



第1章 热学基础知识和气体

Chapter 1

Foundation for Thermal Physics & Gas



§ 1.1 热学基础知识

一、热现象与热运动

➤ “热学”是研究宏观物体的各种热现象及其相互联系与规律的一门学科，自然科学一门基础学科。

1. 热现象及其宏观理论

(1) 热现象：与宏观物体冷热状态相关联的自然现象

- 研究对象：
 - ✓ 宏观物体 – 大量粒子的集合体
- 冷热状态：
 - ✓ 用“温度”表述；
 - ✓ 与各种性质（几何性质、力学性质、电磁性质、光学性质、化学性质、相态等）密切相关



(2)热现象的宏观规律和理论

- 从大量热现象的实验事实归纳总结发现，通过数学手段进行严密的演绎和推论。
- 热力学定律：
 - ✓热力学第零定律：“温度”；宏观物体热接触趋于冷热相同的状态
 - ✓热力学第一定律：能量守恒；给定系统的相同始终态变化，以功和热形式传递的能量之和总保持恒量。
 - ✓热力学第二定律：自发过程的进行方向；“熵”的概念；熵增加原理
 - ✓热力学第三定律：低温极限；不可能完全达到绝对零度；规定熵的零点



2. 热运动与热现象的微观理论

- 宏观理论具有高度可靠性和广泛适用性;
- 宏观理论不反映物质特性, 不涉及微观结构, 不能揭示热现象本质, 不能给出宏观性质的深刻物理含义。
✓ 例如: 无法解释组成宏观物体内部物质运动的涨落现象。

(1) 宏观物体是由大量分子（微观粒子）组成的

- 微观粒子质量 \sim 原子质量单位 $1u = 1.6605655 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- 相对分子质量（分子量） M_r , 摩尔质量
- 摩尔（mol）表示物质的量 $N_A = 6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 分子数密度 n , 气体 $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 凝聚态 $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
- 分子间平均距离 r_0 , 气体 $\sim 10^{-9} \text{ m}$, 凝聚态 $\sim 10^{-10} \text{ m}$



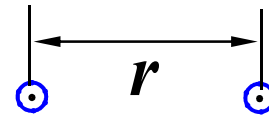
(2) 分子的热运动

- 分子之间有间隙
 - ✓ 任何物体都是可压缩的
 - ✓ 气体分子平均间距比凝聚态分子的大一个数量级
- 任何宏观物体内部大量分子都在永不停息地运动
 - ✓ 扩散现象：气体扩散，液体扩散，固体扩散
 - ✓ 布朗运动：微小粒子(10^{-6} m)受分子撞击，涨落，净动量
 - ✓ 分子运动与物体的温度直接相关，温度越高，运动越剧烈
- 热运动：与物体冷热直接相关的大量分子无规则运动
 - ✓ 热运动是自然界物质运动的一种基本形式
 - ✓ 一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现

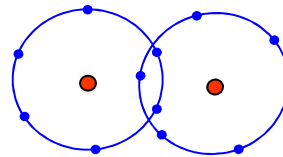
(3) 分子间的相互作用

➤ 分子间作用力 f 与分子间距离 r

- r 太大 ($> 10^{-9}$ m), f 趋于零 (短程力)



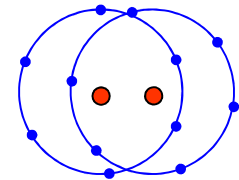
- r 减小到引力作用半径, f 表现为吸引力



- r 继续减小, 引力增大较快; r 再减小, 斥力增大更快

- $r = r_0$ (分子间平衡距离), $f = 0$ (引力和斥力相互抵消)

- $r < r_0$, f 表现为排斥力, 斥力随 r 减小迅速增大





➤ 分子间的作用力十分复杂，难以给出精确函数关系

➤ 简化模型： f 和 r 的半经验公式：

- f 为引力和斥力相互作用之和

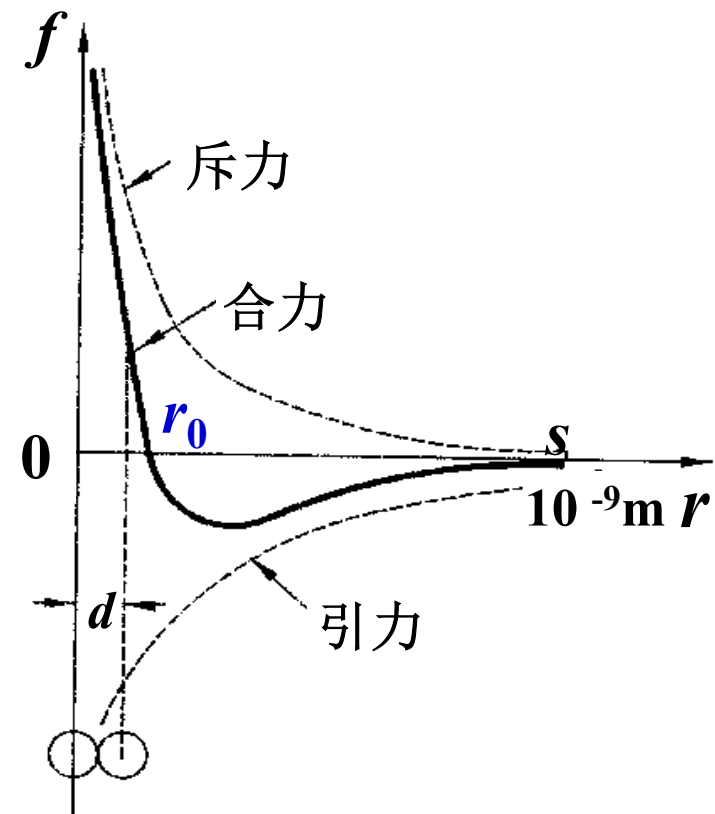
- 引力 $-\frac{\mu}{r^t}$ ($t = 4 \sim 7$)

- 斥力 $\frac{\lambda}{r^s}$ ($s = 9 \sim 15$)

- 合力 $f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}$ ($s > t$)

- 分子间平衡距离 $r_0 = \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^{\frac{1}{t-s}}$

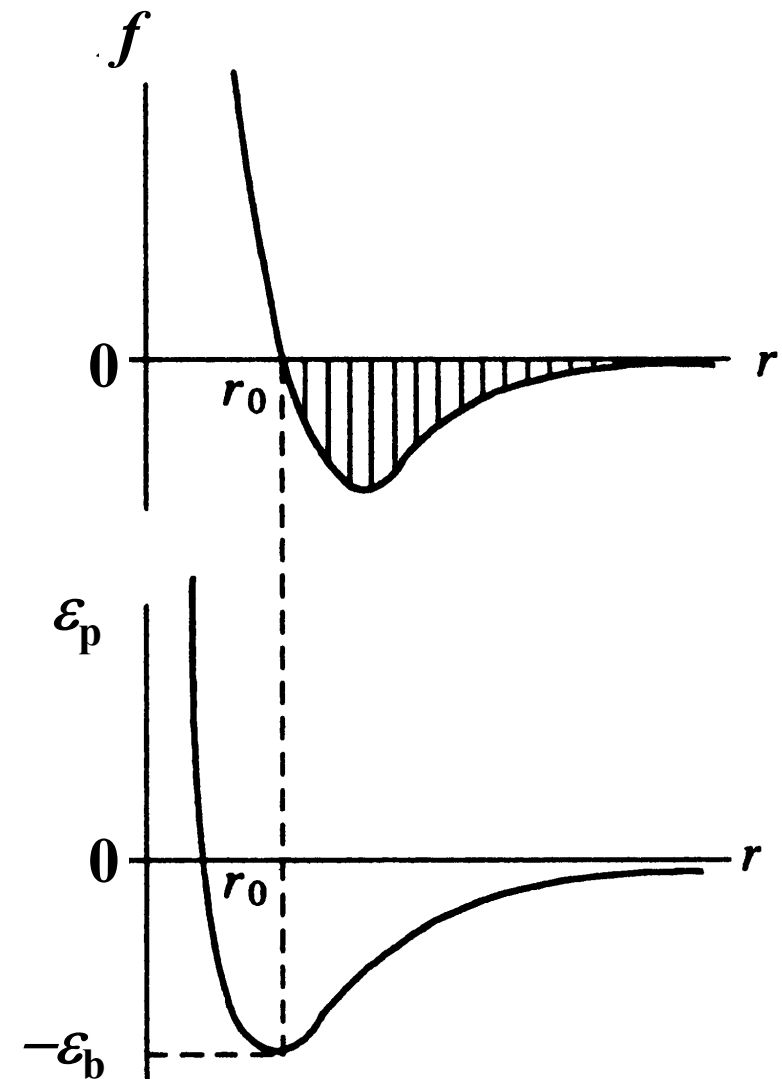
- 分子的有效直径 d ：气体分子能够靠近的最短距离





➤ 分子间相互作用势能

- ε_p 与 f : $\varepsilon_p = -\int_{\infty}^r f \cdot dr$
- ε_p 与 r : $\varepsilon_p = \frac{\lambda'}{r^{s'}} - \frac{\mu'}{r^{t'}}$
($\lambda' = \frac{\lambda}{s-1}, \mu' = \frac{u}{t-1}, s' = s-1, t' = t-1$)
- Lennard-Jones 势 ($t' = 6, s'$ 为 9~12 之间整数)
- $r = r_0$ 处, 势能极小值 – 势阱
- 势阱深度为 ε_b – 结合能
- 结合能 ε_b : 将处于平衡距离的两分子拆散所需最小能量





➤ 刚球分子模型:

- 忽略引力, 分子接近超过有效直径 d 则斥力无穷大
- 分子碰撞的微观图像

$$\varepsilon_p = \begin{cases} \infty, & r < d \\ 0, & r > d \end{cases}$$

➤ 苏则朗 (Sutherland) 分子力模型

- 引力不能忽略, 分子接近超过有效直径 d 则斥力无穷大

$$\varepsilon_p = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -\frac{\mu'}{r^{t'}}, & r > d \end{cases}$$



➤ 形成分子间作用力的主要因素

- 永久偶极作用
 - ✓ 极性分子间由于固有/永久偶极的取向而产生定向作用力
 - ✓ Keesom (1912)力, 取向力, 与 r^{-7} 成正比
- 诱导偶极作用
 - ✓ 极性分子的极化产生诱导偶极而产生的静电作用力
 - ✓ Debye (1920)力, 诱导力, 与 r^{-7} 成正比
- 瞬间偶极作用
 - ✓ 电荷分布的瞬间取向不对称, 引起的分子间相互作用力
 - ✓ London (1930)力, 弥散力, 与 r^{-7} 成正比
- 以上三种力构成van der Waals力



(4) 分子热运动的特征和典型数据

➤ 热运动的混乱无序性

- 宏观物体不受外界影响时，其内部大量分子热运动的状态总是趋于最混乱无序的状态；混乱与无序是大量分子热运动的一个基本特征。
- 热运动引起分子间、分子与容器壁间频繁碰撞，是使大量分子热运动状态趋于混乱和无序的基本微观机制。
- 若某种外界扰动产生有序差异，通过大量分子的运动与频繁碰撞进行能量交换，使得这种有序性差异将会消失而再次趋于完全混乱无序的均匀状态。



➤ 气体分子热运动平均速率的估算

- 设单位体积分子数 n （每1 cm³空间约10¹⁹个气体分子）
- 设气体分子热运动的平均速率 \bar{v} ，气体分子质量 m
- 气体摩尔质量 M ，摩尔体积 V_0 ，密度 ρ ，则有 $\rho = nm = \frac{M}{V_0}$
- 压强 p ：气体分子由于碰撞作用于容器内壁单位面积的压力
- 单位时间内平均约 $\frac{1}{6}n\bar{v}$ 个分子与某轴向单位面积器壁碰撞
- 若发生弹性碰撞： $p \approx \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot 2m\bar{v} = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2$
- 则分子热运动平均速率： $\bar{v} \approx \left(\frac{3p}{nm}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3V_0p}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$
- 气体分子热运动平均速率 $\sim 5 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (N₂)

➤ 碰撞频率

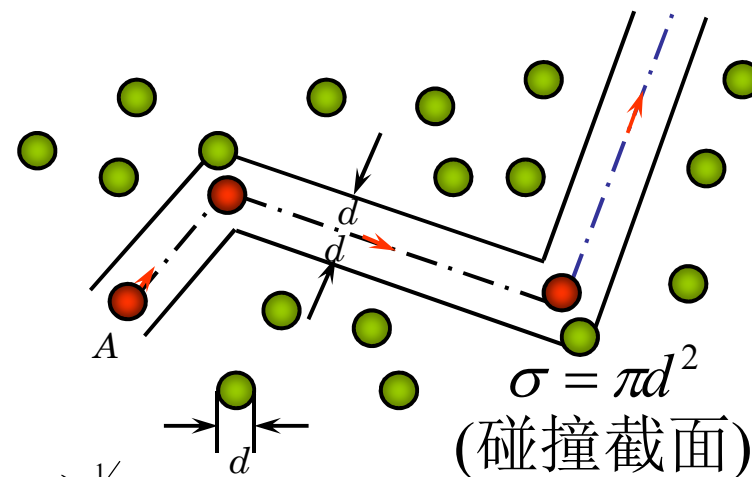
- 单位时间与单位面积器壁碰撞的平均分子数（碰壁数）：

$$\Gamma \approx \frac{1}{6} n \bar{v} = \frac{1}{6} \frac{N_A}{V_0} \left(\frac{3V_0 p}{M} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{6} N_A \left(\frac{3p}{MV_0} \right)^{\frac{1}{2}} \sim 10^{27} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

- 平均碰撞频率 Z ：气体中单位时间内一个分子与其他分子的平均碰撞次数。

$$Z = \pi d^2 \bar{v} n \quad (\text{若其他分子静止})$$

$$Z = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n \quad (\text{若分子都热运动})$$



$$Z \approx \sqrt{2} \pi d^2 \left(\frac{3V_0 p}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_A}{V_0} = \sqrt{2} \pi d^2 N_A \left(\frac{3p}{MV_0} \right)^{\frac{1}{2}} \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$$



➤ 平均自由程 (mean free path)

- 连续两次碰撞之间平均时间间隔

$$\bar{t} = \frac{1}{Z} \sim 10^{-10} \text{ s}$$

- **平均自由程 $\bar{\lambda}$** : 气体中单个分子连续两次 (与其他分子) 碰撞之间平均通过的距离。

$$\boxed{\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}} \sim 5 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$(\because pV_0 = RT; \quad p = nkT)$$

- 同种气体平均自由程与 n 成反比; 温度一定时 λ 与 p 成反比
- 通常温度下, 稀薄气体 ($p \sim 10^{-10} \text{ Torr}$), 平均自由程 $\sim 500 \text{ km}$



(5) 统计规律性与热现象微观理论

- 对宏观系统（分子数 N ），按照经典力学（位置 + 动量），需 $6N$ 个微观状态参量描述
- 混乱无序性 \neq 无规律性
- 微观状态的量子力学描述：随机现象
- 大量随机现象服从统计规律 – **统计力学**

✓ 第 i 个随机事件在重复 N 次观测时的概率： $P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$

✓ 随机现象中各个随机事件具有确定的概率值

✓ $N = \sum_i N_i$, $\sum_i P_i = 1$, $0 \leq P_i \leq 1$

✓ 系统的宏观量 (\bar{X}) 是在给定条件下某一微观行为 (X_i) 的统计平均值：
$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_i N_i X_i = \sum_i P_i X_i$$



二、热力学基本术语和概念

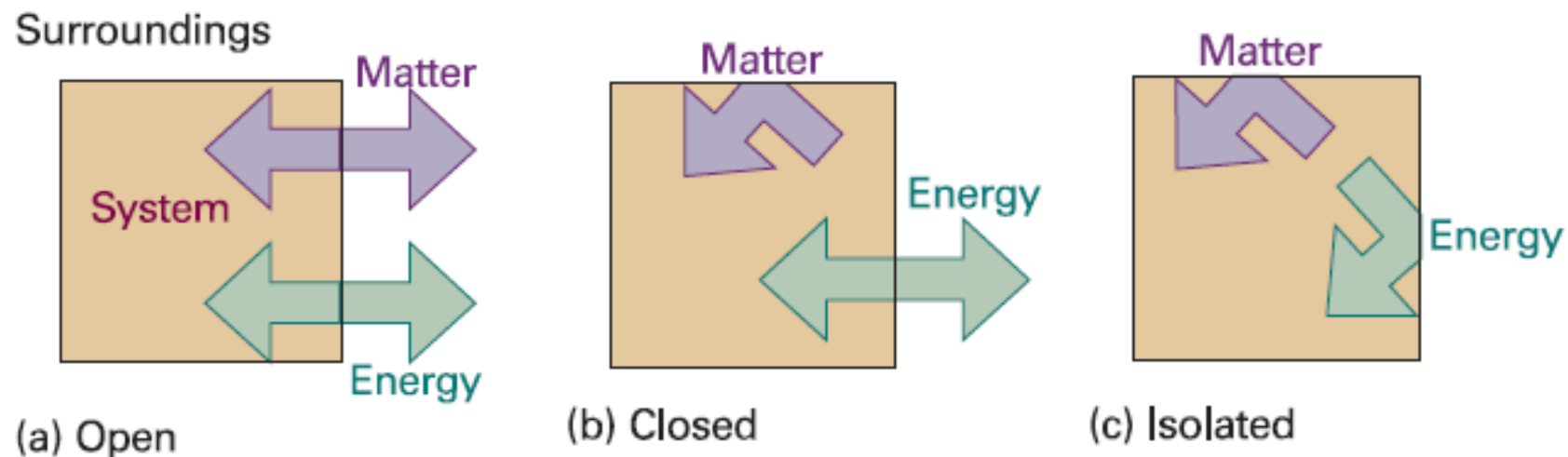
1. 系统和环境

- **系统** (system): 用边界把一部分物质与其余物质区分开, 则这部分被选定的物质 (和空间) 称为 “系统” (或体系)。
 - ✓即热力学研究对象
 - ✓宏观集合体或空间, 包括大量物质粒子
- **环境** (surrounding): 与系统通过边界相隔开, 并与系统密切相关且影响所能及的周围部分物质或空间。
- **边界**: 划分系统和环境的界面
 - ✓几何界面, 不包含物质, 不存在物理化学性质
 - ✓可根据处理实际问题的方便需要来人为选取

➤ 系统的分类

- 按照系统和环境之间的物质和能量交换：

	物质交换	能量交换
敞开系统 (open system)	有	有
封闭系统 (closed system)	无	有
隔离/孤立系统 (isolated system)	无	无





- 按照含有物质的种类：
 - { 单组分系统：只有一种物质
 - { 多组分系统：由多种物质组成
- 按照包含的相的数目：
 - { 单相系统（均相系统）
 - { 多相系统
- 相 (phase): 系统中物理和化学性质都相同的那一部分物质，称为一个“相”。
 - ✓ 气体：通常能任意混合，所有气体为一个气相
 - ✓ 液体：按照互溶程度，可为单相、两相或三相
 - ✓ 固体：一般一种固体物质为一个相



2. 系统的宏观性质和状态函数

(1) 系统性质：用来描述系统热力学状态的宏观可测量性质，也称热力学变量。一般可分为两类：

- 广度性质 (extensive properties):
 - ✓ 数值与系统数量成正比，具加和性，例如 V , m , U
 - ✓ 数学上为一次齐函数, $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^1 \cdot f(x, y)$
- 强度性质 (intensive properties):
 - ✓ 数值与系统数量无关，无加和性，例如 T , p , ρ
 - ✓ 数学上为零次齐函数 $f(\lambda x, \lambda y) = f(x, y) = \lambda^0 \cdot f(x, y)$

(注：若 $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^n \cdot f(x, y)$ ，则 $f(x, y)$ 为 n 次齐函数)



- 广度性质与强度性质的关系：

$$\frac{\text{一种广度性质}}{\text{另一种广度性质 (} V, m \text{ 或 } n \text{ 等)}} = \text{强度性质}$$

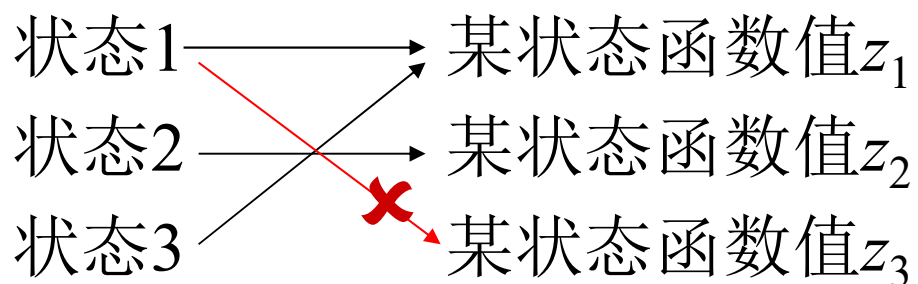
✓ 例如：密度 $\rho = \frac{m}{V}$ ； 摩尔体积 $V_m = \frac{V}{n}$

- 某些性质既非广度性质亦非强度性质
✓ 例如：电阻，电容



(2) 状态函数

- 状态 (state): 系统的物理性质和化学性质的综合表现。
- 状态参数: 用以描述系统状态的宏观性质。
- **状态函数**: 系统的某些热力学状态参数和性质, 只决定于其所处的状态。无论经历多么复杂的变化, 只要系统恢复原状, 则这些性质也恢复原状。
- 状态函数在数学上具有以下特征:
 - ✓ 状态确定, 则全部状态函数有定值。即状态函数是状态的单值函数:



对单组分均相封闭系统

$$z = f(x, y)$$



- ✓ 始、终态确定，则状态函数的改变量有定值。即状态函数的改变量与中间具体变化途径无关。

$$\Delta z = \int_i^f dz = z_f - z_i = f(x_f, y_f) - f(x_i, y_i)$$

- ✓ 系统经历一系列变化回到始态，则状态函数无变化。即状态函数的环路积分为零。

$$\oint dz = \int_i^i dz = z_i - z_i = 0$$

- ✓ 状态函数具有全微分性质： $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$

- ✓ 二次偏微分与次序无关： $\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y$

- ✓ 循环偏微分关系： $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$



➤ 复合函数的偏微分:

若 $z = f(x, y)$, 且 $y = y(x, \alpha)$

$$\begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \cdot \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_\alpha dx + \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha} \right)_x d\alpha \right] \\ &= \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_\alpha \right] dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha} \right)_x d\alpha \end{aligned}$$

$$z = f(x, y) = f[x, y(x, \alpha)] = f'(x, \alpha)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_\alpha dx + \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha} \right)_x d\alpha$$

$$\text{所以 } \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_\alpha = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_\alpha$$



(3) 状态方程

- 系统状态函数之间的定量关系式，称为状态方程。
- 系统状态函数之间有相互联系，并非完全独立。
- 某一状态函数发生变化，那么至少将会引起另外一个状态函数、甚至多个状态函数的变化。
- 要确定一个系统的热力学状态，并不需要确定其所有的状态函数；但是究竟需要几个状态函数，热力学本身无法预见。由实验事实可知：

对封闭单组分均相系统

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

多组分均相系统

$$V = f(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

多相系统

每一相有各自状态方程



➤ 简单固体与液体的状态方程

满足 $f(p, V, T) = 0$ 即 $V = f(T, p)$

由全微分公式: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$

- 等压体膨胀系数: $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \Rightarrow \quad dV = \alpha V dT - \beta V dp$
- 等温压缩系数: $\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$
- 反映物质随温度或压力改变时其体积变化的难易程度
- 通过实验测量 α 和 β 与 p, T 的关系, 求得状态方程



(4) 热力学平衡态

- 如果系统内部没有宏观粒子和能量的净流动，此时系统及其个部分（相）的宏观性质都不随时间变化。则称系统处于热力学平衡态。否则系统为非平衡状态
- 热力学平衡态同时包括四个平衡：
 - ✓ 热平衡 (thermal equilibrium): 系统各部分 T 相同
 - ✓ 力学平衡 (mechanical equilibrium): 系统各部分 p 同
 - ✓ 相平衡 (phase equilibrium): 系统各相的组成和数量不变，相间无物质净流动，也没有旧相消失和新相产生
 - ✓ 化学平衡 (chemical equilibrium): 系统各部分组成和数量不变，宏观上反应已停止



➤ 平衡态公理：只有当系统处于热力学平衡态时，系统的各项宏观性质才是有确定的单值的，也只能用状态函数来描述。

• 与稳定态区别：

✓ 系统内部可存在稳定的能量或粒子的宏观流动，且系统各部分的宏观性质不随时间变化，这样的非平衡态称为稳定态。

✓ 例如：两个恒定热源间的热传导达到稳定态

高温 T_1 \xrightarrow{Q} 低温 T_2

✓ 例如：Joule-Thomson 节流过程



3. 过程和途径

对系统从始态出发经过中间步骤到达终态的整个变化：

- 过程 (process): 系统发生由始态到终态的变化。
 - ✓ 始态和终态均为热力学平衡态
 - ✓ 只关注始态到终态的状态函数改变量
- 途径 (path): 变化中间所经历的一系列具体步骤。
 - ✓ 中间状态可能很接近平衡态，也可能远离平衡态
 - ✓ 对相同始终态变化过程，可有不同的中间具体步骤
 - ✓ 只与计算变化的功与热相关
- 过程 + 途径 → 描述一个完整的热力学变化
- 一个过程可能对应多个具体途径



- 几种常见的过程：
 - ✓ 等温过程： $T_i = T_f = T_{\text{sur}}$
 - ✓ 等压过程： $p_i = p_f = p_{\text{sur}}$
 - ✓ 等容过程： $V_i = V_f$
 - ✓ 绝热过程： 变化过程无热交换
 - ✓ 循环过程： 始终态相同； 状态函数改变量为零
- “可逆途径”：
 - ✓ 所经历的每一微小变化都在平衡态之间进行，即中间状态极接近热力学平衡态。
 - ✓ 亦称“准静态途径”，理想化的抽象
 - ✓ 无限缓慢，速度趋于零



三、热力学第零定律与温度

1. 热力学第零定律（热平衡定律）

(1) 温度概念的起源

- 朴素的温度概念源于对冷热的感觉—实际上是物体导热性能的差异
- 对温度给出严格定义—需要客观标准和测量手段

(2) 温度概念的建立—热平衡现象

- 对一个已达到平衡态且无外界影响的系统，其宏观性质不再变化，并可以用一定的状态函数来描述。
- 热力学中，是从热平衡来定义温度



- 对两个已达平衡的系统（A和B），若只考虑热接触，相互影响后最终状态取决于其接触情况：
 - ✓ 若A和B之间为刚性绝热壁：互不影响，分别保持原状
 - ✓ 若A和B之间为刚性导热壁：相互影响，同达新平衡态
- 热平衡：
 - ✓ 两个达热平衡的系统要求客观存在一共同热力学性质
 - ✓ 决定系统热平衡的热力学性质称为温度
 - ✓ 温度（ θ ）：系统状态函数
- 温度相等是热平衡的充分必要条件



(3) 热平衡定律（热力学第零定律）

- 引入第三系统C，考察下列热平衡实验：
 - ✓ Step 1: A和B间绝热壁，A和B同时与C导热壁接触，则A和B分别与C建立热平衡
 - ✓ Step 2: A和B间换导热壁，A和B与C间均换绝热壁，则观察不到A和B的状态有任何变化，即A和B达热平衡
- 热平衡定律：若两个系统A和B分别与处于确定状态的第三系统C达到热平衡，则A和B间也必达热平衡。
 - ✓ 客观存在的经验定律（R.H. Fowler, 1930's）
 - ✓ 指出温度这一状态函数的存在
 - ✓ 给出比较和标志温度的方法



2. 温标

(1) 经验温标

- 首先选择测温物质：制作温度计的材料
- 再取其某种测温性质：
 - ✓ 随温度变化而发生测温性质的变化
 - ✓ 测温性质 X 与温度 θ 之间有一线性关系 $\theta = \alpha + \beta X$
 - ✓ 常用测温性质：长度，体积，压力，电阻，电势差
- 确定 α 和 β 的数值：在某测温物质的某测温性质的线性区间



- 摄氏温标 (Celsius scale)

- ✓ 1atm时, 纯水的冰点0 °C, 沸点100 °C

$$t = \theta = 100 \left(\frac{X_{\theta} - X_0}{X_{100} - X_0} \right)$$

- ✓ t (°C) = $T - 273.15$ (K), 数值上 1 °C = 1 K

- 华氏温标 (Fahrenheit scale)

- ✓ 华氏度 = 摄氏度 × 1.8 + 32

- ✓ 水的冰点32 °F, 水的沸点212 °F

- 经验温标: 依赖于不同测温物质的不同测温性质



(2) 理想气体温标

- 不同经验温标对同一温度所标出的温度数值不同
- 选择一种作为标准的经验温标 – 理想气体温标
- 理想气体温度计
 - ✓ 当 $p \rightarrow 0$ 时，与气体种类无关

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(p) = \lim_{p \rightarrow 0} T(V)$$

- ✓ 定容气体温度计

保持 V 不变， $p \sim T$ 成正比， $T(p) = 273.16 \frac{p}{p_{\text{tr}}}$

- ✓ 定压气体温度计

保持 p 不变， $V \sim T$ 成正比， $T(V) = 273.16 \frac{V}{V_{\text{tr}}}$



(3) 热力学温标

- 经验温标适用温度范围有限。
- 理想气体温标虽与气体种类无关，仍依赖气体的共性。
- **热力学温标**（Kelvin温标）
 - ✓ 在热力学第二定律基础上引入
 - ✓ 与任何具体测温物质特性无关
 - ✓ 国际规定的基本温标，通用的标准温标
 - ✓ 仅是一种理论温标，本身无法实现测量
- 理论上可以证明：在理想气体温标可使用范围内，热力学温标与理想气体温标是一致的。
- 实际上，热力学温标是通过理想气体温标来实现的。



(4) 国际温标

- 建立标准气体温度计的技术和测温操作等困难。
- 制定国际温标（1927年）
 - ✓ 使用方便，容易实现
 - ✓ 协议温标，尽可能与热力学温标一致
- 国际温标（ITS-1990）
 - ✓ 热力学温度 (T/K), 1 K为水三相点温度的 $1/273.16$
 - ✓ 温标下限0.65 K
 - ✓ 0.65 K~5.0 K: ^3He 和 ^4He 的蒸气压与温度关系
 - ✓ 3.0 K~氦三相点(24.5561 K): He气体温度计
 - ✓ 氢三相点(13.8033 K)~银凝固点(961.78°C): Pt电阻温度计
 - ✓ 银凝固点(961.78°C)以上: 普朗克辐射定律



§ 1.2 理想气体

- 气体：物质的最简单状态
 - ✓ 充满所占据的容器
 - ✓ 连续随机运动的分子的大量集合体
 - ✓ 运动平均速度随着温度升高而增加
 - ✓ 除了发生碰撞，分子间距大，相互作用力弱
- 理想气体 (The perfect/ideal gas)：简单气体模型
 - ✓ 气体分子为无几何尺寸的质点
 - ✓ 气体分子间无相互作用（除碰撞时）
 - ✓ 实际气体在 $p \rightarrow 0$ 时接近理想气体
 - ✓ 实际气体 p 较大时须加以修正



一、理想气体的状态

➤ 状态描述: V, n, p, T ; $V = f(p, T, n)$

(1) 压力 p : 来源于气体分子对容器壁的无休止碰撞

• 压力的单位:

Table 1.1 Pressure units

Name	Symbol	Value
pascal	1 Pa	$1 \text{ N m}^{-2}, 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosphere	1 atm	101.325 kPa
torr	1 Torr	$(101\,325/760) \text{ Pa} = 133.32 \dots \text{ Pa}$
millimetres of mercury	1 mmHg	$133.322 \dots \text{ Pa}$
pound per square inch	1 psi	$6.894\,757 \dots \text{ kPa}$

• 压力的测量: 压力计 (barometer; pressure gauge)

(2) 温度 T



二、理想气体的状态方程

1. 单一理想气体状态方程

- 以三个实验定律为实验基础

- ✓ Boyle-Marriote's law (1662): $V = \frac{K_1}{p} \quad (T, n \text{ 恒定})$

- ✓ Charles-Gay-Lussac's law (1802) : $V = K_2 T \quad (p, n \text{ 恒定})$

- ✓ Avogadro's principle (1811) : $V = K_3 n \quad (T, p \text{ 恒定})$

- 以上三条定律对温度不太低的低压气体适用
- $p \rightarrow 0$ 时接近理想气体，越精确



- 状态函数 $V = f(p, T, n)$, 具有全微分性质

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{p,T} dn$$

$$dV = \left(-\frac{V}{p} \right) dp + \left(\frac{V}{T} \right) dT + \left(\frac{V}{n} \right) dn$$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} + \frac{dT}{T} + \frac{dn}{n}$$

做不定积分得:

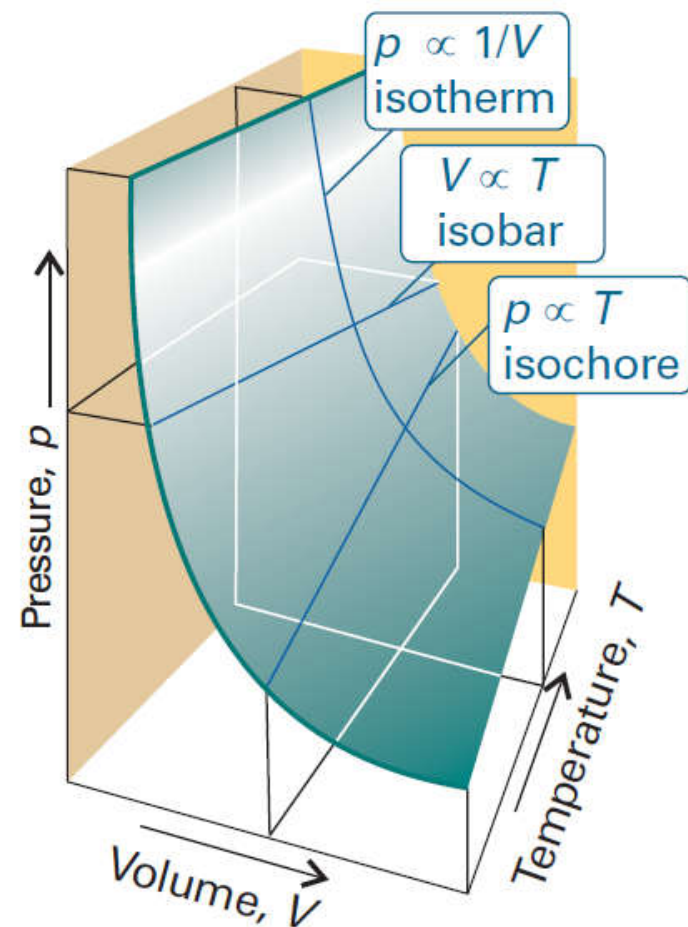
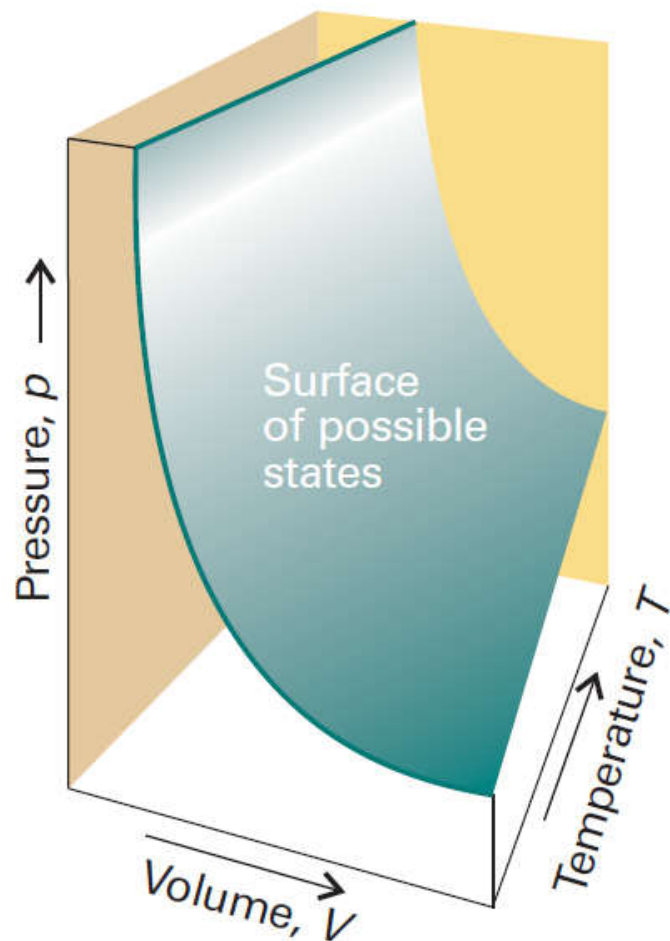
$$\ln V = -\ln p + \ln T + \ln n + \ln R$$

即 $\boxed{pV = nRT}$

$$R = \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (pV)}{nT}$$

$(pV) \sim p$ 作图, 外推至 $p \rightarrow 0$ 时 (pV) 轴截距

- 理想气体状态图：曲面/线上一点均为热力学平衡态
- p - V 状态图





2. 理想气体混合物

- 状态方程 $V = f(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots)$
- 理想气体混合物中每一组分均服从理想气体状态方程
- Dalton's law (分压定律)
 - ✓ 在 T, V 一定时: $p = \sum_B p_B = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$
 - ✓ 若摩尔分数 $x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{n_B}{\sum n_B}$, 则某组分分压 $p_B = p \cdot x_B$
- Amagat's law (分体积定律)
 - ✓ 在 T, p 一定时: $V = \sum_B V_B = V_1 + V_2 + V_3 + \dots$
 - ✓ 某组分分体积 $V_B = V \cdot x_B$



§ 1.3 气体分子动理论简介

- 气体分子动理论
 - ✓ 从分子热运动角度研究气体的热学性质
 - ✓ 提出理想气体的分子热运动的简化微观模型，分析其中的动量、能量变化关系
 - ✓ 气体分子在经典力学运动下的统计平均描述

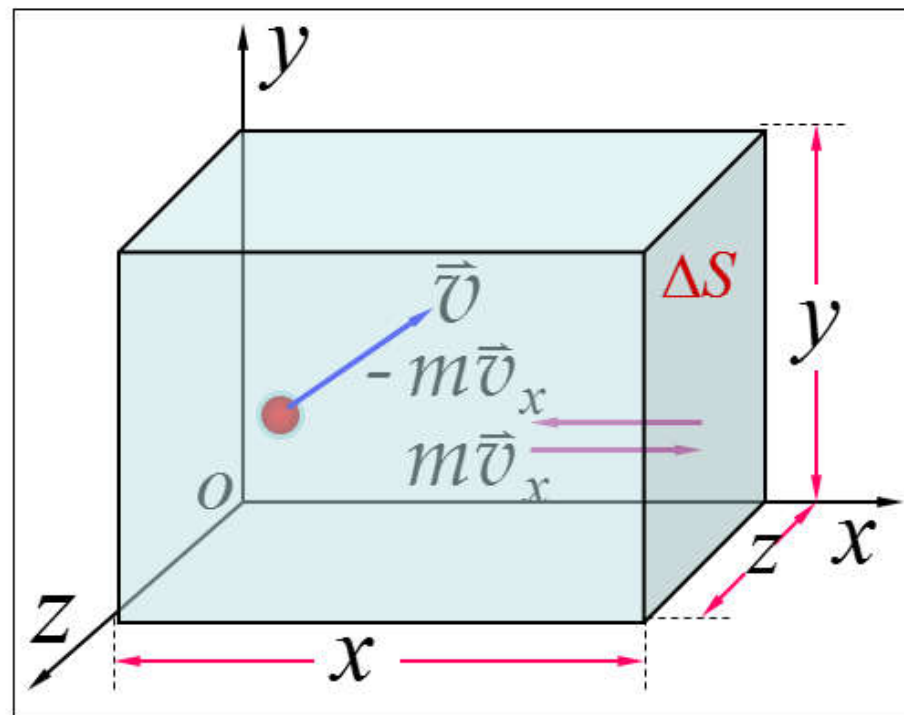
1. 理想气体微观模型

- 分子本身大小比起分子之间距离可以忽略不计
- 除碰撞瞬间外分子间相互作用力可以忽略
- 分子间以及分子与器壁的碰撞为弹性碰撞
- 分子的运动遵从经典力学的规律

2. 气体压强的统计解释

- 取容器内壁一面元 ΔS
- 选面元 ΔS 法线方向 x 轴
- 气体分子质量 m
- 单位体积内气体分子运动速度为 v_i 的分子数为 n_i
- 则单位时间内因速度为 v_i 的分子碰撞而给予面元 ΔS 的冲量为：

$$\Delta I_i = (n_i v_{ix} \Delta S) \cdot (2m v_{ix}) = 2m n_i v_{ix}^2 \Delta S$$





➤ 单位时间内面元 ΔS 受所有气体分子碰撞得到的冲量:

$$\Delta I = \sum_{i(v_{ix}>0)} 2mn_i v_{ix}^2 \Delta S \quad (\text{只有 } v_{ix}>0 \text{ 的分子与器壁碰撞})$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i 2mn_i v_{ix}^2 \Delta S \quad (\text{平衡态分子热运动速度分布各向同性})$$

$$= nm \left(\sum_i \frac{n_i}{n} v_{ix}^2 \right) \Delta S \quad (\text{单位体积内气体分子总数 } n = \sum_i n_i)$$

$$= nm \overline{v_x^2} \Delta S \quad (\text{统计平均值 } \bar{X} = \sum_i \frac{N_i}{N} X_i = \sum_i P_i X_i)$$

- 分子热运动速度 x 分量平方的统计平均值: $\overline{v_x^2} = \sum_i \frac{n_i}{n} v_{ix}^2$

- 由各向同性分布: $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{1}{3} \overline{v^2}$



所以：

$$\Delta I = nm\overline{v_x^2}\Delta S = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}\Delta S = \frac{2}{3}n \cdot \frac{1}{2}m\overline{v^2}\Delta S = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k^t}\Delta S$$

➤ 气体分子热运动的平均平动动能：

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

➤ 由于单位时间气体给予面元 ΔS 的冲量即为作用力，所以气体作用于器壁的压强为：

$$p = \frac{F}{\Delta S} = \frac{\Delta I}{\Delta S} = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k^t}$$

- 理想气体压强与气体分子数密度 n 成正比
- 若气体分子数密度 n 一定（宏观系统 n 涨落可忽略），理想气体压强与分子热运动平均平动动能 $\overline{\varepsilon_k^t}$ 直接相关



3. 理想气体温度的统计解释

- 由理想气体状态方程: $pV = \frac{N}{N_A} RT = NkT$

$$p = \frac{N}{V} kT = nkT \quad (n \text{ 为气体分子数密度, } k \text{ 为 Boltzmann 常数})$$

- 与 $p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k^t}$ 比较, 可得

$$\overline{\varepsilon_k^t} = \frac{3}{2} kT$$

或者

$$T = \frac{2}{3k} \overline{\varepsilon_k^t}$$

- 温度 T 是大量热运动分子平动动能的平均值 $\overline{\varepsilon_k^t}$ 的量度
- 分子热运动的方均根速率 (root mean square rate):

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

(对一定气体完全由温度决定)



§ 1.4 Maxwell分布律及其应用

一、统计规律性与概率分布

- 分子的微观态是随机现象
- 随机现象所包含的每一随机事件发生概率为 $P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$
- 大量随机事件服从统计规律性
- 平衡态理想气体分子热运动速率在 $(v \sim v + dv)$ 范围内的概率：
$$P(v \sim v + dv) = \frac{dN}{N} = f(v)dv$$
- 概率密度函数：
$$f(v) = \frac{P(v \sim v + dv)}{dv} = \frac{dN}{Ndv}$$
 - ✓ 分子热运动速率出现在 v 附近单位速率间隔内的概率
 - ✓ 速率的**概率密度函数**即理想气体的分子**速率分布函数**
 - ✓ 满足归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v)dv = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dN = 1$



➤ 从速率的概率密度函数 $f(v)$, 可以知道:

✓ 速率在 v 附近 dv 间隔内的分子数 $dN = Nf(v)dv$

✓ 在任何速率范围 $(v_1 \sim v_2)$ 内的分子数 $\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$

✓ 与气体分子热运动速率有关的函数 $F(v)$ 的平均值

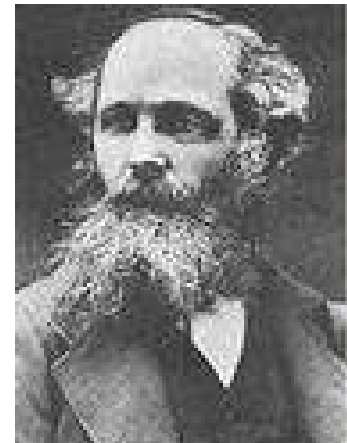
$$\overline{F(v)} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} F(v)dN = \int_0^{\infty} F(v)f(v)dv$$

➤ 对速度(矢量)的概率密度函数, 有类似结果

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



- 英国理论物理学家和数学家，经典电动力学的创始人，统计物理学的奠基人之一
- 用数学公理化的方法把经典电磁学理论形式化、系统化，把前人互补相关的观测、实验和电学、磁学、光学的方程，融合成一个自洽的理论，即Maxwell方程组。



James Clerk Maxwell
(1831-1879)

- 奥地利物理学家，热力学和统计物理学的奠基人之一
- 将Maxwell速度分布律推广到保守力场得到了Boltzmann分布律；建立了描述气体从非平衡态到平衡态过渡过程的Boltzmann方程（又称输运方程）；提出了著名的Boltzmann熵公式



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)



二、Maxwell分布律

1. Maxwell速度分布律

- 考虑任意速度分量独立且等同；又由速度分布的各向同性，要求其只是 v^2 的函数，则速度分布函数为：

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v^2)$$

- 对 $f(v^2) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$ 两边对 v_x 求导：

$$\frac{\partial f(v^2)}{\partial v_x} = \frac{df(v^2)}{dv^2} \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2v_x \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x)}{dv_x} \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

$$\text{整理得：} \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{df(v_x)}{dv_x^2} \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) \quad (\text{由 } 2v_x dv_x = dv_x^2)$$

$$\text{或者：} \frac{1}{f(v^2)} \frac{df(v^2)}{dv^2} = \frac{1}{f(v_x)} \frac{df(v_x)}{dv_x^2} = -\beta$$

(两边同除 $f(v^2) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$ ，等于一与速率无关常数) 52



则对任意速率分量，有： $\frac{df(v_x)}{f(v_x)} = -\beta dv_x^2$

积分可得： $f(v_x) = C_1 \exp(-\beta v_x^2)$

• Maxwell速度分布函数：

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = C \exp\{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\}$$

(由归一化条件和积分公式 $\int_0^\infty \exp(-\alpha \cdot x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ ，可得 $C = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}$

所以： $f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \exp\{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\}$

$$\text{再由 } \overline{\varepsilon_k^t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \iiint_{-\infty \rightarrow \infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$= \dots = \frac{1}{2} m \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} kT \quad \longrightarrow \quad \boxed{\beta = \frac{m}{2kT}}$$



- Maxwell速度分布函数:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT \right\}$$

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v^2 / kT \right\}$$

- 分子数密度随分子速度变化的分布函数:

$$dn(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}) = \frac{dN}{V} = n f(\vec{v}) d\vec{v} \quad \int_{\vec{v}} dn(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}) = n \int_{\vec{v}} f(\vec{v}) d\vec{v} = n$$

即单位体积内分子速度分布在 $(v \sim v + dv)$ 区间内的分子数

$$n(\vec{v}) = \frac{dn(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v})}{d\vec{v}} = n f(\vec{v}) \quad \text{即速度在 } v \text{ 附近单位速度间隔内的 } n$$



2. Maxwell速率分布律

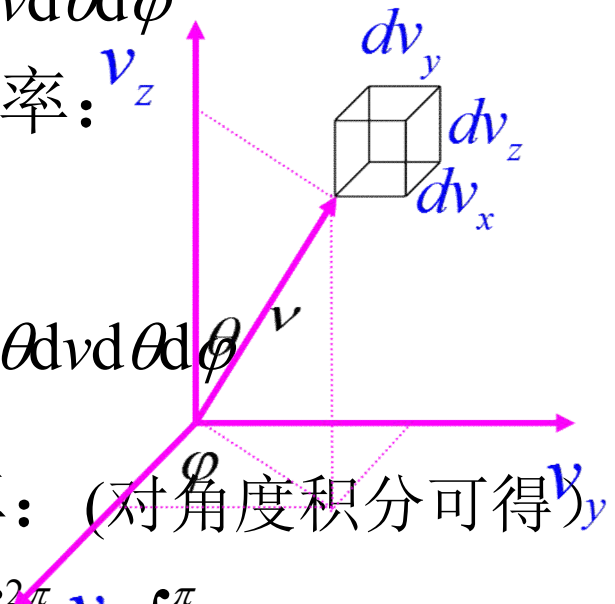
- 若把分子速度从速度空间直角坐标 (v_x, v_y, v_z) 转化为球坐标 (v, θ, φ) : $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$
- 分子热运动速度在 \mathbf{v} 附近体积元的概率: $f(\vec{v})d\vec{v} = f(v, \theta, \varphi)v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v^2 / kT \right\} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

- 分子热运动速率在 $(v \sim v+dv)$ 内的概率: (对角度积分可得)

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v^2 / kT \right\} v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta$$

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v^2 / kT \right\} v^2 dv$$

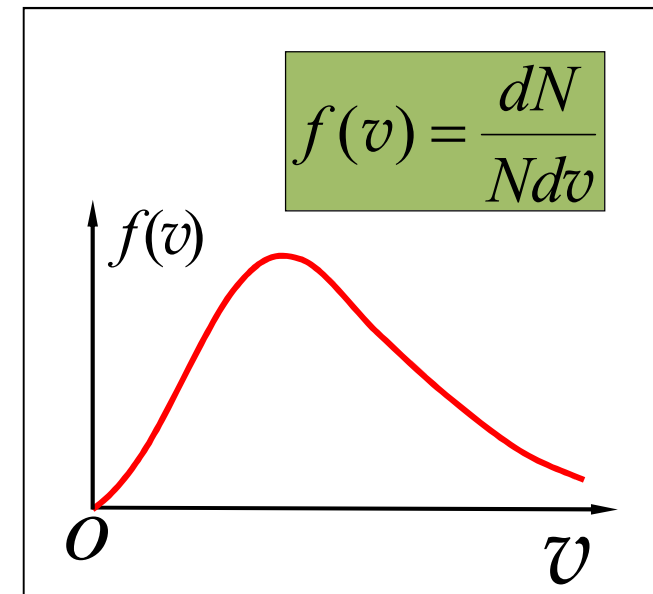




• **Maxwell速率分布函数**：分子热运动速率在 v 附近单位速率间隔内概率，或平衡态理想气体中分子热运动速率的概率密度函数。

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v^2 / kT \right\} v^2$$

- 分子热运动速率太小或太大出现的概率都很小
 - ✓ v 太小， $f(v)$ 中 v^2 贡献小
 - ✓ v 太大， $f(v)$ 中指数项贡献小
- 存在 v_p 值（最概然速率），在其附近时分子出现的概率最大





$f(v)$ 的物理意义

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

概率密度，速率分布函数

分子速率在 v 附近，单位速率间隔内的概率

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

概率

分子速率在 $(v \sim v+dv)$ 间隔内的概率 (分子数占总分子数的比例)

$$Nf(v)dv = dN$$

分子数

速率在 $(v \sim v+dv)$ 间隔内的分子数

$$nf(v)dv = \frac{N}{V} \frac{dN}{N} = \frac{dN}{V}$$

分子数密度

单位体积内速率在 $(v \sim v+dv)$ 区间内的分子数



$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \int_{N(v_1)}^{N(v_2)} \frac{dN}{N} \quad \text{分子速率在}(v_1 \sim v_2)\text{范围内的概率}$$

$$\int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv = \int_{N(v_1)}^{N(v_2)} dN \quad \text{速率在}(v_1 \sim v_2)\text{范围内的分子数}$$

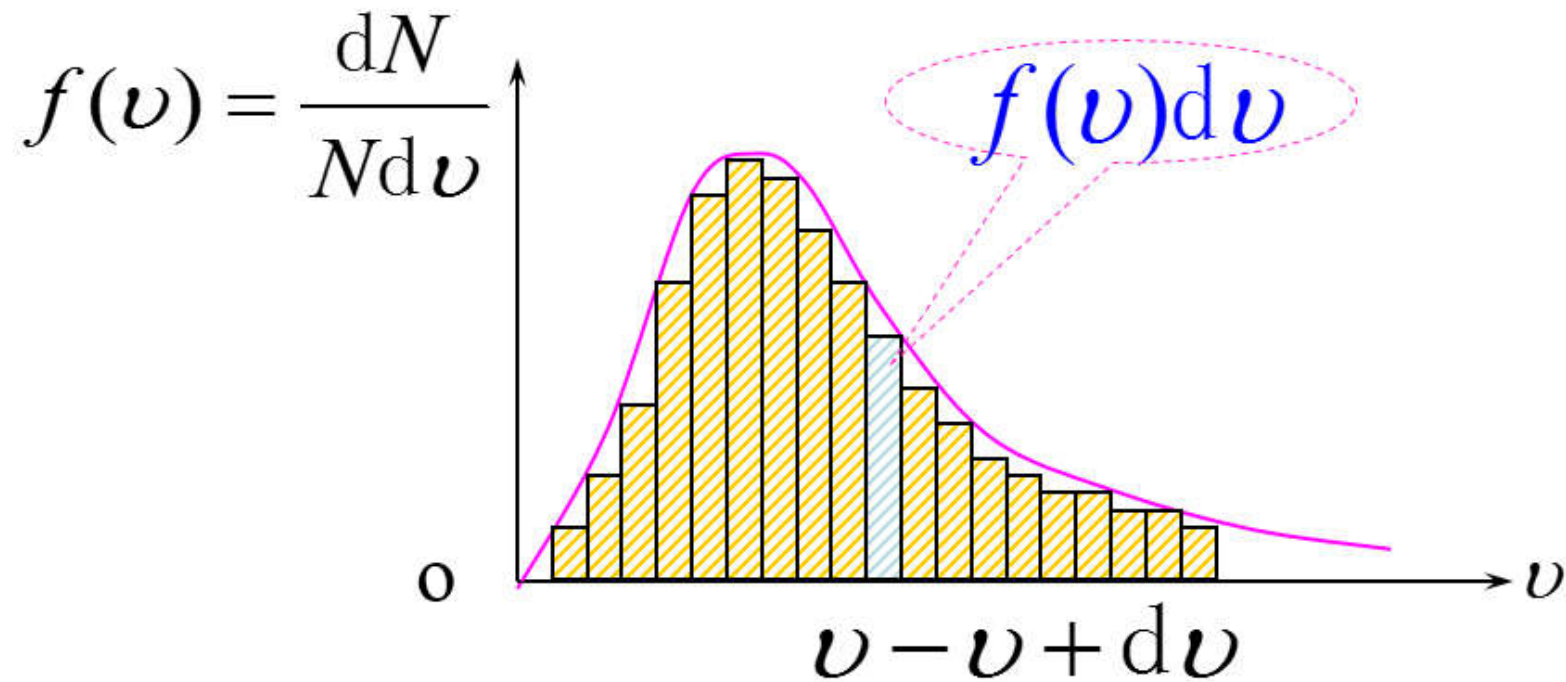
$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} dN = 1 \quad \text{分子速率在}(0 \sim \infty)\text{范围内的概率 (归一化条件)}$$

$$\overline{F(v)} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} F(v) dN = \int_0^{\infty} F(v) f(v) dv \quad \text{函数} F(v) \text{的} \text{平均值}$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \quad v^2 \text{ 的平均值}$$



$$\int_0^{\infty} f(\nu) d\nu = 1 \quad \text{物理意义}$$



曲线下面积恒为1



3. 三种分子速率

(1) 最概然速率 v_p

由 $\frac{df(v)}{dv} = 0$ （速率分布函数随速率变化的极值处）

$$4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[2v \exp \left\{ -\frac{1}{2} mv^2 / kT \right\} - v^2 \frac{m}{kT} \exp \left\{ -\frac{1}{2} mv^2 / kT \right\} \right] = 0$$

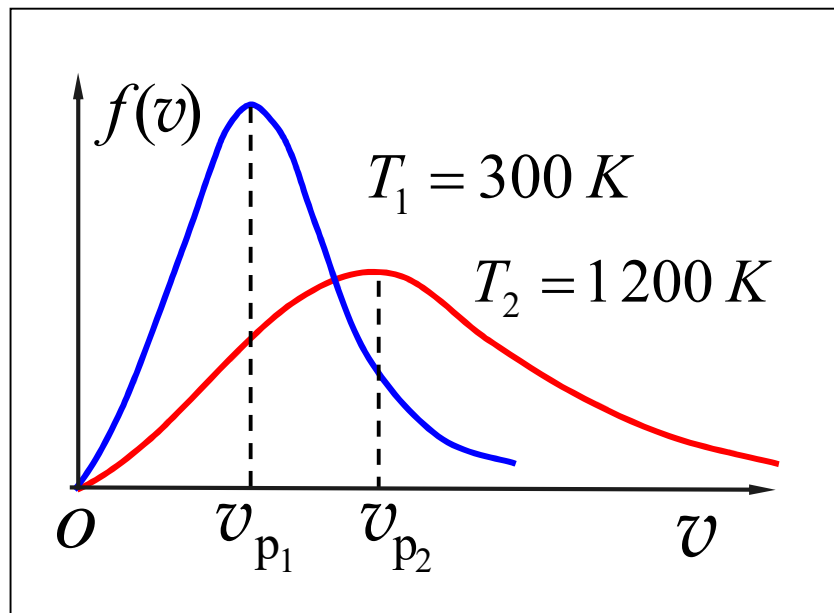
求得：

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

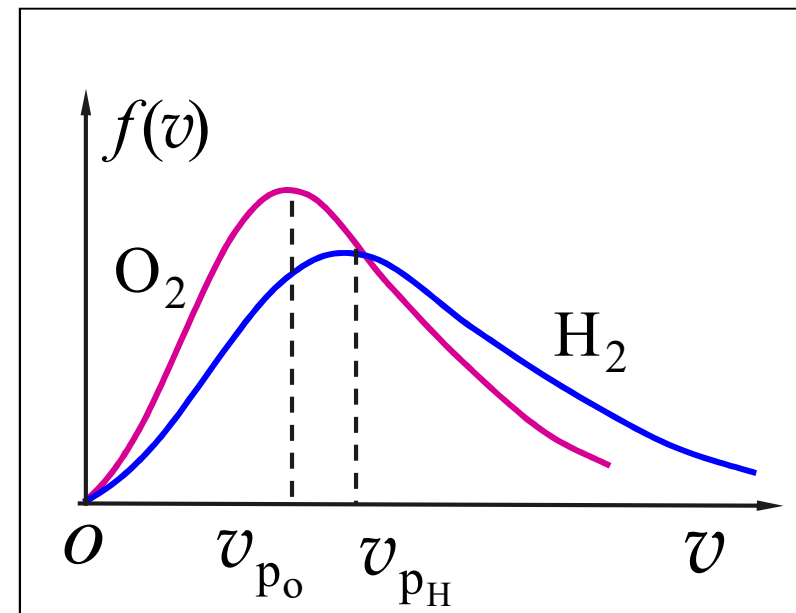
- 气体在一定温度下分布在最概然速率 v_p 附近单位速率间隔内的相对分子数最多.



➤ 不同因素对最概然速率 v_p 的影响



N_2 分子在不同温度下的
速率分布



同一温度下不同气体
的速率分布

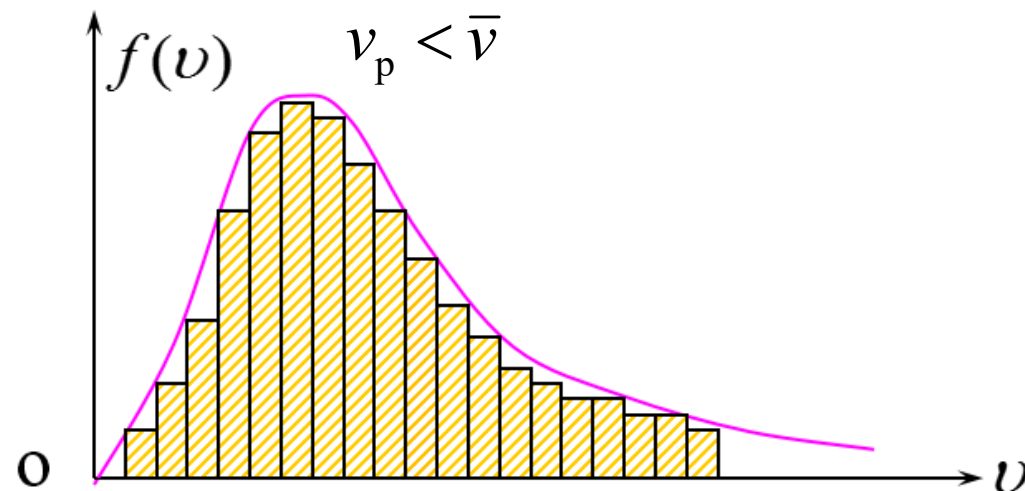


(2) 平均速率 \bar{v}

- 已知速率的概率密度函数 $f(v)$ ，可求任何速率函数 $F(v)$ 统计平均值为：
$$\overline{F(v)} = \int_0^{\infty} F(v) \cdot f(v) dv$$
- 分子运动速率的统计平均值：

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v \exp \left\{ -\frac{1}{2} mv^2 / kT \right\} v^2 dv$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$





(3) 方均根速率 $\sqrt{v^2}$

- 直接计算:

$$\sqrt{v^2} = \left(\int_0^\infty v^2 \cdot f(v) dv \right)^{1/2} = \left[4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^2 \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v^2 / kT \right\} v^2 dv \right]^{1/2}$$

$$\boxed{\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}}$$

- 从平动动能的统计平均值来计算:

$$\overline{\varepsilon_k^t} = \int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 \cdot f(v) dv = \frac{3}{2} kT \qquad \overline{\varepsilon_k^t} = \frac{1}{2} \overline{m v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

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



➤ 三种分子运动速率：

$$v_p < \bar{v} < \sqrt{v^2}$$

{	最概然速率	$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$
	统计平均速率	$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$
	方均根速率	$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{v^2} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1.414 : 1.596 : 1.732$$



三、Maxwell分布律的应用

1. 理想气体状态方程

➤ 通过Maxwell分布律求平衡态理想气体内任一A点处 p

- 设A点面元 $d\sigma$, 法线方向为 x , 考察左边气体对右边的正压
则单位时间 $d\sigma$ 左边气体由热运动到右边在 x 方向动量分量为:

$$P_{L \rightarrow R} = \int_0^\infty m v_x \cdot v_x d\sigma \cdot n f(\vec{v}) d\vec{v} = \int_0^\infty n m v_x^2 f(\vec{v}) d\vec{v} d\sigma$$
$$= \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty n m v_x^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT \right\} dv_x dv_y dv_z d\sigma$$

$$= n m \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \int_0^\infty v_x^2 \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v_x^2 / kT \right\} dv_x$$

同理有: $P_{R \rightarrow L} = n m \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \int_{-\infty}^0 v_x^2 \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v_x^2 / kT \right\} dv_x$



- 单位时间 $d\sigma$ 右边气体在 x 方向得到净的总动量分量，即为左边气体通过 $d\sigma$ 对右边气体作用的正压力：

$$\begin{aligned}dF &= P_{L \rightarrow R} + P_{R \rightarrow L} \\&= nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \left[\int_0^\infty v_x^2 \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v_x^2 / kT \right\} dv_x + \int_{-\infty}^0 v_x^2 \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v_x^2 / kT \right\} dv_x \right] \\&= nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \int_{-\infty}^\infty v_x^2 \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v_x^2 / kT \right\} dv_x \\&= nm \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot d\sigma \cdot 2 \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{(m/2kT)^3}} \\&= nkT d\sigma\end{aligned}$$



- 所以理想气体的压强:

$$p = \frac{dF}{d\sigma} = nkT$$

- 设理想气体体积为 V , 则:

$$pV = nVkT = NkT = \frac{N}{N_A} RT \quad (n: \text{气体分子数密度})$$



2. 气体分子碰壁数

- 单位时间内碰撞单位容器内表面的气体分子数 Γ
- 通过Maxwell分布律精确求算,

单位时间同 $d\sigma$ 碰撞的速度在 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 内的分子数:

$$v_x d\sigma \cdot dn(\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}) = v_x d\sigma \cdot n f(\vec{v}) d\vec{v}$$

$$= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT \right\} \cdot v_x dv_x dv_y dv_z \cdot d\sigma$$

单位时间同 $d\sigma$ 碰撞的各种速度的总分子数:

$$dN = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} d\sigma \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty v_x \exp \left\{ -\frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT \right\} dv_x dv_y dv_z$$

$$= n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} d\sigma \int_0^\infty v_x \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v_x^2 / kT \right\} dv_x = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} d\sigma$$



- 碰壁数：单位时间内碰撞单位容器表面的气体分子数

$$\Gamma = \frac{dN}{d\sigma} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

(与 § 1.1 结果 $\Gamma \approx \frac{1}{6} n \bar{v}$ 比较)



3. 泻流（effusion, 隙流）与分子束

(1) 泻流

- 若在容器壁 $d\sigma$ 面元挖一孔，则单位时间有 dN 分子流出
- 若 $d\sigma$ 极小，流出的 dN 分子相对总分子数 N 也很小，可忽略对容器内气体平衡态的影响，该现象称为泻流
- 若孔截面过大，则非泻流，形成孔内外有宏观压差，此时非平衡态，为流体动力学问题。
- 若孔截面线度 \leq 气体分子平均自由程 ($10^{-6} \sim 10^{-8}$ m)，满足泻流条件，此时泻流出的分子运动与平衡态相同，即泻流出的分子仍遵守Maxwell速率分布律。



➤ 单位时间泻流出分子数:

$$dN = \Gamma d\sigma = \frac{1}{4} n \bar{v} d\sigma = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} d\sigma$$

- m 越小, 泻流出分子越多
- 利用泻流进行同位素混合气体的分离 (浓缩铀 ^{235}U)



(2) 分子束：泻流出的分子经过准直狭缝成分子射线束

- 分子束中的分子间平均距离较大，可完全忽略分子间相互作用，为单分子研究创造实验条件。

✓ 例如：电子自旋和自旋磁矩、核磁矩的测定

- 通过对分子束中各种速率分子数的测定，从实验上验证Maxwell速率分布律。

✓ 葛正权实验（1934）

- *J. Franklin Institute*, 1934, 217 (2) : 173-199
- University of California, Berkeley 博士
- 中国制氧工业先驱
- 创建中国第一个雷达研究所
- 上海第二军医大学教授兼数理教研室主任
- 1984年夙愿以偿加入了中国共产党



葛正权
(1896-1988)

✓ Miller和Kusch实验（1956）



§ 1.5 Boltzmann分布和 M-B分布

一、Boltzmann分子数密度分布律

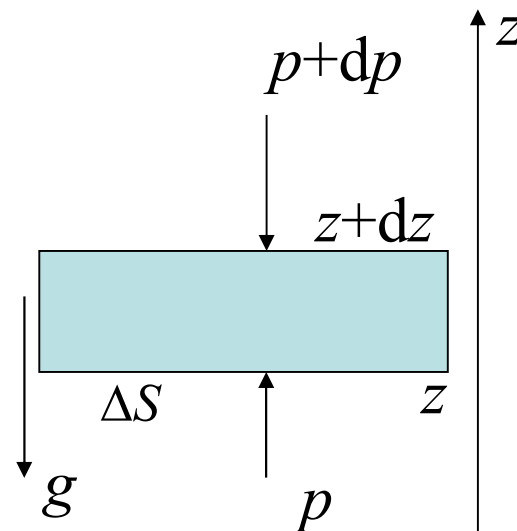
1. 平衡态理想气体分子的空间位置分布

- 若忽略外场，气体所占空间各点物理性质相同，即平衡态理想气体分子的空间分布是均匀的
 - ✓ 分子数密度 n 处处相同
- 若考虑外场，空间分布均匀性破坏，分子在各处相同体积内出现的概率不相同
 - ✓ 分子数密度为空间位置的函数 $n(x, y, z)$
 - ✓ 例如：大气在重力场中的分布



2. 气体分子在重力场中的分布

- 压强 $p(z)$ 和分子数密度 $n(z)$
- $z+dz$ 处压强 $p+dp$, 分子数密度 $n+dn$
- 气体分子所受重力: $n(z)mg\Delta Sdz$
- 由力学平衡条件: $dp = -n(z)mgdz$
- 由理想气体状态方程: $dp = kTdn$



得: $\frac{dn}{n(z)} = -\frac{mg}{kT}dz$ (积分, 零势能处分子数密度 n_0)

即:
$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

Boltzmann公式

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

等温气压公式



- 若定义 $H = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{Mg}$, 则 $z = -H \ln \frac{p(z)}{p_0}$

✓ 大气标高 H : 随高度增加, p 减小到 p_0 的 $1/e$ 时的高度增量

- 悬浮微粒按高度的分布

设液体中悬浮微粒质量 m , 密度 ρ , 体积 V ; 液体密度 ρ_0

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{m^* gz}{RT}\right)$$

其中 $m^* = m(1 - \frac{\rho_0}{\rho})$, 考虑浮力后微粒的等效质量



3. Boltzmann分子数密度分布律

(1) 分子数密度分布

- 若分子重力势能 $\varepsilon_p(z) = mgz$ ，则 $n(z) = n_0 \exp\{-\varepsilon_p(z)/kT\}$
 - ✓ 即重力场中温度为 T 的平衡态气体，分子数密度 n 随分子的重力势能 ε_p 按 e 的负指数规律变化。
- 上述结论具有普遍性（根据系统的统计理论可以证明）
 - ✓ 即任何保守力场中温度为 T 的平衡态气体， $\vec{r}(x, y, z)$ 处分子数密度 $n(\vec{r})$ 与分子在该处势能 $\varepsilon_p(\vec{r})$ 呈 e 负指数关系
- Boltzmann分子数密度分布律：

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp\{-\varepsilon_p(\vec{r})/kT\}$$



(2) 分子的位置分布函数

- 处于外力场的平衡态气体 $\vec{r}(x, y, z)$ 处体积元的分子数:

$$dN = n(\vec{r}) \cdot dV = n_0 \exp \{-\varepsilon_p(x, y, z) / kT\} dx dy dz$$

- 若理想气体体积 V , 总分子数 N , 则

$$N = \iiint_V n(\vec{r}) \cdot dV = n_0 \iiint_V \exp \{-\varepsilon_p(x, y, z) / kT\} dx dy dz$$

- 单个气体分子在 $\vec{r}(x, y, z)$ 处 dV 体积元内出现的概率:

$$f(x, y, z) dx dy dz = \frac{dN}{N} = \frac{n_0}{N} \exp \{-\varepsilon_p(x, y, z) / kT\} dx dy dz$$

$$= \frac{1}{\iiint_V \exp \{-\varepsilon_p(x, y, z) / kT\} dx dy dz} \exp \{-\varepsilon_p(x, y, z) / kT\} dx dy dz$$



- 函数 $f(x, y, z)$ 即为单个气体分子在 $\vec{r}(x, y, z)$ 处单位空间体积内出现的概率，称为气体分子的**位置分布函数**，或气体内分子的**位置概率密度函数**：

$$f(x, y, z) = \frac{dN}{N \cdot dV} = \frac{n_0}{N} \exp\{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT\}$$
$$= \frac{\exp\{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT\}}{\iiint_V \exp\{-\varepsilon_p(x, y, z)/kT\} dx dy dz}$$

- 已知分子位置的**概率密度函数** $f(x, y, z)$ ，可求平衡态理想气体的任何位置函数 $F(x, y, z)$ 的统计平均值为：

$$\overline{F(x, y, z)} = \int_0^\infty F(x, y, z) \cdot f(x, y, z) dx dy dz$$



二、Maxwell-Boltzmann分布律

➤ 对温度为 T 的平衡态理想气体，已经得到：

- Maxwell分子速度分布函数（速度概率密度函数）
描述气体分子在速度空间的分布情况：

$$\begin{aligned} f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT \right\} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2} m v^2 / kT \right\} \end{aligned}$$

- Boltzmann分子位置分布函数（位置概率密度函数）
描述在外力场中气体分子在空间各处分布情况：

$$f(x, y, z) = \frac{n_0}{N} \exp \{ -\varepsilon_p(x, y, z) / kT \} = \frac{\exp \{ -\varepsilon_p(x, y, z) / kT \}}{\iiint_V \exp \{ -\varepsilon_p(x, y, z) / kT \} dx dy dz}$$



- 经典力学中，质点速度(v_x, v_y, v_z)和位置(x, y, z)被用来确定描述其运动状态。
- 经典统计物理学中，气体分子被视为经典质点
 - ✓ 速度空间和位置空间合起来组成 (x, y, z, v_x, v_y, v_z) 相互正交的六维空间：相空间
 - ✓ 单个分子的某一运动状态对应相空间一点：代表点
 - ✓ 分子的速度分布和位置分布相互独立，两者相乘组成分子在相空间的分布（M-B分布）：

$$\begin{aligned} f_{\text{M-B}}(\vec{r}, \vec{v}) &= f_{\text{M-B}}(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = f(x, y, z) \cdot f(v_x, v_y, v_z) = f(\vec{r}) \cdot f(\vec{v}) \\ &= \frac{1}{\iiint_V \exp\{\varepsilon_p(\vec{r})/kT\} dV} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-(\varepsilon_p(\vec{r}) + \frac{1}{2}mv^2)/kT} = \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} \end{aligned}$$



- M-B分布中:

- ✓ 分子总能量 $\varepsilon = \varepsilon_p(\vec{r}) + \frac{1}{2}mv^2$ (势能+平动动能)

- ✓ 对多原子分子, 总能量还应包括分子内部的转动能量和振动能量, 以及分子内原子间相互作用势能

- ✓ $f_{\text{M-B}}(\vec{r}, \vec{v})$ 表示: 处于外场中温度为 T 的平衡态理想气体中, 分子在空间 \vec{r} 处单位空间体积内, 且速度在速度空间 \vec{v} 处单位速度空间内出现的概率。

- ✓ 或者, $f_{\text{M-B}}(\vec{r}, \vec{v})$ 是处于外场中温度为 T 的平衡态理想气体中, 分子在相空间代表点出现于相空间 (x, y, z, v_x, v_y, v_z) 处单位相空间内的概率。

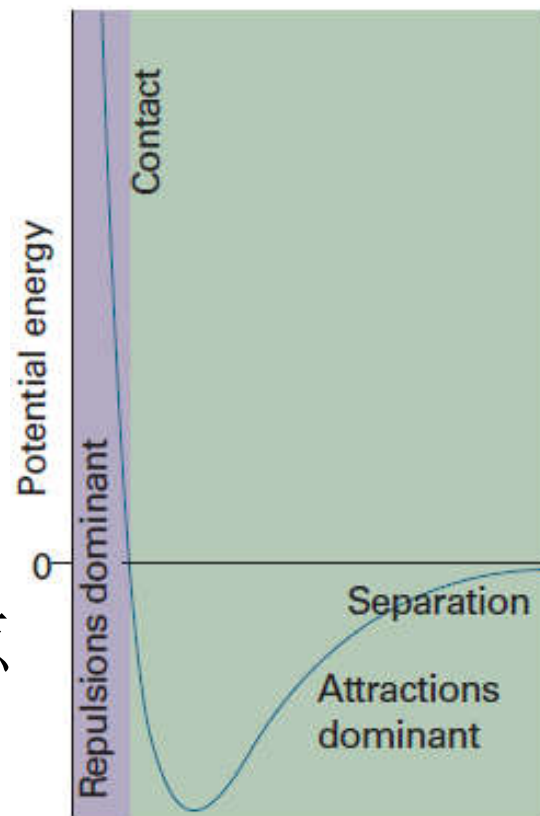


§ 1.6 实际气体

一、实际气体的行为

1. 实际气体与理想气体的偏差及原因

- 高压低温时，实际气体的行为与理想气体定律偏差大
 - ✓ 实际气体密度增大，分子间距缩小
 - ✓ 分子间存在相互作用力
 - 间距大时表现为吸引力
 - 间距小时表现为排斥力
 - ✓ 分子自身体积不能忽略
- 分子运动模型需要修正
- 分子不能简化为自由运动的弹性质点



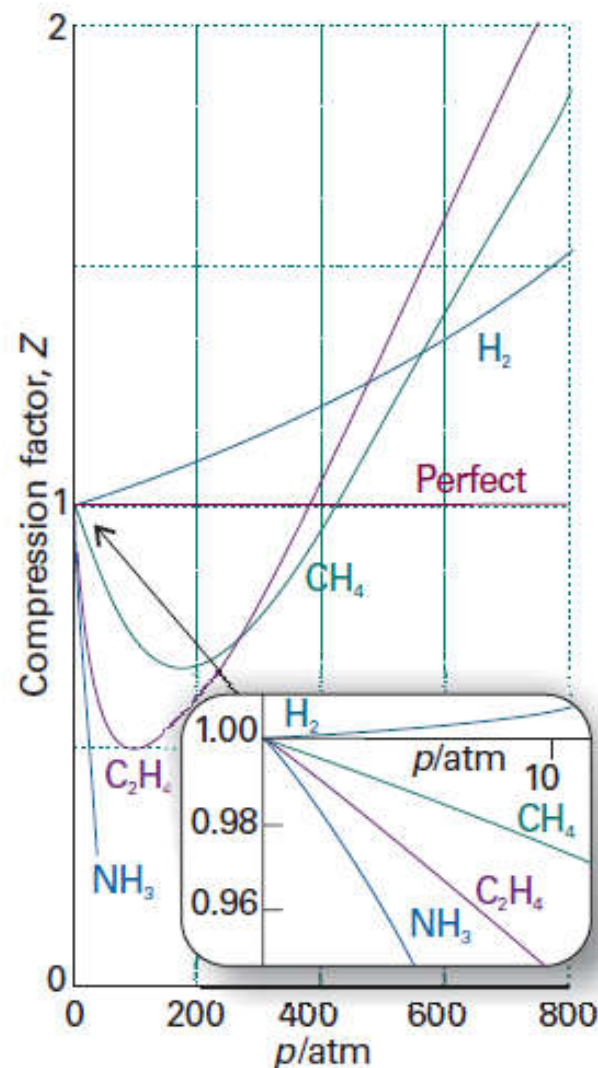


2. 压缩因子 (compression factor)

- 定义: $Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{id}}} = \frac{pV_m}{RT}$ 以衡量实际气体与理想气体偏差
- 若 $Z = 1$, 则为理想气体
 - 低压下 ($p \rightarrow 0$) 所有气体
- 若 $Z > 1$, 实际气体的可压缩性比理想气体更小
 - $V_m > V_m^{\text{id}}$, 同温同压下实际气体体积比按理想气体方程计算结果更大
- 若 $Z < 1$, 实际气体的可压缩性比理想气体更大
 - $V_m < V_m^{\text{id}}$, 同温同压下实际气体体积比按理想气体方程计算结果更小



- 相同温度下不同气体 Z 随 p 变化
 - 当 $p \rightarrow 0$ 时, 所有气体 $Z = 1$
 - 高压下, $Z > 1$, 难压缩, 分子间排斥力占主导
 - 通常温度下, 大部分气体分子随 p 增加, $Z \sim p$ 曲线有最低点
 - ✓ Z 先下降, $Z < 1$, 分子间引力占主导
 - ✓ 然后再上升, 排斥力占主导
 - H_2 分子的 Z 随 p 单调增加
 - ✓ 若再降低温度, $Z \sim p$ 曲线也有最低点





- 同一气体不同温度下 $Z \sim p$ 曲线
 - 较高温时 Z 随 p 单调增加
 - 较低温时 $Z \sim p$ 曲线有最低点
 - 中间某温度发生两种类型转折

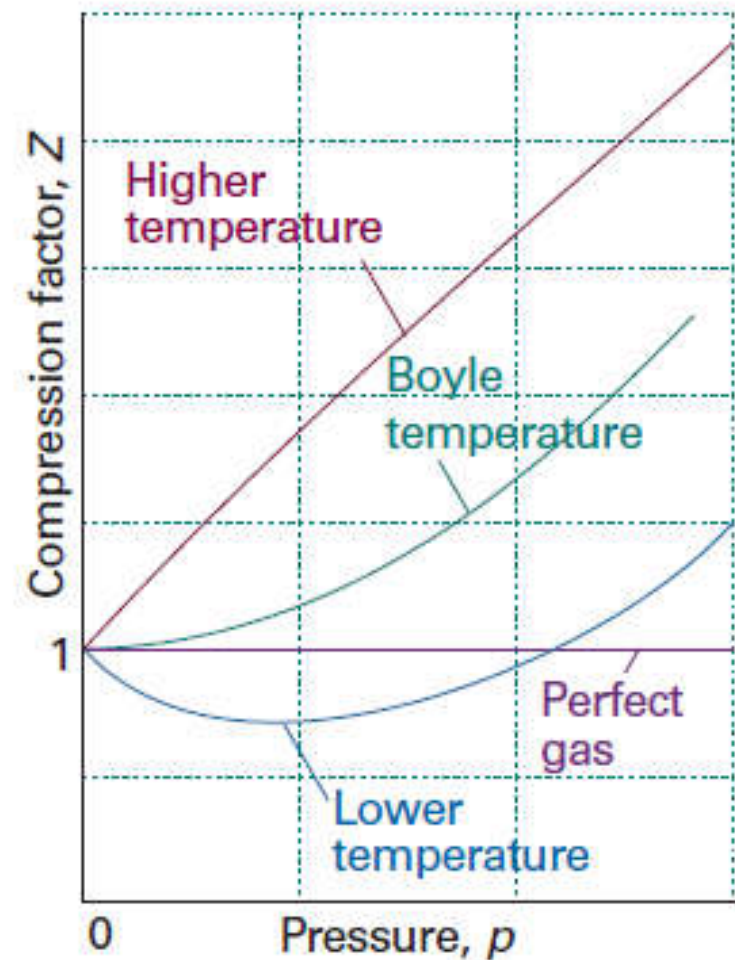
➤ Boyle温度: T_B

✓ 满足 $\left(\frac{\partial(pV_m)}{\partial p} \right)_{T, p \rightarrow 0} = 0$ 或

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T, p \rightarrow 0} = 0 \text{ 时的对应温度}$$

✓ $T > T_B$ 时, 可压缩性小

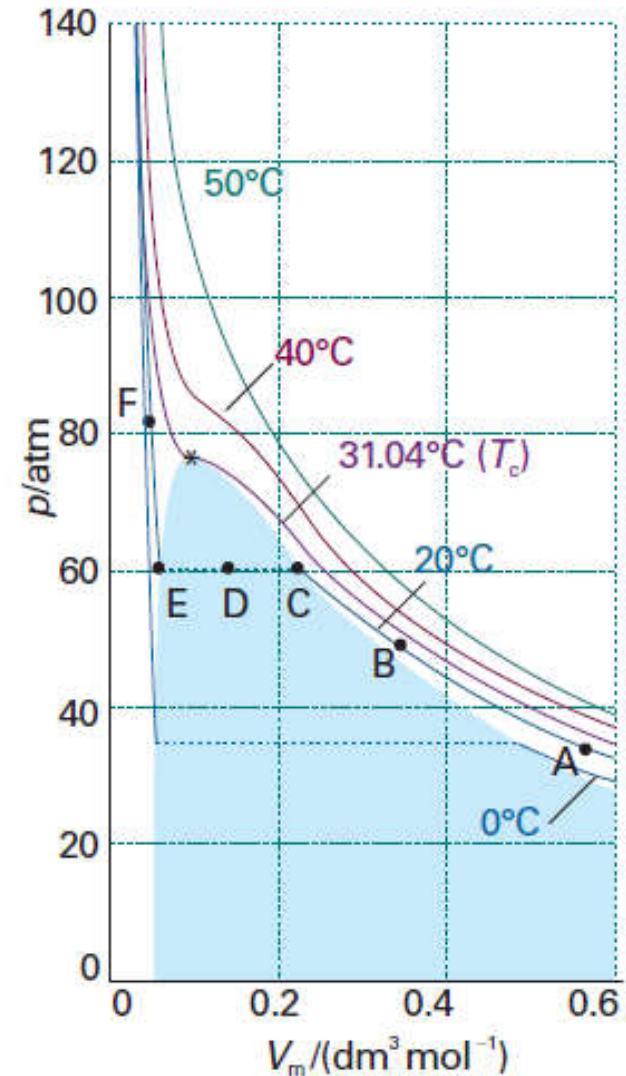
✓ $T < T_B$ 时, 可压缩性大(低压下)





3. 凝聚 (condensation)

- CO₂在20 °C时等温线 (isotherm)
 - ✓ A~B: 符合Boyle's定律 p 和 V 变化
 - ✓ B~C: 偏差较大
 - ✓ C点: 气体行为开始消失, 发生凝聚
气液两相共存, 两相间有明显界面
 - ✓ CDE ($p \sim 60$ atm): V 急剧变小而 p 保持不变,
 - ✓ 蒸气压 (vapour pressure): 气液两相
共存平衡时的压力
 - ✓ E~F: 液化后更难以压缩



Experimental isotherms of CO₂



4. 临界常数 (critical constants)

- CO₂在31.04 °C时等温线
 - ✓ 上述CDE线缩为一点：临界点
 - ✓ 临界温度 T_c ，临界压力 p_c ，临界摩尔体积 V_c

Synoptic Table 1.5* Critical constants of gases

	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO ₂	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O ₂	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9



- 临界温度 T_c : 通过加压使气体物质液化的最高温度
 - ✓ T_c 之上, 无论多大压力均不能使气体液化
- 临界压力 p_c : 在 T_c 时, 使气体液化所需的最小压力
- 临界摩尔体积 V_c : 在 T_c 和 p_c 时的体积
- $T \geq T_c$ 且 $p \geq p_c$ 时, 物质存在的特殊状态: 超临界状态
 - ✓ 气液界面消失, 异于气体或液体的单相
 - ✓ 密度接近液体而远大于气体
 - ✓ 黏度小于液体, 扩散速度比液体快
 - ✓ 介电常数随压力急剧变化
 - ✓ 溶解性变化, 可作为反应介质和超临界萃取



二、实际气体的状态方程

1. van der Waals方程

- 考虑实际气体的物质结构（分子大小，相互作用），从理论角度对理想气体方程进行修正：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{或者} \quad \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$



Johannes Diderik van der Waals
(1837-1923)

- The Nobel Prize in Physics 1910
- “for his work on the equation of state for gases and liquids”



➤ van der Waals常数：a和b由实验确定 ($a, b > 0$)

➤ 比较 $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$ 和 $p^{\text{id}} V_m^{\text{id}} = RT$:

• 压力修正： $p^{\text{id}} = p + \frac{a}{V_m^2} = p + p_i$, 实际气体压力降低

✓ 分子间吸引力减小了碰撞频率和碰撞力

✓ 差额—内压力 (internal pressure, p_i) 与分子数密度平方成正

比 $p_i \propto \rho^2 \propto \frac{1}{V_m^2}$, 即 $p_i = \frac{a}{V_m^2}$

• 体积修正： $V_m^{\text{id}} = V_m - b$, b 来源于分子自身占有的体积

✓ 分子刚性体积引起的排斥作用

✓ 分子可以活动的自由空间为 $V_m - b$ ($b \approx 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot N_A$)



- van der Waals方程的意义

- ✓ an excellent example obtained by thinking scientifically about a mathematically complicated but physically simple problem
- ✓ 具有鲜明的物理模型图像
- ✓ 压力不太高时，众多实际方程中最简单、方便且很好近似
- ✓ 系数 a 和 b 与气体性质有关，实际使用时可看作经验参数

- van der Waals方程的其他形式

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$
$$pV_m = RT + bp - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

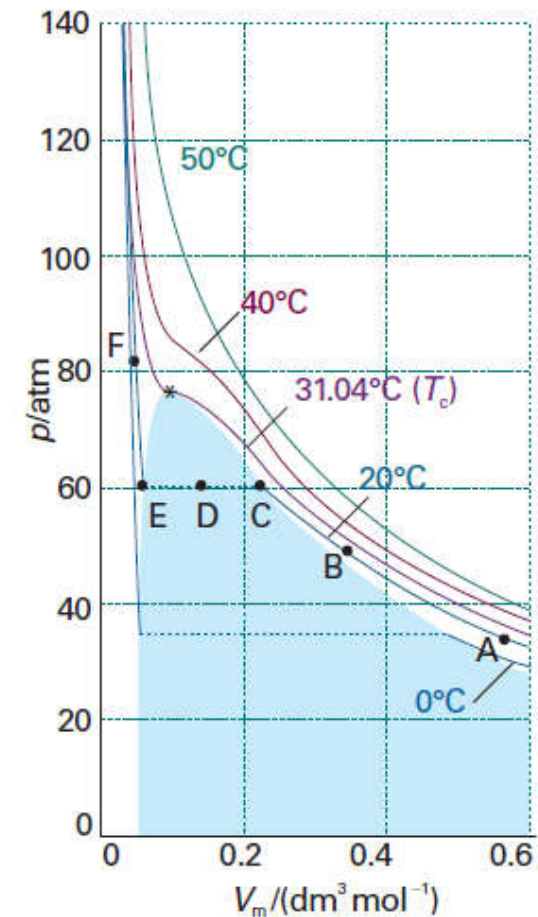
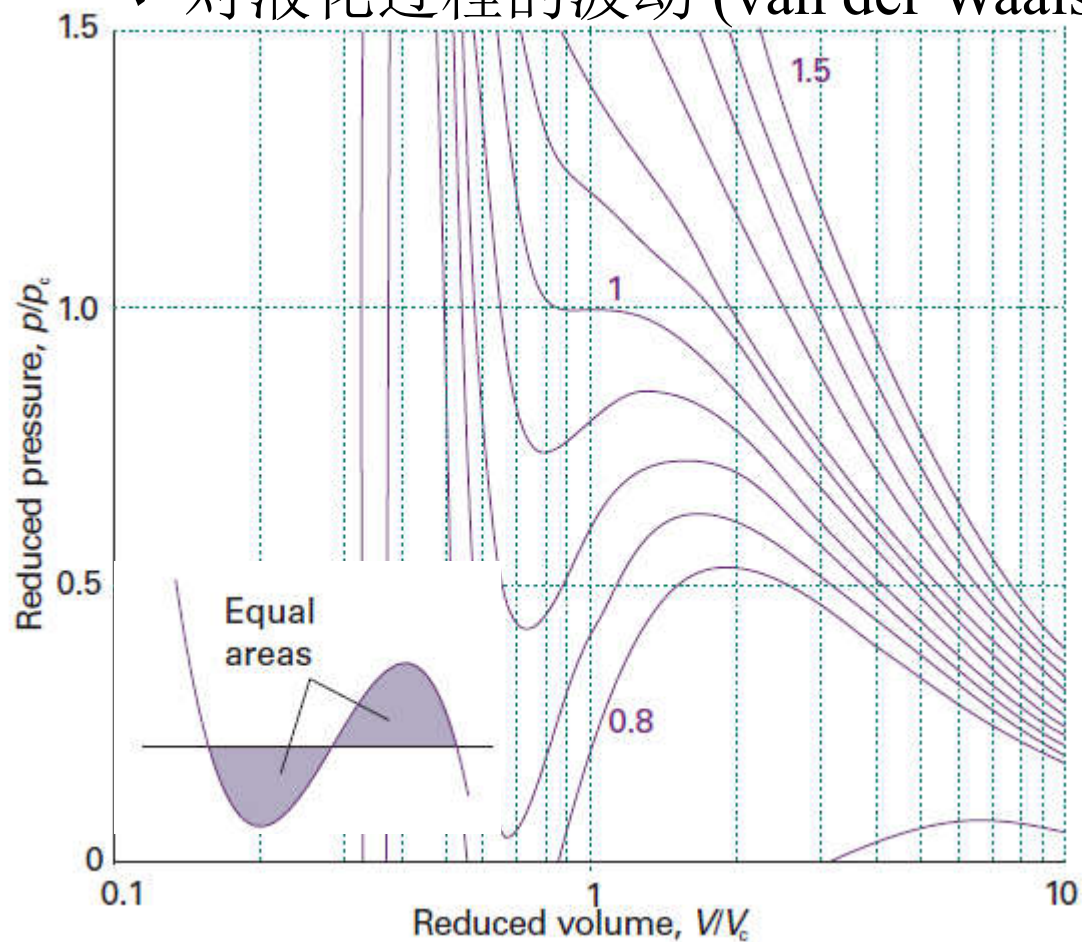
Synoptic Table 1.6* van der Waals coefficients

	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO ₂	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

求van der Waals气体的Boyle温度。 ($T_B = \frac{a}{Rb}$)



- van der Waals方程的等温线（方程的可靠性）
 - ✓ 能较好地表示实际气体行为，及液体的微小压缩性
 - ✓ 对液化过程的波动 (van der Waals loop) 需进行修正





- van der Waals方程的特点

- ✓ 在高温和大摩尔体积时可得到理想气体等温线
- ✓ 当凝聚性和分散效果平衡时液体和气体共存

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

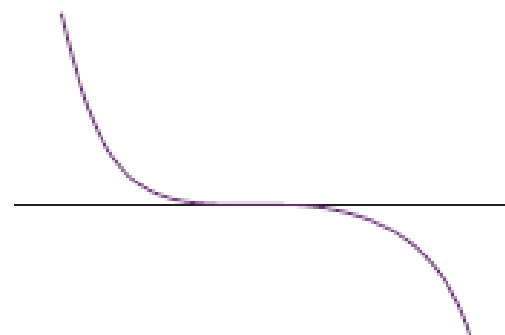
第一项：分子的动能和排斥作用
第二项：分子间的吸引相互作用

- ✓ 临界常数与van der Waals系数相关

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

$$V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$





2. 其他实际气体状态方程

- Virial型

Kammerlingh-Onnes公式: $pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots$

$$pV_m = RT + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m^2} + \dots$$

✓ B, C, B', C' , Virial系数, 温度的函数

- 显压型

Dieterici方程: $p = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right)$

Bertheelot方程: $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$

- 显容型

Callendar方程: $V_m = b - \frac{RT}{p} - \frac{a}{R} \cdot \frac{1}{T^n}$

证明: 对Virial型状态方程有

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, p \rightarrow 0} = \frac{B}{RT}$$



三、对比状态

1. 对比状态 (corresponding states)

- 选择相关同类基本性质并在此基础上建立相对比例以比较物质性质，是科学研究中重要的常用方法。
- 临界常数是对应某种气体的特有性质，可为衡量标准
- 对比状态参数 (reduced variables) — 无量纲量
 - ✓ 对比压力 (reduced pressure): $\pi = \frac{p}{p_c}$
 - ✓ 对比体积 (reduced volume): $\beta = \frac{V_m}{V_c}$
 - ✓ 对比温度 (reduced temperature): $\tau = \frac{T}{T_c}$



- 对比状态原理 (principle of corresponding states): 实际气体若具有相同的对比温度和对比压力, 就有相同的对比体积。
 - ✓ 是一近似定律, 在工程上有广泛的应用
 - ✓ 对球型分子结果能很好符合, 而非球型或极性分子结果可能较差
 - ✓ 组成、结构、分子大小相近的物质能较严格遵守, 能确定该类物质的某些共性
 - ✓ 当某类物质处于相同对比状态, 它们的许多性质如压缩性、膨胀系数、逸度系数、黏度、折射率等之间具有简单的关系
 - ✓ “对比状态原理是van der Waals方程最有用的副产品”



2. van der Waals对比状态方程

- van der Waals首先尝试使用对比状态，将临界常数 T_c , p_c , V_c 与van der Waals系数 a , b 关系代入方程，可得：

$$\left(p + \frac{3p_c V_c^2}{V_m^2}\right) \left(V_m - \frac{V_c}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{T_c} T$$

两边同除以 $p_c V_{m,c}$ 可得：

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3V_c^2}{V_m^2}\right) \left(\frac{V_m}{V_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$$

即：

$$\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau$$

- 与物质相关常数 a , b 无关
- 较具有普遍性的方程
- 适用于任何van der Waals气体



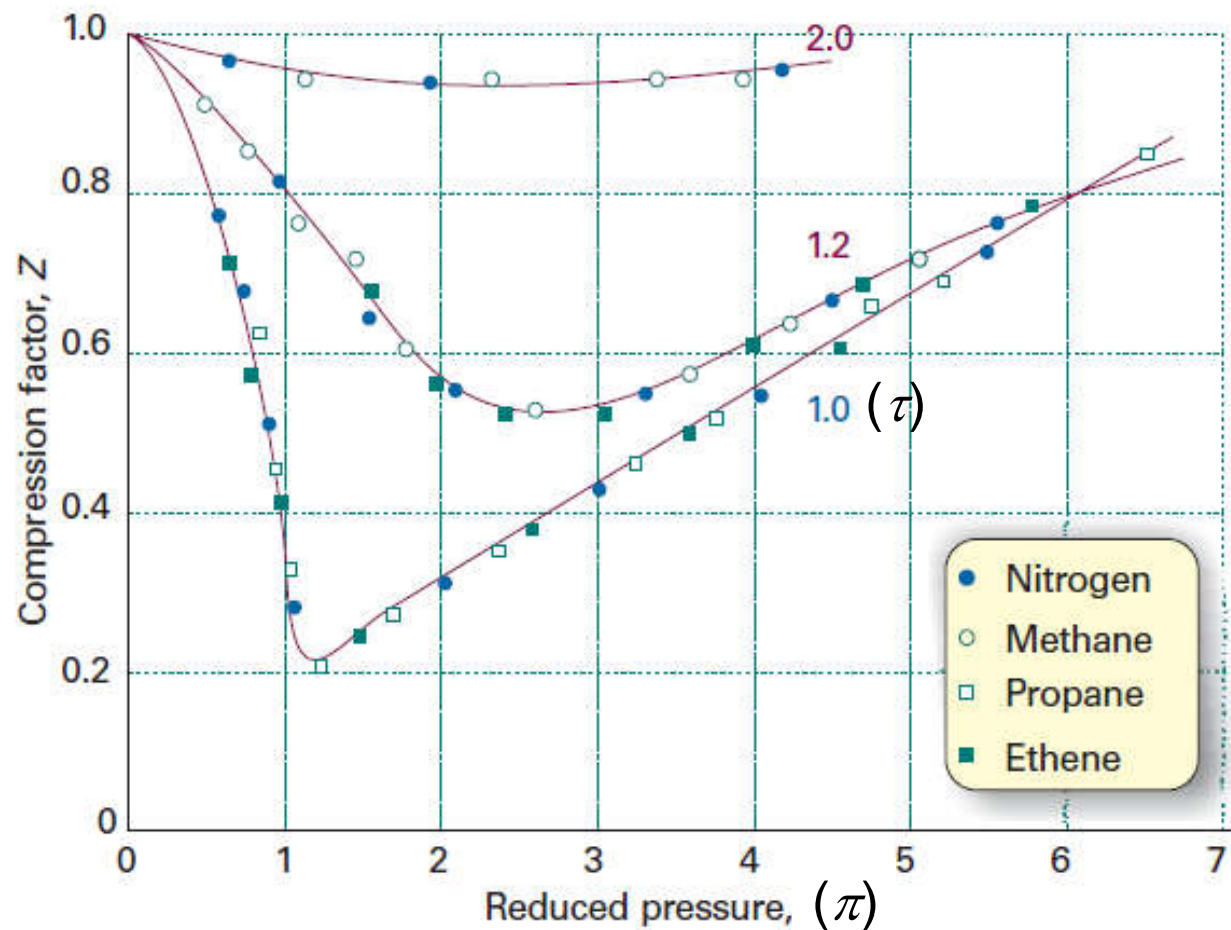
3. 压缩因子图

- 不同气体在相同对比状态下，有大致相等的压缩因子

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{id}}} = \frac{pV_m}{RT}$$

$$= \frac{p_c V_c}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau}$$

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$





本章基本要求

- 理解热运动与热现象的宏观和微观理论基础，分子热运动的基本特征，以及平均自由程和碰撞频率等基本概念。
- 了解热现象微观理论中的统计规律性。
- 明确热力学基本术语和概念，包括状态函数及其性质和特点，以及状态方程、热力学平衡态等。
- 理解热力学第零定律与温度的概念，了解几种常用温标。
- 明确理想气体及其混合物模型及其状态方程。
- 理解气体分子动理论，气体分子在经典力学运动下的统计平均描述，Maxwell速度和速率分布律及其应用、概率密度函数的物理意义，以及Maxwell-Boltzmann分布律。
- 理解实际气体与理想气体的偏差及原因，掌握van der Waals方程及其物理模型图像和意义，。
- 了解对比状态及其原理。