

第三篇 热 学 基 础

第6章 气体动理学理论 (The Kinetic Theory of Gases)

第7章 热力学基础 (Fundamentals of Thermodynamics)

热学:研究**热运动**的规律及其对物质宏观性质的影响,
(Thermal Physics)
以及热运动与物质其他运动形态之间的**转化**规律.

热运动: 组成宏观物体的大量微观粒子的一种永不停息的**无规则运动**. 因为它与温度有关, 故又称**热运动**.
(random motion) (thermal motion)

按照研究方法的不同, 热学可分为两门学科, 即: **热力学**和**气体动理学**(气体分子运动论).

热力学 (thermodynamics): 研究物质热运动的**宏观理论**. 它以实验定律为出发点, 从**能量守恒与转化**的角度, 分析研究物态变化过程中热功转化的关系和条件, 如相变过程、化学过程、热机过程进行的方向和条件.

热力学的特点: 具有**高度的普适性与可靠性**. 但因不涉及物质的微观结构, 而将物质视为连续体, 故**不能解释**物质宏观性质的**涨落**.

气体动理学理论 (Kinetic Theory of Gases): 研究物质热运动的**微观理论**。它从物质由大量微观粒子组成这一基本事实出发, 运用**统计方法**, 把物质的宏观性质作为大量微观粒子热运动的统计平均结果, 找出宏观量与微观量的关系, 进而解释物质的宏观性质。

气体动理学理论的特点: 从物质的微观结构出发, 揭示宏观现象的微观本质。但因需要对物质的微观结构提出**简化假设**, 所得结论有一定局限性, 与实际观察会有偏差, 不可任意推广。

热力学和气体动理学理论的**研究对象是相同的**。它们从不同角度研究热运动, 二者相辅相成, 彼此关联又相互补充。



第六章

气体动理学理论

§ 6-1 气体动理学的基本概念

§ 6-2 理想气体状态方程

§ 6-3 理想气体的压强和温度公式

§ 6-4 能量均分定理 理想气体的内能

§ 6-5 麦克斯韦速率分布定律

§ 6-6 玻尔兹曼分布定律

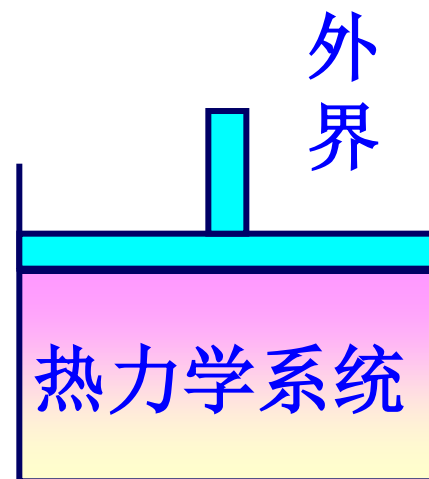
§ 6-7 气体分子的平均碰撞频率和平均自由程

§ 6-9* 非理想气体状态方程

6.1 气体动理学的基本概念

一. 热力学系统

- **热力学系统**：是由大量的微观粒子（原子、分子）组成的宏观系统，简称系统。我们只研究理想气体系统。
- **外界(环境)**：热力学系统以外的部分。系统与外界之间可通过**交换能量**(做功或传热) 和**交换物质**(粒子)而相互作用。



孤立系统：系统与外界不发生任何相互作用。

（既无**能量**交换、又无**物质**交换）

封闭系统：系统与外界只有**能量**交换, 而无**物质**交换。

开放系统：系统与外界既有**能量**交换, 又有**物质**交换。

二. 宏观量和微观量

● **宏观状态与宏观量**: 描述一个系统宏观性质的可观测物理量, 称为**宏观量**, 它表征大量分子无规则运动的**集体效果**和**平均效果**, 如: 温度 (T)、压强 (p)、体积 (V)、内能 (E)、热容量 (C) 等. 用宏观量表征的系统状态, 称为**宏观状态**.

● **微观状态与微观量**: 在一定的宏观状态下, 系统内大量分子仍在不停地进行无规则运动(热运动), 对应于每个时刻系统处于不同的**力学运动状态**(**位置、速度**), 称为**微观状态**. 任一时刻, 表征系统中个别分子或整体的**瞬时性质**的物理量称为**微观量**, 如: 每个分子的瞬时速度、瞬时动能或系统的瞬时总动能(所有分子动能之和)等.

● **宏观与微观的关系**: 一个宏观状态, 对应着大量的不同的微观状态. 宏观量等于微观量的**统计平均值**.

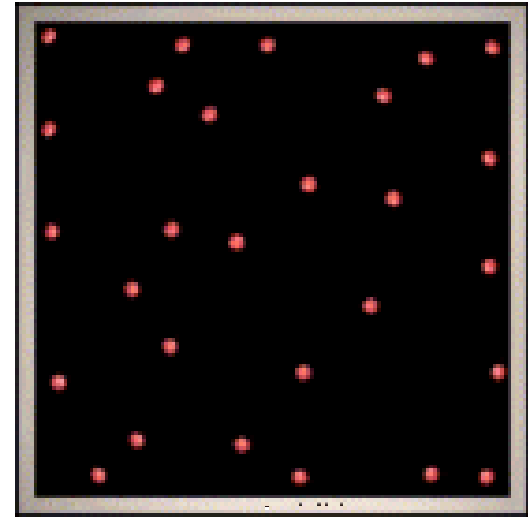
三. 气体分子热运动的微观模型

1. 宏观物体是由大量的分子组成的.
2. 每个分子都在不停地作无规则运动.

原则上, 每个分子的运动仍遵从牛顿运动定律, 但由于分子数量巨大, 分子间碰撞频繁, 每个分子的速度瞬息万变, 更无法跟踪所有分子的运动, 因而分子作为整体的运动就显得杂乱无章、毫无规则, 因此称为无规则运动, 又称热运动.

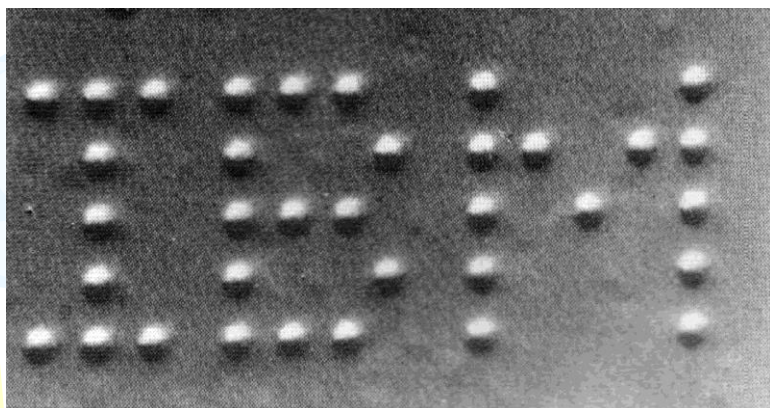
“无规则”意味着每个分子沿任意方向运动的概率是相同的, 且速度可以在很宽的范围内取各种可能值.

The molecules obey Newton's laws of motion, but as a whole they move randomly. By “randomly” we mean that any molecule can move in any direction with equal probability, with a wide distribution of speeds. —Serway 《College Physics》 p349



3. 气体分子之间有相互作用力（但一般较小）。

现代科学仪器已可以观察和测量分子或原子的大小以及它们在物体中的排列情况，例如 X 射线衍射仪、电子显微镜、扫描隧道显微镜等。



利用扫描隧道显微镜技术，把一个个原子排列成 **IBM** 字母的照片。

(1) 分子的数密度和线度

阿伏伽德罗常数：1 mol 物质所含的分子（或原子）的数目均相同。

$$N_A = \underline{6.0221367(36)} \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

分子数密度 (n)：单位体积内的分子数目。

例：常温常压下 $n_{\text{水}} \approx 3.30 \times 10^{22} / \text{cm}^3$

$$n_{\text{氮}} \approx 2.47 \times 10^{19} / \text{cm}^3$$

例：标准状态下氧分子

直径 $d \approx 4 \times 10^{-10} \text{ m}$

$$\frac{\text{分子间距}}{\text{分子线度}} \sim 10$$

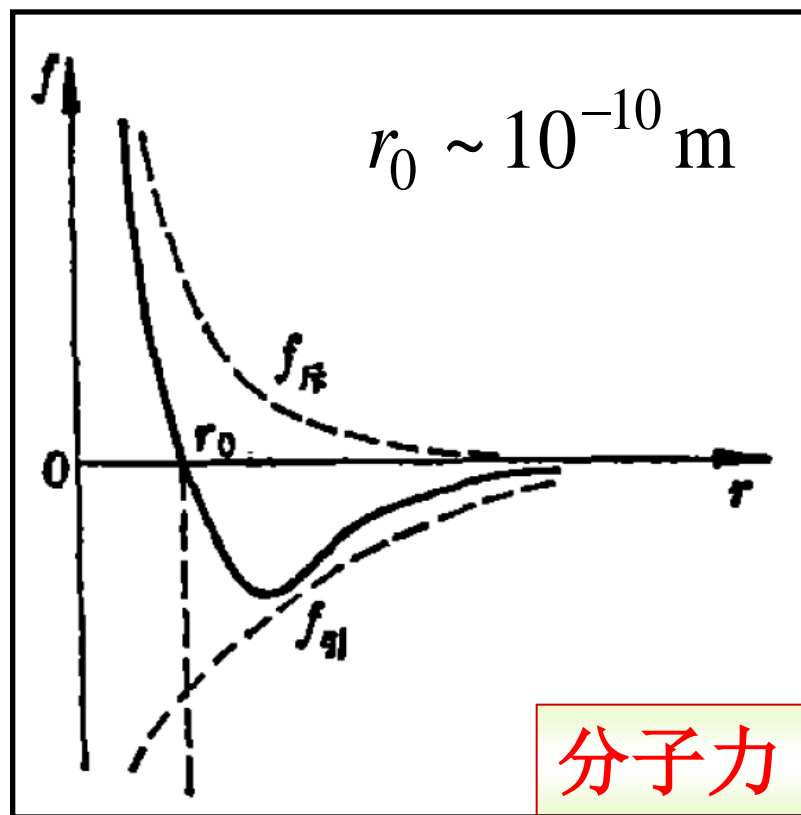
因此，除碰撞瞬间外，气体分子间的相互作用很弱。

(2) 分子力

由于分子内有带正电的原子核和带负电的电子，因此分子间存在吸引和排斥两种作用力。

当 $r > r_0$ ($r_0 \sim 10^{-10} \text{ m}$) 时，分子间的力主要表现为引力；当 $r < r_0$ 时，分子间的力主要表现为斥力。

当 $r \geq 10^{-9} \text{ m} \sim 10 r_0$ 时， $F \rightarrow 0$



(3) 分子热运动的无序性

热运动：大量实验事实表明，分子都在作永不停止的无规则运动。

例：常温和常压下的氧分子

平均速率： $\bar{v} \approx 450 \text{ m/s}$

碰撞频度： $\bar{z} \sim 10^{10} \text{ 次/秒}$

分子力的半经验公式：

$$f = \frac{C_1}{r^s} - \frac{C_2}{r^t} \quad (s > t)$$

四. 统计规律

每个分子的运动都是杂乱无章的，但大量分子运动的集体表现，存在着一定的统计规律。

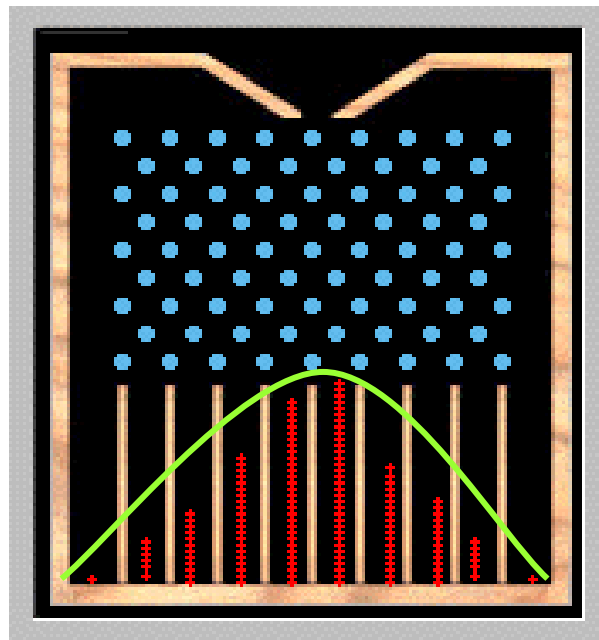
统计规律：对大量偶然事件整体起作用的稳定的规律。

例：

1. 掷骰子

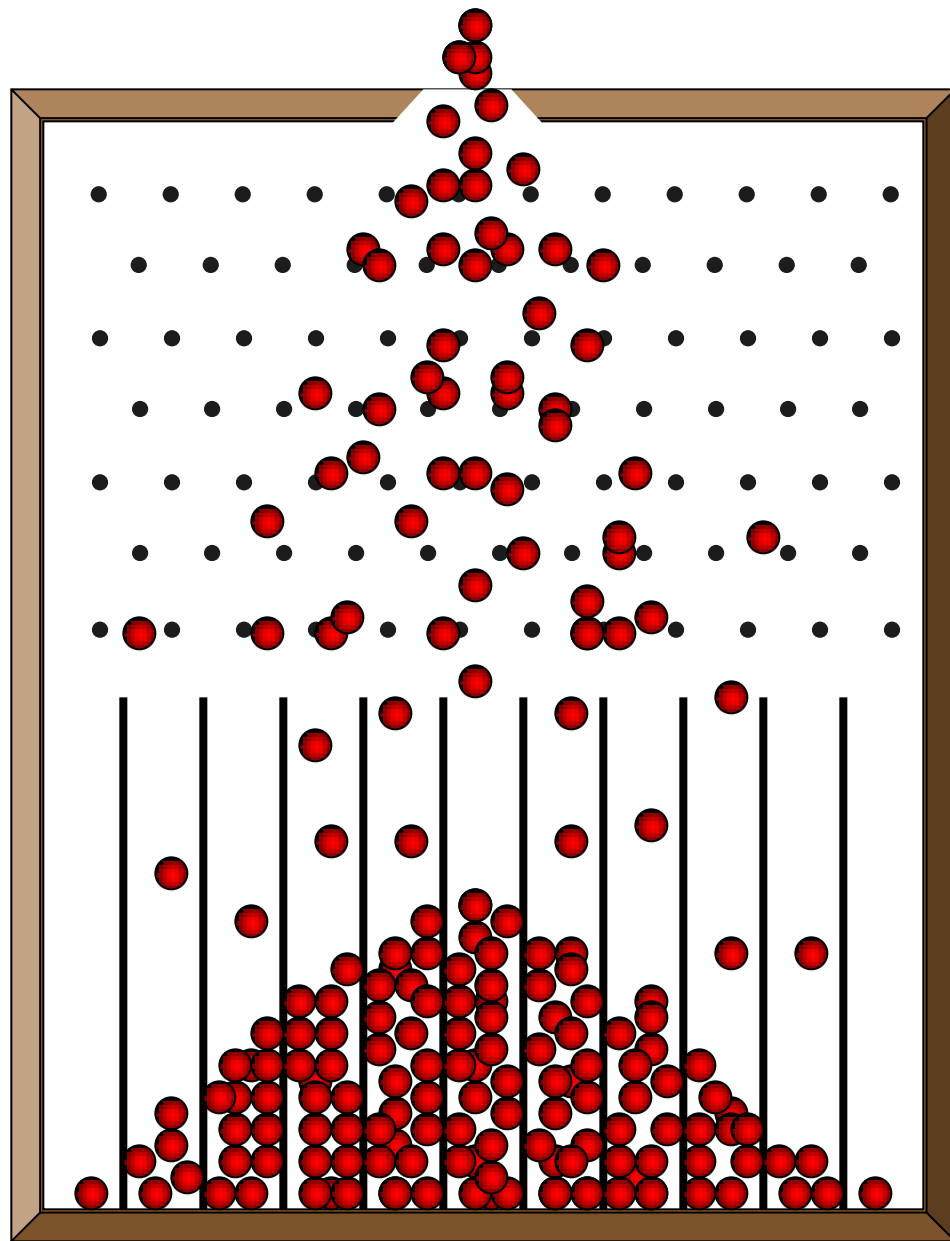


2. 伽尔顿板实验

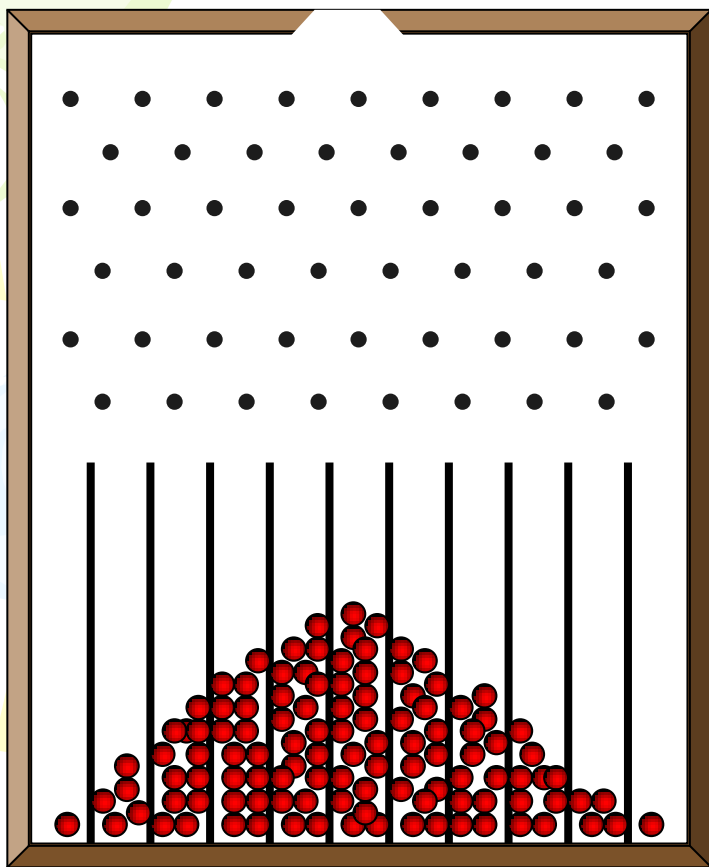


一个小球落在哪里
有偶然性；少量小球
的分布每次都可能不
同；当小球数 N 足够
大时，小球的分布具
有统计规律。

对于由大量分子
组成的热力学系统，
从微观上加以研究时，
必须用统计的方法。



1、概率



设 N_i 为第 i 格中的粒子数 .

概率

$$W_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

表示粒子出现在第 i 格中的概率 (可能性) 的大小。

粒子总数

$$N = \sum_i N_i$$

归一化条件

$$\sum_i W_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$$

意义：粒子出现在任意格子中的概率必为1.

2、统计平均值

热力学系统的宏观物理量，是相应的微观物理量对所有可能的微观状态的**算术平均值**，称为**统计平均值**。

若对某个物理量 ν 进行 N 次测量，其中，

$$\nu_1 \rightarrow N_1 \text{次}, \nu_2 \rightarrow N_2 \text{次}, \dots, \nu_n \rightarrow N_n \text{次},$$

测量的总次数 $N = N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots = \sum_i N_i$

测量值为 ν_i 的概率 $W_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$ 它就是微观状态 i 出现的概率

统计平均值 $\bar{\nu} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_i \nu_i N_i}{N} = \sum_i \nu_i \left(\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \right) = \sum_i \nu_i W_i$

归一化条件 $\sum_i W_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_i N_i = 1$ 对概率的加权平均

若物理量可取连续值，设取值在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 之间的次数为 dN ，则

统计平均值

$$\bar{\nu} = \frac{\int \nu dN}{N} = \int \nu dW = \int \nu f(\nu) d\nu$$

其中

$$dW = \frac{dN}{N} = f(\nu) d\nu$$

是物理量的取值在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 之间的概率。

$f(\nu)$ 称为分布函数，表示物理量取值在 ν 附近单位区间内的概率。

归一化条件

$$\int dW = \int \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = 1$$

6.2 理想气体状态方程

一、平衡态和准静态过程

系统分类（按系统所处状态）： $\left\{ \begin{array}{l} \text{平衡态系统} \\ \text{非平衡态系统} \end{array} \right.$

平衡态：在不受外界影响的条件下，系统的宏观性质不随时间改变的状态。

说明：在外界作用下，系统有可能维持稳定态（如稳定温度梯度下的热传导过程），宏观性质不随时间改变，但不是平衡态。

平衡态条件：

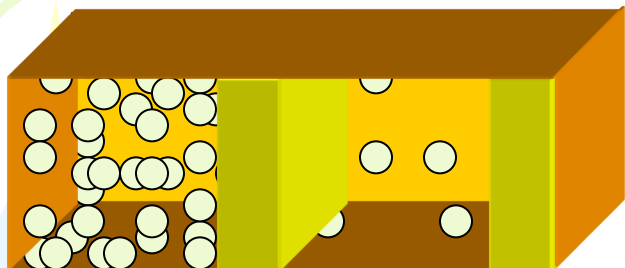
(1) 系统不受外界影响。这指的是系统与外界既无能量交换(做功或传热)，又无物质(粒子)交换。

(2) 系统的宏观性质不随时间改变。

非平衡态：不满足平衡态的两个条件之一的系统。

说明:

- 1) 平衡态是一种热动平衡。
- 2) 平衡态时, 系统的宏观性质处处相同 (单一性);
- 3) 平衡态是自发过程的终点;



设一容器, 用隔板将其隔开。当隔板右移时, 分子向右边扩散。

在此过程中, 各点密度、温度等均不相同, 这就是非平衡态。但随着时间的推移, 各处的密度、压强等都达到了均匀, 无外界影响, 状态保持不变, 就是平衡态。

准静态过程 (平衡过程): 当热力学系统与外界有相互作用时, 其状态就要发生变化, 称为(热力学)过程。如果过程进行得足够缓慢, 使得过程中所经历的各中间状态非常接近平衡状态, 这种过程称为准静态过程, 也称平衡过程。

二、描述气体的状态参量

○ 平衡态可以用一组宏观参量来描述

1) 体积 V (几何参量) --- 气体分子活动的空间范围.

对于理想气体, 分子的大小不计, 分子活动的空间范围就是容器的体积。

国际单位: 米³ (m³)

常用单位: 升 (L) $1 \text{ L} = 1 (\text{dm})^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$

2) 压强 p (力学参量) --- 作用在容器壁上单位面积的正压力.

国际单位: 1 Pa (帕, 帕斯卡) = $1 \text{ N} / \text{m}^2$

常用单位: 大气压(atm), 巴(bar), 厘米汞柱高(cmHg).

$1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ (baric 气压的)

3) 温度 T (热学参量)--- 按照热力学第零定律, 相互达到热平衡(thermal equilibrium)的热力学系统具有一个共同的宏观性质, 表征这一性质的物理量称为系统的温度. 温度是气体冷热程度的量度, 表征大量分子无规则运动的剧烈程度.

温标: 温度的定量表示.

国际单位: 绝对温标 T , 开尔文 (K).

热力学温标(绝对温标)

摄氏温标

华氏温标

T (K)

t (°C)

t_F (°F)

$$T = t + 273.15$$

$$t_F = \left(\frac{9}{5}t + 32\right) \text{ (°F)}$$

三、理想气体状态方程 (The Equation of State for an Ideal Gas)

1. 理想气体

理想气体宏观定义: 在任何情况下遵守下列三条实验定律的气体: 玻意耳-马略特定律、盖·吕萨克定律和查理定律.

玻意耳-马略特定律: 一定质量的气体, 在温度 T 不变时, 压强 p 与体积 V 的乘积为恒量

$$pV = C_1(T)$$

盖·吕萨克定律: 一定质量的气体, 在压强 p 不变时, 体积与温度成正比

$$\frac{V}{T} = C_2(p)$$

查理定律: 一定质量的气体, 在体积 V 不变时, 压强与温度成正比

$$\frac{p}{T} = C_3(V)$$

2. 状态方程：系统处于平衡态时，宏观状态参量之间的函数关系，也称为**状态方程**，又称**物态方程**。

在无外场作用时，均匀系统（气体、液体或各向同性固体等）的平衡态可由三种状态参量 p, V, T 确定，状态方程就是 p, V, T 间的函数关系：

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

3. 理想气体状态方程

对一定质量的理想气体，由三条实验定律，可得 p, V, T 间的关系

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = C$$

此式对任一平衡状态都成立。

1 mol 理想气体：

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = R$$

等式右边为标准状态

$$p_0 = 1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

在标准状态下,

$$V_0 = 22.4 \text{ L} = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_0 = 273.15 \text{ K}$$

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

普适气体常数

1 mol 理想气体状态方程: $\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = R \therefore pV = RT$

对于质量为 M , 摩尔质量(molar mass)为 μ 的理想气体:

$$\text{摩尔数 } \nu = \frac{M}{\mu} \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_0 \nu V_0}{T_0} = \nu \frac{p_0 V_0}{T_0} = \nu R$$

$$pV = \nu RT = \frac{M}{\mu} RT$$

--- 理想气体状态方程

4. 理想气体状态方程的另一种表示

设系统的总质量为 M ，分子总数为 N ，分子质量为 m

则 $M = Nm$

又一摩尔理想气体的分子数为 N_0 (阿佛加德罗常数)

故摩尔质量 $\mu = N_0 m$

$$\therefore pV = \frac{M}{\mu} RT = \frac{N}{N_0} RT \quad \Rightarrow \quad p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_0} T = nkT$$

$n = N / V$ 为分子数密度

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8.31 \text{ J} / \text{mol} \cdot \text{K}}{6.022 \times 10^{23} / \text{mol}} \\ = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} / \text{K}$$

称为玻尔兹曼常数

$$p = nkT$$

理想气体状态方程
的另一形式

5. 混合理想气体的状态方程

实验表明：当混合气体各组份之间没有化学反应时，混合气体的总压强，等于各组份单独存在时(在相同 V , T 条件下) 的分压强之总和。

$$p = \sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots \quad \text{—— 道尔顿分压定律}$$

在相同的 V , T 条件下

$$\because p_i V = \nu_i RT, \quad (\sum_i p_i) V = (\sum_i \nu_i) RT$$

$$\therefore pV = \nu RT$$

—— 混合理想气体状态方程

其中 $p = \sum_i p_i,$

混合理想气体的总压强

$$\nu = \sum_i \nu_i = \sum_i \frac{M_i}{\mu_i}$$

混合理想气体的总摩尔数

混合理想气体的分子数密度:

$$\because p_i = n_i kT, \quad \therefore p = \sum_i p_i = (\sum_i n_i) kT$$

$$\therefore p = nkT \quad \text{—— 混合理想气体的状态方程}$$

$$\text{其中 } n = \sum_i n_i, \quad \text{—— 混合理想气体的分子数密度}$$

混合理想气体的组份百分比与分压力的关系

$$\because p_i = n_i kT, \quad p = nkT \quad \text{或} \quad p_i V = \nu_i RT, \quad pV = \nu RT$$

$$\therefore \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = \frac{\nu_i}{\nu} = x_i, \quad \sum_i x_i = \frac{1}{n} \sum_i n_i = \frac{1}{\nu} \sum_i \nu_i = 1$$

式中 x_i —— 第 i 组份气体的摩尔分数

$$\therefore p_i = x_i p,$$

即：混合理想气体中任一组份的分压强，等于该组份气体的摩尔分数与总压强的乘积。

混合理想气体的平均摩尔质量：

$$\because \nu = \frac{M}{\bar{\mu}} = \sum_i \nu_i,$$

$$\therefore \bar{\mu} = \frac{M}{\nu} = \frac{\sum_i M_i}{\sum_i \nu_i} = \frac{\sum_i \nu_i \mu_i}{\sum_i \nu_i} = \sum_i x_i \mu_i$$