在着相互作用的引力，气体膨胀时要反抗分子间的引力做功，这个功的数值就等于分子势能 *E*p 的增量。对于 1 mol 气体来说

Δ*E*p = = − + *C*

式中 *C* 为积分常量，我们取气体无限稀薄，即摩尔体积 *v* → ∞ 时分子势能为零，则摩尔体积为 *v* 时分子势能为

*E*p = − ④

在绝热条件下，气体内能的增量等于外界对它做的功，即 *W* = Δ*U* = *p*1*v*1 – *p*2*v*2，且气体的内能等于分子动能 *E*k 与分子势能 *E*p 之和，可得出

*CV,m*（*T*2 – *T*1）+（*E*p2 – *E*p1）= *p*1*v*1 – *p*2*v*2 ⑤

将③④式代入⑤式中，有

*CV,m*Δ*T* + 2*a*（− ）= − *R*Δ*T* – *Rb*（− ） ⑥

再将 *T*2 = *T*1 + Δ*T* 代入⑥式中，整理后可解出

Δ*T* = ⑦

分析⑦式，等号右边分母为正，分子中的 *v*2 – *v*1 > 0，因此 Δ*T* 的正负取决于（*RbT*1 − 2*a*）。当 *RbT*1 − 2*a* > 0 时，Δ*T* > 0，表示气体节流膨胀后升温（负效应）；当 *RbT*1 − 2*a* < 0 时，Δ*T* < 0，表示气体节流膨胀后降温（正效应），而当 *RbT*1 − 2*a* = 0 时，Δ*T* = 0，表示气体节流膨胀后温度不变（零效应），发生零效应的条件是 *RbT*1 − 2*a* = 0，即 *T*1 = 2*a*/*Rb*，这个温度即为“转换温度”。

还要说明一点，范氏气体比理想气体更接近于实际气体，但它仍然只是一种理想模型，真实的气体则更为复杂，因此按照范氏气体模型计算得出的“转换温度”与实验结果只是大体符合，仍然存在一定的误差。

其实我们完全可以更简便地说明问题：气体分子间的相互作用力表现为引力，当气体体积膨胀时，分子力做负功，分子势能增加，对于焦——汤实验的负效应而言，温度升高分子动能增加，同时分子势能也增加，内能不可能减少。因此说焦耳—汤姆孙的负效应是物体温度升高而内能减小的实际例子是不恰当的。

## 四、对于“物体温度升高，其内能—定增加”这句话到底怎么看？

### 1．仅就这句话本身来说，在一定范围内可以认为是正确的

如果这句话中的“物体”是指一般状态下的固体、液体、气体，并且温度不特别低或特别高，压强也不特别大，在温度升高过程中没有发生物态变化，更不能发生化学变化，内能增加的结论可以认为是正确的，因为我们尚不能找到实际中存在与此相反的例子。

但范围再扩大，就不好说了，例如温度升高的过程中发生了物态变化、化学变化，甚至变成了等离子体，或者温度下降到接近绝对零度，或者压强大到压垮物质的内部结构等情况出现时，这句话显然是不正确的了。

### 2．如果这句话的意思是说温度变化与内能变化画等号，就是错误的

把“物体温度升高，其内能一定增加”这句话稍加推广，即得到“物体温度不变，其内能一定不变”“物体温度降低，其内能一定减小”，这就是把“物体温度变化”与“物体内能变化”二者画上等号，这就是错误的了。这时焦—汤实验正好可以作为实际例子。

对于焦—汤实验的零效应，即节流膨胀后温度不变的情况，虽然分子平均动能没有变化，但由于膨胀后体积变大，从而分子势能增加，气体的内能增加。

对于焦—汤实验的正效应，即温度降低的现象需要加以讨论：当气体温度降低时，分子动能减少了，而分子势能却增加了，其总和即气体的内能是否有可能增加呢？让我们举一个实际例子计算一下。

例 1 mol 氮气节流膨胀前的压强为 2×105 Pa，温度为 300 K，摩尔体积 *v*1 = 1.230×10−2 m3，节流膨胀后体积变为 *v*2 = 2.463×10−2 m3。已知氮气的等容摩尔热容 *CV,m* = 2.092 J·mol−1，设氮气遵从范德瓦耳斯方程，求氮气节流膨胀后内能的增量与分子势能的增量。

解：需要用到氮的两项修正值：*a* = 1.41×10−1 m3·Pa·mol−2，*b* = 3.91×10−5 m3·mol−1。

根据⑦式，得

Δ*T* =

 = K

≈ − 0.721 K

分子动能的增量 Δ*E*k = *CV,m*·Δ*T* = 2.092×（− 0.721）J = − 1.51 J。

分子势能的增量 Δ*E*p = − = 1.41×10−1（− ）J = 5.74 J。

气体内能的增量 Δ*U* = Δ*E*k + Δ*E*p = 4.24 J。这个例子说明，气体温度降低而内能增加的情况是可能出现的。

由于节流膨胀过程是绝热的，因此气体内能的增量也可以由外界对气体所做的功 *W* 来计算：根据③式 *pv* = *RT* + − ，可知 *W* = *p*1*v*1 – *p*2*v*2 = *R*·Δ*T* + （− ）−（− ），代入数据后计算，得 Δ*U* = 4.30 J。（与上面计算结果稍有不同，但在误差允许范围内。）

由于范氏气体仍是一种理想模型，我们按范氏气体方程计算所得的结果与真实的氮气实验结果会有一定的误差，但气体温度降低而内能却可能增加的结论不会有错。

### 3．对焦耳—汤姆孙实验的进一步讨论

对焦耳—汤姆孙实验的结果前面已经讨论了许多，下面只谈两点：

（1）节流膨胀后气体温度升高或是降低，与气体内能增加或是减少，是两个不同的概念，二者的计算公式也不相同。

（2）范氏气体的状态方程 *pv* = *RT* + − 中的两个修正量 *a* 和 *b* 的物理意义，还可再深入一步：*a* 反映了分子间的引力作用；*b* 则反映了分子间的斥力作用。当分子间引力起主要作用时产生焦耳—汤姆孙实验的正效应；当分子间斥力起主要作用时产生焦耳—汤姆孙实验的负效应；当引力与斥力的作用相互抵消时，产生焦耳—汤姆孙实验的零效应。

公式中涉及 *a* 的那项与 *T* 无关，而涉及 *b* 的那项则与 *T* 有关，对此的通俗解释是：不论温度如何，气体分子间的引力都存在，其大小跟体积有关，体积越小，分子间距离越小，分子引力越大；分子间的斥力则除了与体积有关外，还跟温度有关，温度越高表示分子热运动越激烈，分子间相互靠得很近的机会就越大，从而斥力起的作用也越大。

正因为这个理论反映了分子间存在着相互作用的引力和斥力这种复杂的情况，才较好地解释了焦耳—汤姆孙实验的结果，但也正因为范氏气体仍只是一种理想模型．真实的气体比这个模型还要复杂得多，因此根据范氏理论计算所得的结果与实验测量所得的结果仍存在一定的误差。

结论：建议不要用“物体温度升高，其内能一定增大吗？”这类问题考查学生。