

# 第二篇 热 学



**热学**：研究物质**热现象**的规律及其应用的学科。

**热现象**：物质与**温度**有关的物理性质的变化。

## 一、热现象的普遍性

### 1. 日常生活

冰箱、空调、暖气、热水瓶等；

物质的三态、人工降雨、热胀冷缩、高原气压等。

### 2. 科技方面

超导、超流、核电站、材料的热性质等。

## 二、热现象的本质和特征

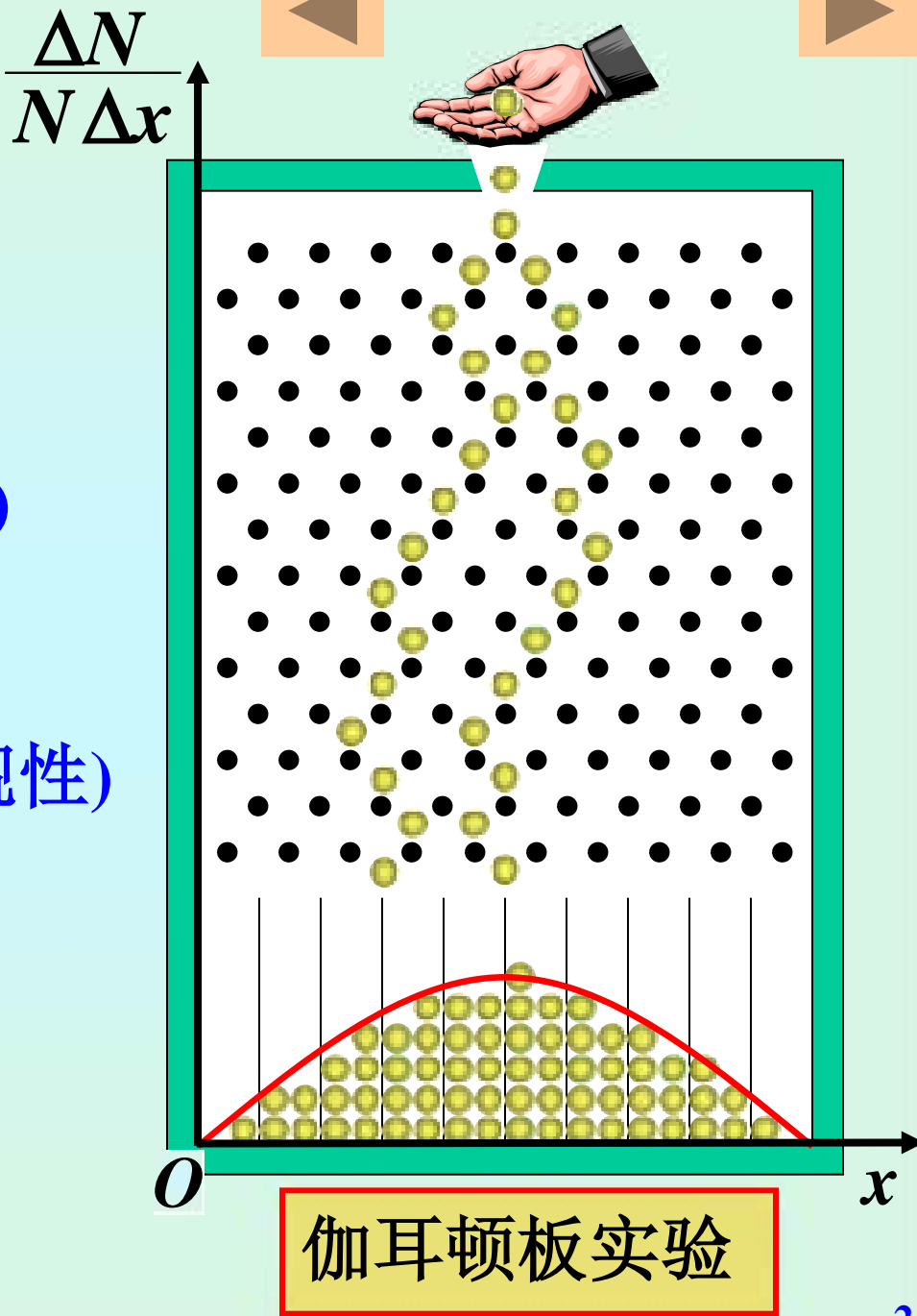
热现象是物体中大量微观粒子（分子）无规则运动（热运动）的集体表现。

单个分子：偶然性(无序性)  
遵循力学规律。

大量分子集体：必然性(有规性)  
呈现出统计规律。

$$\frac{\Delta N}{N} = f(x) \Delta x$$

$f(x)$  称为分布函数。



### 三、热学的组成

**统计物理学**      统计的方法  $\longrightarrow$  **气体动理论**（第6章）

**(微观理论)**

从物质分子结构和分子运动出发，研究集体效应

**热力学**

**(宏观理论)**

实验的方法  $\longrightarrow$  **热力学**（第7章）

以观察和实验为基础，归纳和推理



# 第6章 气体动理论

## 第1节 热力学系统和平衡态



### 一、热力学系统

热力学系统（系统）：

由大量分子所组成的宏观物体。

系统的外界（外界）：

与所研究的系统发生相互作用（交换**能量**或**质量**）的其它物体。

**孤立系统：**与外界没有任何相互作用的系统。

**封闭系统：**做功或传热

开放系统。

重点研究**理想气体**  
的热运动。



## 二、微观量与宏观量



### 1. 宏观量

表示大量分子集体特征的物理量（可直接测量），如  $p$ ,  $V$ ,  $T$  等。

### 2. 微观量

描述个别分子运动状态的物理量（不可直接测量），如分子的  $m_f$ ,  $\vec{v}$  等。

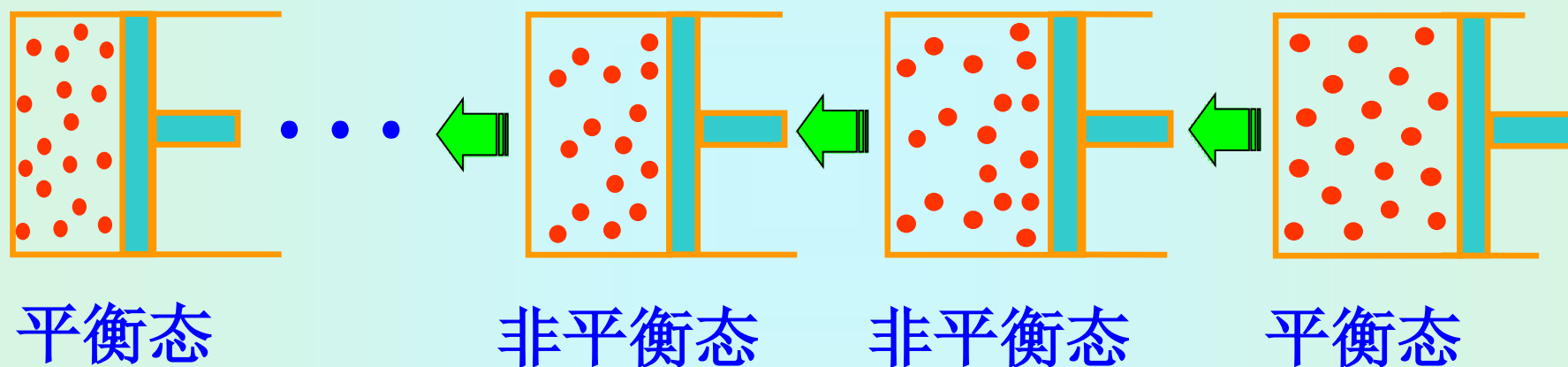
宏观量与微观量有一定的内在联系。

### 三、平衡态与状态参量



系统的状态分为**平衡态**和**非平衡态**两类。

如：推进活塞压缩汽缸内的气体：



**平衡态：**孤立系统的宏观性质处处均匀  
且不随时间改变的状态。

平衡态实质上是一种**动态平衡**，称之为**热动平衡**。

**状态参量：**确定平衡态的宏观性质的量。

实验证明，对一定的系统，在平衡态下，其状态参量满足一定的关系，称为**物态方程**。

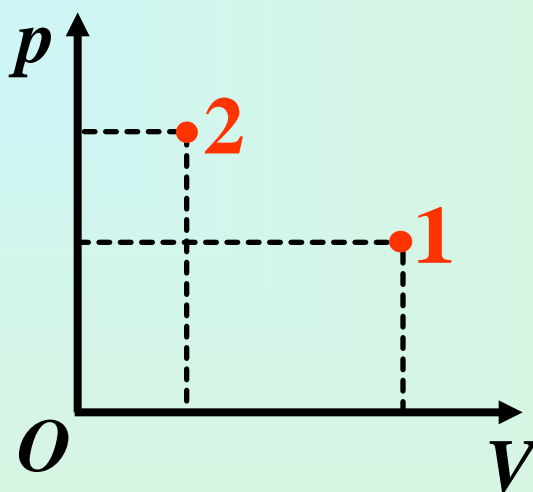
如**理想气体**状态方程：
$$pV = \frac{m}{M}RT$$

**状态参量空间：**以独立的状态参量坐标构成的空间。

包括  $p-V$  图、 $p-T$  图或  $T-V$  图。

参量空间（ $p-V$  图）上的一点表示系统的一个**平衡态**。

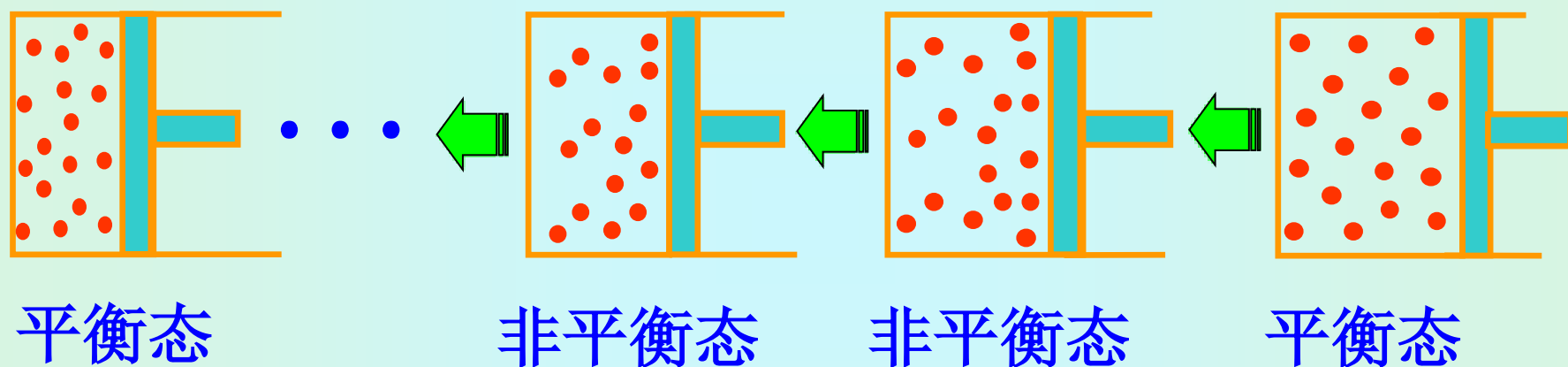
**非平衡态不能用**参量空间表示。



## 四、热力学过程 过程曲线



**热力学过程：**当系统的状态随时间变化时，系统就经历一个热力学过程，简称**过程**。

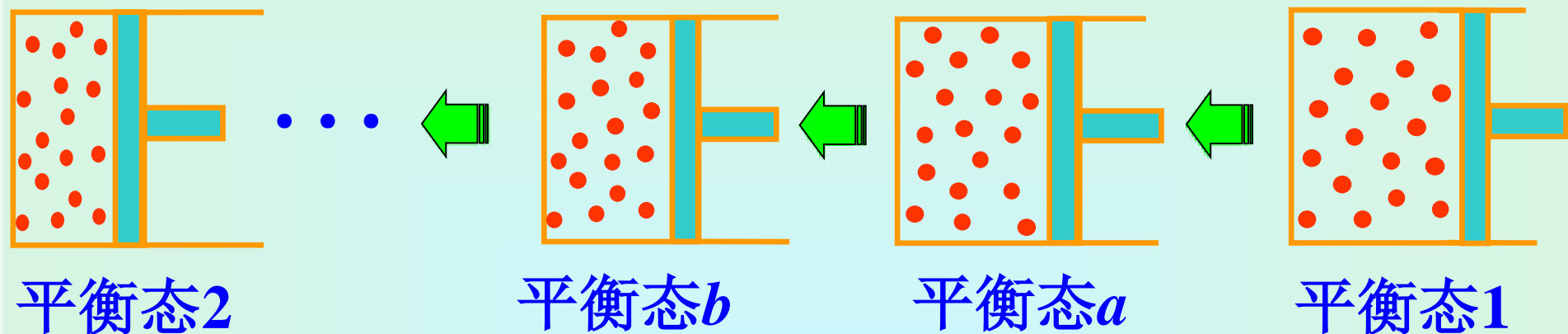


过程的发生，系统往往由一个平衡状态到平衡受到破坏，再达到一个新的平衡态。

系统在过程中经历了一系列**非平衡态**，这种过程为**非静态过程**。



缓慢推进活塞：



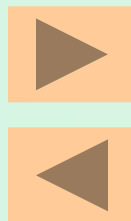
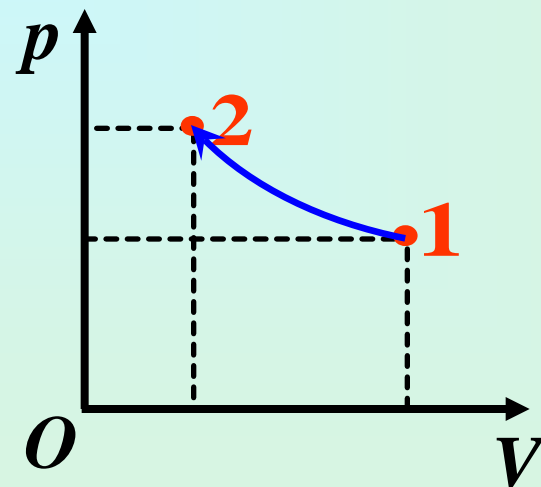
**准静态过程：**无限缓慢进行的过程

准静态过程是一种理想情形，是在一定条件下对某些实际过程的抽象。

状态发生变化的特征时间 $\gg$ 弛豫时间

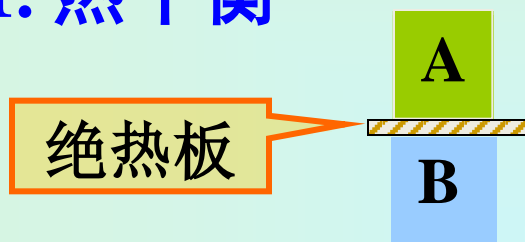
系统的**准静态过程**可用

$p-V$  图上的一条曲线表示，称之为**过程曲线**。

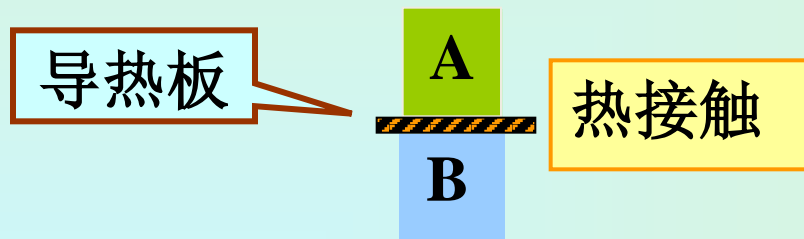


## 五、温度与热力学第零定律

### 1. 热平衡



A、B状态独立

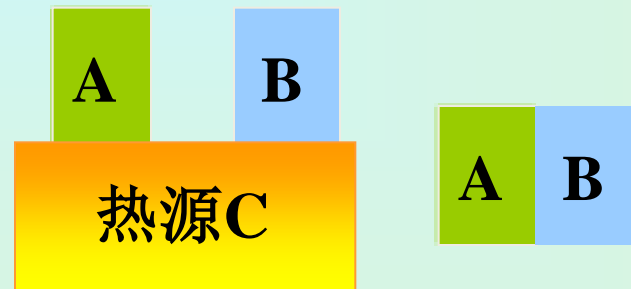


A、B状态变化关联

热接触的两个系统（复合系统）达到平衡态时，这两个系统处于**热平衡**。

### 2. 热力学第零定律

如果两个系统分别与处于确定状态的第三个系统达到**热平衡**，则这两个系统彼此也将处于**热平衡**。



### 3. 温度

互为热平衡的几个热力学系统，必然具有某种共同的宏观特征，将表征系统热平衡时宏观特征的**状态参量**定义为**温度**。

温度是决定一系统是否与其它系统处于热平衡的物理量。一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。

### 4. 温标

温度的数值表示法称为**温标**。

常用的有两种：**热力学温标** $T$ （单位为K）和**摄氏温标** $t$ （单位为 $^{\circ}\text{C}$ ）。有关系：

$$T = t + 273.15$$



## 第2节 理想气体物态方程与微观模型

### 一、理想气体状态方程

$$pV = \nu RT$$

$$pV = \frac{m}{M} RT = \nu RT = NkT \quad \text{或: } p = nkT$$

$m$ : 气体质量;  $M$ : 气体摩尔质量;  $\nu = \frac{N}{N_A}$

$R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ : 普适气体常量。

$$\nu R = Nk$$

$\nu$ : 气体的摩尔数;  $N$ : 气体分子总数;

$N_A$ : 阿伏伽德罗常数;  $n$ : 单位体积的分子数;

$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  玻耳兹曼常量。

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

## 二、理想气体微观模型



1. 分子本身线度与分子之间距离相比可忽略不计；
2. 除碰撞瞬间外，分子之间及分子与容器器壁之间无相互作用力；
3. 分子与分子、分子与器壁之间的碰撞都是弹性碰撞，分子运动遵从经典力学规律；
4. 一般不计分子的重力。

### 三、理想气体的统计假设



1. 气体处于平衡态时，分子按位置的分布是均匀的——分子数密度处处相等。（忽略重力的影响）

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

2. 平衡态时，分子速度按方向的分布是均匀的——分子向各个方向运动的几率均等。

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

速度各分量平方的  
平均值相等：

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

$$\text{其中： } \overline{v_x^2} = \frac{1}{N}(v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \cdots + v_{Nx}^2)$$

对每个分子均有：

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

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$$

所以：

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

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

上述各量 $n$ 、 $\overline{v_x^2}$ 、 $\overline{v_y^2}$ 、 $\overline{v_z^2}$ 、 $\overline{v^2}$ 都是**统计平**

**均值**，只对大量分子组成的系统才有意义。



## 四、理想气体的压强和温度

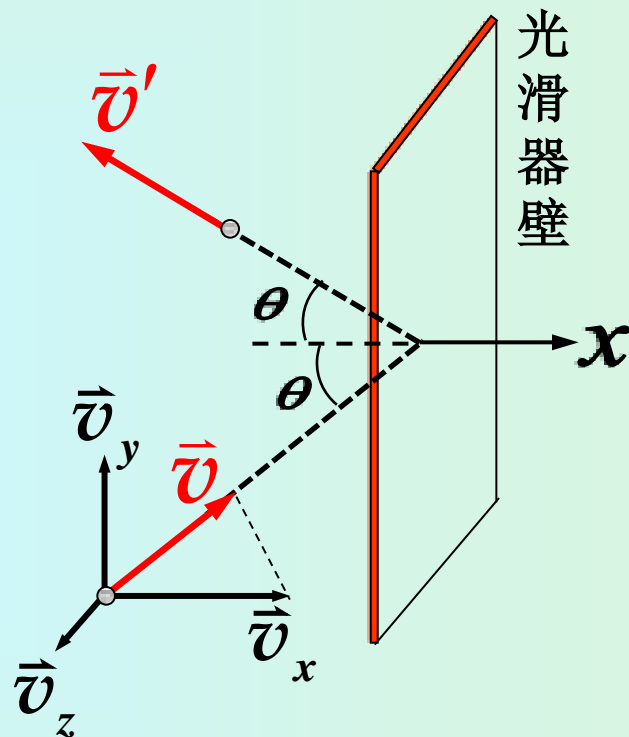
一定质量的处于平衡态的某种理想气体。

### (一) 压强公式

$$p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{\Delta I}{\Delta S \cdot \Delta t}$$

考查某个分子，其速度为  $\vec{v}$ ，

动量定理： $\Delta \vec{I}' = \vec{F}' \Delta t = m\vec{v}' - m\vec{v}$



其x方向分量式： $\Delta I' = F' \Delta t = mv'_x - mv_x = -2mv_x$

分子对器壁的冲量： $\Delta I = -\Delta I' = F \Delta t = 2mv_x$



把所有分子按速度分为若干组，在每一组内的分子速度大小，方向都差不多。

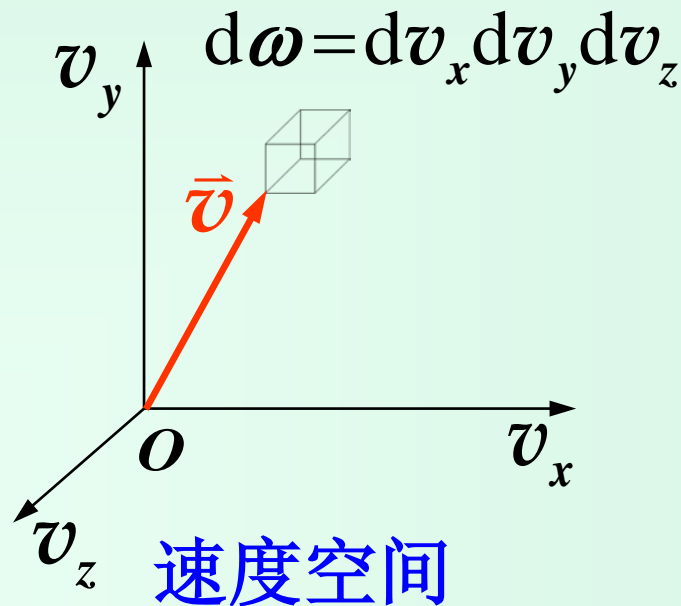
第*i* 组分子的速度在

$\vec{v}_i \sim \vec{v}_i + d\vec{v}_i$  区间内，

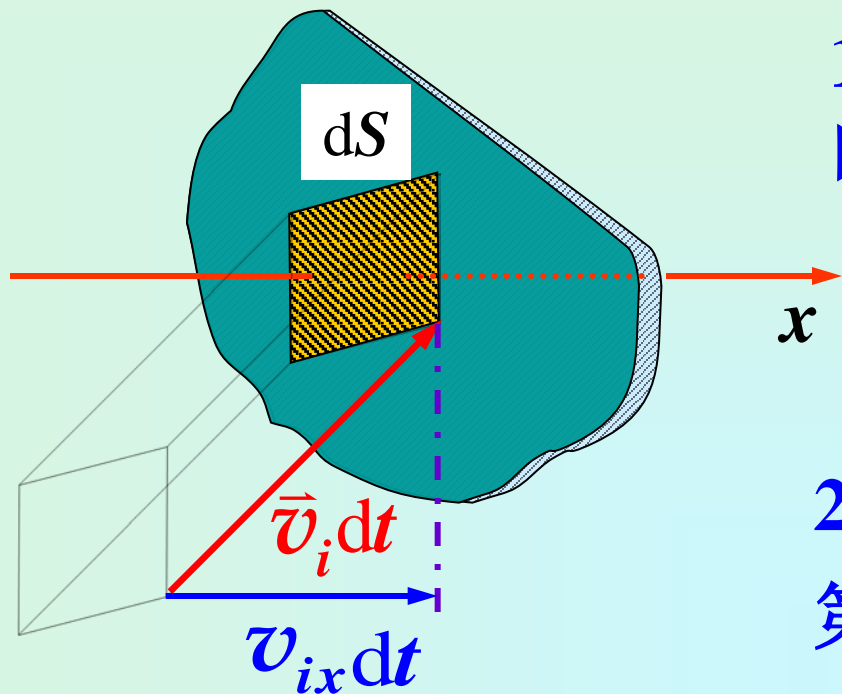
分子数密度为  $n_i$ ,  $n_i = \frac{N_i}{V}$

总的分子数密度：

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N_1 + N_2 + \dots}{V} = \sum_i n_i$$



$$p = \frac{\Delta I}{\Delta S \cdot \Delta t}$$



1.  $i$  区间内单个分子在对  $dS$  的一次碰撞:

施于  $dS$  的冲量为:

$$2m_f v_{ix}$$

2.  $dt$  时间内, 碰到  $dS$  面的第  $i$  组分子施于  $dS$  的冲量:

$$2m_f n_i v_{ix}^2 dt dS$$

在全部速度为  $v_i$  的分子中, 在  $dt$  时间内, 能与  $dS$  相碰的只是那些位于以  $dS$  为底, 以  $v_{ix} dt$  为高的斜形柱体内的分子。

分子数为:  $n_i \cdot v_{ix} dt dS$

3.  $dt$  时间内，与  $dS$  相碰撞的所有分子施于  $dS$  的冲量为

$$2m_f n_i v_{ix}^2 dt dS$$

$$dI = \sum_{i(v_{ix} > 0)} 2n_i m_f v_{ix}^2 dS dt$$

$\xrightarrow{\text{purple arrow}} v_{ix} < 0$  的分子不与  $dS$  碰撞。

平衡态下，平均来讲， $v_{ix} > 0$  的分子数等于  $v_{ix} < 0$  的分子数。

$$\begin{aligned} dI &= \frac{1}{2} \left[ \sum_i 2n_i m_f v_{ix}^2 dS dt \right] \\ &= \sum_i n_i m_f v_{ix}^2 dS dt \end{aligned}$$

**压强：**

$$\begin{aligned} p &= \frac{dF}{dS} = \frac{dI}{dS \cdot dt} \\ &= m_f \sum_i n_i v_{ix}^2 \end{aligned}$$

**压强:**

$$p = m_f \sum_i n_i v_{ix}^2$$

则:

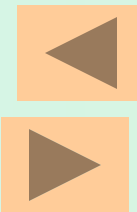
$$p = m_f n \overline{v_x^2}$$

$$\begin{aligned}\overline{v_x^2} &= \frac{1}{N} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \cdots + v_{Nx}^2) \\ &= \frac{\sum_i N_i v_{ix}^2}{N} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n}\end{aligned}$$

平衡态下，分子速度按方向的分布是均匀的：

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

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



$$p = \frac{1}{3} m_f n \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

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

分子**平均平动动能**:  $\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m_f \overline{v^2}$

**压强公式**

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t$$

1. 显示了**宏观量**与**微观量**的关系。
2. 是**力学原理**与**统计方法**相结合得出的统计规律。
3. 压强是**统计概念**。

相对论粒子

4. **光压**

$$p = \frac{1}{3} n m c^2 = \frac{1}{3} n E$$

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

**例1.** 某容器内分子的数密度为 $n$ ，

每个分子的质量为 $m_f$ ，设其中 $1/6$ 分子数以速率 $v$ 垂直地向容器的一壁运动，而其余 $5/6$ 分子或者离开此壁，或者沿平行此壁的方向运动，分子与器壁的碰撞为完全弹性的。则：

1. 每个分子作用于器壁的冲量为： $2m_f v$

2. 每秒碰在器壁单位面积上的分子数为： $\frac{1}{6} v \cdot n$

3. 作用在器壁上的压强为： $2m_f v \cdot \frac{1}{6} v n = \frac{1}{3} n m_f v^2$

## (二) 温度的微观解释



$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t \\ p &= nkT \end{aligned} \right\} \boxed{\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT}$$

$\bar{\varepsilon}_t$  : 分子无规则运动剧烈程度的定量表示。

1. 分子的平均平动能与气体种类无关，只与温度有关，与温度成正比。
2. 温度微观实质：温度标志着物体内部分子无规则运动的剧烈程度。
3. 温度与大量分子的平均平动能相联系，是大量分子热运动的集体表现，是一个统计概念，对单个分子无意义。

#### 4. $\overline{\varepsilon_t}$ 仅指无规则热运动能量

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2}kT$$

应扣除定向运动分量，即相对系统质心参考系的运动能量。

#### 5. 实验验证

通过布朗粒子间接验证。

#### 6. 道尔顿分压定律

对处于平衡态的混合气体：

$$p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_t} = \frac{2}{3}\left(\sum_i n_i\right)\overline{\varepsilon_t} = \sum_i \left(\frac{2}{3}n_i\overline{\varepsilon_t}\right)$$

$$p = \sum_i p_i$$



### (三) 方均根速率

得方均根速率：

$$\left. \begin{aligned} \bar{\varepsilon}_t &= \frac{3}{2}kT \\ \bar{\varepsilon}_t &= \frac{1}{2}m_f \overline{v^2} \end{aligned} \right\} \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_f}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\nu R = Nk$$

$$\nu = \frac{m}{M}$$

$$N = \frac{m}{m_f}$$

$$\frac{k}{m_f} = \frac{R}{M}$$

**例2.** 求在  $T=300$  K 时氧分子的平均动能和方均根速率。

**解：**  $\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{32 \times 10^{-3}}} = 4.83 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$