

第一章 导论

1.1 认识热学学科

1° 研究对象、特点、层面

(1) 对象 $\left\{ \begin{array}{l} \text{热运动} \\ \text{热现象} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{微观上与热运动有关} \\ \text{宏观上与温度有关} \end{array} \right.$

(2) 特点 物质由大数粒子组成
单个粒子：微观描述
大数粒子：宏观描述

(3) 层面

运动形式	学科	层面
机械运动	力学	宇观宏观
热运动	热学	分子原子
电磁运动	电磁学	电子
原子核内运动	光学	原子核内

2° 描述方法

(1) 微观方法（统计物理学方法）

力学 + 统计学 → 微观量与宏观量关系

(2) 宏观方法（热力学方法）

实验推理 → { 物体宏观性质间关系
能量转化的规律：数量、方向、限度

3° 热学的地位

普遍性：热力学无需模型支撑

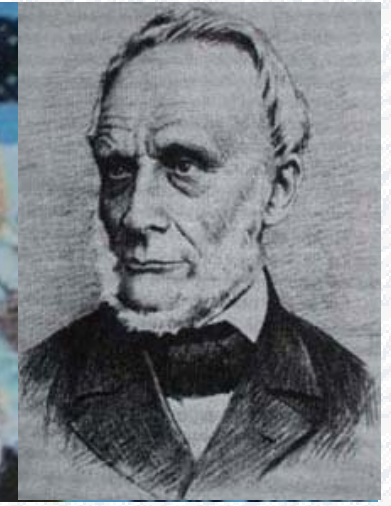
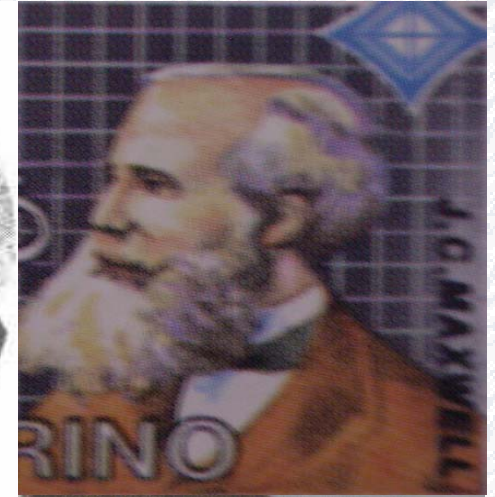
相关性：触角延伸到科学的所有领域

独特性：演化物理学打破了单一的存在物理学

4° 热学的作用

培养
科学
素质

科学方法
科学思想
科学精神

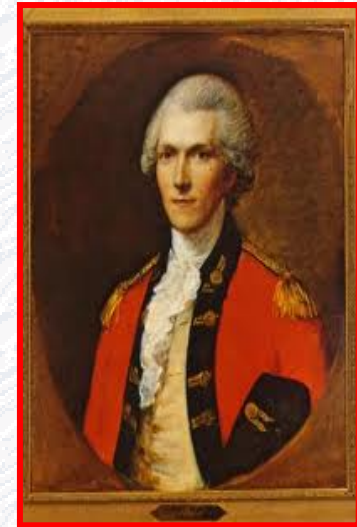
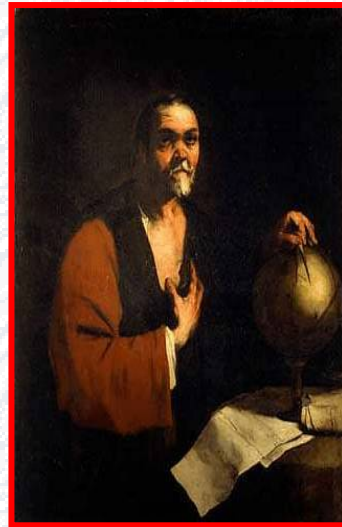


5° 热学方法

(1) 思想方法

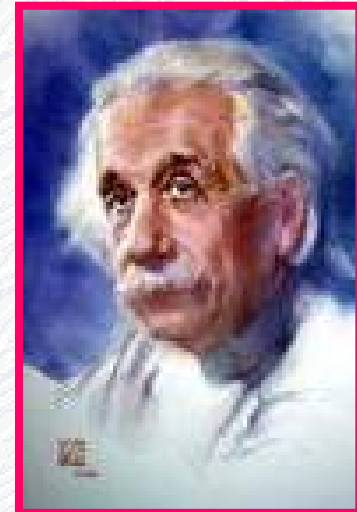
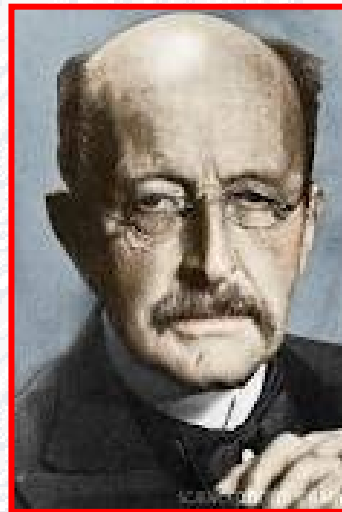
① 质疑与释疑

[Rumford对德漠克里特
热质说]



② 假说与验证

[能量子假说与
光电效应验证]



③ 唯象与机理

[热力学与气体
分子动理论]

(2) 研究方法

①观察法 —发现

②实验法 —验证、发现

③抽象法 —物理抽象: [理想气体]

—数学抽象: $[Q = \Delta E + A]$

④逻辑法 —形式逻辑



•分析-综合法 [求等温体积功]

分析: 整体化解

综合: 部分组合

} “元过程法”

•归纳、演绎法

归纳: 个别→一般 [热一律的发现]

演绎: 一般→个别 [理气方程在不同过程中应用]

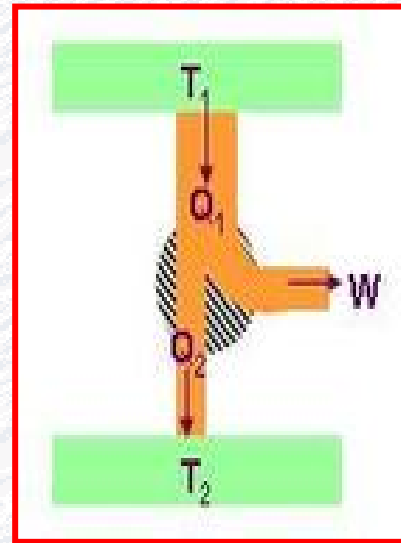
•类比法 [与电学、力学类比]

(2) 研究方法

④ 逻辑法 — 辩证逻辑

- 逆向思维法: [例功 \leftrightarrow 热]
- 对称方法:

⑤ 想象法 [例卡诺热机]



⑥ 能量法 [第一类永动机]

6°教学特点及要求

(1)教学特点

{ 教: 速度**快**、容量**大**、讲题**少**
学: 有**预**习、勤**复**习、多**练**习

热学由于其高度抽象性,
被公认为经典物理学最难学的学科分支。

只有努力,才有可能成功! — 必要条件

(2) 学习要求

课堂学(出勤、环境、**笔记**);

课后思(预习、练习、复习)

独立、规范、按时完成作业

读书使人充实,

讨论使人机智,

笔记使人准确。

Reading make a full man;

conference a ready man;

and writing an exact man.

(3) 教材与教参:

教材: 信息量大 材料丰富 习题精选

教参: 1. 李椿等, 人民教育出版社, 热学
2. 张玉民, 科学出版社 中国科技大学出版社, 热学

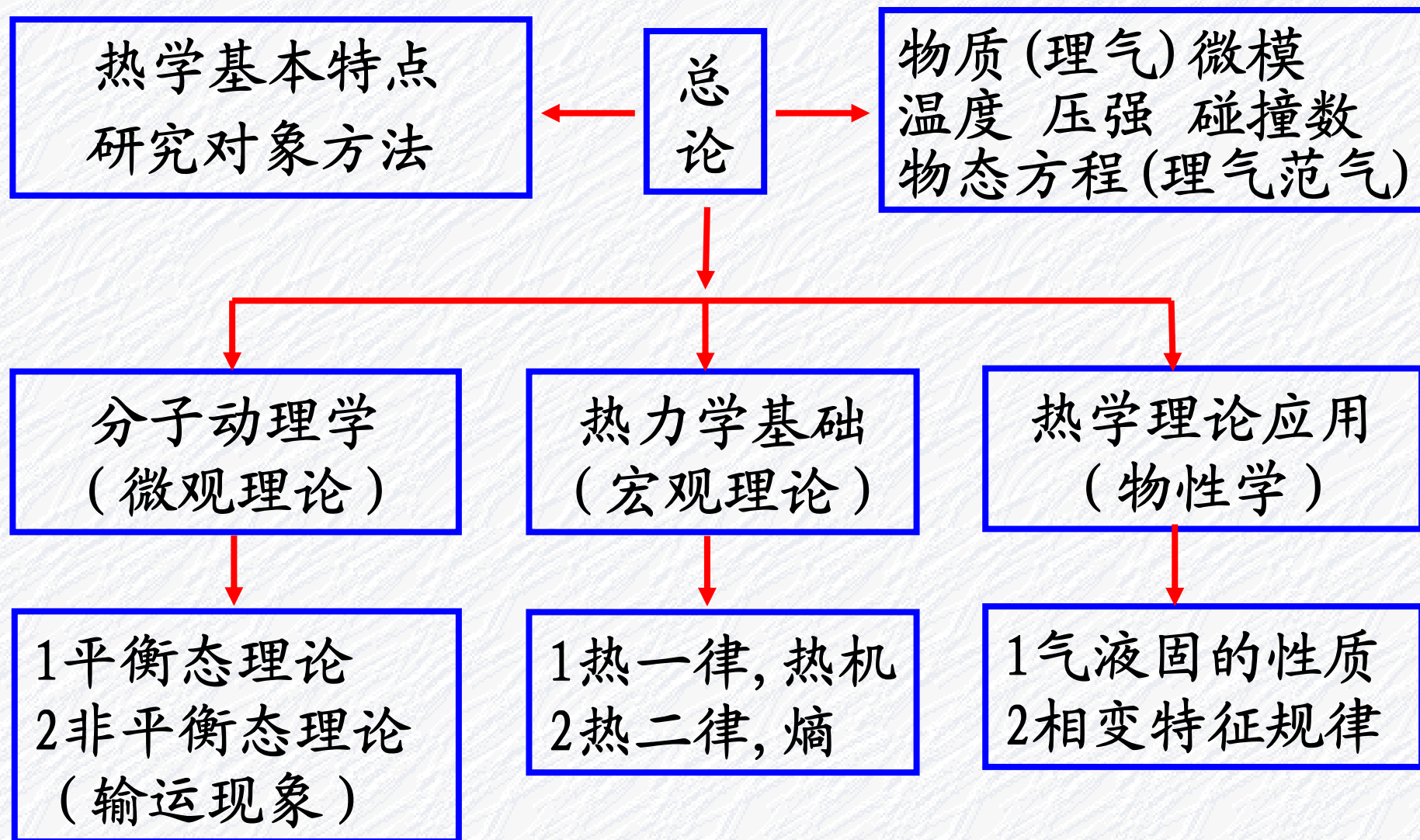
...

(4) 成绩评定 作业、考勤、期中、期末

如公开发表的论文(含录用通知), 平时满分

E-MAIL:fangyi@ecust.edu.cn

热学内容图析



热力学基本定律与物理量

热力学第0定律

温度

热力学第1定律

能量

热力学第2定律

熵

热力学第3定律

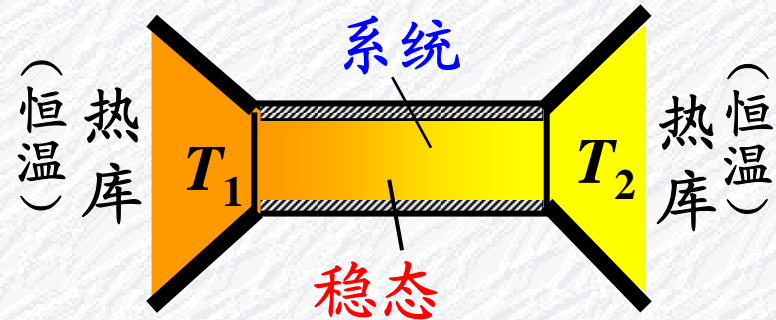
绝对零度

1.2 热力学系统的平衡态

1° 热力学系统 [常用宏观量PVT描述]

(1) 概念: 热力学研究对象

(2) 关注点: 系统内部



2° 平衡态与非平衡态

(1) 平衡态定义

不受外界条件影响, 宏观上不随时间变化的系统状态

(2) 稳态 [定 (常) 态] — 非平衡态

有热流或粒子流时, 宏观上不随时间变化的系统状态

有无热流或粒子流, 是系统平衡与否的判据

(3) 热力学平衡条件

- ① 热学条件: 系统内部温度处处相等
- ② 力学条件: 系统内部各部分且系统与外界力学平衡
无外场时压强处处相等
- ③ 化学条件: 无外场时各部分化学组成处处相同

1. 3物态方程

1° 概念 平衡态系统热力学量间关系 $f_i(T_i, p_i, V_{i,m}) = 0$ 显含T

2° 简单固体液体的物态方程

$$f(p, V, T) = 0 \Rightarrow V = V(p, T) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

等温体压缩系数

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

等压体膨胀系数

$$\beta_p \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

等压线膨胀系数

$$\alpha_p \equiv \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p$$

相对压强系数

$$\alpha_v \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$\Rightarrow dV = -\kappa_T V dp + \beta_p V dT$
实验定 κ_T, β_p 与 p, T 关系
积分 \rightarrow 其物态方程

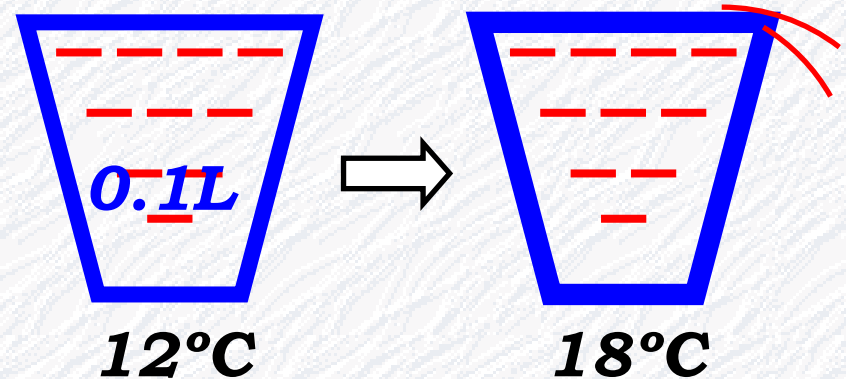
$$\Rightarrow \beta_p = 3\alpha_p$$

[讨论题] 水银的体膨胀系数 $1.8 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$,
铝的线膨胀系数 $2.3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, 求溢出的水银

解: 溢出水银 ΔV

$$\left. \begin{aligned} \Delta V &= V_{\text{水银}} - V_{\text{铝}} \\ V_{\text{水银}} &= V_0(1 + \beta_P \Delta T) \\ V_{\text{铝}} &= V_0(1 + 3\alpha_P \Delta T) \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \Delta V = V_0(\beta_P - 3\alpha_P) \Delta T = 6.7 \times 10^{-2} \text{ ml}$$



[问 题] 温度升高, 铝的容积会不会变小?

[讨论题] 已知某物质 $\beta_p = 3AT^3/V$, $\kappa_T = B/V$
 确定其状态方程 (A, B 为常数)

解:
$$\left. \begin{aligned} \beta_p &\equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{3AT^3}{V} \\ \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{B}{V} \end{aligned} \right\} \rightarrow \left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= 3AT^3 \\ \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T &= -B \end{aligned} \right\}$$

$$\therefore dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = 3AT^3 dT - B dp$$

$$\rightarrow V + Bp - \frac{3}{4} AT^4 = \text{常量}$$

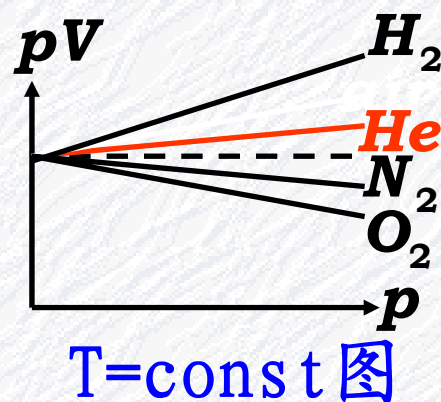
3° 理想气体的物态方程

(1) 气体的实验定律 — 玻意耳定律

$p \rightarrow 0$, 非极端 T 的气体, 物态方程趋同

一定量, 温度一定的气体: $pV \approx c$

压强 $\rightarrow 0$ 的气体称为理想气体: $pV \propto T$



(2) 理气物态方程

一定量 $pV/T = \text{const.} \Rightarrow p_1V_1/T_1 = p_2V_2/T_2 = \dots = p_0V_0/T_0$

标况: 1atm , 273.15K , 体积为 $22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$

1mol $pV_m/T = 1.013 \times 10^5 \times 22.4 \times 10^{-3} / 273.15 = 8.31 \equiv R$

νmol

$$\frac{pV}{T} = \nu R = \frac{m}{M_m} R$$

满足克氏方程气体称为理气

(3) 理想物态方程另一种形式

$$p = \frac{\nu}{V} N_A (R / N_A) T = nkT$$

$$k = R / N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \text{ — 玻尔兹曼常数}$$

(4) 混合理气物态方程

混合理气: $V_1 = V_2 = \dots \equiv V$

$$T_1 = T_2 = \dots \equiv T$$

$$\sum_i p_i V = \sum_i \nu_i RT \Rightarrow pV = \sum_i \nu_i RT$$

$$\sum_i p_i = \sum_i n_i kT \Rightarrow p = \sum_i n_i kT$$

混合理气分压定律:

$$p = \sum_i p_i$$

【例题1】左开右闭圆柱形管充有压强 p_0 的空气，温度从左到右均匀升高，现封闭左端，使整体温度降至**100K**，求最后管中**P**

元分析法：分析综合法

解： $P = nkT$

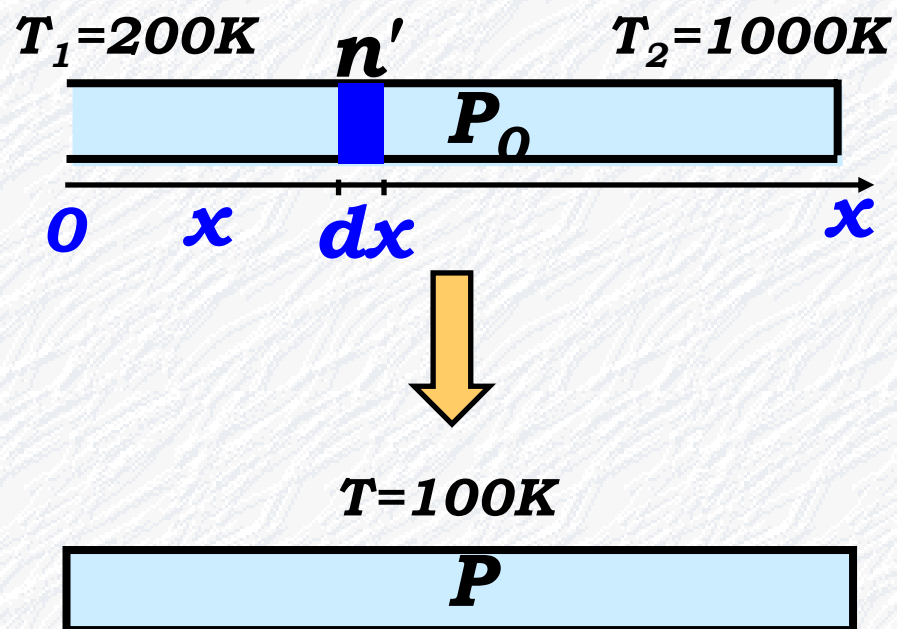
$$n = N / (LS)$$

$$\int_0^N dN = \int_0^L n' S dx$$

$$P_0 = n' k T'$$

$$\frac{T' - T_1}{x} = \frac{T_2 - T_1}{L}$$

$$\Rightarrow P = 0.125 P_0 \ln 5$$

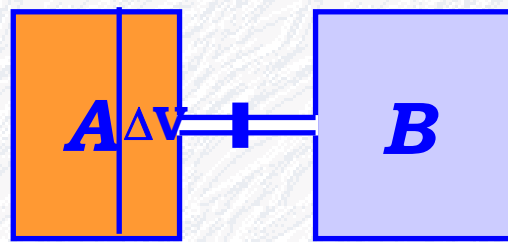


【例题2】AB储有同种气体,求活塞打开后压强 p

状态方程与研究对象

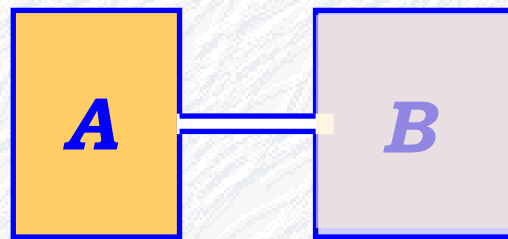
$$P_1=0.0533\text{MPa} \quad P_2=0.02\text{MPa}$$

$$V_1=0.25\text{L} \quad V_2=0.4\text{L}$$



$$\overset{\text{恒}}{t_1}=100^\circ\text{C} \quad \overset{\text{恒}}{t_2}=-20^\circ\text{C}$$

$$V_1=0.25\text{L} \quad V_2=0.4\text{L}$$



$$\overset{\text{恒}}{t_1}=100^\circ\text{C} \quad \overset{\text{恒}}{t_2}=-20^\circ\text{C}$$

以AB为研究对象

解: $P_1(V_1 - \Delta V) = PV_1$

原A中 $V_1 - \Delta V$

后B = 原B + 原A中 ΔV 量

$$\frac{PV_2}{RT_2} = \frac{PV_2}{RT_2} + \frac{P_1\Delta V}{RT_1} \Rightarrow P = \frac{P_1V_1T_2 + P_2V_2T_1}{V_1T_2 + V_2T_1}$$

【讨论】以原A中 V_1 为研究对象

$$\frac{P_1V_1}{RT_1} = \frac{PV_1}{RT_1} + \frac{(P - P_2)V_2}{RT_2} \quad \heartsuit$$

♥式整理: $\frac{P_1V_1}{RT_1} + \frac{P_2V_2}{RT_2} = \frac{PV_1}{RT_1} + \frac{PV_2}{RT_2}$

【例题3】已知 $P_0, \rho, T = T_0 + kx$, 气柱高远小于外压强折合水柱高, 求浮沉子下沉 v 与 x 关系

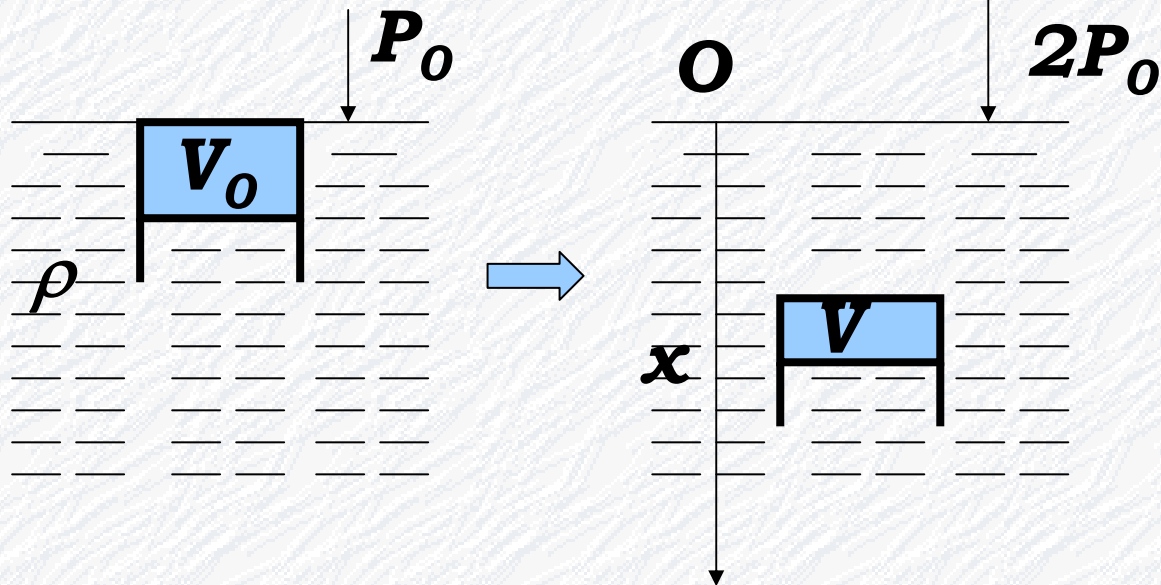
解: $m\ddot{x} = mg - \rho gV$

$$mg = \rho gV_0$$

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

$$P = 2P_0 + \rho gx$$

$$T = T_0 + kx$$



$$v = \sqrt{2\left(g - \frac{P_0 k}{\rho T_0}\right)x - \frac{2P_0 \rho T_0 g - 4P_0^2 k}{\rho^2 g T_0} \ln\left(1 + \frac{\rho gx}{2P_0}\right)}$$

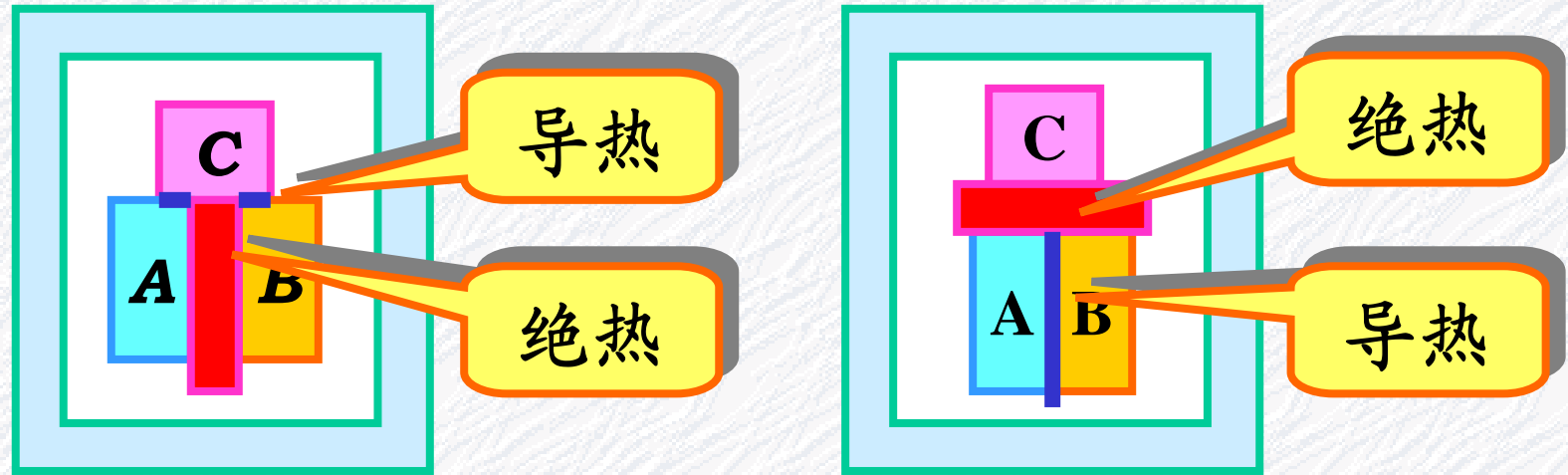
$$\ddot{x} = \frac{\rho g}{m} \left[V_0 - \frac{P_0 V_0 (T_0 + kx)}{T_0 (2P_0 + \rho gx)} \right]$$

$$\ddot{x} = v \frac{dv}{dx}$$

$$\Rightarrow \int_0^v 2v dv = \int_0^x 2 \left[g - \frac{P_0 g (T_0 + kx)}{T_0 (2P_0 + \rho gx)} \right] dx$$

1.4 热力学第零定律与温度

1° 热力学第零定律



实验表明:

若A、C热平衡
B、C热平衡 } \rightarrow A与B必然热平衡

2° 温度 互为热平衡的多个系统, 必具有某种共同的宏观性质, 将此定义为温度。

3° 温标 一套具体给出温度的方法

(1) 经验温标

温标制定的步骤	示例1	示例2
1st选测温物质	水银	铂
2nd选测温参量	水银高度	铂的电阻
3rd定定标方程	$h=kt$	$R(t) = a + bt + ct^2$

简单的定标方程 $T(x) = ax$

水的三相点 (273.16K) 为基本固定点
温度计与水三相点平衡测温参量为 x_3

$$a = 273.16 / x_3$$

$$T(x) = 273.16 \frac{x}{x_3}$$

由于液体、固体温度计测温范围的限制，
必须寻求测温范围大的温度计-气体温度计

(2) 理气温标 - 为避免温标与测温气体种类

气体对温度的敏感与液体不同,不仅表现在 v 随 T 的变化,还表现在 p 随 T 的变化,气体温度计必须固定一个物理量,用另一个物理量测温。

$$T(x) = 273.16 \frac{x}{x_3} \quad \begin{array}{l} \text{定压气体温度计} \Rightarrow T(V) = 273.16 \frac{V}{V_3} \\ \text{定容气体温度计} \Rightarrow T(p) = 273.16 \frac{p}{p_3} \end{array}$$

无论何种气体,也无论定容还是定压气体温度计压强趋于零时,测得的温度值差别将完全消失

即 $T = \lim_{p \rightarrow 0} T(p) = \lim_{p \rightarrow 0} T(V)$ 理气温度计测温范围 $0.5 \sim 1200\text{K}$.

(3) 热力学温标-最基本、最理想的温标

理气温标仍依赖气体共性, **开尔文**在热二律基础上提出与测温物质性质无关的温标——热力学温标

开氏温标是根据卡诺循环定出来的, 以卡诺循环的热量作为测定温度的工具, 即热量起着测温质的作用。卡诺循环描绘了理想热机的基本图像, 它象迷雾中的灯塔, 给出了热机效率的上限。

理论可证, 理气温标与热力学温标描述完全一致

热力学温标正是通过**理气温标**实现的 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

按依据的原理命名

按测温物质命名

(4) 国际温标

实际测量中气体温度计(理气温标与热力学温标的载体)不仅很难达到高精度,而且对高温测量也无能为力
气体温度计是实现热力学温标的重要手段,为克服各国不统一的混乱局面,国际计量委员会提出协议温标
协议温标:要求使用方便,易实现,无限趋于热力学温标
国际温标(ITS90)规定:热力学温度T为其基本温标

大小:水的三相点温度的 $\frac{1}{273.16} \stackrel{\text{def}}{=} 1\text{K}$ 单位:开尔文K

协议温标的本质:以热力学温度为标准而制定的,
是热力学温度的一种近似.

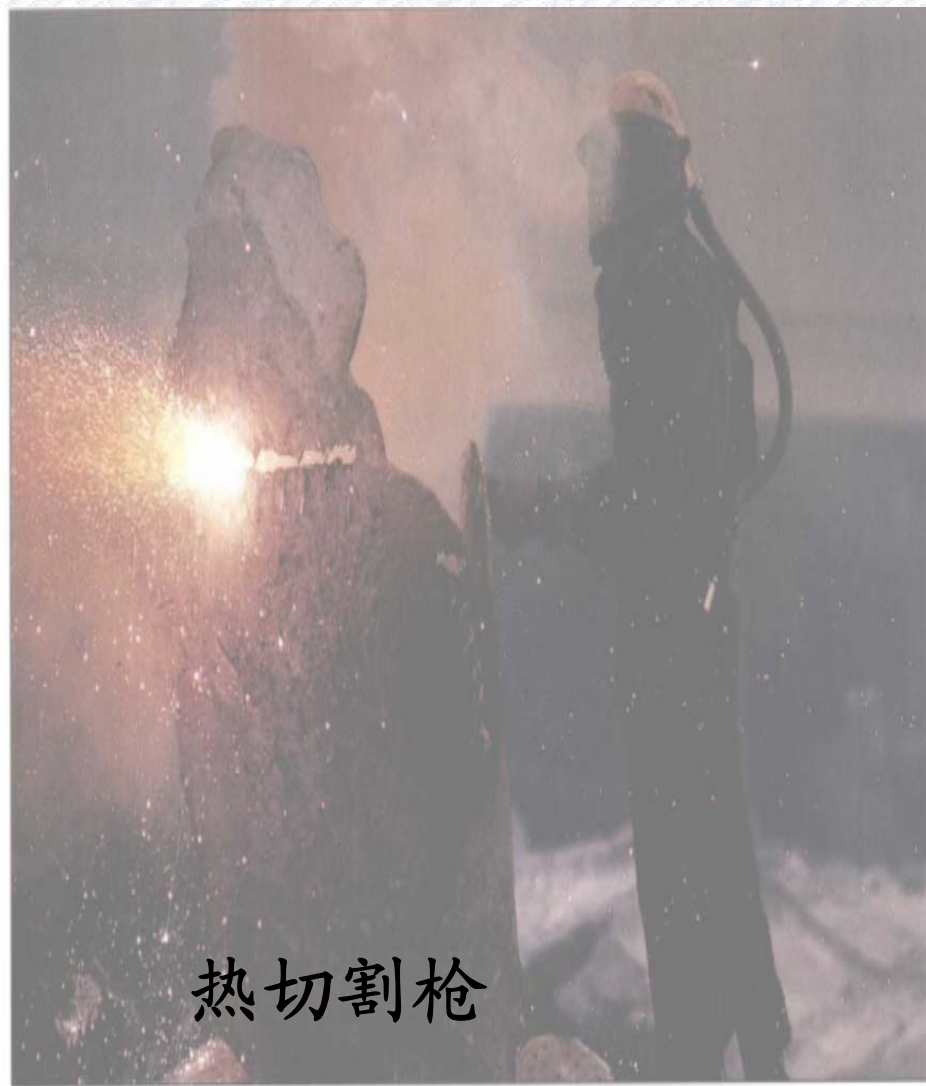
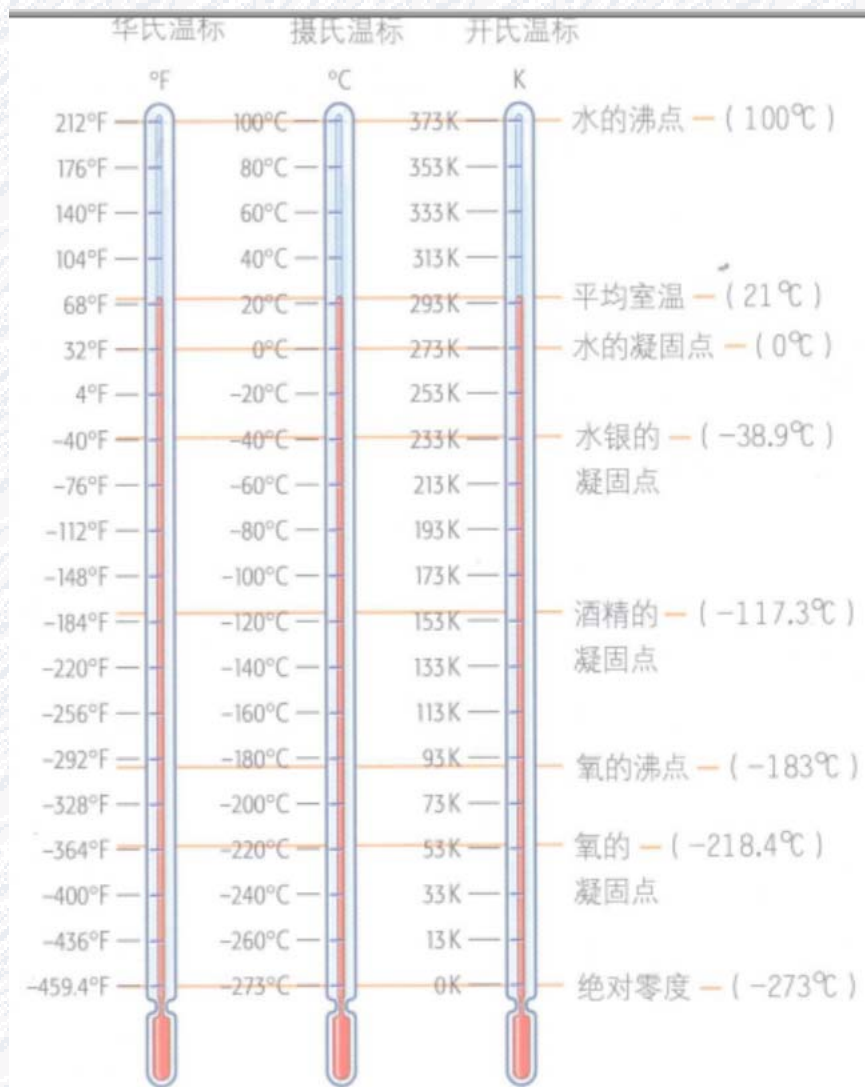
(5) 常用温标与热力学温标T换算

摄氏温度

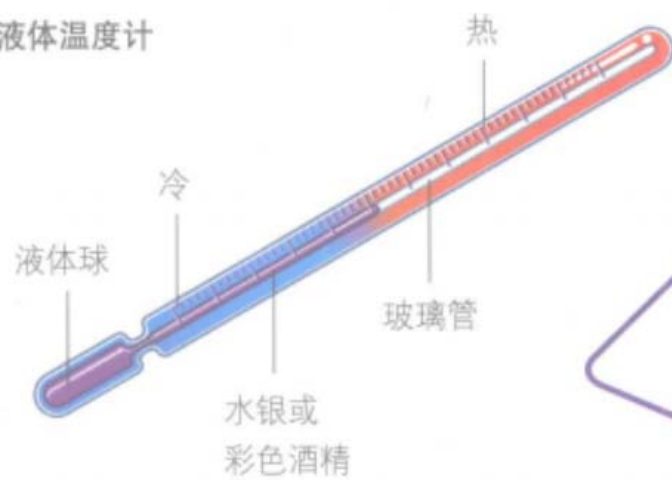
$$t_c = T - 273.15$$

华氏温度

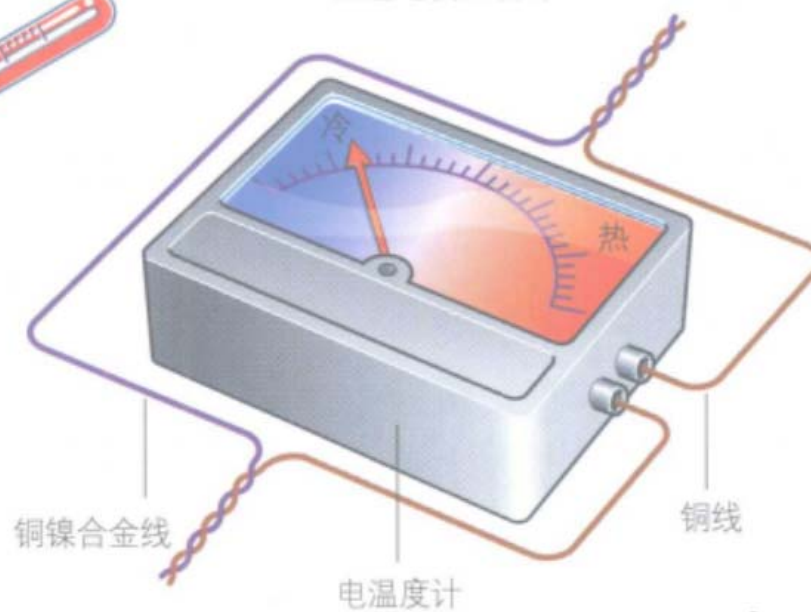
$$t_F = \frac{9}{5}T - 459.67$$



液体温度计



温差电偶温度计



铂电阻温度计



探针

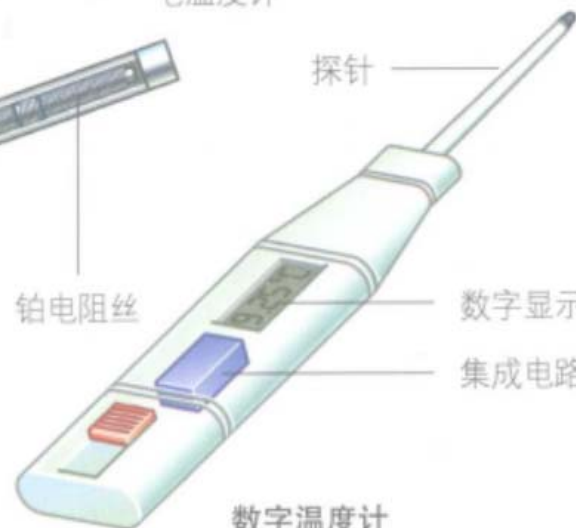
铂电阻丝

通向测量电路

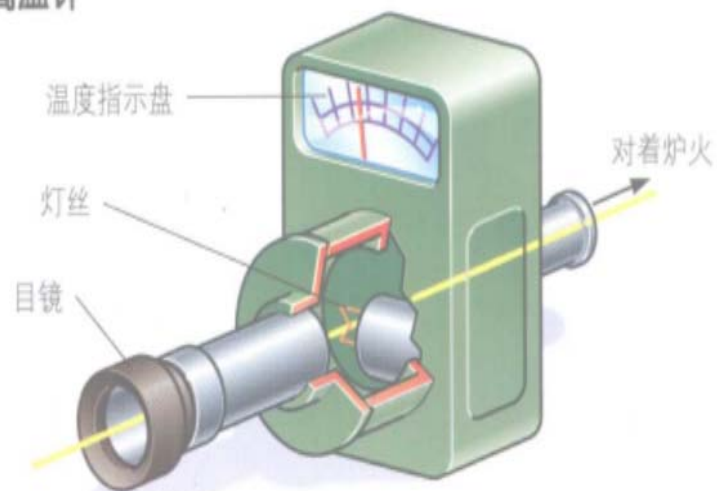
数字显示

集成电路

数字温度计



高温计



灯丝亮度调节器



太暗



正常



太亮

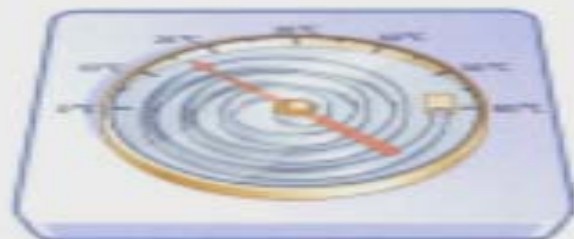
测量非常高的温度，如火炉中的温度，通常采用高温计。使用这种类型的温度计时，通过调节流经灯丝的电流，使其在目镜中显示的亮度与火炉中的亮度一致时，用仪表测量电流，这时刻度盘指示的就是对应的火炉中的温度。



Color (T)

彩色晶体温度计

螺旋双金属片



在这种温度计中，铜片和钢片被固定在一起形成一个双金属片。把这个双金属片卷成一卷并且一端固定。当温度升高时，铜比钢膨胀得多，金属片轻微伸展，驱动指针绕温度盘移动。

持恒温。

根据这种原理制作的温度计中，双金属片呈螺旋状，其一端固定。当双金属片受热时会产生轻微的伸展，从而驱动指针转动并指向已经校准的温度刻度。

其他类型的温度计

理论上，任何物质的随温度而改变的物理属性都可以被应用并制成温度计。例如，在温差电偶温度计中，两根不同的金属丝连接在一起形成工作端，另两端与测

自动调温装置

这个电子调温器中对温度最敏感的部分是左侧中心的螺旋双金属片。当温度升高时它受热并轻微地伸展，直到触及一个开关，从而关闭加热电流。



1.5 物质的微观模型

1° 物质由大数分子组成

实验表明: 宏观物体不连续, 由大数分子原子组成

2° 分子热运动

(1) 分子热运动例证

①扩散 浓度不均匀, 分子热运动 存在于固液气体中

②布朗运动

宏观微粒在液体中无规则运动源于液体大量分子永不停息的无规则运动, T 越高, 运动越剧烈。

一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现。

(2) 分子热运动必然现象

涨落现象: 偏离统计平均值的现象

绝对方均根偏差: $\sqrt{\Delta N^2}$

相对方均根偏差: $\frac{\sqrt{\Delta N^2}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$

表示随机变量在均值附近散开分布的程度, 亦称涨落

涨落现象与大数粒子数关系: 粒子数越少, 涨落越明显

涨落现象示例: 扭摆、热噪声、天空的色彩

3° 分子间的作用力

(1) 作用力

固气升华/液气汽化需吸热克服引力做功 → 分子间有引力

两块(软固体) 铅 加压可黏合 } → 分子引力作用半径
 两块(硬固体) 玻璃加压不黏合 }

固液不是一个几何点

→ 分子间有斥力

固液难以压缩

→ 分子斥力作用半径

(2) 分子力与热运动

分子力: 使分子在一定范围聚集, 形成一定形态

热运动: 破坏这种形态 $T \uparrow$, 热运动加剧, 固 → 液 → 气

1. 6 理气的微观描述

1° 理气的微观模型

(1) 分子大小 \ll 分子间距

① 标况理气单位体积分子数 n_0 — 洛喜密脱常数

$$n_0 = \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} = 2.7 \times 10^{25} / m^3$$

② 标况理气分子平均间距 $\bar{L} = \left(\frac{1}{n_0}\right)^{\frac{1}{3}} = 3.3 \times 10^{-9} m$

③ 液氮分子半径

77K, 0.1Mp

$$\rho = 0.8 \times 10^3 SI$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{n} &= \frac{4}{3} \pi r^3 \\ n &= \frac{\rho}{\mu} \\ \mu &= \frac{M_m}{N_A} \end{aligned} \right\} \Rightarrow r = \left(\frac{3M_m}{4\pi\rho N_A} \right)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow r = 2.4 \times 10^{-10} m$$

(2) 分子是完全弹性的小球

(3) 除碰撞外, 分子不受任何外力作用

2°理想气体的统计假设 (无外场平衡态气体)

(1) 容器中空间任一点分子数密度 n 相同

(2) 向各个方向运动的分子数相同

(3) 每个分子向各个方向运动的几率相同

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$$

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

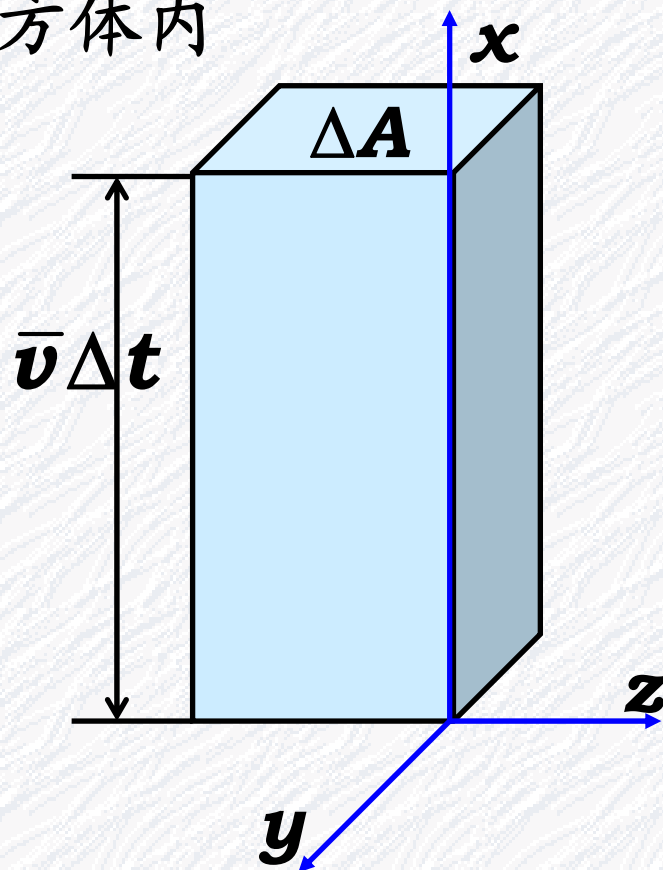
3°单位时间碰在单位面积器壁上的平均分子数 Γ

Δt 内向 ΔA 碰的分子数位于图示立方体内

$$\left. \begin{aligned} \Delta N &= [(\bar{v} \Delta t) \Delta A] \frac{n}{6} \\ \Gamma &= \frac{\Delta N}{\Delta t \Delta A} \end{aligned} \right\}$$

$$\Rightarrow \Gamma = \frac{n\bar{v}}{6}$$

严格理论证明得: $\Gamma = \frac{n\bar{v}}{4}$



【例题4】容器气体 p, V, T, M_m 均已知.

若可通过器壁小孔A逸出,求分子数减半需时?

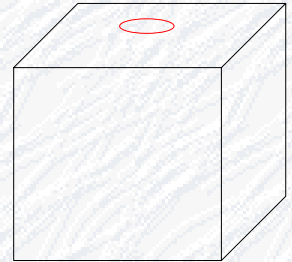
解: $\Gamma = \frac{n\bar{v}}{6}$

$$\Gamma = -\frac{dN}{dt dA}$$

$$n = \frac{N}{V}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma = \frac{n\bar{v}}{6} \\ \Gamma = -\frac{dN}{dt dA} \\ n = \frac{N}{V} \end{array} \right\} \Rightarrow \int_0^t \frac{A\bar{v}}{6V} dt = \int_{N_0}^{N_0/2} -\frac{dN}{N}$$

$$\Rightarrow t = \frac{6V}{A\bar{v}} \ln 2$$



4°理气压强公式

(1) 推导

分子*i*与器壁*S*碰一次动量增量:

$$\Delta \mathbf{p} = -\mu \mathbf{v}_{ix} - \mu \mathbf{v}_{ix} = -2\mu \mathbf{v}_{ix}$$

分子*i*碰一次对器壁冲量: $\mathbf{I} = 2\mu \mathbf{v}_{ix}$

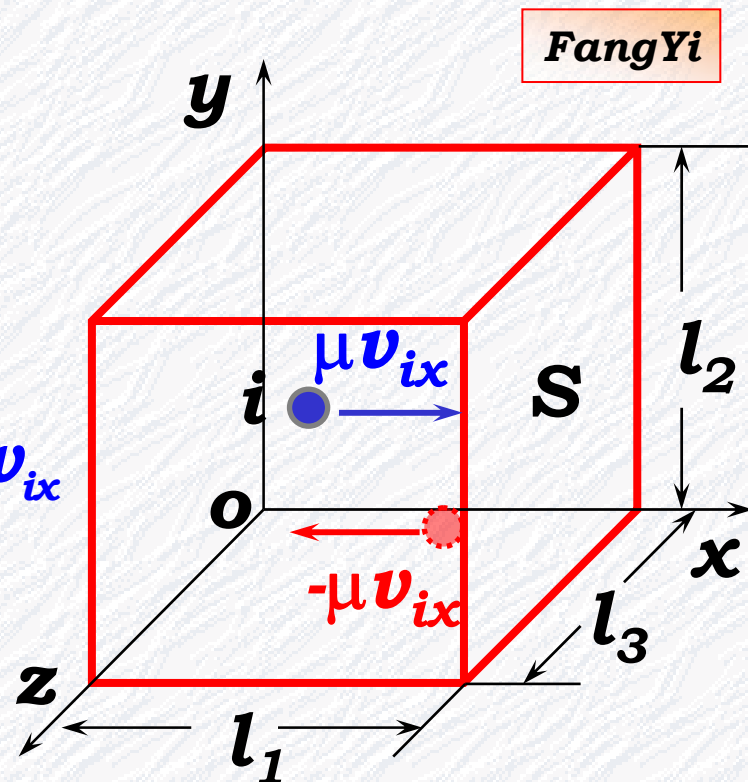
分子*i*每秒对器壁冲量

$$\bar{\mathbf{f}} = 2\mu \mathbf{v}_{ix} / \frac{2l_1}{v_{ix}} = \mu \mathbf{v}_{ix}^2 / l_1$$

N 个分子平均冲力 $\bar{\mathbf{F}} = \sum_{i=1}^N \mu \mathbf{v}_{ix}^2 / l_1$

$$\text{压强 } p = \bar{\mathbf{F}} / S = \sum_{i=1}^N \frac{\mu \mathbf{v}_{ix}^2 / l_1}{l_2 l_3} = \frac{N}{l_1 l_2 l_3} \mu \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{v}_{ix}^2}{N} = n \mu \overline{\mathbf{v}_x^2}$$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{3} n \mu \overline{\mathbf{v}^2} = \frac{2}{3} n \frac{1}{2} \mu \overline{\mathbf{v}^2} = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{由统计假设} \\ \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \stackrel{39}{=} \frac{1}{3} \overline{\mathbf{v}^2} \end{array} \right.$$



FangYi

(2) 数学表达式

$$p = \frac{1}{3} n \overline{\mu v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$$

n 为分子数密度;

μ 为分子质量;

$\overline{\varepsilon_k}$ 为分子平均平动动能

(3) 说明

① p 是统计结果, 对单个分子无压强概念

② 单个分子行为遵循力学规律;
大量分子行为遵循统计规律

③ 统计方法是联系宏观量与微观量、
机械运动与分子热运动的桥梁

5° 温度的微观意义

(1) 微观意义

揭示温度(宏观量)与分子平均平动动能(微观量)关系

① 数学表达式

$$\left. \begin{aligned} p &= nkT \\ p \left(= \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \right) &= \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k \end{aligned} \right\} \Rightarrow \bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT$$

② 微观意义: 温度微观本质是分子平均平动动能的量度

(2) 说明 ① T对大量分子统计而言, 对单个分子无温度概念

② 分子热运动永不停息 → 不可能使物体冷到0°K

③ 方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \leftarrow \begin{cases} \bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} \\ \bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2} kT \end{cases}$$

【例题5】 密闭容器饱和水蒸汽,汽化热 $2.25 \times 10^6 \text{ J/Kg}$

(1) 估算每秒碰到单位面积水面上的分子数

(2) 碰到水面凝为水,每秒从单位面积水面逸出分子数

(3)比较水分子逸出所需能量与其平均平动动能

解:(1) $\Gamma \approx \frac{n\bar{v}}{6}$ $n = \frac{p}{kT}$ $\bar{v} \approx \sqrt{v^2} = \sqrt{3RT / M_m}$ $\Rightarrow \Gamma \approx 2.4 \times 10^{27} / m^2 \cdot s$

• **100°C**
0.101MPa

(2) 饱和水蒸汽动态平衡特点

$$(3) \left. \begin{aligned} \bar{\varepsilon}_k &= \frac{3}{2} kT \\ \bar{\varepsilon}_{\text{逸}} &= L/N \\ N &= (m/M_m) N_A \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} \bar{\varepsilon}_k &= 7.7 \times 10^{-21} \text{ J} \\ \bar{\varepsilon}_{\text{逸}} &= 6.7 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{汽化热两用途} \\ &\text{克服引力做功} \\ &\text{等压膨胀做功} \end{aligned}$$

1.7 真实气体的物态方程

1° 分子作用力曲线与势能曲线

(1) 分子作用力曲线

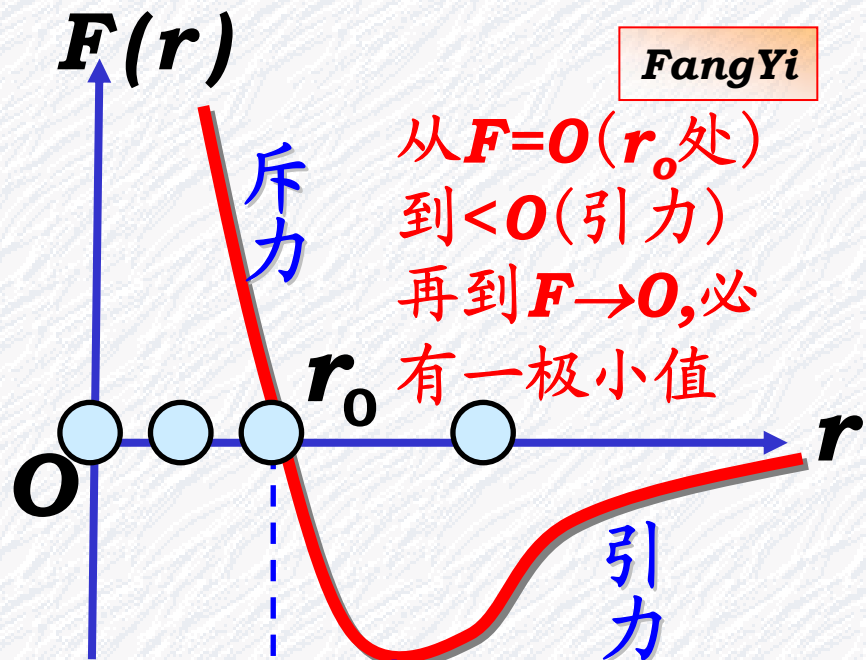
$$r = r_0 \quad \text{引} = \text{斥} \quad F = 0$$

$$r < r_0 \quad \text{引} < \text{斥} \quad F = F_{\text{斥}}$$

$r \rightarrow 0$, 斥力迅速 \uparrow

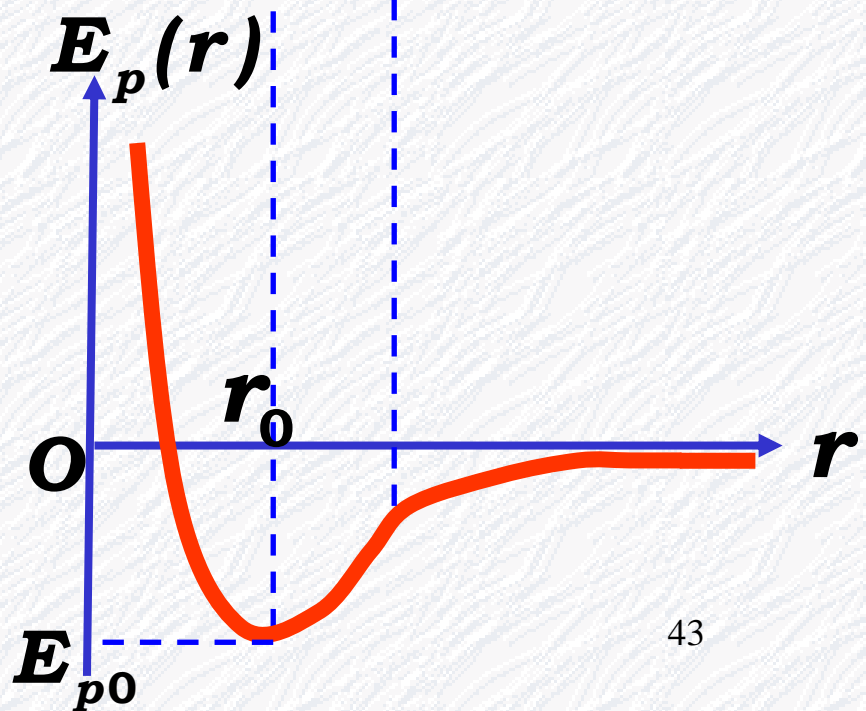
$$r > r_0 \quad \text{引} > \text{斥} \quad F = F_{\text{引}}$$

$$r > R_0 = k r_0 \quad \text{引力} \rightarrow 0$$



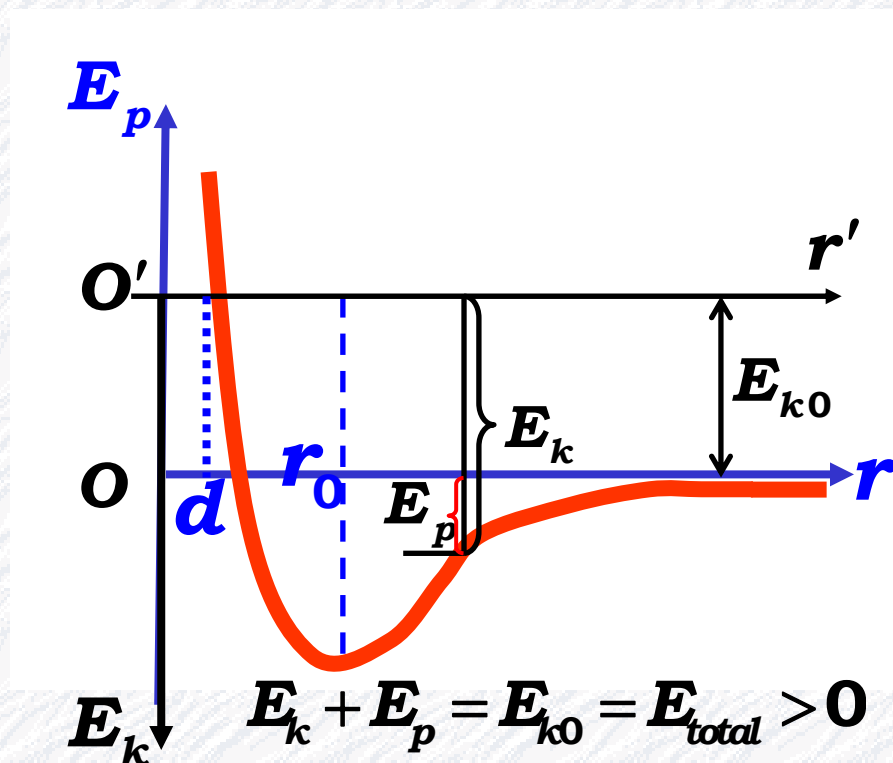
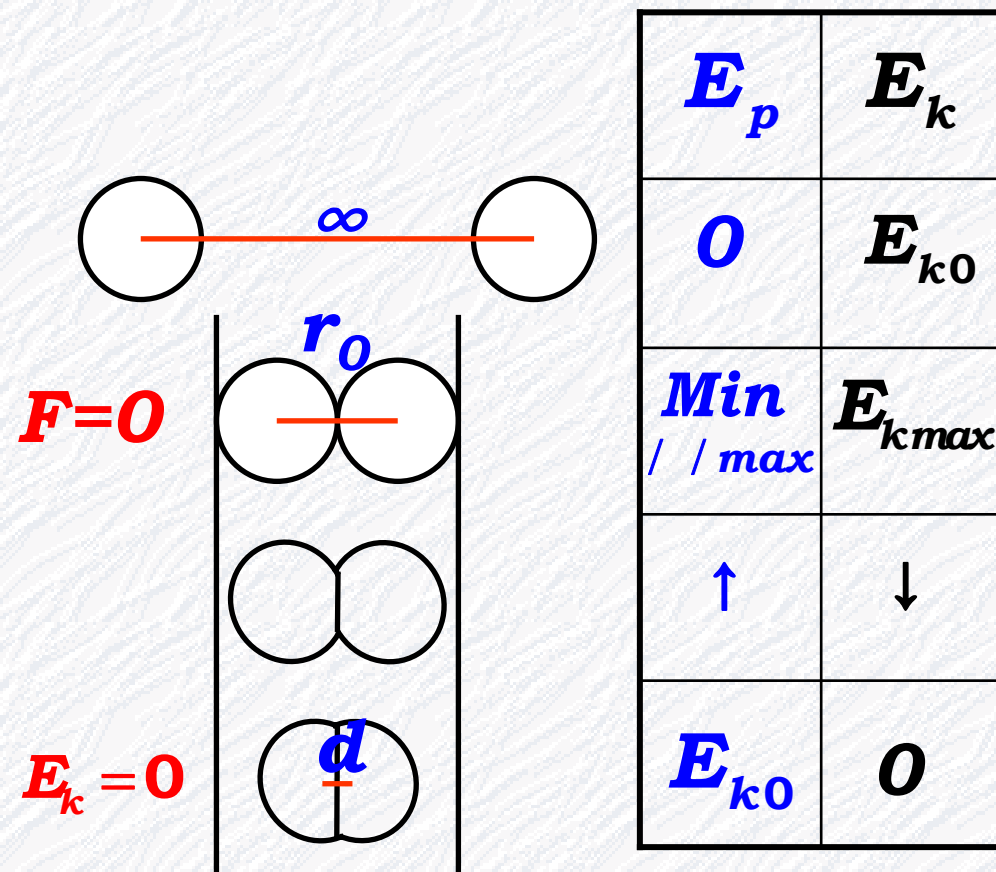
(2) 分子互作用势能曲线

$$F = - \frac{dE_p}{dr} \left\{ \begin{array}{lll} r < r_0 & F > 0 & k < 0 \\ r = r_0 & F = 0 & k = 0 \\ r > r_0 & F < 0 & k > 0 \\ r \rightarrow \infty & F \rightarrow 0 & k \rightarrow 0 \end{array} \right.$$



2°分子的有效直径

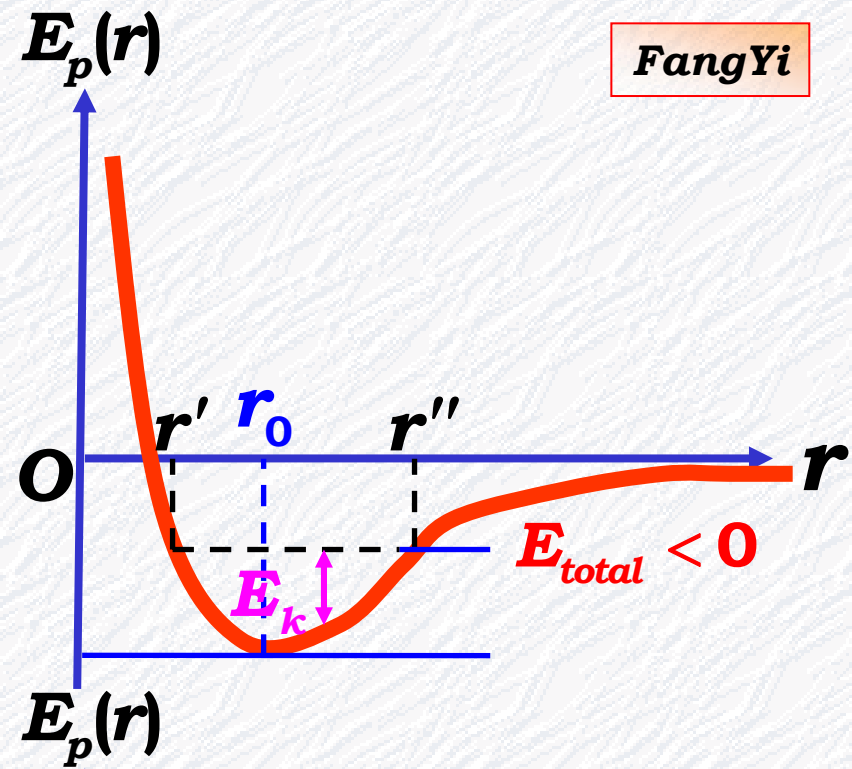
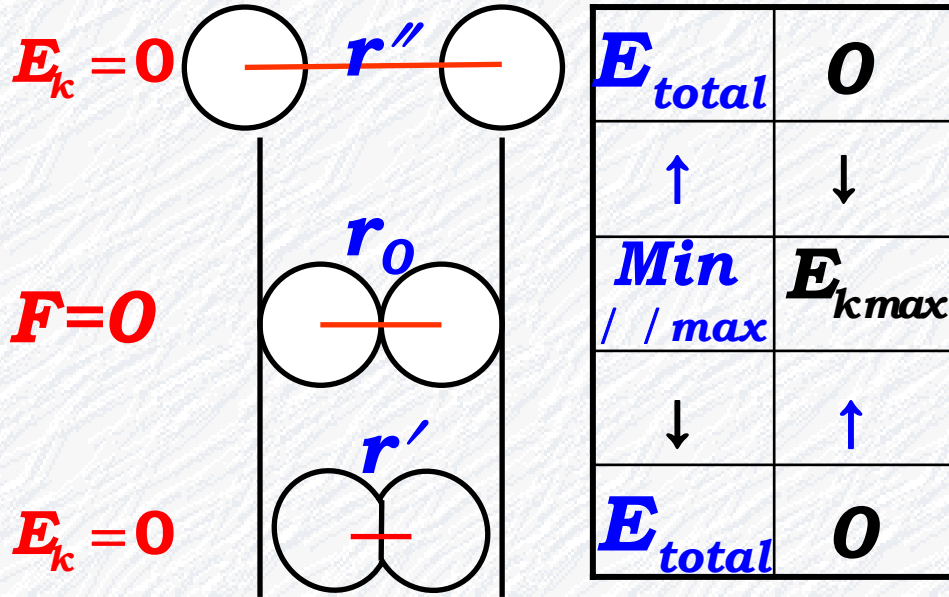
(1) 用分子势能曲线解释分子对心碰撞 ∞-气体



d : 分子碰撞的有效直径 $t \uparrow \rightarrow E_{k0} \uparrow \rightarrow r$ 轴上移 $\uparrow \rightarrow d \downarrow$

r_0 : 两分子刚接触其质心间距, 称为分子直径 r_0 与 t 无关

(2) 凝聚态分子振动-固体液体

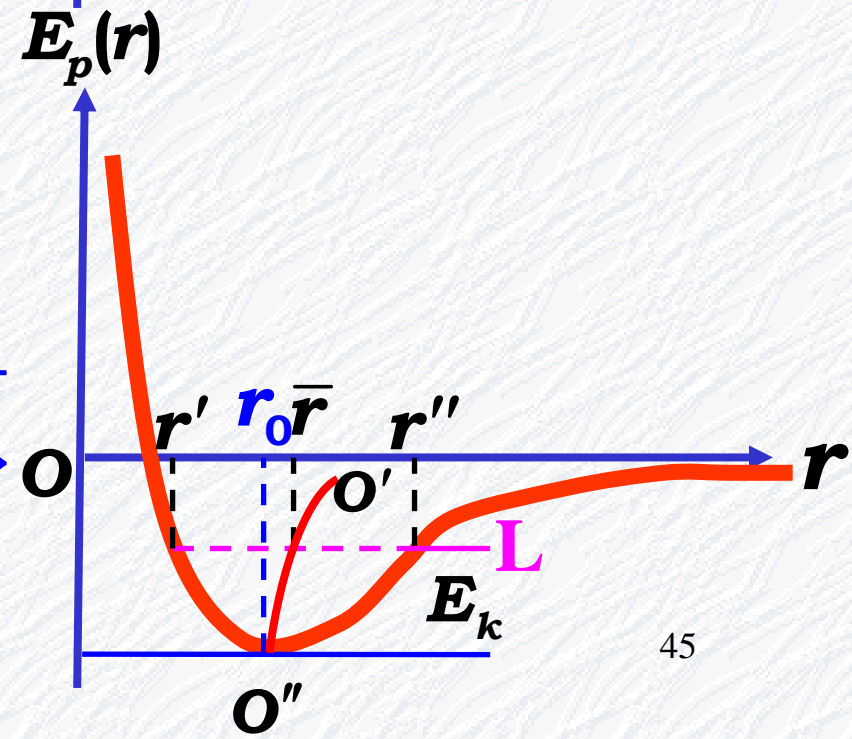


(3) 固体热膨胀微观解释

$T \uparrow \rightarrow E_k \uparrow \rightarrow L \text{ 线上移} \rightarrow \begin{cases} r' \leftarrow \\ r'' \rightarrow \end{cases}$

势能曲线不对称 $\rightarrow \bar{r} \uparrow$

\rightarrow 固体受热膨胀



3°范德瓦耳斯方程

(1) 范氏气体模型 (接近真实气体)

① 考虑分子本身体积

② 考虑分子间相互作用

(2) 分子体积引起理气方程的修正

1mol理气: $pV_m = RT$ p : 实测压强

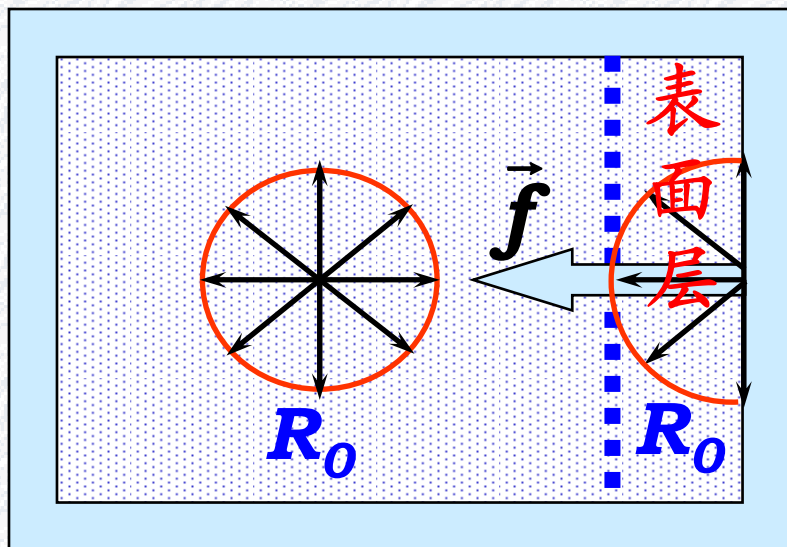
V_m : 1mol气体分子自由活动空间的体积 (容器容积)

1mol真实气体:

分子自由活动空间的体积为 $V_m - b$
 b 是气体无限压缩所达到的最小体积 } $\Rightarrow p = \frac{RT}{V_m - b}$

可证是所有分子固有体积的**4**倍

(3) 再考虑分子间引力引起理气方程的修正



\vec{f} 使分子碰壁冲量 \downarrow

$$\rightarrow p < \frac{RT}{V_m - b}$$

$$\text{令: } p = \frac{RT}{V_m - b} - p_i \text{ 内压强修正}$$

表面层范围内每个分子对器壁冲力减小:

① 表面层内分子浓度越高, 压强减小越大 $\rightarrow p_i \propto n_{\text{表}}$

② 撞向器壁分子数密度越高, 压强减小越大 $\rightarrow p_i \propto n_{\text{撞}}$

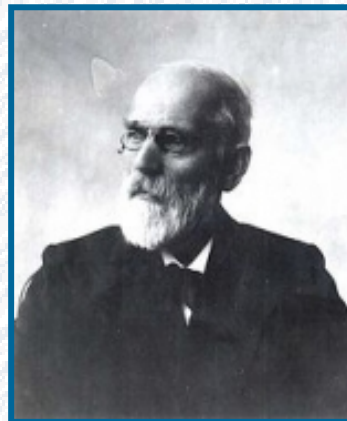
$$\left. \begin{aligned} n_{\text{表}} &= n_{\text{撞}} = n \\ p_i &\propto n^2 \propto \frac{1}{V_m^2} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\xrightarrow{1 \text{ mol}} p_i = a / V_m^2 \\ &\xrightarrow{\nu \text{ mol}} \end{aligned}$$

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

$$(p + \frac{a}{(V/\nu)^2})(V/\nu - b) = RT$$

(4) 总结

范德瓦耳斯方程是所有真实气体方程中最简单、使用最方便的一个



Johannes van der Waals
1937-1923

范德瓦耳斯方程物理图像十分鲜明，它能同时描述气体、液体及气液相互转变的性质，也能说明临界点的特征，从而揭示相变与临界现象的特点。

范德瓦耳斯是20世纪十分热门的相变理论的创始人，他于1910年获诺贝尔物理学奖。