



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

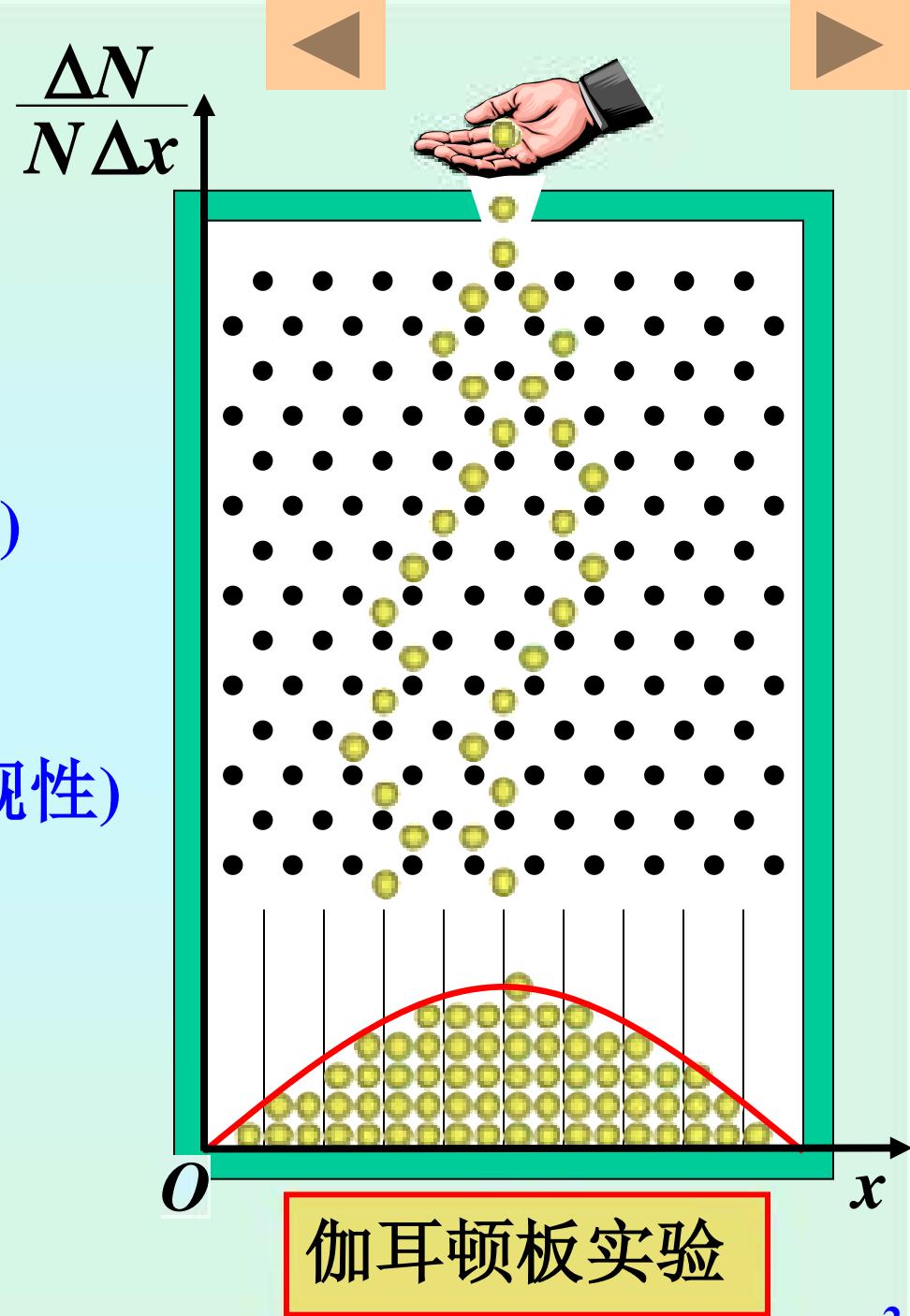
热现象是物体中大量微观粒子（分子）无规则运动（热运动）的集体表现。

单个分子：偶然性(无序性)
遵循力学规律。

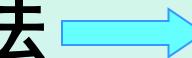
大量分子集体：必然性(有规性)
呈现出统计规律。

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

$f(x)$ 称为分布函数。



三、热学的组成

统计物理学 统计的方法  **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

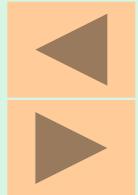
热力学

(宏观理论)

实验的方法  **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）：

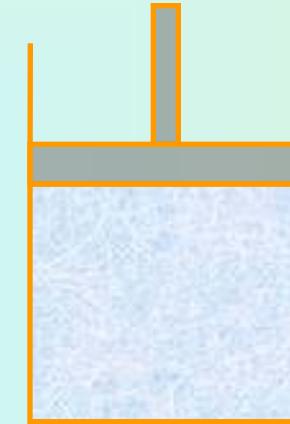
与所研究的系统发生相互作用（交换能量或质量）的其它物体。

孤立系统：与外界没有任何相互作用的系统。

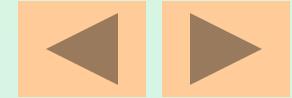
封闭系统：做功或传热

重点研究**理想气体**的热运动。

开放系统。



二、微观量与宏观量



1. 宏观量

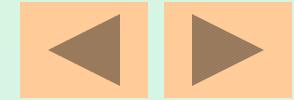
表示大量分子集体特征的物理量（可直接测量），
如 p , V , T 等。

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 , \bar{v} 等。

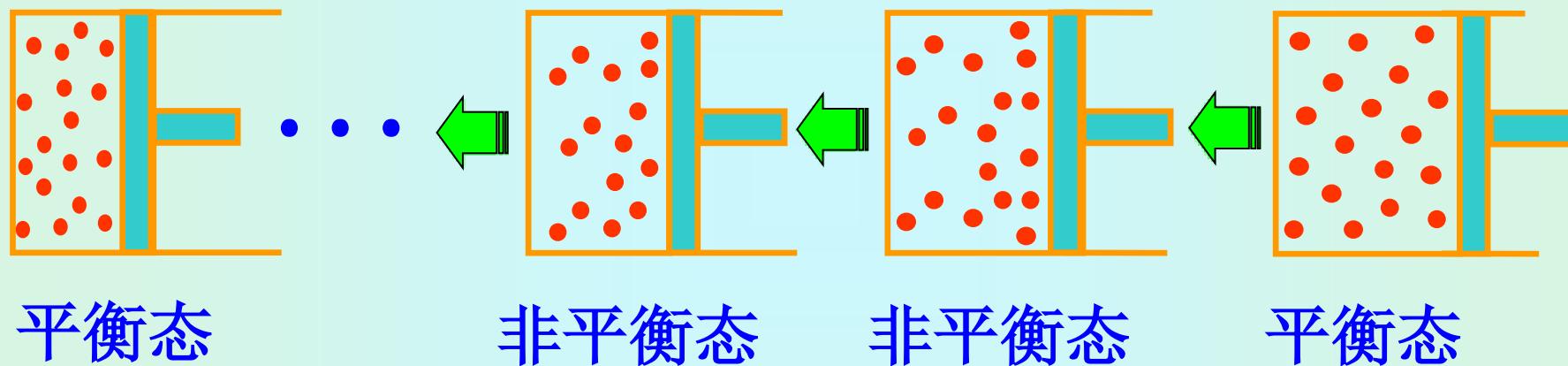
宏观量与微观量有一定的内在联系。

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**。

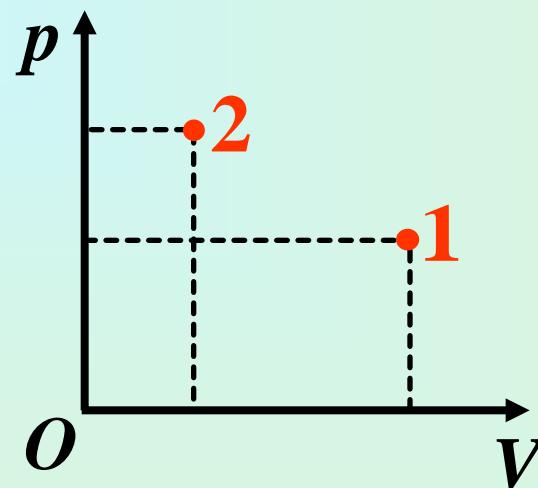
如**理想气体**状态方程： $pV = \frac{m}{M} RT$

状态参量空间：以独立的状态参量坐标构成的空间。

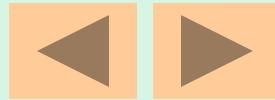
包括 $p-V$ 图、 $p-T$ 图或 $T-V$ 图。

参量空间 ($p-V$ 图) 上的一点表示系统的一个**平衡态**。

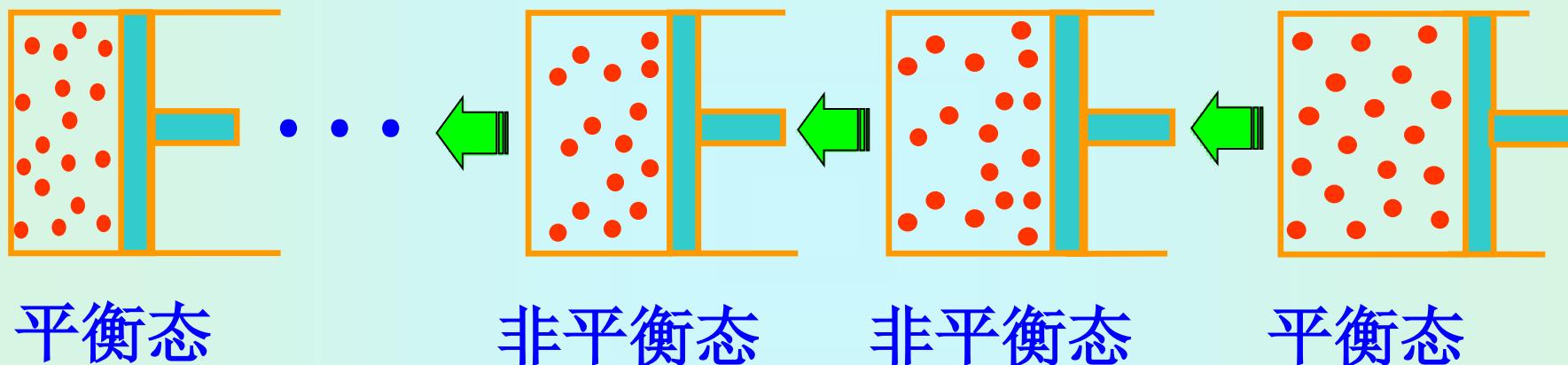
非平衡态不能用参量空间表示。



四、热力学过程 过程曲线



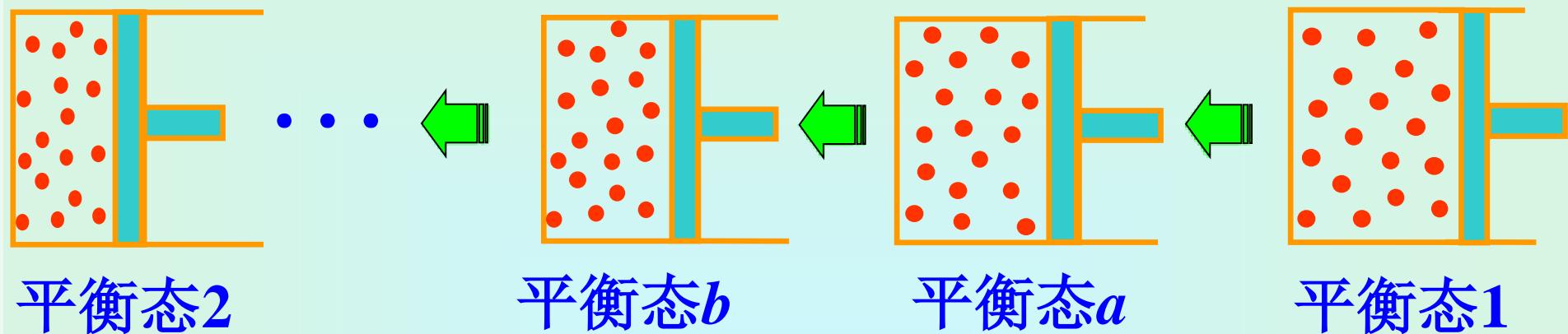
热力学过程：当系统的状态随时间变化时，系统就经历一个热力学过程，简称**过程**。



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：

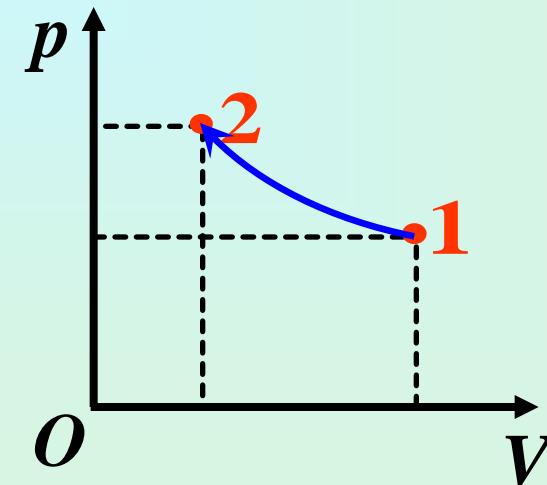


准静态过程：无限缓慢进行的过程

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。

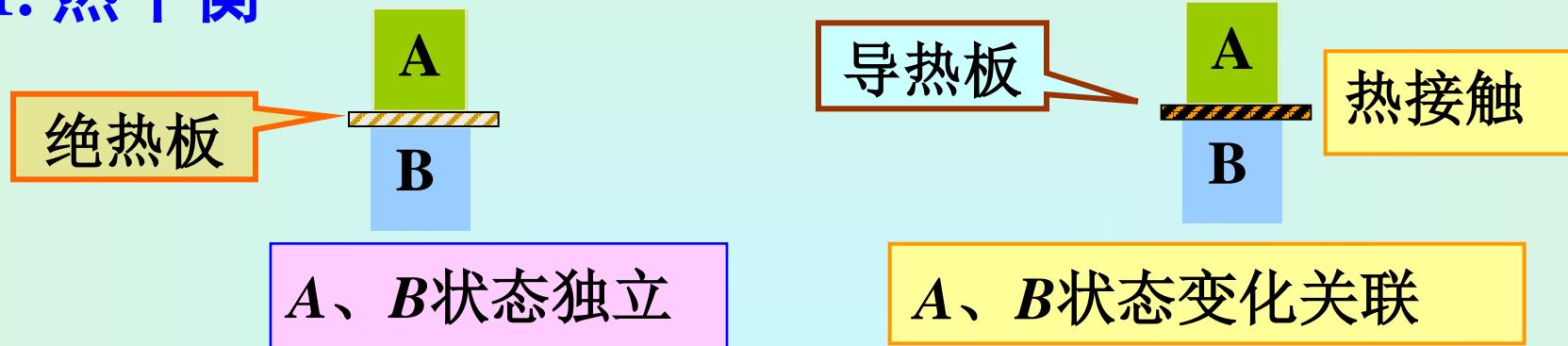
状态发生变化的特征时间 \gg 弛豫时间

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

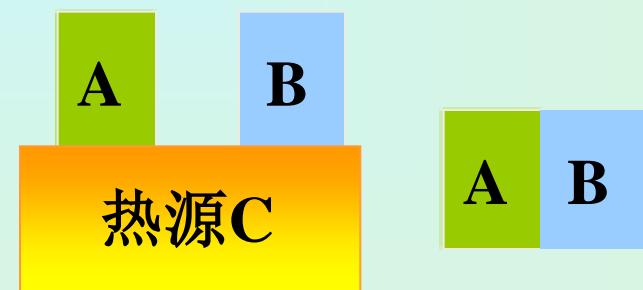
1. 热平衡



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; $\nu = \frac{N}{N_A}$

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

ν : 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。

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$$

速度各分量平方的平均值相等：

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

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



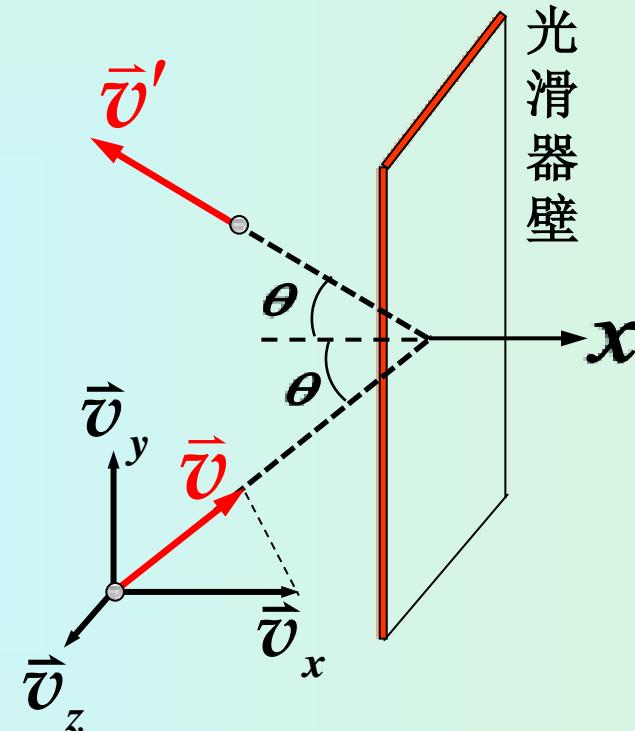
一定质量的处于平衡态的某种理想气体。

(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: $\Delta I'_x = F' \Delta t = m v'_x - m v_x = -2m v_x$

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

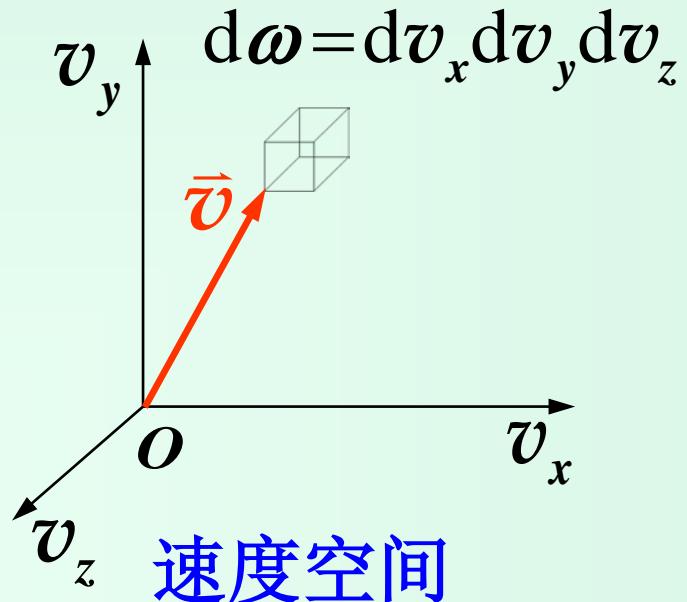
把所有分子按速度分为若干组，在每一组内的分子速度大小，方向都差不多。

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 , $n_i = \frac{N_i}{V}$

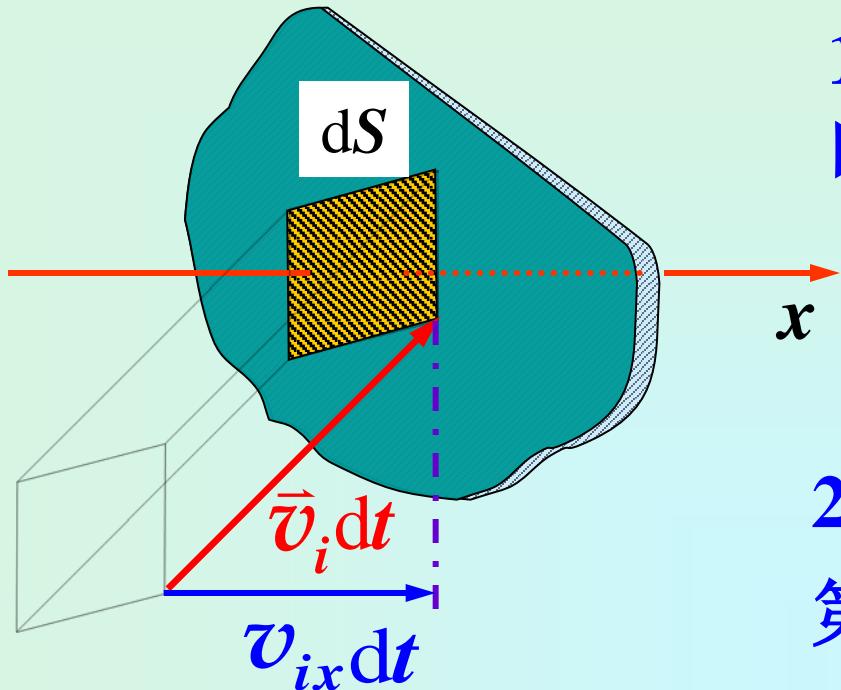
总的分子数密度:

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



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





1. i 区间内单个分子在对 dS 的一次碰撞:

施于 dS 的冲量为:

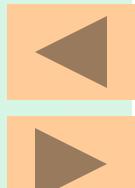
$$2m_f v_{ix}$$

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

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

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



$v_{ix} < 0$ 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:

$$p = m_f n \bar{v}_x^2$$

平衡态下，分子速度按方向的分布是均匀的：

$$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{N} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2)$$

$$= \frac{\sum_i N_i v_{ix}^2}{N} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n}$$

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



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

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

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

压强公式

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

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 $p = \frac{1}{3} nmc^2 = \frac{1}{3} nE$

例1. 某容器内分子的数密度为 n ,

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

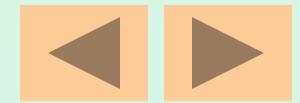
每个分子的质量为 m_f , 设其中 $1/6$ 分子数以速率 v 垂直地向容器的一壁运动, 而其余 $5/6$ 分子或者离开此壁, 或者沿平行此壁的方向运动, 分子与器壁的碰撞为完全弹性的。则:

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: $2m_f v \cdot \frac{1}{6}vn = \frac{1}{3}nm_f v^2$





(二) 温度的微观解释

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

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

- 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。
- 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。
- 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. $\bar{\varepsilon}_t$ 仅指无规则热运动能量

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

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：

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_t = \frac{2}{3}\left(\sum_i n_i\right)\bar{\varepsilon}_t = \sum_i \left(\frac{2}{3}n_i\bar{\varepsilon}_t\right)$$

$$p = \sum_i p_i$$





(三) 方均根速率

$$\left. \begin{array}{l} \bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT \\ \bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2}m_f \bar{v^2} \end{array} \right\}$$

得方均根速率：

$$\sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_f}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$vR = Nk$$

$$v = \frac{m}{M} \quad N = \frac{m}{m_f}$$

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

例2. 求在 $T=300$ K 时氧分子的平均动能和方均根速率。

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

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