

# 热 学

- 第1章 温度和分子动理论
- 第2章 热力学第一定律
- 第3章 热力学第二定律

# 热学研究的内容：

## ➤ 与冷热有关的物理规律

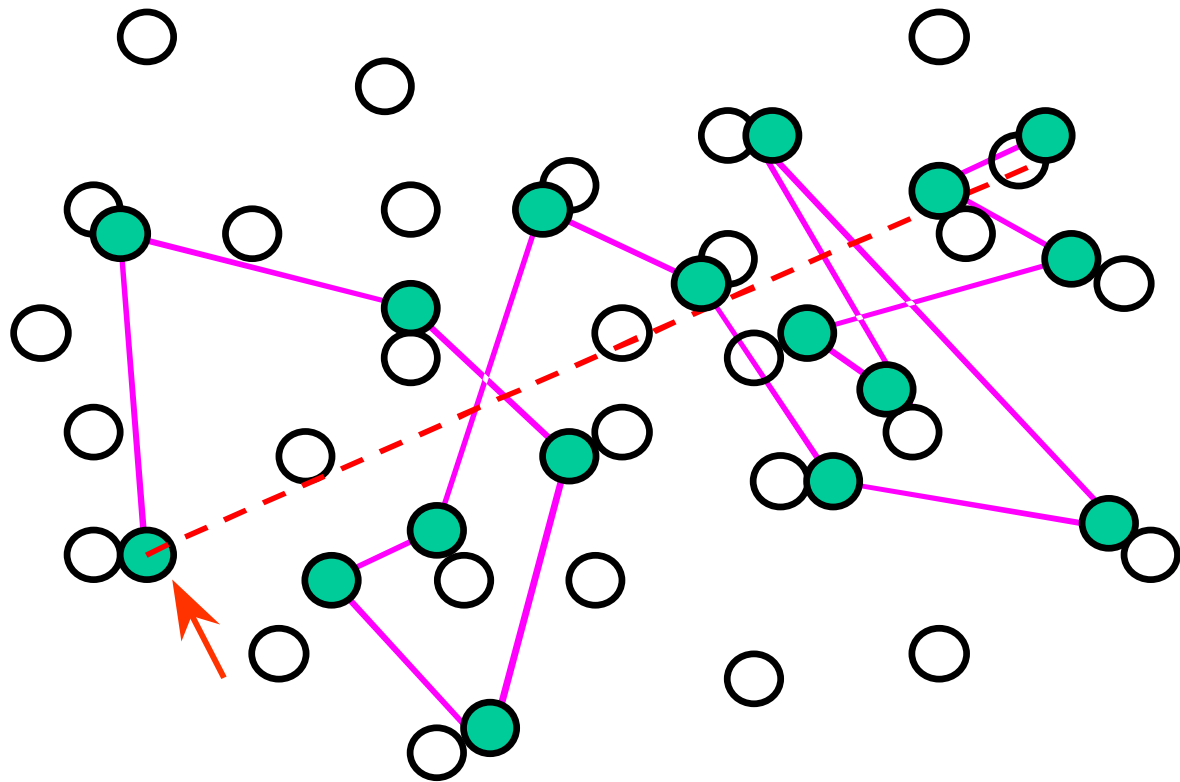
热现象 { 宏观上说是与温度有关  
          { 微观上说是与热运动有关

## ➤ 热力学的意义：

1. 大量存在

2. 能量转化——热机的出现

热学研究对象:大量做无规运动的粒子  
所谓大量, 可以和  $6.022 \times 10^{23}$  比较



# 研究热现象的两大分支

## 热力学：

宏观，现象学，实验规律。  
可靠，但未揭示微观本质  
与各种现象的内在联系

---

## 统计力学：

微观，理论模型

“分子运动论”

## 统计力学的基本思想：

宏观上的一些物理量是组成系统的大量分子 进行无规运动的一些微观量的统计平均值

## 微观量：

组成系统的粒子(分子、原子、或其它) 的质量、动量、能量等等无法直接观测

## 宏观量:

表示系统宏观性质的量，可以直接测量。例如：  $P$ ,  $T$ ,  $V$

强度量（无累加性）：如  $P$ 、 $T$  ...

广延量（有累加性）：如  $M$ 、 $V$ 、 $E$  ...

在完全相同的条件下：  $M, V, E \propto N$

即广延量正比于粒子数  $N$

# 研究问题的一般思路

- ✓ 从单个粒子的行为出发
- ✓ 大量粒子的行为——统计规律

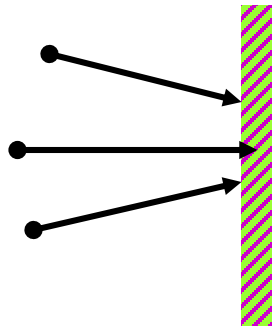
例如：微观认为宏观量压强 $P$  是大量粒子碰壁的平均作用力

先看一个  
碰一次

$$f_i = \frac{dI_i}{dt}$$

再看  
集体

$$P = \frac{\sum_i f_i}{A}$$



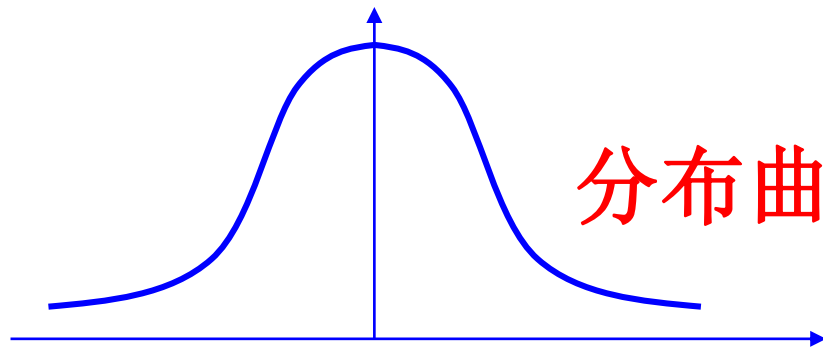
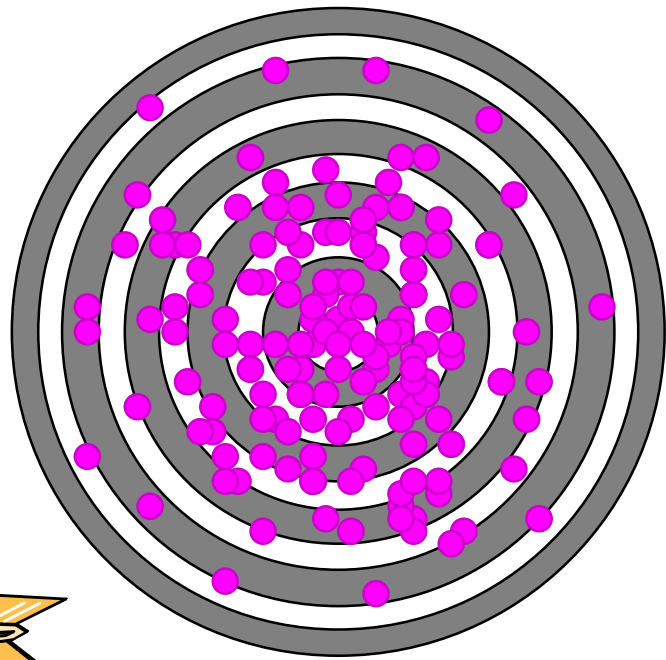
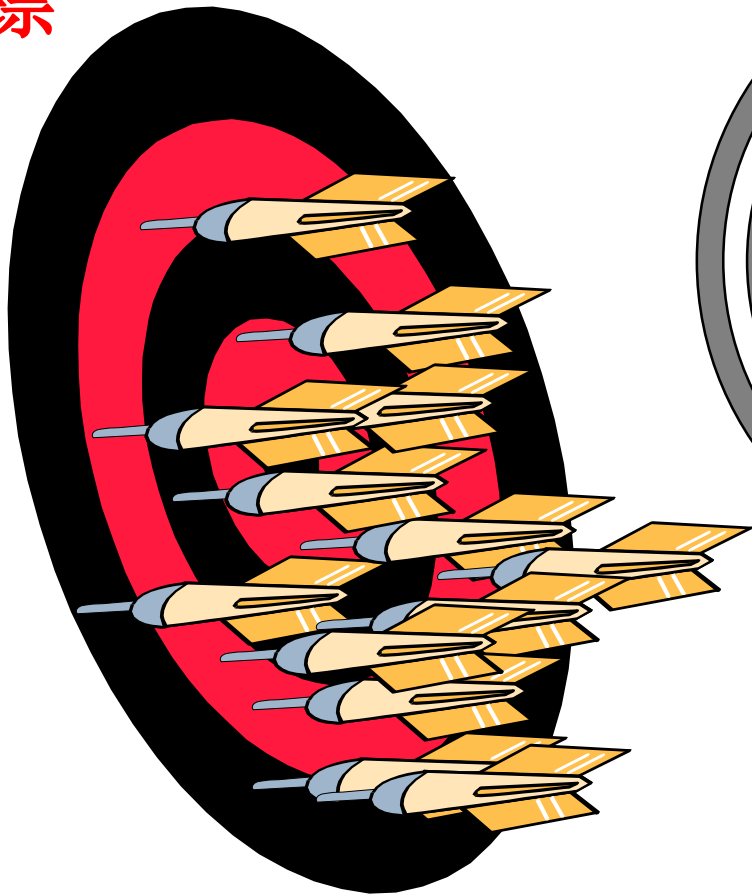
# 什么叫统计规律？

在一定的宏观条件下大量偶然事件在整体上表现出确定的规律

统计方法：  $\left\{ \begin{array}{l} \text{一个粒子的多次行为} \\ \text{多个粒子的一次行为} \end{array} \right\}$  结果相同

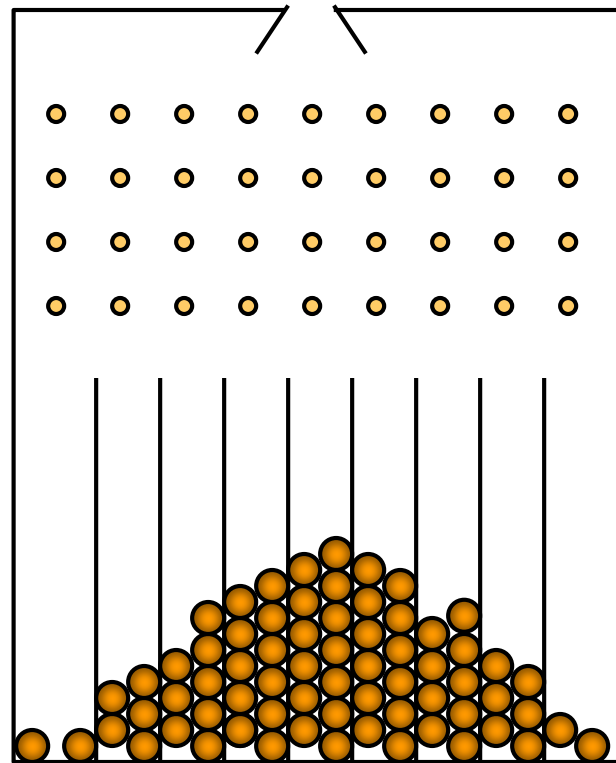
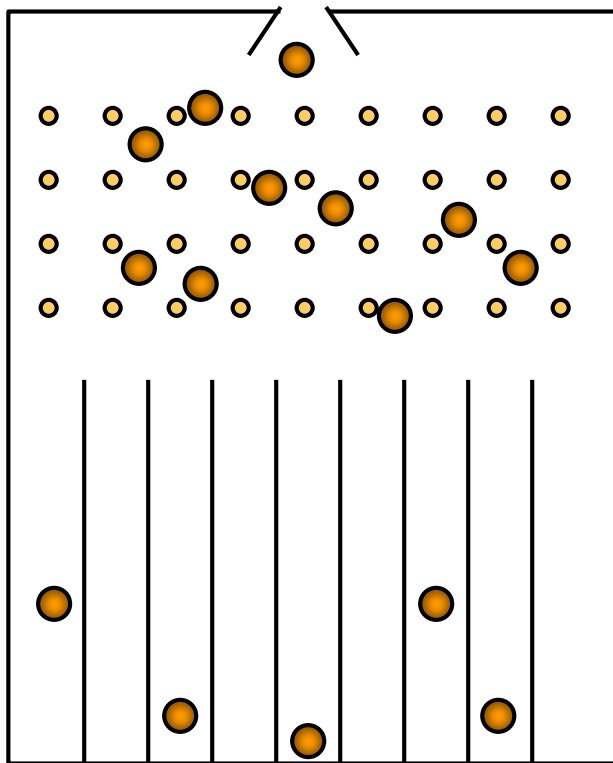


飞镖



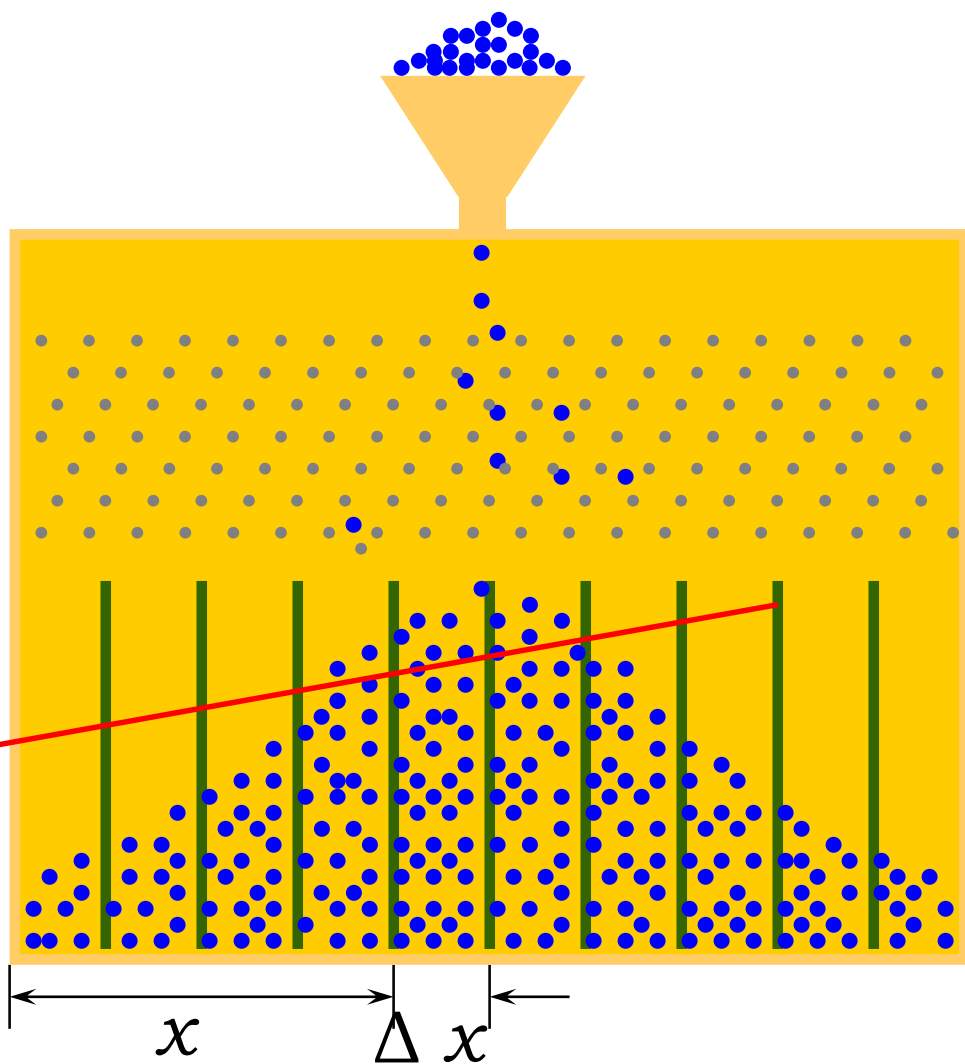
分布曲线

# 伽耳顿板演示



小球落入其中一格是一个偶然事件；大量小球在空间的分布服从统计规律

小球数按空间位置  $x$  分布曲线



在一定的宏观条件下大量偶然事件在整体上表现出确定的规律

量必须大！

统计规律必然伴随着涨落

掷10000个硬币一般不能正好5000个字朝上

什么叫涨落？

对统计规律的偏离现象

涨落有时大，有时小，有时正，有时负

设硬币字朝下对应的值为**0**，朝上的值为**1**

掷一个硬币的**平均值**： $0 \times \frac{1}{2} + 1 \times \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$

**方差**： $\left(0 - \frac{1}{2}\right)^2 \times \frac{1}{2} + \left(1 - \frac{1}{2}\right)^2 \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$

**标准差**： $\sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2}$

掷 $N$ 个硬币的平均值为 $N/2$ ，方差为  
 $N/4$ ，因此标准差为  $\sqrt{N}/2$

因此相对涨落为： $\frac{1}{\sqrt{N}}$

例如：伽耳顿板实验中某坐标 $x$ 附近 $\Delta x$ 区间内分子数为 $\Delta N$  涨落的幅度： $\sqrt{\Delta N}$

相对涨落：
$$\frac{\sqrt{\Delta N}}{\Delta N} = \frac{1}{\sqrt{\Delta N}}$$

如  $\Delta N = 10^6$   $\left\{ \begin{array}{ll} \text{涨落幅度} & 1000 \\ \text{涨落百分比} & 1/1000 \end{array} \right.$

某次测量落在这个区间的分子数： $999000 - 1001000$



如果在这个区间的分子数是： $\Delta N = 1$

涨落幅度 1

和涨落百分比 100%

**结论：** 分子数越多，相对涨落越小，即  
统计带来的误差越小

**涨落实例：** 微电流测量时电流的涨落  
电子器件中的“热噪声”

## 平衡态

定义：在不受外界影响的条件下，对一个孤立系统，经过足够长的时间后，系统达到一个宏观性质不随时间变化的状态

用一组统一的宏观量描述状态

$P$     $T$

$P_1$     $T_1$

$P_2$     $T_2$

非平衡态

# 平衡态是热学中的一个理想化模型

## 实际上的处理：

(1)是否可看作平衡态？

时间足够长，不受外界影响

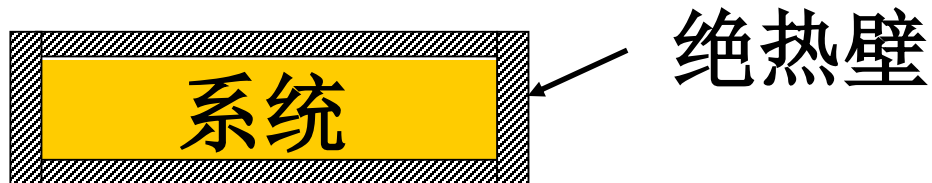
(2)实在不行可以分小块

(3)远离平衡态：非线性，耗散结构

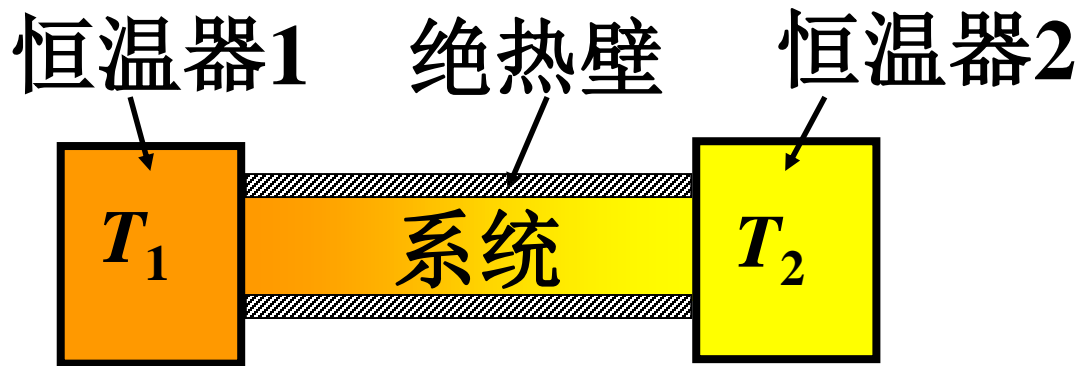
我们主要研究平衡态的热学规律

注意区分平衡态与稳定态：

平衡态



稳定态



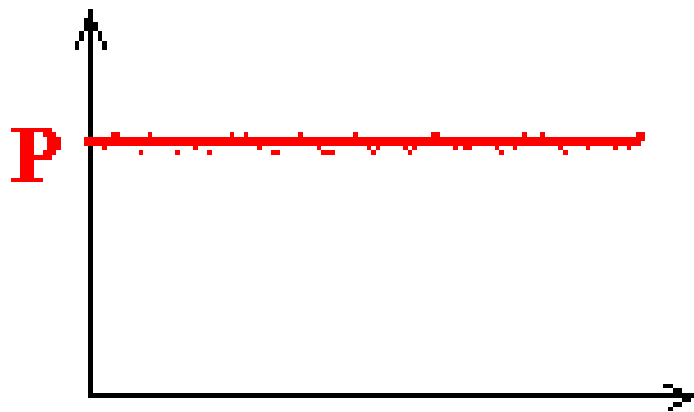
## 1. 动态平衡

处在平衡态的大量分子仍在作热运动，而且因为碰撞，每个分子的速度经常在变

但是系统的宏观量不随时间改变  
——动态平衡状态

## 2. 涨落

处在平衡态的系统的宏观量(例如压强  $P$ ), 不随时间改变



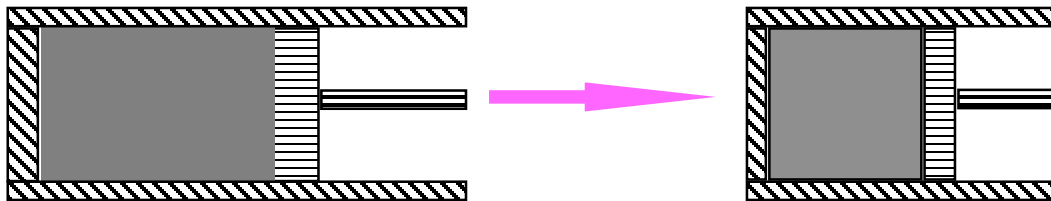
不能保证任何时刻大量分子撞击器壁的情况完全一样  
——涨落现象

分子数越多, 涨落就越小

## 准静态过程

- 每一时刻系统都处于平衡态
- 实际过程的理想化——无限缓慢(准)
- “无限缓慢”：  
系统变化的过程时间 $\gg$ 驰豫时间

## 例 气体的准静态压缩

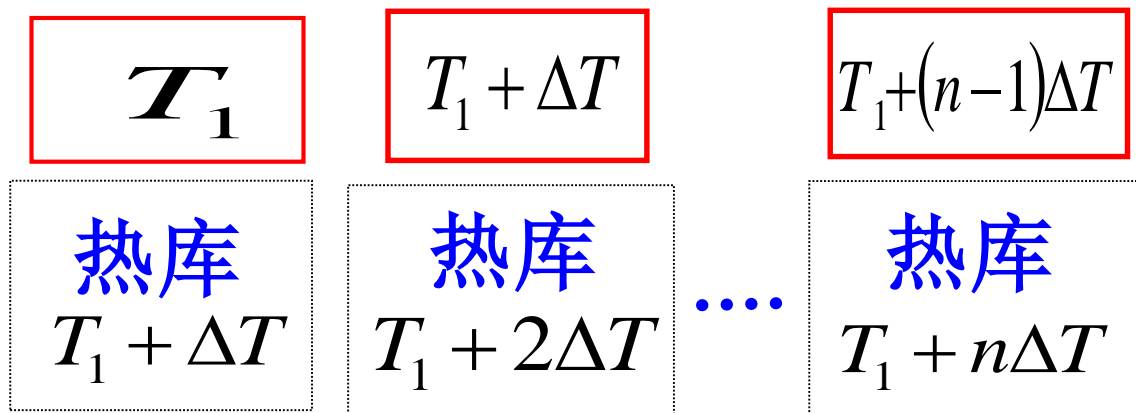
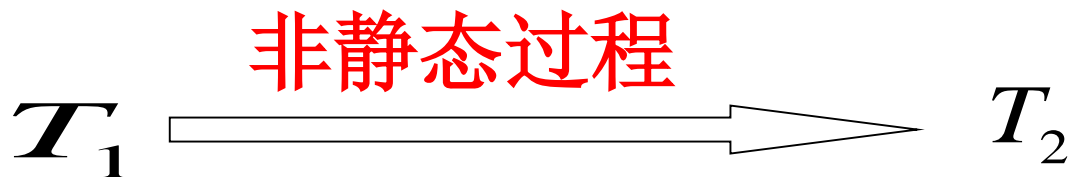


过程时间  $\sim 1$  秒      弛豫时间  $< 10^{-3}$  s



## 例 准静态传热

$$T_2 = T_1 + n\Delta T$$



每一微小过程均是平衡过程

➤ 描写平衡态的宏观物理量称为物态参量  
(态参量)

例如：气体的  $P$ 、 $V$ 、 $T$

一组态参量  $\xrightleftharpoons[\text{对应}]{\text{描述}}$  一个平衡态

➤ 态参量之间的函数关系称为物态方程

$$f(P, V, T) = 0$$

# 理想气体

宏观定义：严格遵守气体三定律（波义尔-马略特定律、查理定律、盖-吕萨克定律）

理想气体温标

实际气体理想化： $P$  不太高  $T$  不太低

若不满足上述条件：

在理想气体理论基础上加以修正

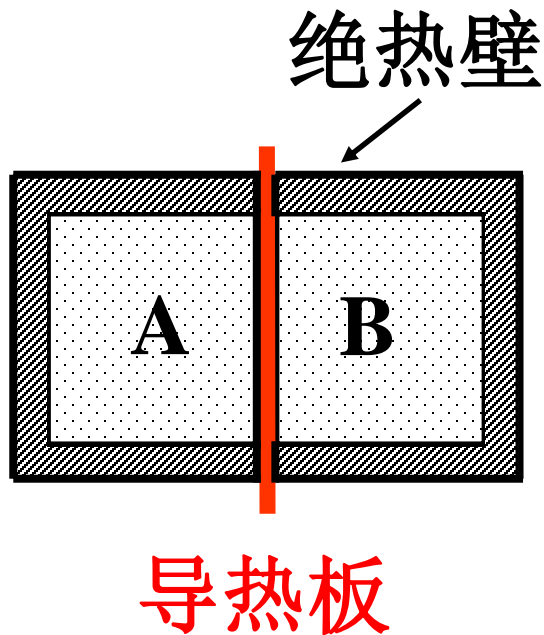
# 热力学第零定律和温度

**热平衡**：两系统在热接触情况下，有分子热运动能量的传递，相当长时间后达到的共同平衡态称为热平衡态

## 温度

实验表明：

若 A 与 C 热平衡  
B 与 C 热平衡 } 同一平衡态，则 A 与 B 热平衡



“分别与第三个系统处于同一热平衡态的两个系统必然也处于热平衡。”

## ——热平衡定律（热力学第零定律）

**温度：**处于同一热平衡态下的热力学系统所具有的共同的宏观性质，称为温度

一切处于同一热平衡状态的系统具有相同的温度

温度取决于系统内部分子（对质心）的热运动状态，与系统的整体运动无关。

温标：温度的数值标度

## 一. 理想气体温标

实验告诉我们：一定质量的理想气体，它的 $PV$ 乘积只决定于温度 $T$

水的三相点有确定的温度，设为 $T_3$

设一定质量的理想气体，在 $T_3$ 的温度下的压强和体积为 $P_3V_3$

以 $PV$ 表示一定质量的理想气体在任意温度  $T$  时的压强和体积，就有 
$$\frac{T}{T_3} = \frac{PV}{P_3V_3}$$

$$\frac{T}{T_3} = \frac{PV}{P_3V_3}$$

规定：理想气体温标的温度单位为 **K (Kelvin)**,

规定：水的三相点温度为  **$T_3=273.16\text{K}$**

$$T = 273.16 \frac{PV}{P_3V_3}$$

只要测定了某状态的压强和体积的值，就可以确定该状态的温度

## 二. 热力学温标 $T$

也规定：单位K (Kelvin),

也规定：水的三相点  $T_3=273.16\text{K}$

热力学温标=理想气体温标（在有效范围内）

热力学温标是从热量的角度来定义的，它不依赖测温物质及其测温属性，在所有范围适用（以后讲）



### 三. 摄氏温标 $t$

1大气压下，冰化为水定为  $t = 0^{\circ}\text{C}$

水变为水汽定为  $t = 100^{\circ}\text{C}$

水的三相点测得  $t_3 = 0.01^{\circ}\text{C}$

$$\therefore t = (T - 273.15)^{\circ}\text{C}$$

### 四. 华氏温标 $t_F$

$$t_F = \left(32 + \frac{9}{5}t\right)^{\circ}\text{F} \begin{cases} \text{水的冰点 } t_F = 32^{\circ}\text{F} \\ \text{水的沸点 } t_F = 212^{\circ}\text{F} \end{cases}$$

$$t_F = 100^{\circ}\text{F} \rightarrow t = 37.8^{\circ}\text{C}$$

# 理想气体状态方程

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$

$M$  -- 质量

$\mu$  -- mol 质量

$V$  -- 理气活动空间

$R$  -- 普适气体恒量

$$R = 8.31 \text{ J/K.mol}$$

# 常用形式

$$M = Nm \quad \mu = N_A m$$

系统内有  $N$  个分子

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$$

每个分子质量  $m$

$$PV = \frac{M}{\mu} RT$$

$$P = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T$$

$$\boxed{P = nkT} \quad n = \frac{N}{V} \quad \text{分子数密度}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{玻耳兹曼常数}$$

# 热力学系统由大量粒子组成

1) 标况  $P = 1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273}$$
$$= 2.69 \times 10^{25} / \text{m}^3$$

十亿亿亿

2) 超高真空  $P = 10^{-13} \text{ mmHg}$   $T = 273 \text{ K}$

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{10^{-13} \times 1.013 \times 10^5}{760 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273}$$

$$= 3.54 \times 10^9 / \text{m}^3$$

十亿

大量、无规  统计方法



讨论

## 1. 理气状态方程

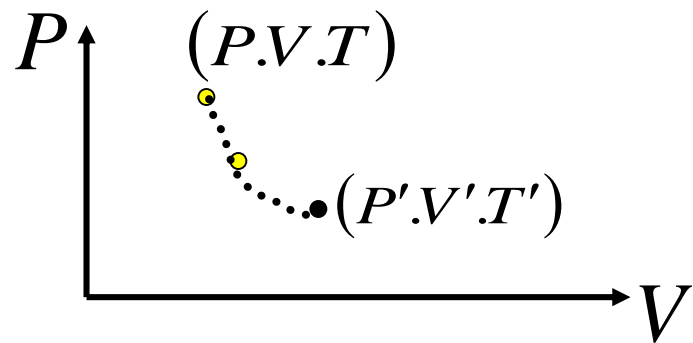
$$PV = \frac{M}{\mu} RT \quad PV = \nu RT$$

$$P = nkT$$

## 2. 不漏气系统各状态的关系

$$\frac{PV}{T} = C$$

### 3. $P$ - $V$ 图



$P$   $V$  图上一个点代表一个平衡态，  
一条线代表一个准静态过程

通常还画  $P$ - $T$ 、 $P$ - $V$ 、 $T$ - $V$ 、 $T$ - $E$  图

# 分子动理论





# 分子动理论

1. 理想气体的压强和温度
2. 能量均分定理
3. 麦克斯韦速率分布律
4. 玻耳兹曼分布
5. 气体分子的平均自由程
6. 范德瓦耳斯方程
7. 输运过程

# 基本内容:

1. 平衡状态下，宏观状态参量与微观量的关系  
以压强与微观量关系的推导体会统计方法

思路：建模型（理想气体、真实气体）

用统计方法

分析结果 得出结论

2. 平衡态下 微观量的统计分布规律  
介绍三个统计规律（宏观表现）

# 理想气体的微观假设(微观模型)

## ——对单个分子的力学性质的假设

1. 分子当作质点，不占体积

(因为分子的线度 $\ll$ 分子间的平均距离)

2. 分子之间除碰撞外，无相互作用力

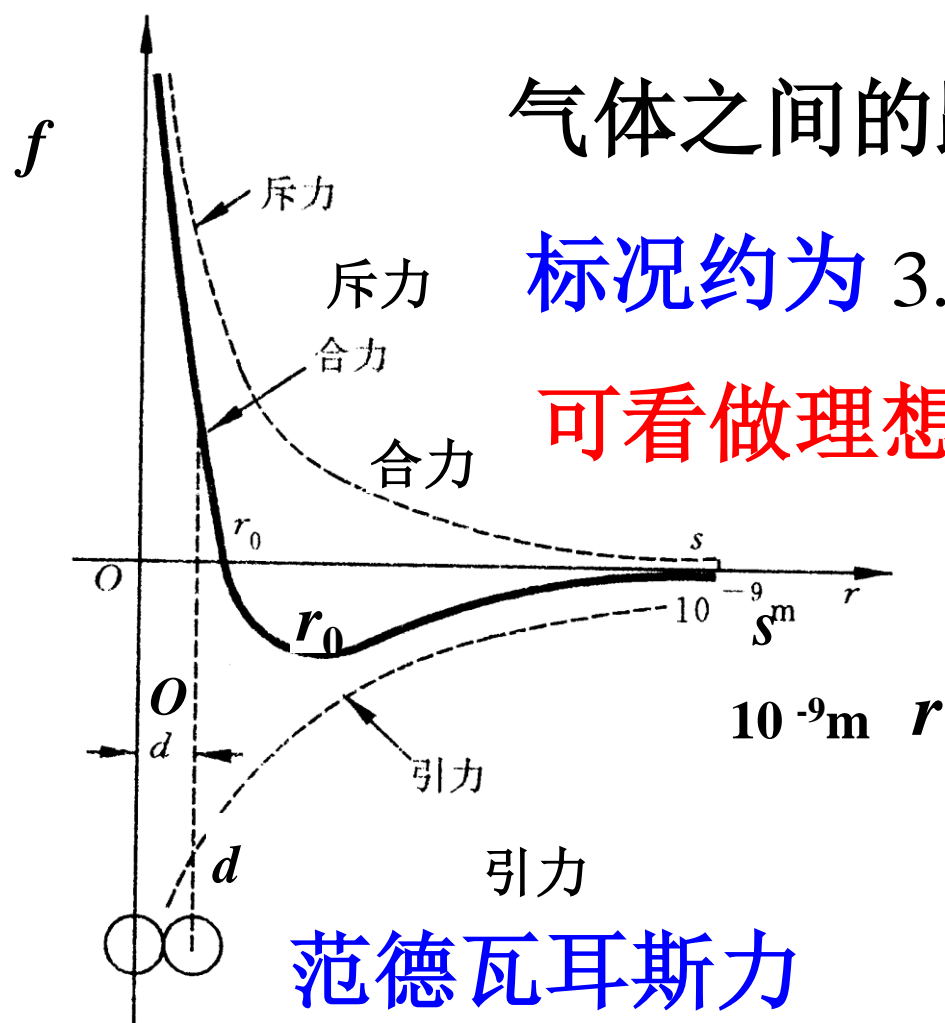
3. 分子之间是弹性碰撞(动能不变)

4. 分子服从牛顿力学

气体之间的距离  $r > 8r_0$

标况约为  $3.3 \times 10^{-9} \text{ m}$

可看做理想气体



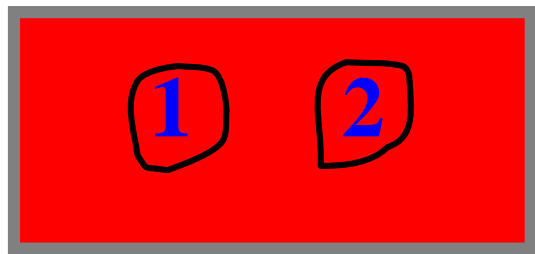
范德瓦耳斯力

分子数目太多，无法解这么多的联立方程。即使能解也无用，因为碰撞太频繁，运动情况瞬息万变。**必须用统计的方法来研究。**

平衡态时 微观量分布的等几率假设的必要性

- 因为宏观量是某些**微观量的平均值**
- 平衡态时各处**宏观量相同**，所以用系统中 任何部分气体计算出的微观量的**平均值必须相同**
- 分子又是处于不断地无规的运动中，所以必须假设平衡态时微观量分布等几率

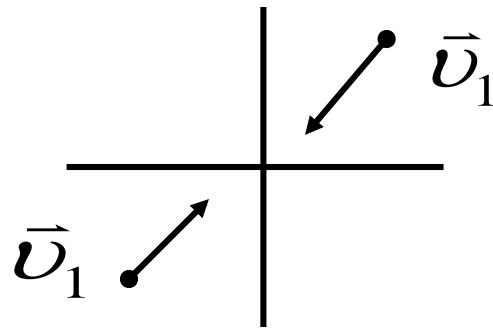
平衡态情况下，温度处处相同，温度与分子运动速率的平均值有关，因此要求在各处计算的速率平均值必须相同



在1区和2区计算的  
平均值相同

计算平均  
值的公式

$$\bar{v} = \frac{\sum_i N_i v_i}{\sum_i N_i}$$



分子速率分布  
各处等几率

# 速度取向各方向等几率

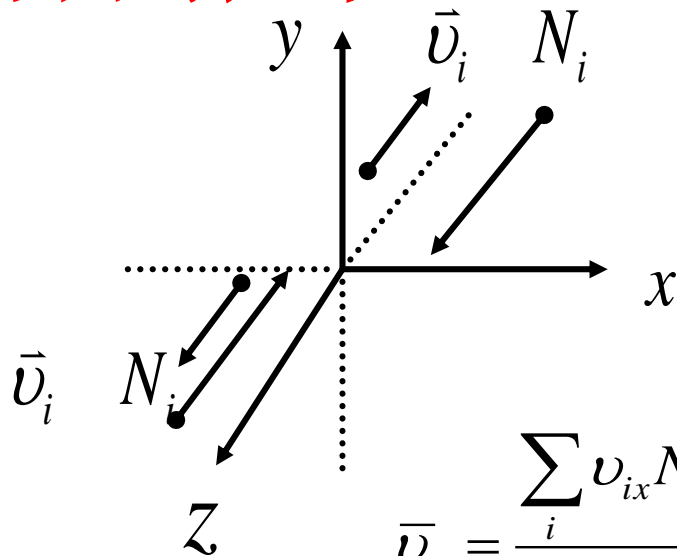
结果:

$$\overline{\vec{v}} = 0$$

$$\overline{v}_x = \overline{v}_y = \overline{v}_z$$

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

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



$$\overline{v}_x = \frac{\sum_i v_{ix} N_i}{\sum_i N_i}$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_i v_{ix}^2 N_i}{\sum_i N_i}$$

分子在各处分布的等几率假设

无外场时 分子在各处出现的概率相同

结果: 
$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}$$

分子数密度处处相同

注意: 平衡态



# 气体分子运动论的压强公式

**压强：**大量分子碰单位面积器壁的平均作用力

**系统：**理想气体 平衡态 忽略重力

设  $N$  个 同种分子 每个分子质量  $m$

分子数密度  $n = N/V$  足够大

速度为  $\bar{v}_i$  的分子数密度  $n_i = N_i/V$

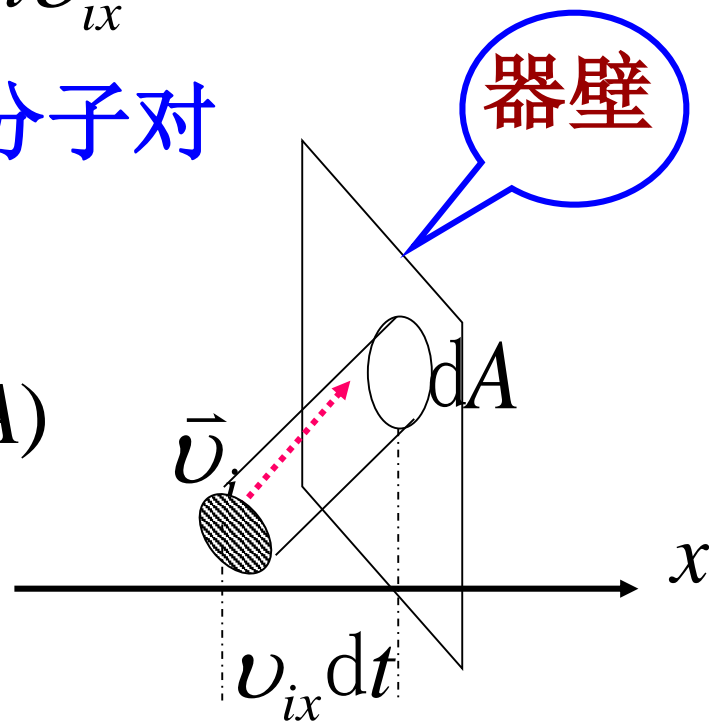
$$N = \sum N_i, \quad n = \sum n_i$$

取器壁上小面元  $dA \gg$  分子截面面积

第1步：一个分子碰壁 对 $dA$ 的冲量设该分子速度为  $\vec{v}_i$  冲量是  $2m v_{ix}$

第2步： $dt$ 时间内所有  $\vec{v}_i$  分子对 $dA$ 的冲量

$$\begin{aligned} dI_i &= (2m v_{ix})(n_i v_{ix} dt dA) \\ &= 2n_i m v_{ix}^2 dt dA \end{aligned}$$



### 第3步：dt时间内所有分子对dA的冲量

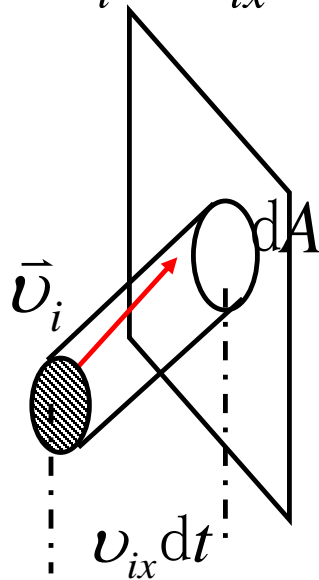
$$\begin{aligned} dI &= \sum_{v_{ix} > 0} dI_i = \frac{1}{2} \sum_i dI_i \\ &= \sum_i n_i m v_{ix}^2 dt dA \end{aligned}$$

### 第4步：由压强的定义得出结果


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

$$dI_i =$$

$$2n_i m v_{ix}^2 dt dA$$



$$\begin{aligned}
 P &= \frac{dF}{dA} = \frac{dI}{dt dA} = \sum_i n_i m v_{ix}^2 \\
 &= \sum_i \frac{N_i}{V} m v_{ix}^2 \\
 &= \frac{m}{V} \sum_i N_i v_{ix}^2 \qquad \overline{v_x^2} = \frac{\sum_i N_i v_{ix}^2}{N}
 \end{aligned}$$



$$P = nm \overline{v_x^2}$$

或  $P = \frac{1}{3} mn \overline{v^2}$

$$P = \frac{1}{3} mn \overline{v^2}$$

分子的平均平动动能

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

还可表示成

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t}$$

压强公式指出: 有两个途径可以增加压强

- a) 增加分子数密度  $n$  即增加碰壁的个数
- b) 增加分子运动的平均平动动能  
即增加每次碰壁的力度

压强只有统计意义，不能赋予单个分子

思考：

1. 推导过程中为什么不考虑小柱体内会有速度为  $\vec{v}_i$  的分子被碰撞出来？
2. 如果考虑分子间有引力存在压强的数值与理想气体模型时的压强数值相比应该是大些还是小？
3. 为什么不考虑切向力？
4. 压强的涨落如何？



# 温度的统计意义

$$P = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t \quad P = nkT$$
$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

1. **温度** 是大量分子的集体行为，是统计的结果 ( **$N$** ——数目少无意义)
2. **物理意义**：温度是分子热运动剧烈程度的量度

### 3. 分子运动的平均平动能

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

➤ 在温度  $T$  的情况下，分子的平均平动能与分子种类无关

如在相同温度的平衡态下氧气和氮气分子的平均平动能相同



# 气体分子运动的方均根速率

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

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} = \frac{3kN_A T}{mN_A} = \frac{3RT}{\mu}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

## 讨论

### 1.应记住几个数量级

#### 1) 标况下，分子的平均平动动能

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon}_t &= \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 \\ &= 5.6 \times 10^{-21} \text{J} = 3.5 \times 10^{-2} \text{eV}\end{aligned}$$

平动动能1eV对应的温度约为7700K

一般金属的逸出功是 几个 eV

## 2) 氧气的方均根速率

$$\begin{aligned}\sqrt{v^2} &= \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{32 \times 10^{-3}}} \\ &= 461 \text{ m/s}\end{aligned}$$

一般气体方均根速率  $\sqrt{v^2} \sim 10^2 - 10^3 \text{ m/s}$

3) 标况下, 分子数密度  $n \approx 10^{25} / \text{m}^3$

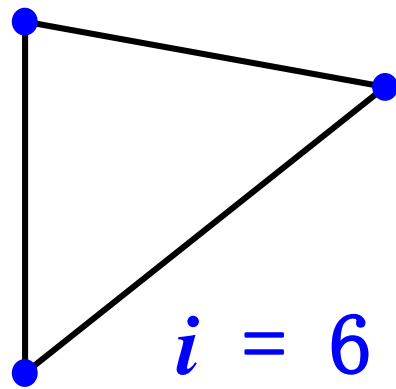
# 能量均分定理

## 一、自由度：描述位置所需的最少坐标数

1. 由运动的质点：三个平动自由度  $t = 3$
2. 自由运动的刚体：三个平动自由度  $t = 3$ ，三个转动自由度  $r = 3$ ，没有振动自由度  $\nu = 0$
3. 质点系：三个平动自由度  $t = 3$ ，三个转动自由度  $r = 3$ ，其余为振动自由度  $\nu = 3N - 6$

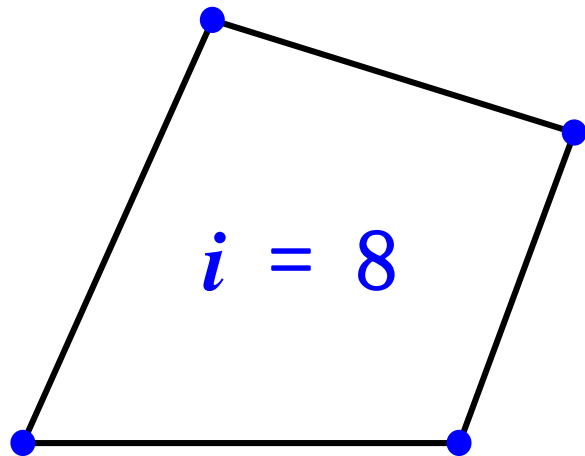
存在一个约束，  
由度就降低一个

理想气体分子是由原子  
组成——质点系



## 1. 单原子分子

如 He, Ne, Ar等 .....  $t = 3$



## 2. 双原子分子 如: $\text{O}_2$ , $\text{H}_2$ , $\text{CO} \dots$

质心C平动:

$$t = 3 \quad (x, y, z)$$

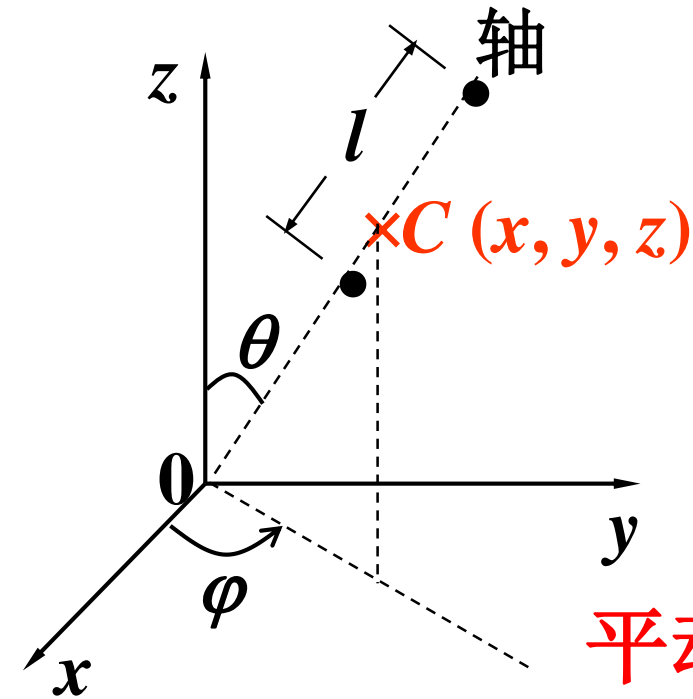
轴的取向:

$r$  ..... 转动自由度,

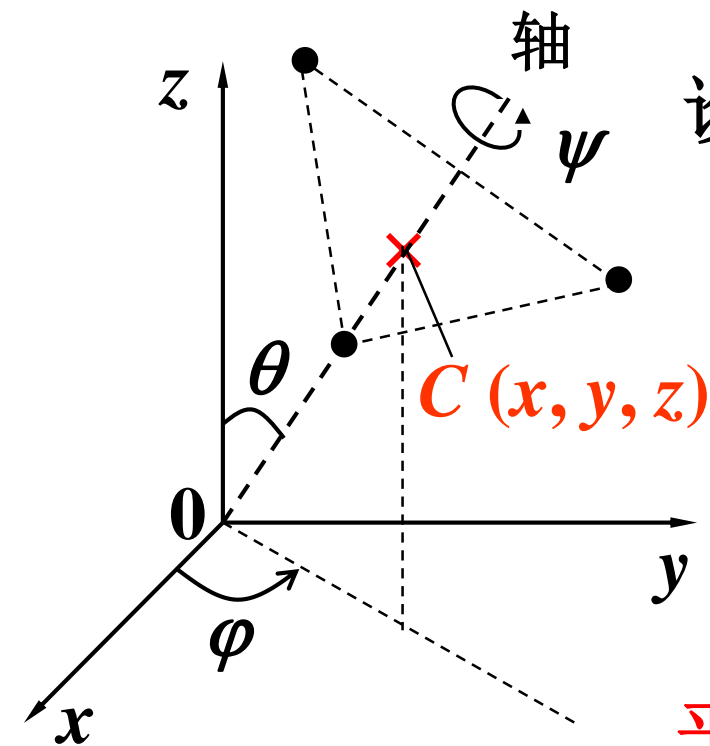
$$r = 2 \quad (\theta, \varphi)$$

平动和转动自由度共有5个

若是非刚性分子, 距离  $l$  变:  $\nu = 1 \quad (l)$



### 3. 多原子分子 如: $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_3$ , ...



设分子中的原子数为 $N$

总自由度:

$t = 3$  (质心坐标  $x, y, z$ )

$r = 3 (\theta, \varphi, \psi)$

平动和转动自由度共有6个

振动自由度  $\nu = 3N - 6$

## 二. 能量按自由度均分原理

条件：在温度为 $T$ 的平衡态下

1. 每一平动自由度具有相同的平均动能

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$$

每一平动自由度的平均动能为  $\frac{1}{2} kT$

2. 平衡态 各自由度地位相等

所以每一转动自由度、每一振动自由度也具有

相同的平均动能其值也为  $\frac{1}{2} kT$



3.表述 在温度为 $T$ 的平衡态下, 物质(汽 液 固)  
分子每个自由度具有相同的平均动能

讨论

1)能量分配 没有占优势的自由度

2)注意红框框中“词”的物理含义

物质: 对象无限制——普遍性的一面

平衡态: 对状态的限制

平均动能: 平均——统计的结果

3)由能均分原理可得，平衡态下每个分子的平均动能

$$\bar{\varepsilon}_K = \bar{\varepsilon}_t + \bar{\varepsilon}_r + \bar{\varepsilon}_v = \frac{kT}{2}(t + r + v)$$

4)关于振动自由度(分子中原子之间距离的变化)

简谐振动  $\bar{\varepsilon}_K = \bar{\varepsilon}_P$

每个振动自由度还具有 $kT/2$ 的平均势能

5)一个分子的总平均能量

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_K + \bar{\varepsilon}_P = \frac{kT}{2}(t + r + 2v)$$

能量均分定理的更普遍的说法是：  
能量中每具有一个平方项，就对应一个  $kT/2$  的平均能量

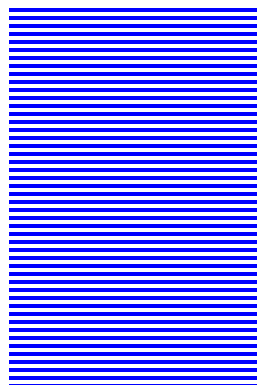
（对平动、转动、振动都适用）

一般来说，分子有平动、转动、振动动能。  
根据量子理论，分子平动、转动、振动能量都是分立的，而且  $t$ ， $r$ ， $v$  的能量间距不同。



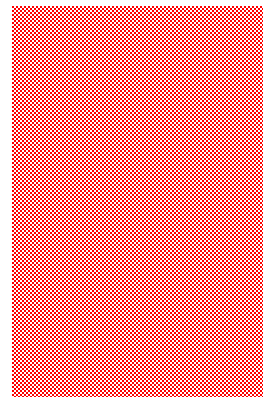
振动能级  
间隔大

( $\sim 10^{-2} - 10^{-1}$  eV)



转动能级  
间隔小

( $\sim 10^{-3} - 10^{-5}$  eV)



平动能级更小可  
以看作连续

## 6)刚性分子

一般情况下( $T < 10^3 \text{ K}$ ), 振动能级间隔大, 极少跃迁

不起交换能量作用

.....称为 振动自由度  $\nu$  “冻结”

这时分子可视为刚性分子

另外在低温下 (例如低于几十K), 则转动自由度  $r$  也会 “冻结”, 只有平动动能

一般温度下，只需考虑平动动能和转动动能，  
分子内原子间距不会变化。即振动自由度  $\nu = 0$   
即 刚性分子

7) 刚性分子的平均能量只包括平均动能

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_K = \frac{1}{2} kT (t + r) = \frac{i}{2} kT$$

刚性

单原子分子

双原子分子

多原子分子

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{6}{2} kT$$

### 三. 理想气体的内能

$N$ 个粒子组成的系统 分子热运动能量

内能定义:

系统内 所有分子平均能量和分子间作用的平均势能 之总合

对于理想气体分子间作用力  $f = 0$

所以分子间作用势能之和为零内能为

$$\therefore E = \sum_i \bar{\varepsilon}_i$$

刚性理想气体分子系统分子内部势能  
也为零所以内能为

$$E = \sum_i \bar{\varepsilon}_{iK}$$

1mol刚性理想气体分子系统其内能为

$$E_0 = N_A \cdot \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$$

$$\nu \text{ mol} \quad E = \nu E_0 = \frac{i}{2} \nu RT$$



1)一般情况下 不加说明把分子看作刚性分子

2)理气内能是温度的单值函数

一般情况  $E = E(T, V)$

$$E_0 = \frac{3}{2} RT \quad (\frac{5}{2} RT \quad \frac{6}{2} RT)$$

3)内能与机械能

机械能——有序

内能——无序

# 麦克斯韦速率分布律

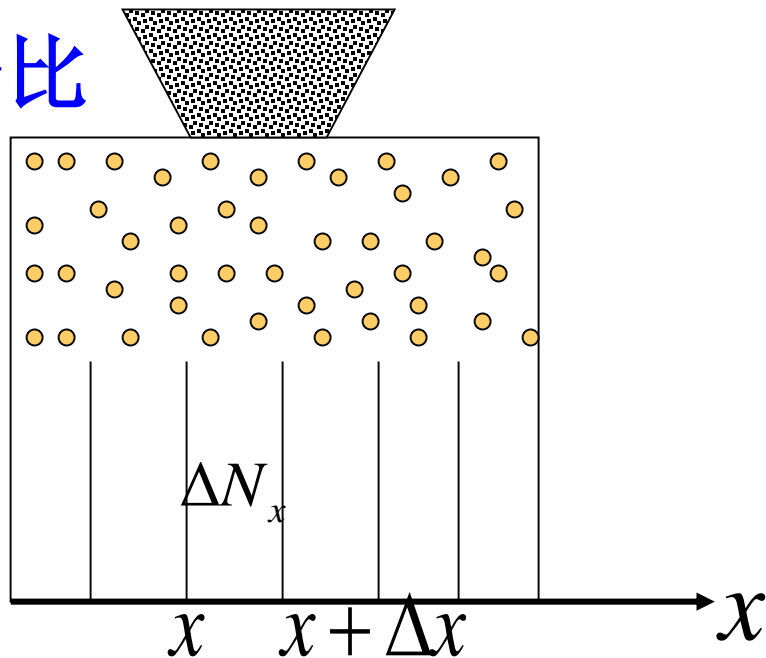
以伽耳顿板为例：研究粒子按坐标分布规律

$x$  附近  $\Delta x$  间隔内 粒子数  $\Delta N_x$

占总分子数  $N$  的百分比

$$P_x = \frac{\Delta N_x}{N}$$

概率  $P_x = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Delta N_x}{N}$



取微分量,  $x$  附近  $dx$  间隔内粒子数  $dN_x$ ,  
占总分子数  $N$  的百分比

$$P_x = \frac{dN_x}{N}$$

概率  $P_x = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{dN_x}{N}$

粒子按坐标的统计分布律

## 2. 结论

### 1) 统计分布的基本方法分间隔

坐标分布  $x - x + dx \quad \frac{dN_x}{N}$

速率分布  $v - v + dv \quad \frac{dN_v}{N}$

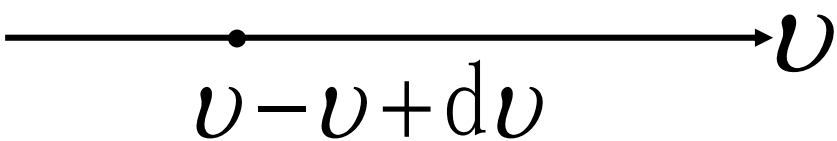
能量分布  $\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon \quad \frac{dN_\varepsilon}{N}$

### 2) 偶然和必然

### 3) 统计分布的涨落

## 二. 分布函数及其意义

以速率分布函数为例

1. 分间隔 

2. 概率

$$\frac{dN_v}{N} \text{ 与 } v \text{ 和 } dv \text{ 有关}$$

分析上式发现 和  $dv$  有关 存在人为因素  
物理上需要的是只与  $v$  有关的关系

### 3.速率分布函数 $f(v)$

用 $dv$ 去除 $\frac{dN_v}{N}$ 得到一个新的关系

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

速率分布函数

只与速率 $v$ 有关，或说只是 $v$ 的函数

## 讨论

### 1) $f(v)$ 的意义

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

分子速率在  $v$  附近

单位速率间隔内的分子数占  
总分子数的百分比

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

分子速率在  $v-v+dv$

间隔内的分子数占  
总分子数的百分比

$$Nf(v)dv = dN_v$$

分子速率在  $v-v+dv$   
间隔内的分子数

## 2) $f(v)$ 的性质

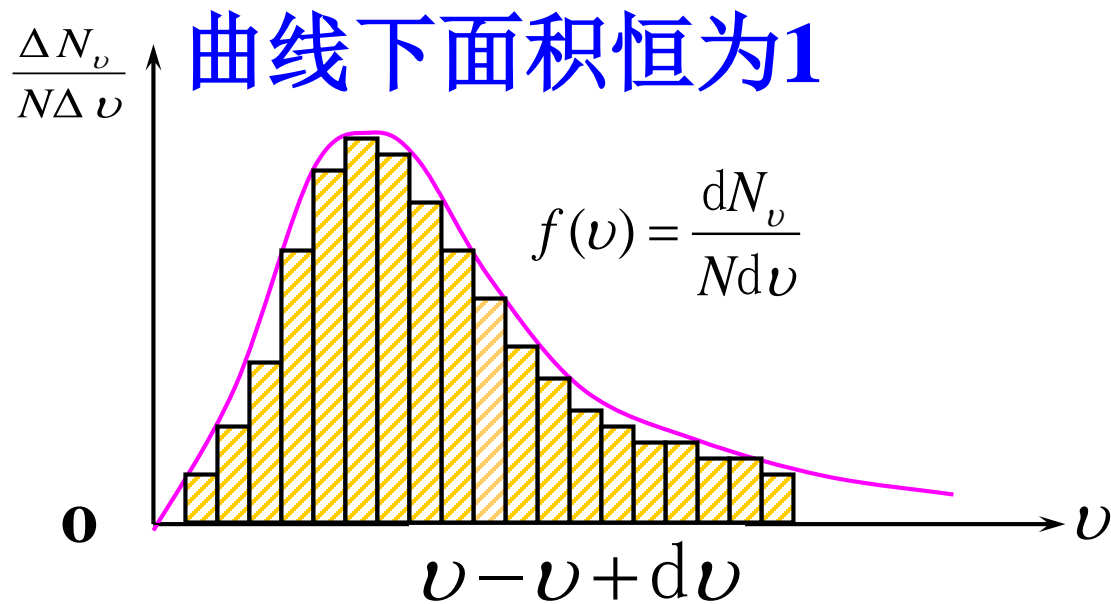
$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$$

归一性质

$$= \int_{(v=0)}^{(v=\infty)} \frac{dN_v}{N}$$



$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \quad \text{几何意义}$$



### 3) 分布函数的普遍意义

$$f(\vec{v}) = \frac{dN_{\vec{v}}}{N d\vec{v}} = \frac{dN_{\vec{v}}}{N dv_x dv_y dv_z}$$

$$\vec{v} - \vec{v} + d\vec{v}$$

$$v_x - v_x + dv_x$$

$$v_y - v_y + dv_y$$

$$v_z - v_z + dv_z$$

$$F(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{dN_{\vec{r}\vec{v}}}{N d\vec{r} d\vec{v}}$$

$$\vec{v} - \vec{v} + d\vec{v}$$

$$\vec{r} - \vec{r} + d\vec{r}$$

$$f(\varepsilon) = \frac{dN_{\varepsilon}}{N d\varepsilon}$$

$$\varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$$

### 三. 麦克斯韦速率分布函数

系统：理想气体 平衡态

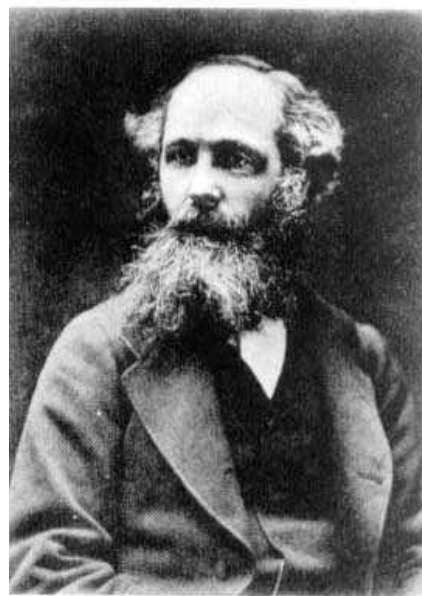
自由空间

#### 1. 麦氏速率分布函数

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

$$f(v) \propto v^2, \propto e^{-v^2}$$

必定存在一个极大值



麦克斯韦

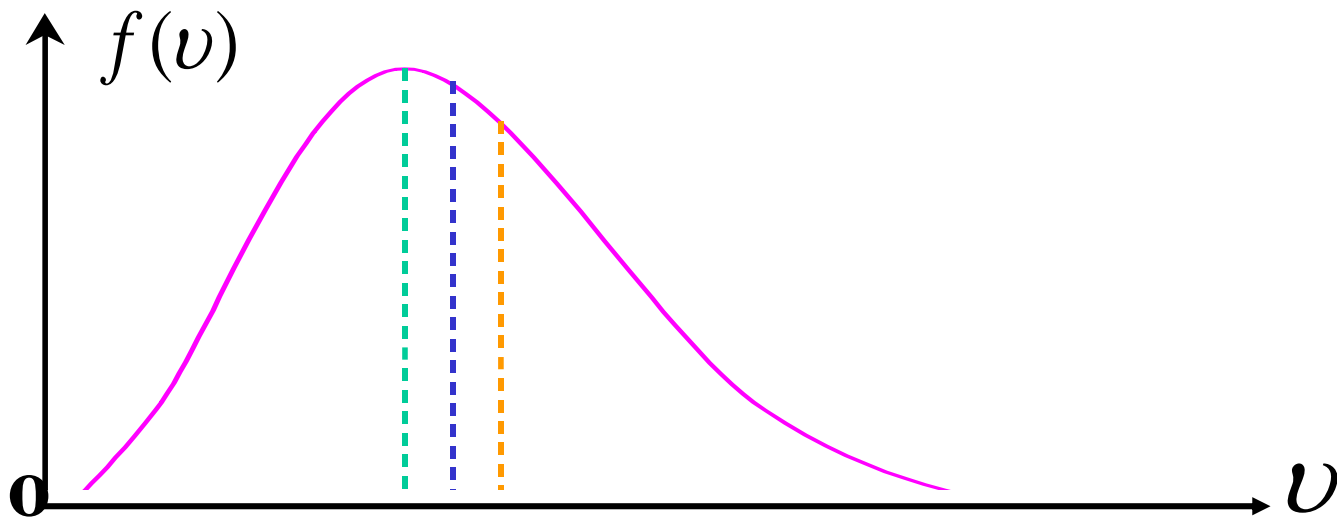
$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

**0° C 时,氧气分子速率分布的粗略情况**

<b>100 m/s</b>	<b>1以下</b>	<b>1~2</b>	<b>2~3</b>	<b>3~4</b>	<b>4~5</b>	<b>5~6</b>	<b>6~7</b>	<b>7~8</b>	<b>8~9</b>	<b>9以上</b>
<b>%</b>	<b>1.4</b>	<b>8.1</b>	<b>16.5</b>	<b>21.4</b>	<b>20.6</b>	<b>15.1</b>	<b>9.2</b>	<b>4.8</b>	<b>2.0</b>	<b>0.9</b>

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

## 2. 麦氏速率分布函数曲线



# 麦克斯韦速率分布律的实验验证

1920. Stern 实验    1934. 葛正权 实验

1955. Millet and kusch 实验

## 葛正权实验

O --- 铋蒸气源,

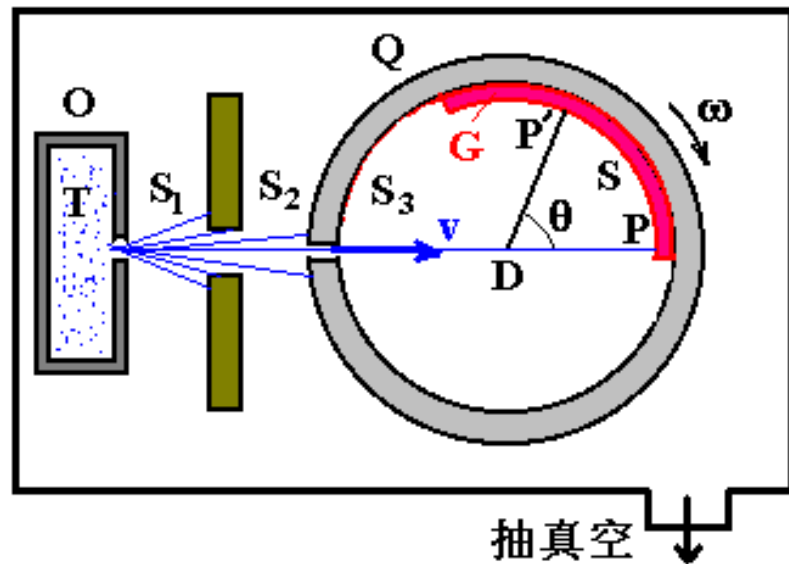
温度为 $T$

$S_1, S_2, S_3$  --- 狭缝

Q --- 圆筒, 转速可达

500转/秒

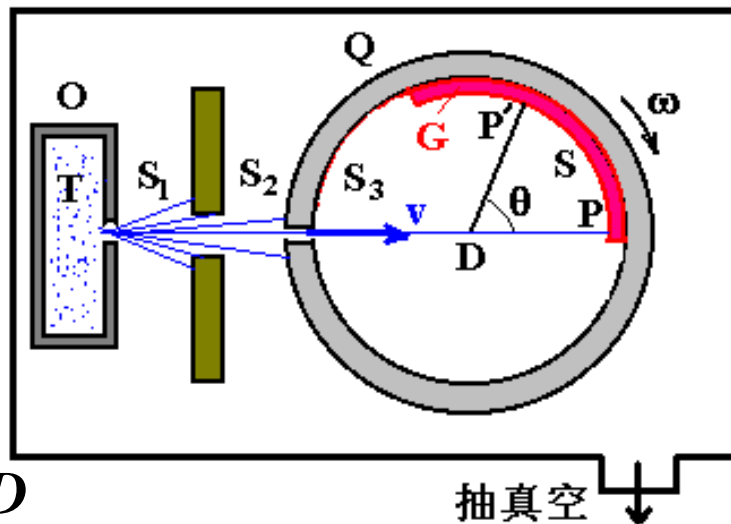
G --- 玻璃薄板



实验的物理思想: 设速率为 $v$  的分子沉积在 $P'$ 处,

飞行时间  $t = \frac{D}{v}$

弧长 $PP' = S$



$$S = \frac{D}{2} \cdot \theta = \frac{D}{2} \omega t = \frac{D}{2} \omega \cdot \frac{D}{v}$$

$$\therefore v = \frac{D^2 \omega}{2S}$$

一定的  $S$  值相应于一定的分子速率  $v$

实验中,圆筒转动约十几小时;  
用测微光度计测定薄玻璃板上各处分子的  
沉积厚度

$$v = \frac{D^2 \omega}{2S}$$

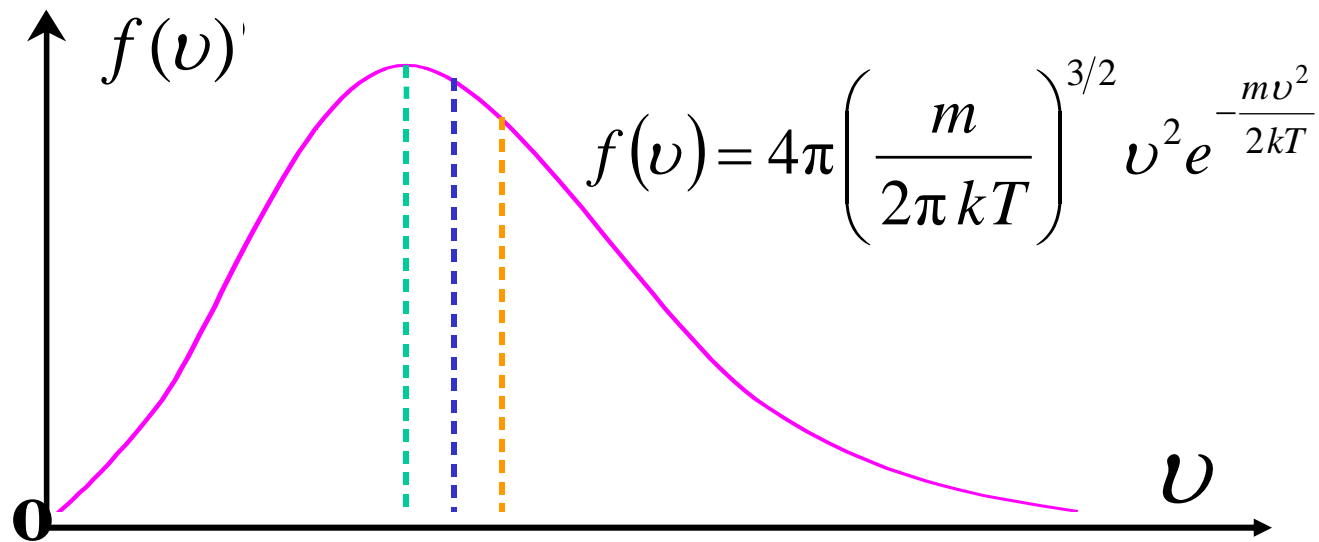
分子的沉积厚度  
随S的变化关系



分子数与速  
率  
的关系

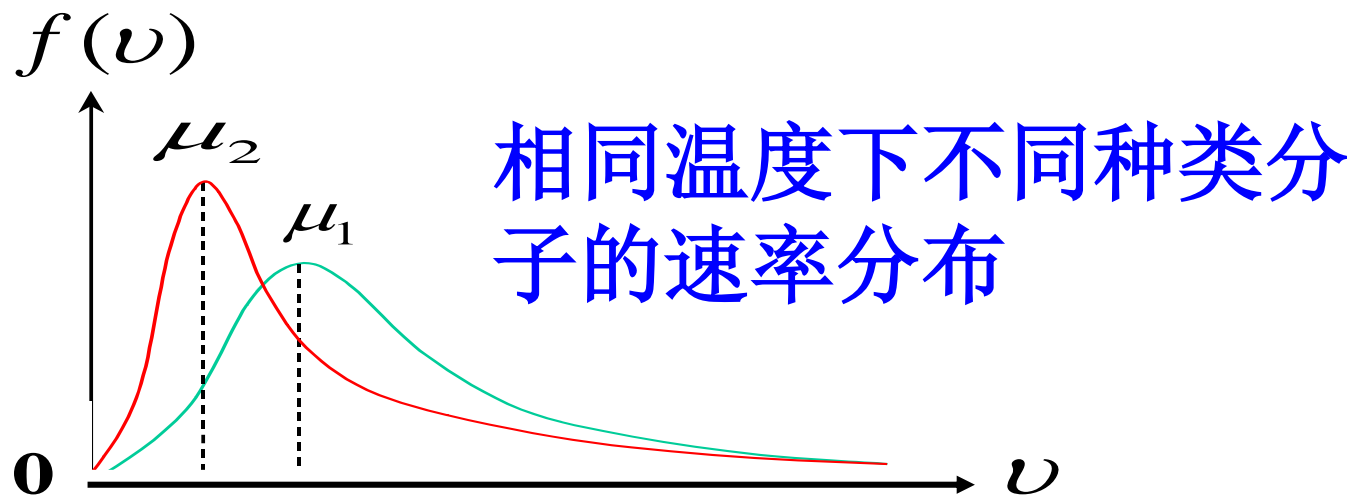
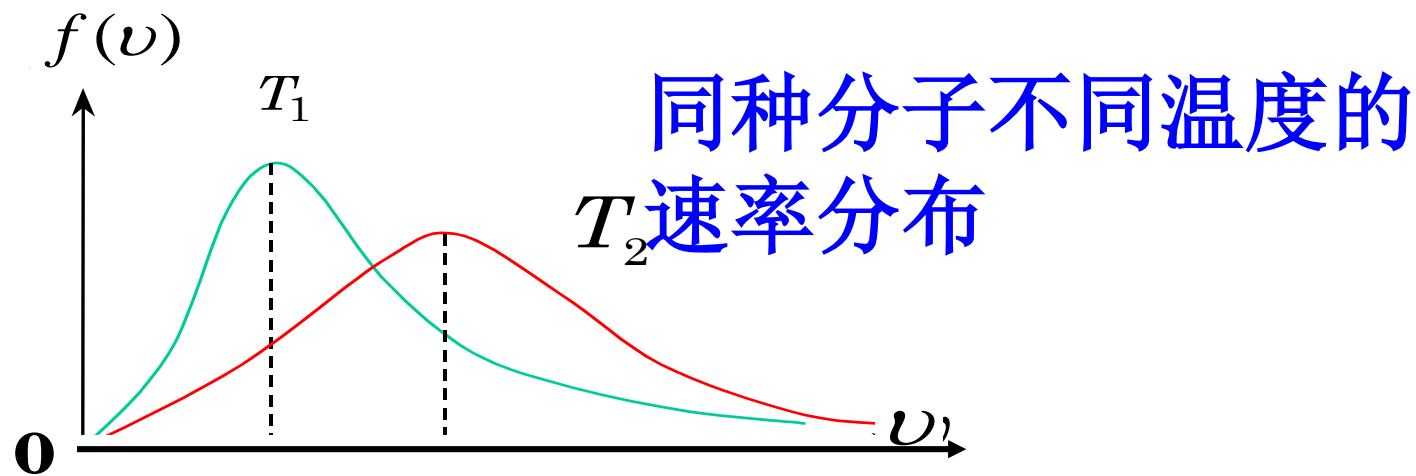
实验结果：符合麦克斯韦速率分布率





➤ 最概然速率  $v_p$   $f(v_p)$  最大

令  $\frac{df(v)}{dv} = 0$  得  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$



# 速率平均值

平均值计算式为  $\bar{v} = \frac{\int_{(\text{某区间})} v dN_v}{\int_{(\text{某区间})} dN_v}$

## 1. 计算全空间 速率的算术平均值

$$\bar{v} = \frac{\int_{(0)}^{(\infty)} v dN_v}{\int_{(0)}^{(\infty)} dN_v} = \frac{\int_0^{\infty} N v f(v) dv}{N} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

代入麦氏  
分布函数

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

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2\sqrt{a^{n+1}}}, \quad \text{Re } a > 0$$

得麦氏分布时  
的平均速率

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{\infty} v f(v) dv \\ &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \end{aligned}$$

## 2. 方均根速率

若求整个速率空间的方均根速率

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^{\infty} v^2 dN_v}{N} = \frac{\int_0^{\infty} v^2 N f(v) dv}{N} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$

麦氏系统(理气 平衡态)

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3RT}{\mu} \quad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

讨论

## 1) 平均值的计算公式注意上下区间的一致性

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

$$\bar{v} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v N f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

2) 对任意  $v$  的函数  $g(v)$ , 全体分子的  $g(v)$  的平均值, 都可以用速率分布函数求得

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

### 3) 三种速率

$$v_p \quad \bar{v} \quad \sqrt{v^2} \quad \text{每个系统均存在}$$

理想气体平衡态有麦氏速率分布

$$v_p = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$\sqrt{v^2} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

### 3. 麦克斯韦速率分布的简化形式

一般性的估算中可将分布函数简化

将  $dN_v \rightarrow \Delta N_v$   $dv \rightarrow \Delta v$

引进约化速率  $u = \frac{v}{v_p}$  则  $\frac{mv^2}{2kT} = \frac{v^2}{v_p^2} = u^2$   
 $\Delta v = v_p \Delta u$

麦氏分布函数简化为

$$f(v)\Delta v = \frac{\Delta N_v}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 \Delta u$$



如估算 $\text{O}_2$ 在  $T = 300 \text{ K}$  时，速率在  $790 \text{ m/s} \sim 800 \text{ m/s}$  区间内的分子数占总数的百分比

解：  $v = 790 \text{ m/s}$      $dv \approx \Delta v = 10 \text{ m/s}$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2 \times 8.31 \times 300}{32 \times 10^{-3}}} = 395 \text{ m/s}$$

$$u = \frac{v}{v_p} = \frac{790}{395} = 2$$

$$u = \frac{v}{v_p} = \frac{790}{395} = 2 \quad \Delta u = \frac{\Delta v}{v_p} = \frac{10}{395}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N_v}{N} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} u^2 \Delta u \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-4} \cdot 4 \cdot \frac{10}{395} = 0.42\% \end{aligned}$$

**如果取 $v=795\text{m/s}$ ，则结果为0.40%**

微观方法得到的  
压强公式

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

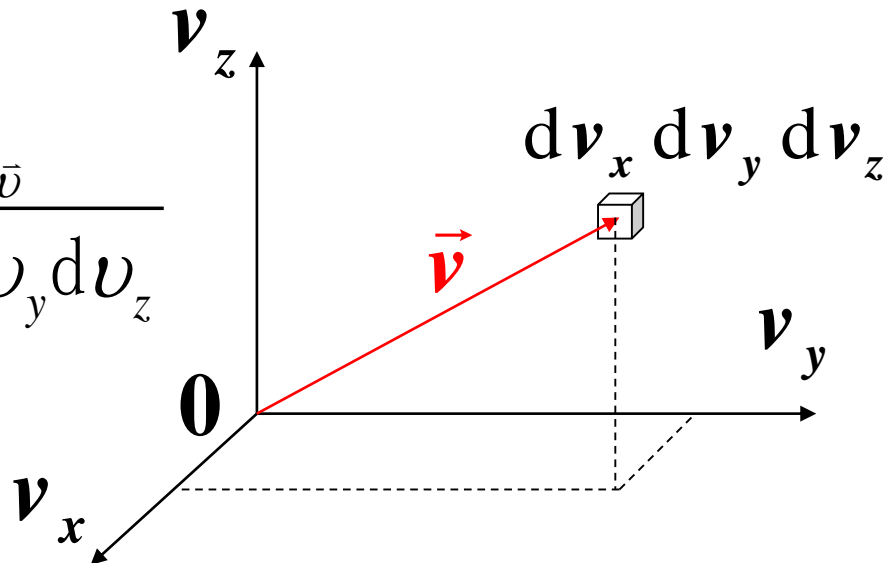
统计方法得到的  
方均根速率

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

$$P = nkT$$

∴理想气体的状态方程也可以用微观的方法导出

# 麦克斯韦速度分布

$$f(\vec{v}) = \frac{dN_{\vec{v}}}{Nd\vec{v}} = \frac{dN_{\vec{v}}}{Nd v_x d v_y d v_z}$$


$\vec{v} - \vec{v} + d\vec{v}$  间隔内各种速度均有

$$f(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$

$$f(\vec{v}) = \frac{dN_{\vec{v}}}{N \cdot dv_x dv_y dv_z} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$f(\vec{v}) = c_{\vec{v}} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$$

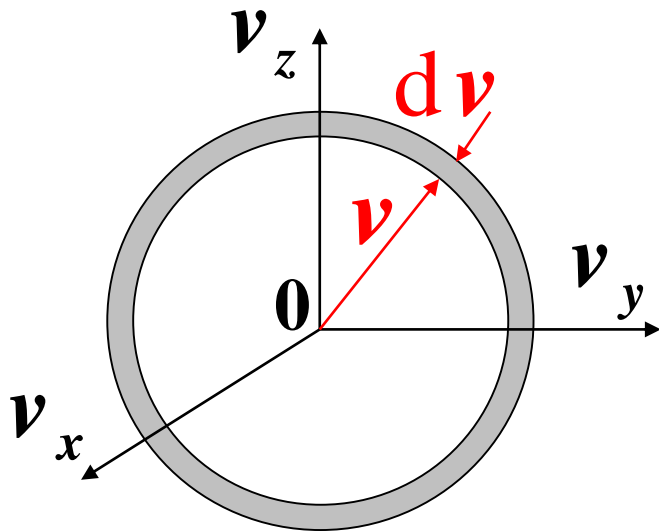
速度分布因子  
与分子动能相连

**讨论:** 由  $f(\vec{v}) \rightarrow f(v)$

若分子速度的大小被限制在  $v \rightarrow v + dv$  内，方向可以任意，  
这些分子的速度矢量端点都在  
半径为  $v$ , 厚度为  $dv$  的球壳内。

由于在平衡态时分子速度的方向是均匀分布的，  
取球壳的体积  $4\pi v^2 dv$  作为体积元，有

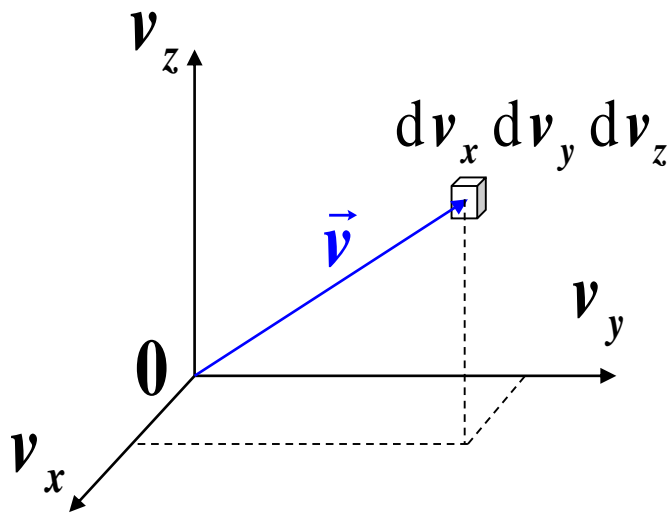
$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$



# 单位时间、单位面积上的分子碰壁数

各种速度方向、大小的分子都有，怎么办？

按速度空间来看，应对速度空间积分



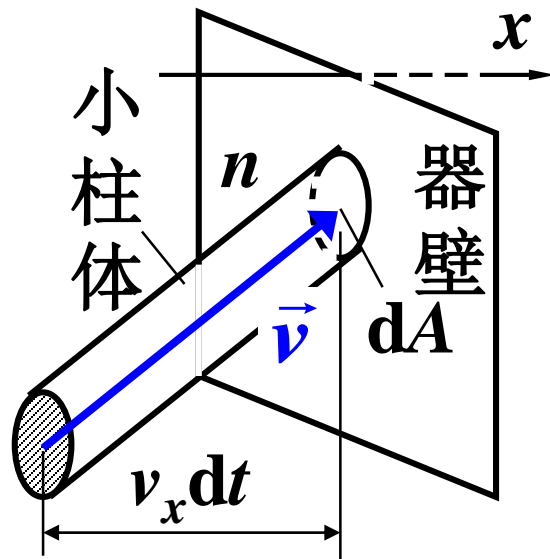
## 用小柱体法

➤ 先看对速度为  $\vec{v}$  的分子

作如图的小柱体，处于小柱体内的，是速度基本上为  $\vec{v}$  的分子，它们都能在  $dt$  时间内碰到面积  $dA$  上

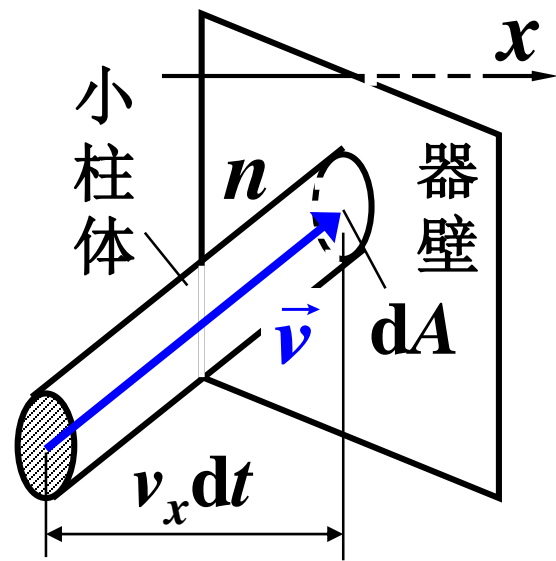
➤ 小柱体内的分子数为  $n v_x dt dA$

它们都能在  $dt$  时间内碰到面积  $dA$  上





- 我们应考虑以 $dA$ 为底的各种各样  $\vec{v}$  的小柱体，而且要考虑到  $\vec{v}$  有个分布
- 这就要用到麦克斯韦速度分布函数  $f(\vec{v})$



- 如图小柱体内，速度在  $\vec{v}$  附近，速度空间体积元  $dv_x dv_y dv_z$  内的分子数是

$$(n v_x dt dA) \cdot f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

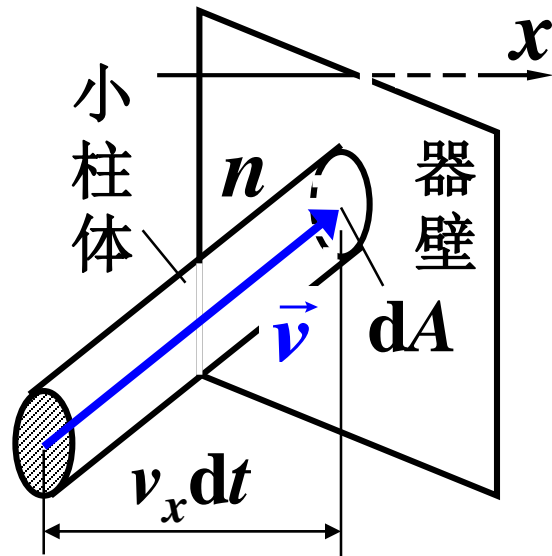
$$(nv_x dt dA) \cdot f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

➤ 把各种方向大小的  $\vec{v}$  ( $v_x v_y v_z$ ) 分子都考虑进来，就要积分：

单位时间里打到单位面积上的总分子数为

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} nv_x \cdot f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

(x,y,z)



$$\Gamma = \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n \cdot v_x \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$(x, y, z)$ 
←————→
 $f(\vec{v})$

$$= \int_0^{\infty} n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \sqrt{\frac{\pi 2kT}{m}} \sqrt{\frac{\pi 2kT}{m}} v_x dv_x$$


---

积分公式:

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \therefore \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_y^2}{2kT}} dv_y = \sqrt{\frac{\pi}{m/(2kT)}} \\ \therefore \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m v_z^2}{2kT}} dv_z = \sqrt{\frac{\pi}{m/(2kT)}} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned}
 \Gamma &= \int_0^{\infty} n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \sqrt{\frac{\pi 2kT}{m}} \sqrt{\frac{\pi 2kT}{m}} v_x \, dv_x \\
 &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x \, dv_x \\
 &= n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \frac{kT}{m} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}
 \end{aligned}$$

化简一下  $= \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$

单位时间、单位面积上的分子碰壁数

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

例. 如图所示, 已知:  $p_0 \gg p_{\text{外}}$ , 体积  $V$ ,  $T$  保持不变, 小孔面积  $\Delta A$

求: 压强由  $p_0 \rightarrow \frac{1}{2} p_0$  的时间  $\Delta t$

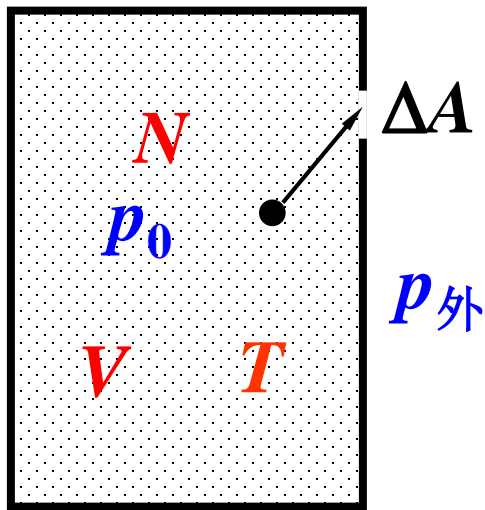
【解】 设  $t$  时刻容器内分子数为  $N$ ,

则:  $dN = -\Gamma \Delta A dt$

按麦氏分布的  $\Gamma$ ,

$$dN = -\frac{N}{4V} \bar{v} \cdot \Delta A dt$$

$$\therefore \frac{dN}{N} = -\frac{\bar{v}}{4V} \Delta A dt$$



由  $p = \frac{N}{V}kT$ , 有:  $\frac{dp}{p} = -\frac{\bar{v}}{4V} \Delta A dt \Rightarrow \int_{p_0}^{p_0/2} \frac{dp}{p} = -\int_0^{\Delta t} \frac{\bar{v}}{4V} \Delta A \cdot dt$

得:  $\Delta t = \frac{4V}{\bar{v} \cdot \Delta A} \ln 2$

例如对氧气,  $T = 300\text{K}$ 时,  $\bar{v} = 445 \text{ m/s}$

设  $V = 10^3 \text{ cm}^3$ ,  $\Delta A = 0.1 \text{ mm}^2$

则计算得:  $\Delta t = 62.3 \text{ s}$

温度相同时,

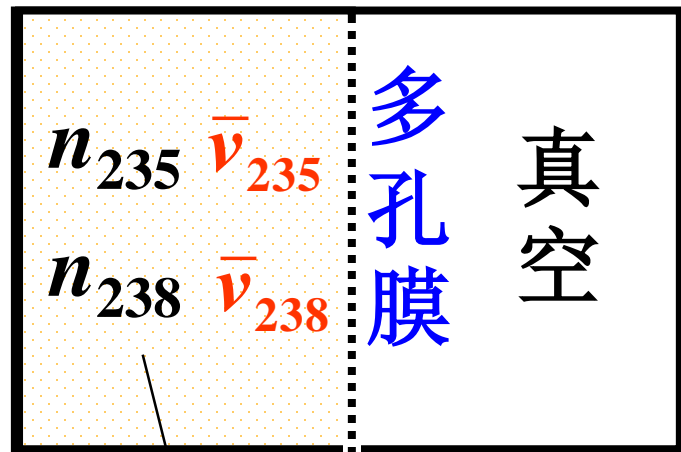
若  $m$  小  $\rightarrow \bar{v}$  大  $\rightarrow \Delta t$  小, 漏得快

## 应用举例：扩散法分离同位素

天然铀 $^{235}\text{U}$ 的丰度为0.71%

生产核武器时， $^{235}\text{U}$ 浓度 需高达90%

因为金属U要在2500K以上才能成为铀蒸汽



所以采用在室温下具有高蒸汽压的U化合物 $\text{UF}_6$

同位素混合气

分离 $^{238}\text{UF}_6$ （质量 $m_{238}$ ）和 $^{235}\text{UF}_6$ （质量 $m_{235}$ ）：

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

假如 $\bar{v}_{235}$ 和 $\bar{v}_{238}$ 相同，则 $\Gamma \propto n$ ，

漏过来的两种成分比例不变；

但 $m_{235} < m_{238} \rightarrow \bar{v}_{235} > \bar{v}_{238} \therefore \Gamma_{235} > \Gamma_{238}$

漏过来的 $^{235}\text{UF}_6$ 的成分的比例变大

“分离系数”： $\sqrt{\frac{m_{238}}{m_{235}}} = \left( \frac{238 + 19 \times 6}{235 + 19 \times 6} \right)^{1/2} = 1.00429$



让新比例的同位素混合气向下一级真空室扩散，又可以使 $^{235}\text{U}$ 的比例增大。.....



多级扩散器

经计算要使 $^{235}\text{U}$ 浓度达90%，级联数为1131,这需要占用大量的厂房，消耗大量的电力。

# 玻耳兹曼粒子按势能的分布

$$f(\vec{v}) = \frac{dN_{\vec{v}}}{N \cdot dv_x dv_y dv_z} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E = E_k + E_p$$

$$dN_{\vec{r}\vec{v}} = Nf(\vec{r},\vec{v})dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$$dN_{\vec{r}\vec{v}} = \underbrace{Nc_{\vec{v}}e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}dv_x dv_y dv_z}_{f(\vec{v})d\vec{v}} \underbrace{c_{\vec{r}}e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}dx dy dz}_{f(\vec{r})d\vec{r}}$$

$$dN_{\vec{r}} = c'e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}dx dy dz$$

分布于 $\vec{r} - \vec{r} + d\vec{r}$  区间内分子数

$$n = \frac{dN_{\vec{r}}}{dx dy dz} = c' e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \quad \text{单位体积内的分子数}$$

$$n = c' e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} \quad \begin{array}{l} \varepsilon_p = 0 \\ n = c' = n_0 \end{array}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}}$$

重力场中粒子按重力势能分布

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

# 高度计的原理:

$$\because P = nkT$$

$$= n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}} kT = P_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

式中  $P_0 = n_0 kT$  为地面处的压强, 此式假设了高处与低处的温度  $T$  相同

所以上式称为**恒温气压公式**

可以从气压计上气压的读数  $P$  知道离地面的高度  $h$

## 估算珠穆朗玛峰顶的大气压强

空气的摩尔质量约为**29.0g/mol**，珠峰的高度为**8844m**，假设大气温度为**300K**，海平面大气压为**1atm**。

$$P = e^{-\frac{\mu gh}{RT}} \approx 0.36\text{atm}$$

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

任何物质微粒(气体、液、固体分子、原子、布朗粒子等)在任何保守场(重力场、静电场--)  
中运动性形均相同

原子中粒子数按能级的分布，基态粒子数最多

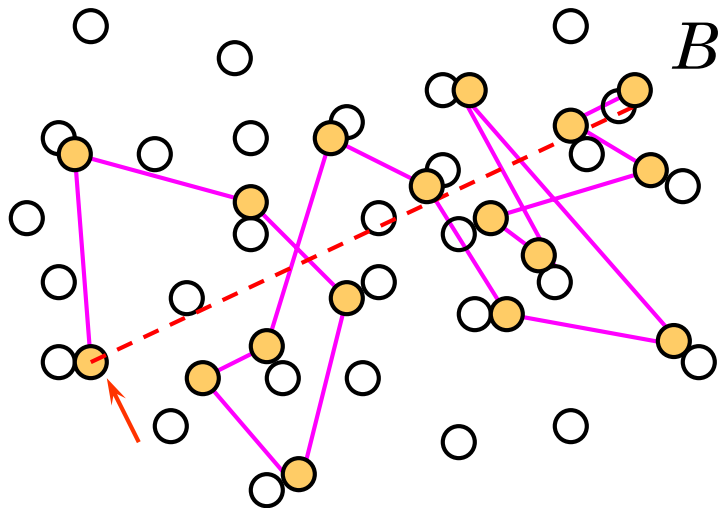
激发态和基态粒子数的比  $e^{-\frac{\Delta E_p}{kT}}$

# 气体分子的平均自由程

发难：分子运动论的佯谬

荷兰化学家 巴洛特：扩散与  $\bar{v} \sim 10^2 \text{ m/s}$  矛盾

解释：



粒子走了一条艰难曲折的路



# 平均碰撞率与平均自由程

## 一. 平均碰撞频率

## 典型的推导

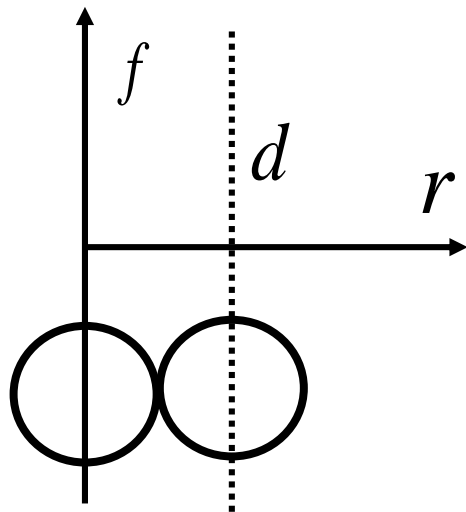
必要的假设：

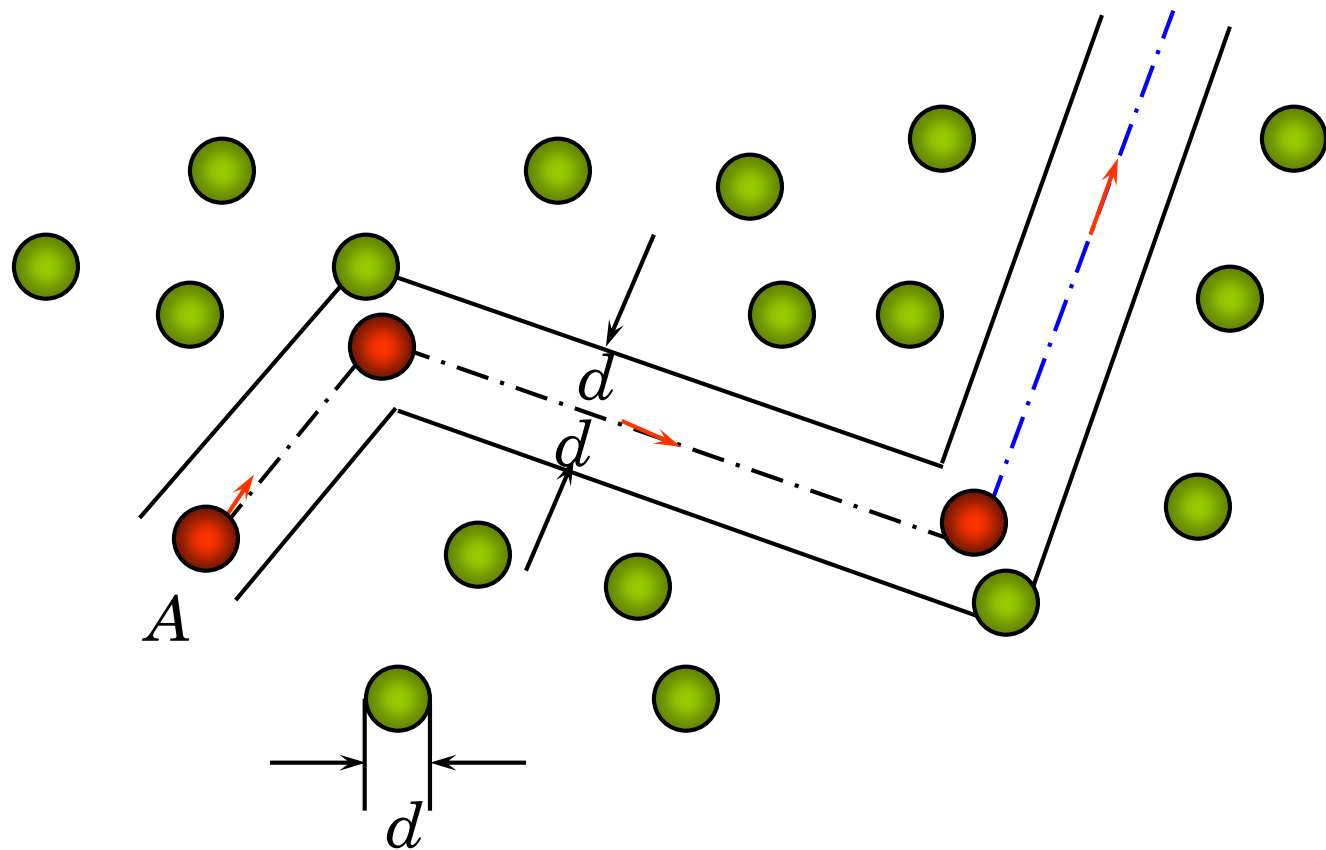
1) 同种分子 分子有效直径  $d \sim 10^{-10} m$

2) 弹性碰撞

3) 一个分子动 其余不动  
平均来看

相对运动速度为  $\bar{u}$

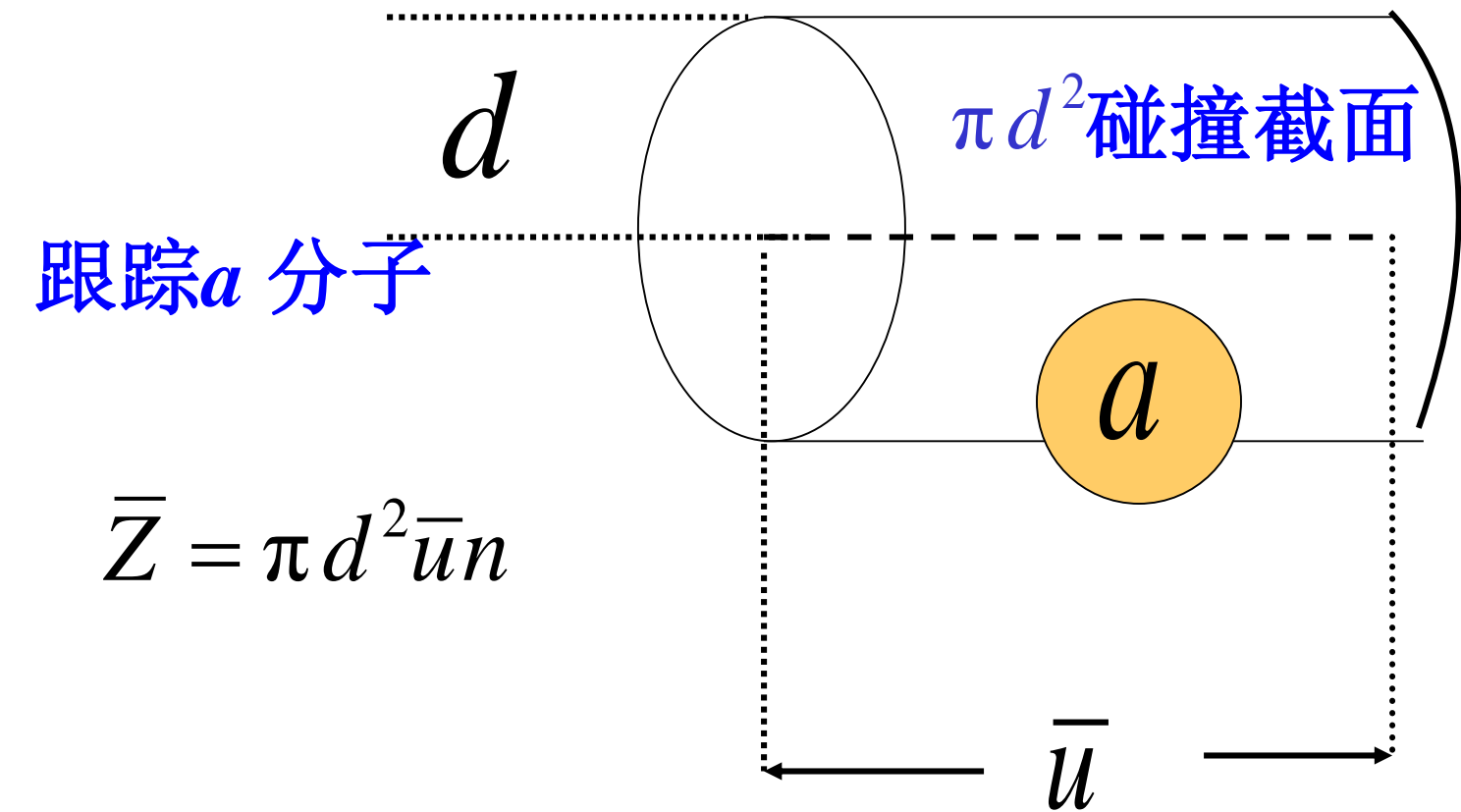




分子碰撞次数的计算

推导：平均碰撞频率

一个分子一秒钟被碰的次数



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

$$\left\{\begin{array}{l} \vec{v} = \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_2}{2} \\ \vec{u} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \end{array}\right. \quad f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 e^{-\frac{m(v_1^2+v_2^2)}{2kT}}$$

$$\mathrm{d}v_{1x}\mathrm{d}v_{1y}\mathrm{d}v_{1z}\mathrm{d}v_{2x}\mathrm{d}v_{2y}\mathrm{d}v_{2z}=\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\mathrm{d}u_x\mathrm{d}u_y\mathrm{d}u_z$$

$$\begin{aligned} v_{1x}^2+v_{2x}^2 &= \frac{\left(v_{1x}+v_{2x}\right)^2}{2}+\frac{\left(v_{1x}-v_{2x}\right)^2}{2} \\ &= 2\left(\frac{v_{1x}+v_{2x}}{2}\right)^2+\frac{\left(v_{1x}-v_{2x}\right)^2}{2}=2v_x^2+\frac{u_x^2}{2} \end{aligned}$$

$$v_1^2+v_2^2=2v^2+\frac{u^2}{2}$$

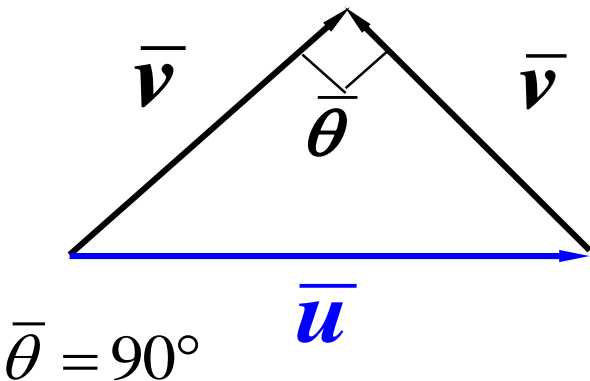
$$v_1^2 + v_2^2 = 2v^2 + \frac{u^2}{2}$$

$$\text{令 } M = 2m, \quad \delta = \frac{m}{2}$$

$$\frac{dN_{\bar{v}\bar{u}}}{N} = \left( \frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left( \frac{\delta}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{Mv^2 + \delta u^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z du_x du_y du_z$$

$$\frac{dN_{\bar{u}}}{N} = \left( \frac{\delta}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\delta u^2}{2kT}} du_x du_y du_z$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu_\delta}} = \sqrt{2}\bar{v}$$



$$\bar{Z} = \sqrt{2\pi} d^2 \bar{v} n \quad \bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d^2 n}$$

## 二. 真空的概念

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d^2 n} \quad P = nkT$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2\pi} d^2 P}$$

理论公式表明

$$\bar{\lambda} \propto \frac{1}{P} \quad P \downarrow \rightarrow \bar{\lambda} \uparrow$$

但容器的线度  $l \ll \bar{\lambda}$  时

实际分子的平均自由程就是容器的线度  $l$

与压强无关      微观上的真空

$$\bar{\lambda} = l$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{l}$$

# 例1 标况下平均碰撞频率和平均自由程

解:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \quad \begin{array}{l} d \sim 10^{-10} \text{ m} \\ n \sim 10^{25} / \text{m}^3 \end{array}$$

$$\bar{\lambda} \sim 10^{-7} \text{ m} = 100 \text{ nm}$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} \quad \bar{v} \sim 10^2 \text{ m/s}$$

$$\bar{Z} \sim 10^9 / \text{s} = 1/\text{ns}$$



**例2 直径5厘米的容器内部充满氮气，真空度  $10^{-3}$  Pa**

**求：常温(293K)下平均自由程的理论计算值**

**解：** 
$$n = \frac{P}{kT} = \frac{10^{-3}}{1.38 \times 10^{-23} \times 293} = 2.47 \times 10^{17} / \text{m}^3$$

$$\begin{aligned}\bar{\lambda} &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi (3.7 \times 10^{-10})^2 \times 2.47 \times 10^{17}} \\ &= 6.66\text{m}\end{aligned}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d^2 n} = 6.66\text{m}$$

容器线度5厘米  $\bar{\lambda} \gg l$

$$\bar{\lambda} = l$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{l}$$

$$\bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$\longrightarrow \bar{Z} \approx 9.4 \times 10^3 / \text{s}$$

# 范德瓦耳斯方程 真实气体问题

解决问题的基本思路：

从物理上审视理想气体模型

→结果→与实际比较

真实气体用理想气体模型有两个明显缺陷：

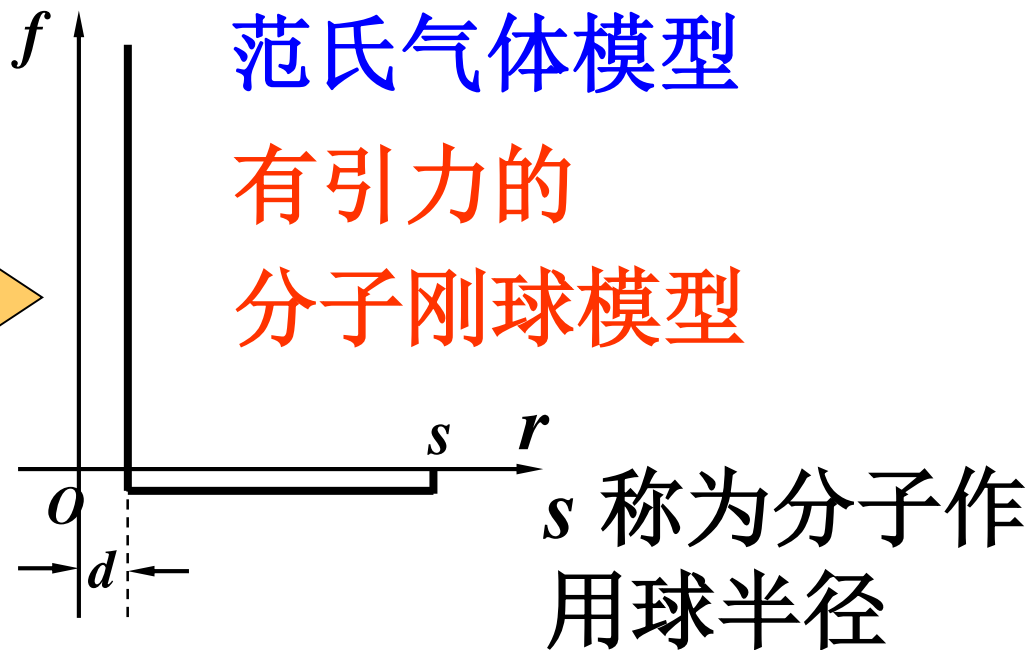
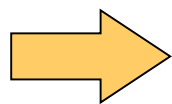
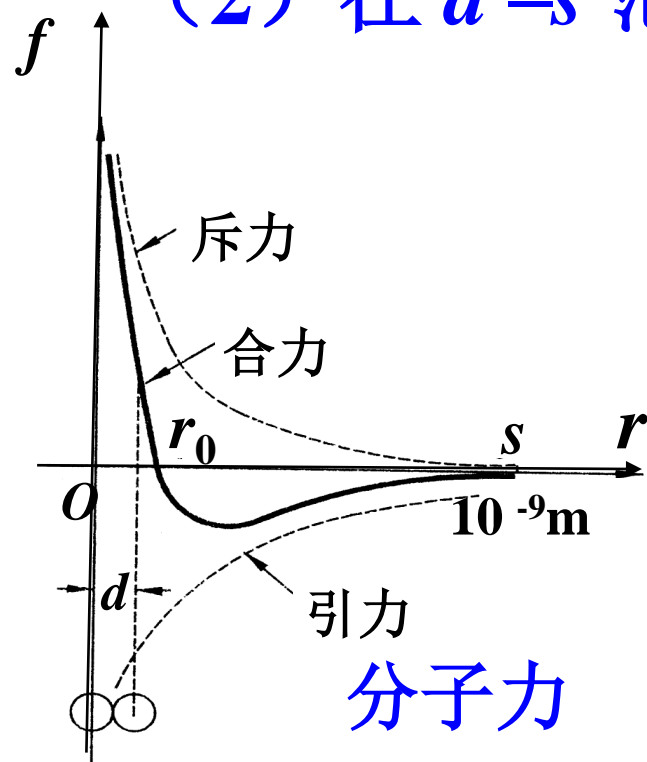
- 理想气体忽略了分子本身的体积  
(即忽略了分子间的斥力)
- 理想气体忽略了分子间的引力

必须建新的模型

# 一. 范氏微观简化模型:

(1) 分子是直径为  $d$  ( $\sim 10^{-10}\text{m}$ ) 的刚性小球;

(2) 在  $d-s$  范围内分子间有恒定吸引力。



## 二. 真实气体的状态方程

1mol理气状态方程

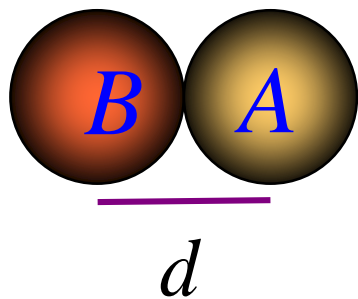
$$P\upsilon = RT$$

$\upsilon$  理气分子活动的空间

$P$  实际测量值

# 1.斥力引起对活动空间的修正

一对分子空间体积为  $\frac{1}{3}\pi d^3$



1mol 气体分子的空间体积为

$$b = N_0 \frac{1}{3} \pi d^3 \cdot \frac{1}{2} = N_0 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

= 分子本身体积之和

引入一个因子  $b$

修正理气方程中的

$v$



$v - b$

$b$  实测

与分子种类有关

1mol理气状态方程

$$Pv = RT$$



$$P = \frac{RT}{v - b}$$

完成了第一步的修正

## 2. 考虑分子间引力引起的修正

$P$  -- 分子碰壁的平均作用力

动量定理

$$d(m\bar{v}) = \bar{F}dt$$

理气压强

理气

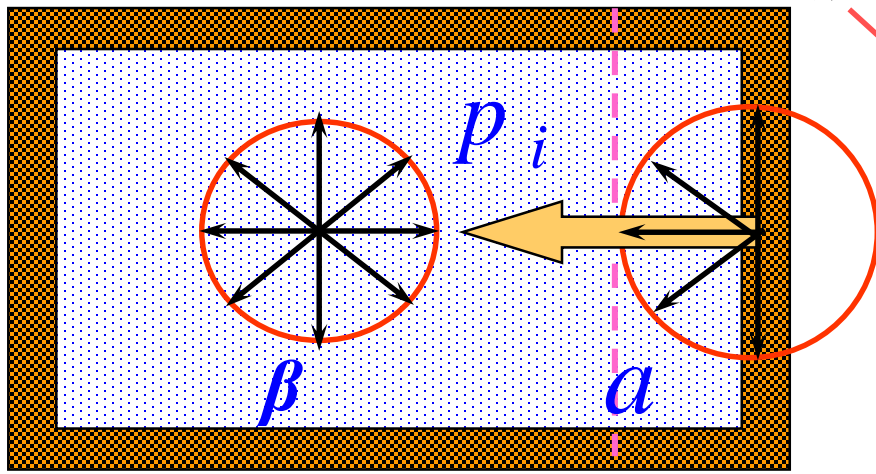
$$d(m\bar{v}) = \bar{F}_{(\text{器壁})}dt$$

真实气体

$$d(m\bar{v}) = (\bar{F}_{\text{器壁}} + \bar{f}_{\text{内部分子}})dt$$

实测压强

为什么不考虑器壁和分子之间的吸引力？





# 考虑器壁的吸引力后分子给器壁的冲量一览表

飞向器壁的过程中	$\bar{f}dt$ (向左)	分子同样大小的动量增加
弹性碰撞的过程中	$2\bar{f}dt$ (向右)	由于动量增加多出来的冲量
飞离器壁的过程中	$\bar{f}dt$ (向左)	分子同样大小的动量减小
总计	0	并不影响气体对器壁的压强

关键:在器壁吸引分子的同时, 气体分子也吸引器壁!

修正为  $P + P_i = \frac{RT}{v - b}$

由于分子之间存在引力  
而造成对器壁压强减少

内压强  $P_i$

基本完成了第  
二步的修正

# 内压强

1) 与碰壁的分子数成正比

2) 与对碰壁分子有吸引力作用的分子数成正比

$$P_i \propto n \cdot n = n^2$$

即  $P_i \propto \frac{1}{v^2}$

写成  $P_i = \frac{a}{v^2}$

$a$  与分子的种类有关 需实际测量

1mol范氏气体状态方程为

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

$a$ ,  $b$  与分子有关的修正因子 查表

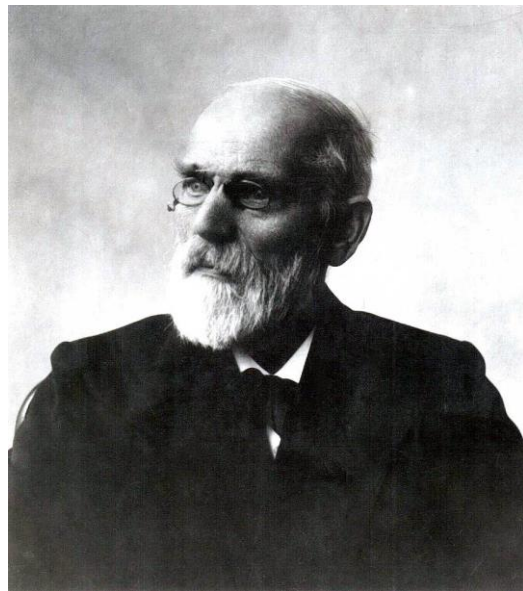
对CO<sub>2</sub>:  $a = 3.658 \times 10^{-1}$  米<sup>6</sup>·帕/摩尔<sup>2</sup>,

$b = 4.29 \times 10^{-5}$ 米<sup>3</sup>/摩尔

# 任意摩尔数的范氏气体方程

$$\left( P + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT$$

范德瓦耳斯由于在研究气态和液态方程方面的贡献，**获1910年诺贝尔物理学奖。**



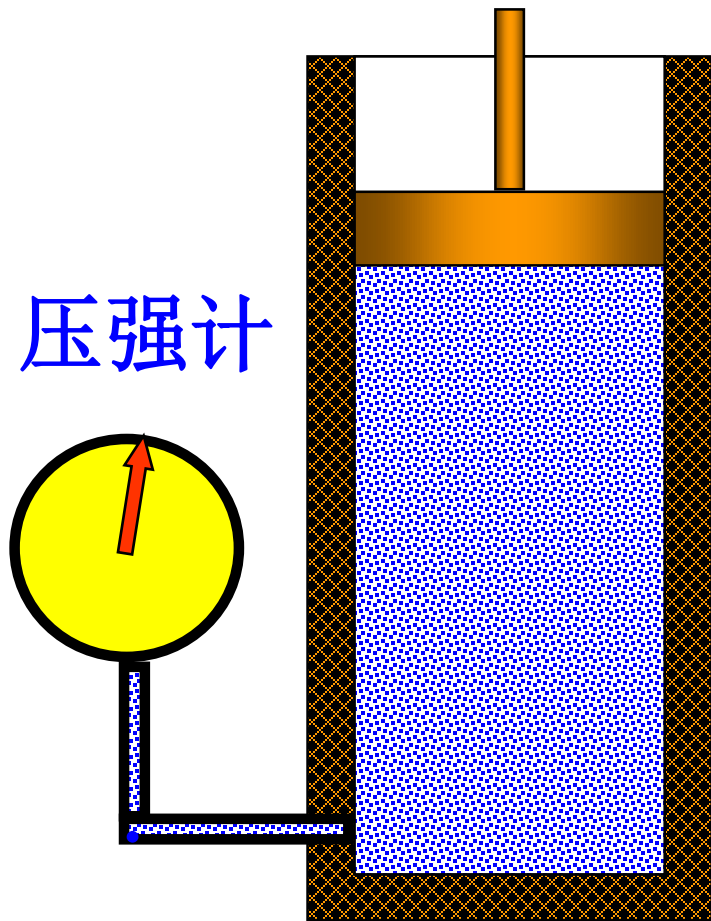
**范德瓦尔斯**  
**(1837-1923)** **荷兰人**

数据： 1 摩尔氮气在  $T = 273\text{K}$  时的数据：

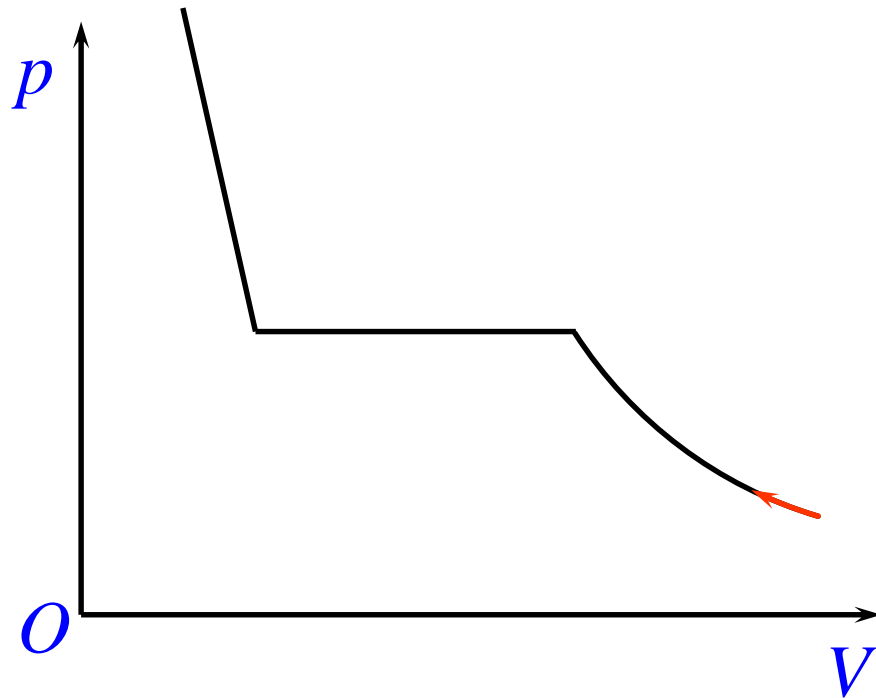
实验值		计算值	
$p(\text{atm})$	$v(\text{L})$	$pv$	$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)$
1	22.41	22.41	22.41
100	0.2224	22.24	22.40
500	0.06235	31.17	22.67
700	0.05325	37.27	22.65
900	0.04825	43.40	22.4
1000	0.0464	46.4	22.0

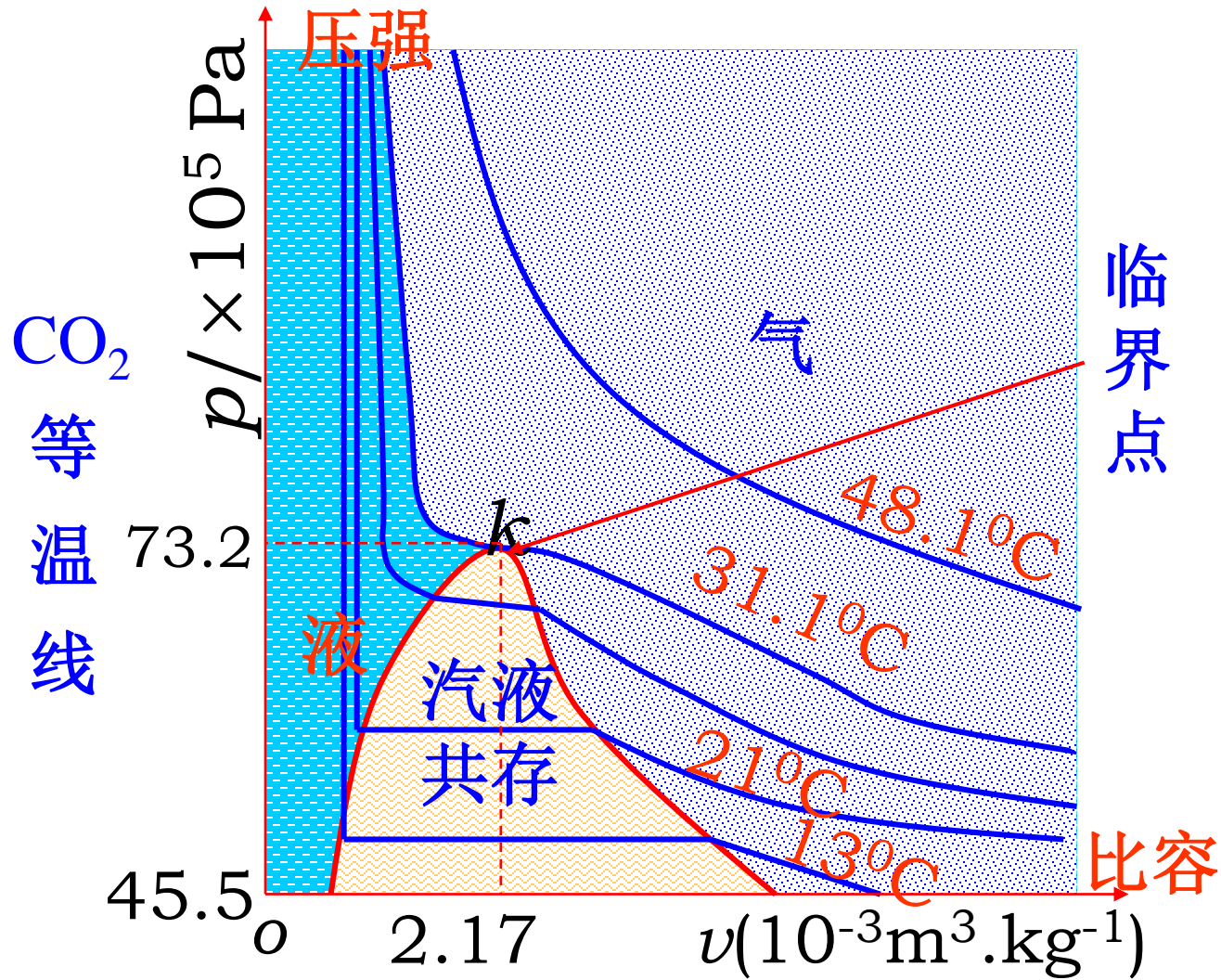
这表明范氏方程适用性更大

# 真实气体的等温线



## CO<sub>2</sub> 等温压缩实验







# 范德瓦尔斯等温线和真实气体等温线的比较

$A \longrightarrow A'$

过饱和蒸汽（云室）

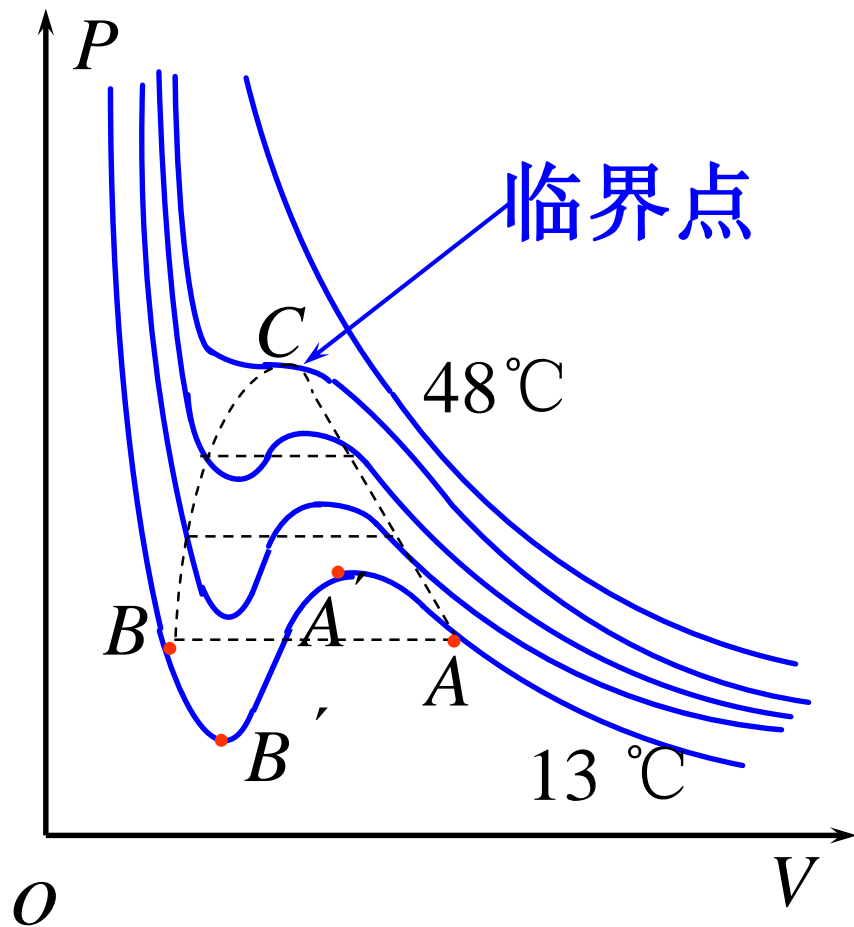
$B' \longrightarrow B$

过热液体（气泡室）

$A' \longrightarrow B'$

不可能实现

范氏气体能较好地  
描述真实气体

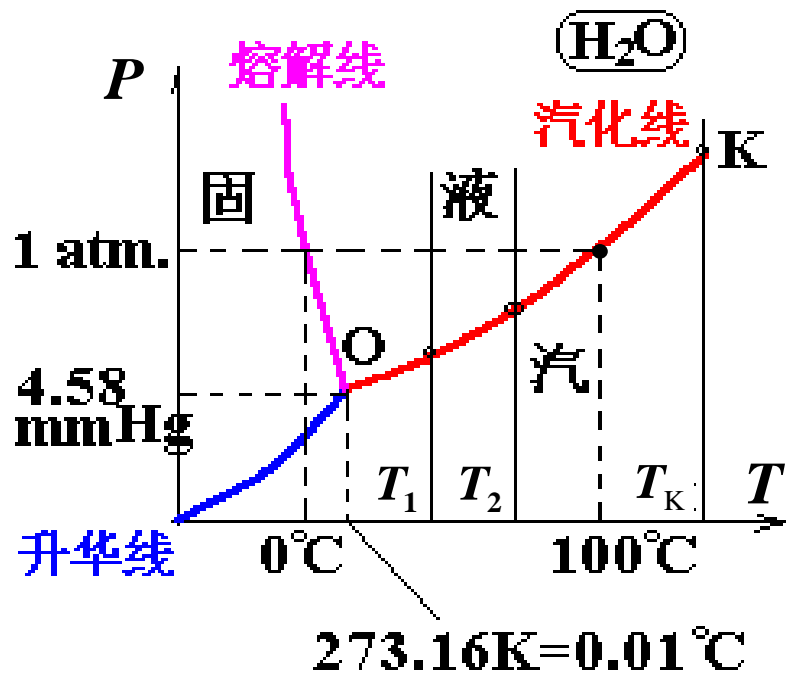


# 相图与水的三相点

物质的汽、液、固三相的变化，是在一定的温度 ( $T$ ) 和压强 ( $P$ ) 下发生的相变时体积会发生变化，同时有一定的热量吸入或放出。

相图常以  $P$ - $T$  图的形式画出：

这时等温线是一条垂直线

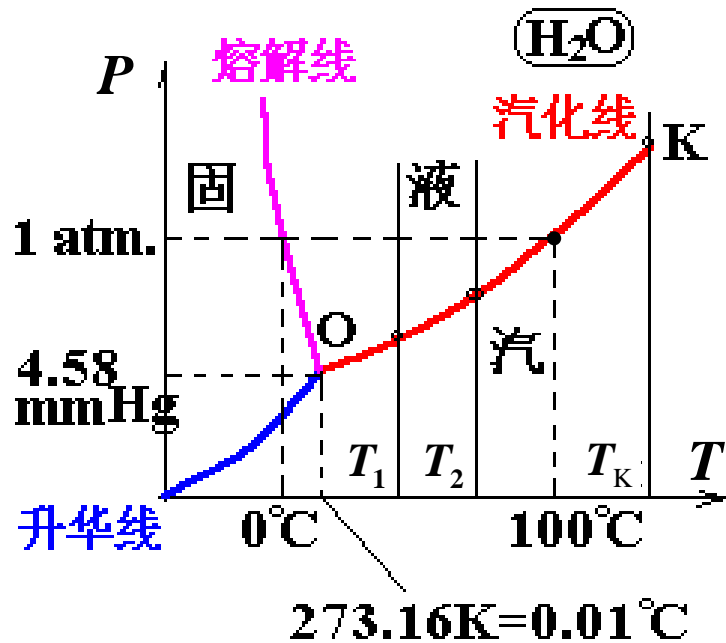


前面OK段汽液共存的状态  
(压强不变) 只是一个点,  
这个点相应的压强就是**饱和蒸汽压**。

不同温度 $T_1, T_2, T_K$ 有不同的饱和蒸汽压。

汽液共存点构成的曲线 (OK) 上方为液相, 下方为汽相。OK线称为**汽化线**。

同理, 通过O点有另外两条相变曲线 称为**熔解线**, **升华线**。O称为**三相点**。

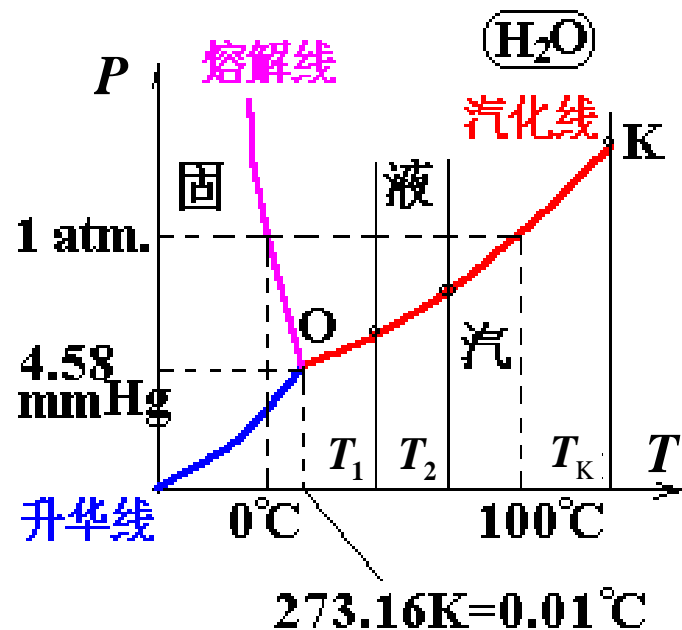


可以看出，水的三相点相应于确定的压强和温度，是唯一的（为什么）。

它被取作国际公认的温度标准。

它不象水的冰点（二相点）和沸点（二相点），随压强而改变。

（它们只是在1大气压下才是 $0^{\circ}\text{C}$ ，和  $100^{\circ}\text{C}$ ，）



# 范氏气体内能

考虑1mol气体

理想气体：分子动能  $E_k = \frac{i}{2}RT = E_k(T)$

范氏气体：除分子动能外，

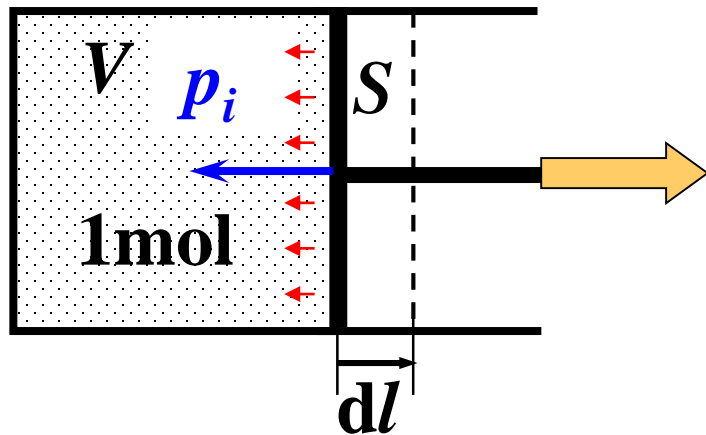
还有势能  $E_p(v)$ 。势能多大？

例. 设分子间距为无限大时分子之间的  
势能为零，即  $E_p(\infty) = 0$

1mol范氏气体的内能为：
$$E = E(T, v) = \frac{i}{2}RT - \frac{a}{v}$$

## 【证】

范氏气体由于分子力的存在，靠活塞处分子受向内的力，(内压强为 $P_i$ )



分子力是保守力，保守力的功与系统势能的关系为

$$E_{P1} = \int_{(1)}^{(\text{零点})} \vec{f}_{\text{保}} \cdot d\vec{r}$$

$$E_{P1} = \int_{(1)}^{(\text{零点})} \vec{f}_{\text{保}} \cdot d\vec{r}$$

当气体体积增大，活塞右移时，活塞处气体分子也向右移动，受的保守引力作负功，或 $P_i$ 作负功： $dA = -P_i S \cdot dl = -P_i dv$

$$\begin{aligned} E_p(v) &= \int_v^{\infty} -P_i dv \\ &= \int_v^{\infty} -\frac{a}{v^2} dv = -\frac{a}{v} \end{aligned}$$

1mol范氏气体： $E = \frac{i}{2}RT - \frac{a}{v} = E(T, v)$

证毕

# 输运过程

宏观性质  
不均匀的  
非平衡态

在不受外界  
的影响下



宏观性质  
均匀的  
平衡态

由于分子的热运动  
和分子之间的碰撞

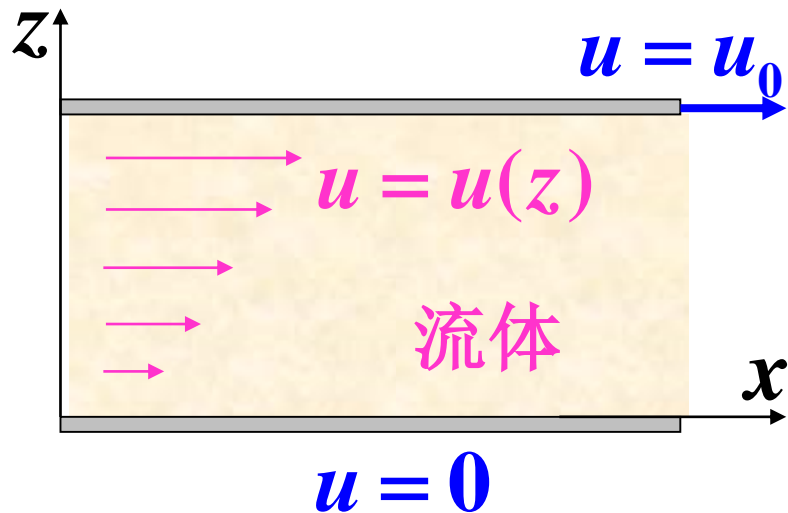
三种基本输运过程：内摩擦，热传导，扩散

## 一. 内摩擦

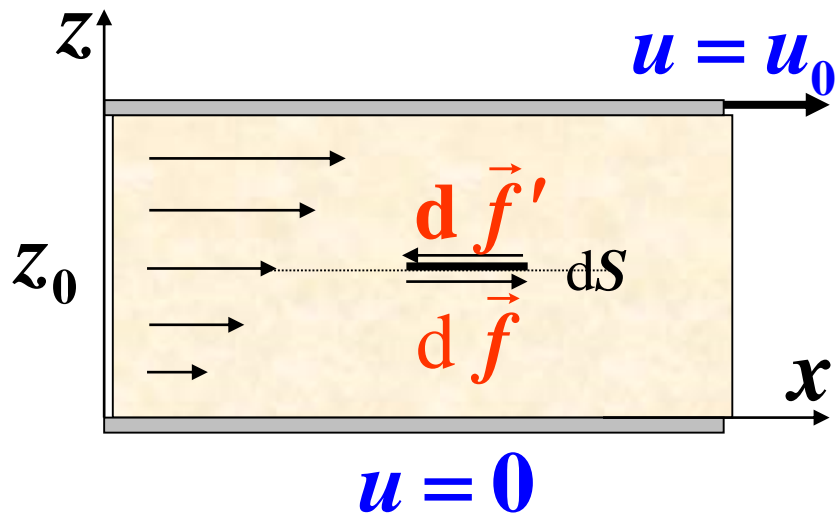
当流体内各部分流动速度不同时，  
就有内摩擦（或粘滞）现象。



设两个大平板之间装有流体，下板静止，上板沿  $x$  方向匀速运动。



板间流体都被带动，但是各层流体的定向运动速度不同，存在 **流速梯度**  $\frac{du}{dz}$ 。



设在  $z_0$  处, 面积  $dS$  的 **上层对下层** 的内摩擦力(或粘滞力)为  $d\vec{f}$  ;

**下层对上层的**内摩擦力为其反作用力  $d\vec{f}'$

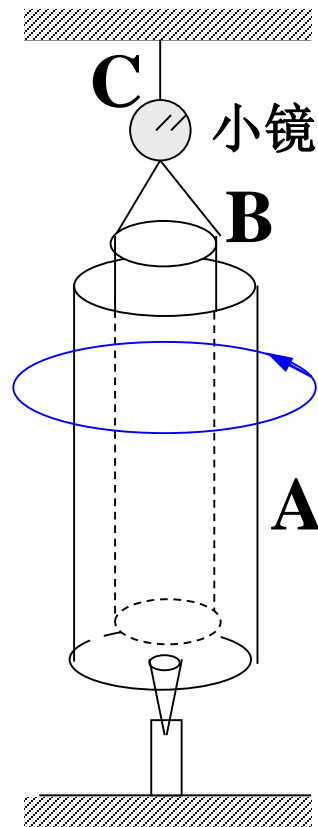
## 宏观实验规律:

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

$\eta$ .....内摩擦系数(或粘滞系数),  
与流体的性质和状态有关, 可以  
实验测定。

## 测定 $\eta$ 的实验装置简图:

A筒保持一定的转速, B筒相应地  
偏转一定的角度(可由小镜反射的  
光线测得);

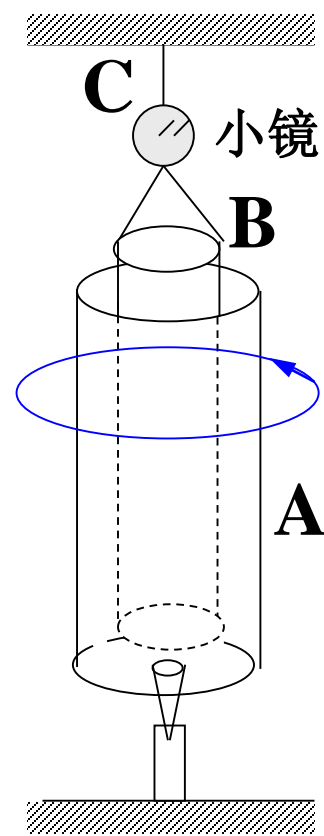


悬丝的扭转系数和 **B** 筒的半径  
都是已知的，可算出内摩擦力；  
速度梯度和面积也可以直接测得；  
于是，从公式可以算出内摩  
擦系数  $\eta$ 。

从微观分子动理论推导得  
(见后面)：

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda}$$

与实验基本符合。



$$d f = \eta \left( \frac{d u}{d z} \right)_{z_0} d S$$

## 从分子运动角度看内摩擦现象：

从分子运动看,各层流体的流速不同,是在各层分子无规则热运动之上加上去的定向运动的速度不同。

由于热运动,下层的分子跑到上层时带去较小的定向动量;

上层的分子跑到下层时带去较大的定向动量,下层的定向动量增大,所以宏观上看等于下层受到了指向前方的内摩擦力。

微观本质:

内摩擦现象的微观本质是: 分子在无序的热运动中**输运定向动量**的过程

下面近似地推导关系式:

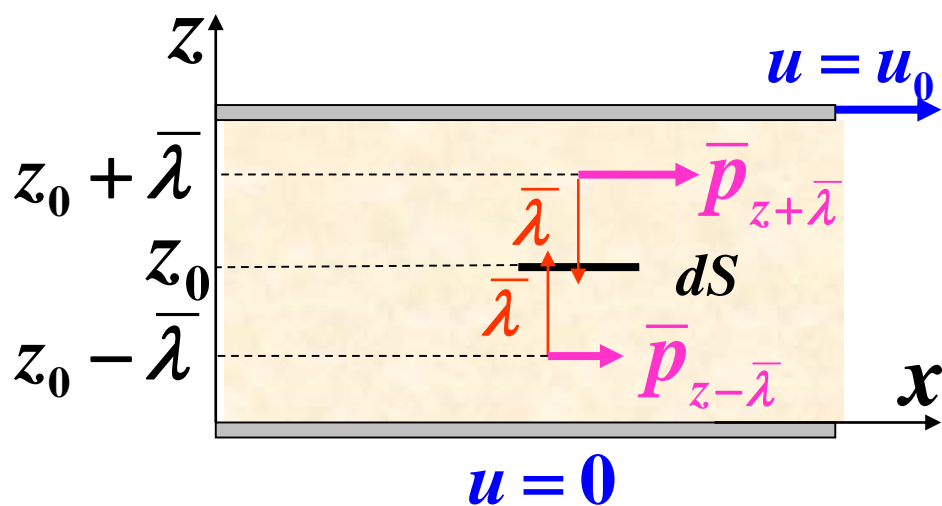
$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda}$$

简化模型:

(1)认为 $dS$ 上下交换的分子都是沿 $z$ 轴运动的, 并且单位体积中各有  $\frac{n}{6}$  的分子沿  $+z, -z$ 方向运动。

这样,在 $dt$ 时间内,从 $dS$ 一侧跑到另一侧的分子数为

$$\frac{1}{6}n(\bar{v} dt \cdot dS)$$

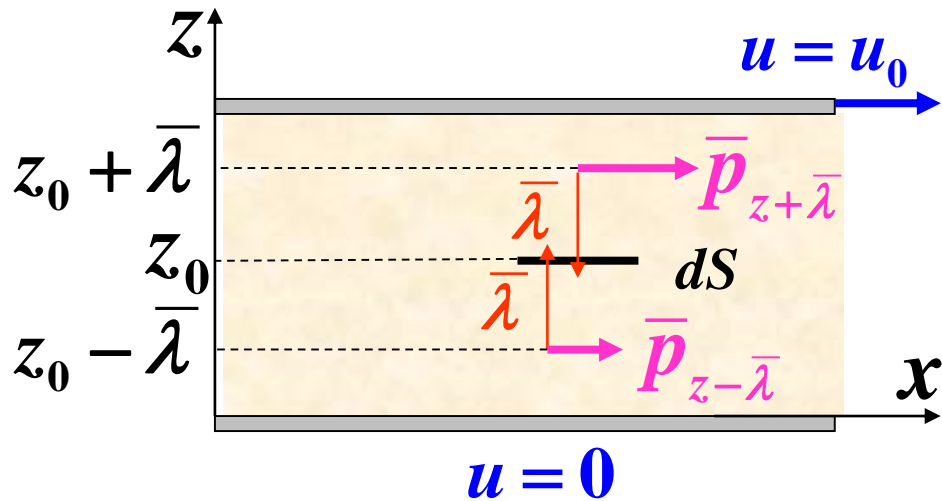


(2)假设分子越过  $dS$  面之前都是在离  $dS$  面距离约为平均自由程处发生最后一次碰撞的

而且它们带过来的定向动量,就是在那里的定向动量……“一次同化论”假设

分子由上到下携带的动量是  $\vec{p}_{z_0+\bar{\lambda}}$  ；

分子由下到上携带的动量是  $\vec{p}_{z_0-\bar{\lambda}}$  。



因此,在  $dt$  时间内, 在  $dS$  下方的流体层 净增加的定向动量为

$$\begin{aligned} dp &= \frac{1}{6} n \bar{v} dt dS \left( p_{z_0+\bar{\lambda}} - p_{z_0-\bar{\lambda}} \right) \\ &= \frac{1}{6} n \bar{v} dt dS \left( \frac{dp}{dz} \right)_{z_0} \cdot 2\bar{\lambda} \end{aligned}$$



$$d p = \frac{1}{6} n \bar{v} d t d S \left( \frac{d p}{d z} \right)_{z_0} \cdot 2 \bar{\lambda}$$

由牛 II,  $dS$  下方的流体层相应受到的内摩擦力就是

$$d f = \frac{d p}{d t} = \frac{1}{3} n \bar{v} d S \left( \frac{d p}{d z} \right)_{z_0} \bar{\lambda}$$

因为定向运动动量为  $p = m u$

$$d f = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} \left( \frac{d u}{d z} \right)_{z_0} d S$$

$$d f = \eta \left( \frac{d u}{d z} \right)_{z_0} d S$$



$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda}$$

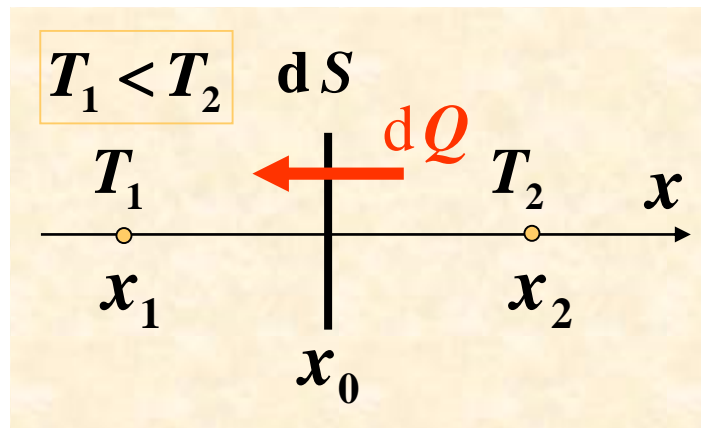
## 二. 热传导

当流体内各部分温度不同时，就有热传导现象。

宏观实验规律：

在  $dt$  时间内，通过  $x_0$  处  $dS$  面，沿  $+x$  方向传递的热量

$$dQ = -\kappa \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x_0} dS dt$$



$$dQ = -\kappa \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x_0} dS dt$$

说明：(1)负号的意义：热量总是由高温处传向低温处。

若  $dx = x_2 - x_1 > 0$ ,  $dT = T_2 - T_1 > 0$ ,  
则  $dQ < 0$ -----表示向  $-x$  方向传热；

(2)导热系数  $\kappa$ ：与流体的性质和状态有关，  
可以实验测定，也可以理论推导得（不要求）

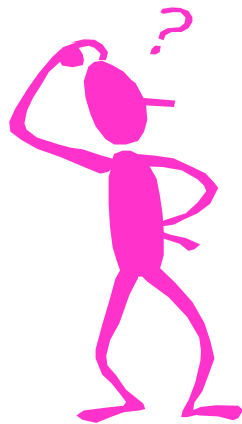
$$\kappa = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} C_v$$

式中  $C_v$ —定容比热

$$\kappa = \frac{1}{3} n m \overline{v} \overline{\lambda} C_v$$

实验指出： $\kappa$  一般与压强  $P$  无关；

但在压强很低时  $\kappa$  随压强  $p$  的减小而减小（例如，暖水瓶胆）。



理论上如何解释？

理论上解释：

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} C_v = \frac{1}{3} \frac{P}{kT} m \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}} \right) C_v \\ &= \frac{1}{3} \frac{P}{kT} m \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left( \frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2 P}} \right) C_v\end{aligned}$$

所以  $\kappa$  一般与  $P$  无关。

但是在压强  $P$  很低时,  $\bar{\lambda} = l$  ,

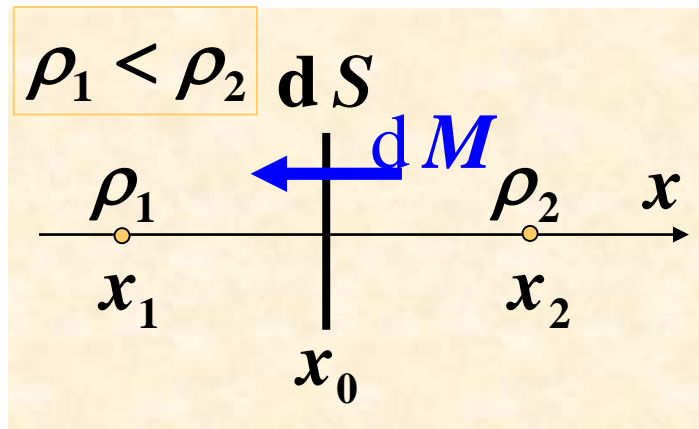
所以  $\kappa$  就与  $P$  有关了:  $P^\downarrow \rightarrow \kappa^\downarrow$

热传导的微观本质是:

输运分子的热运动能量的过程

### 三. 扩散

当流体内各部分密度不同时，就有扩散现象。



宏观实验规律：

在  $dt$  时间内，通过  $x_0$  处  $dS$  面，沿  $+x$  方向扩散的质量为

$$dM = -D \left( \frac{d\rho}{dx} \right)_{x_0} dS dt$$

$D$ ----扩散系数，与流体的性质 和状态有关，  
可以实验测定,也可以理论推导得（不要求）

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

扩散的微观本质是：

输运分子的质量的过程