



# 热学 — 第 1 章: 导论

刘世东

曲阜师范大学 物理工程学院

2023 年 3 月 21 日

# 前面的话



# 关于我



办公室地址: 物理楼 421



# 关于上课, 作业, 成绩等

课堂 多媒体教学 (vs 传统板书教学?), 54 学时 (含习题课或答疑课)

作业 每章 (周?) 交一次, (A4 纸?)

成绩 平时 (考勤 + 作业)30% + 期中 20% + 期末 50%

教材 秦允豪, 第 4 版, 高等教育出版社



图 1: 以秦允豪为主, 适当参考李椿, 赵凯华 (可能会有所侧重)



# 第一章的主要内容

本章主要涉及：

- ① 基本概念：状态参量（热力学坐标）— 温度，压强，体积，物质的量，电磁场强度等；
- ② 温度的含义 — 热力学第零定律（热平衡定律）
- ③ 平衡态及其判定方法，本课程（几乎）<sup>1</sup>只涉及平衡态；
- ④ 物质的微观结构模型；
- ⑤ 理想气体（模型）及其与真实气体的差别；
- ⑥ 物态方程 — 理想气体物态方程，范氏方程等

---

<sup>1</sup> 第三章属于非平衡态问题，但我们处理的都是近平衡态过程，就目前而言我们感觉不到它与平衡态的区别



# 宏观描述方法与微观描述方法



# 热学的研究对象及其特点

## 研究对象

热运动<sup>a</sup>及其与热现象<sup>b</sup>相关的规律.

<sup>a</sup>一种永不停息的无规则运动, 是一种独立的运动形式, 是热学中最基本的概念

<sup>b</sup>与温度有关的一切现象, 热现象的本质就是热运动

研究任务: 运用某些规律 (热力学四大定律) 讨论分析物质性质 (温度  $T$ , 压强  $p$ , 体积  $V$ , 物质的量  $\nu$  等) 之间的关系并应用于实际.

## 研究特点

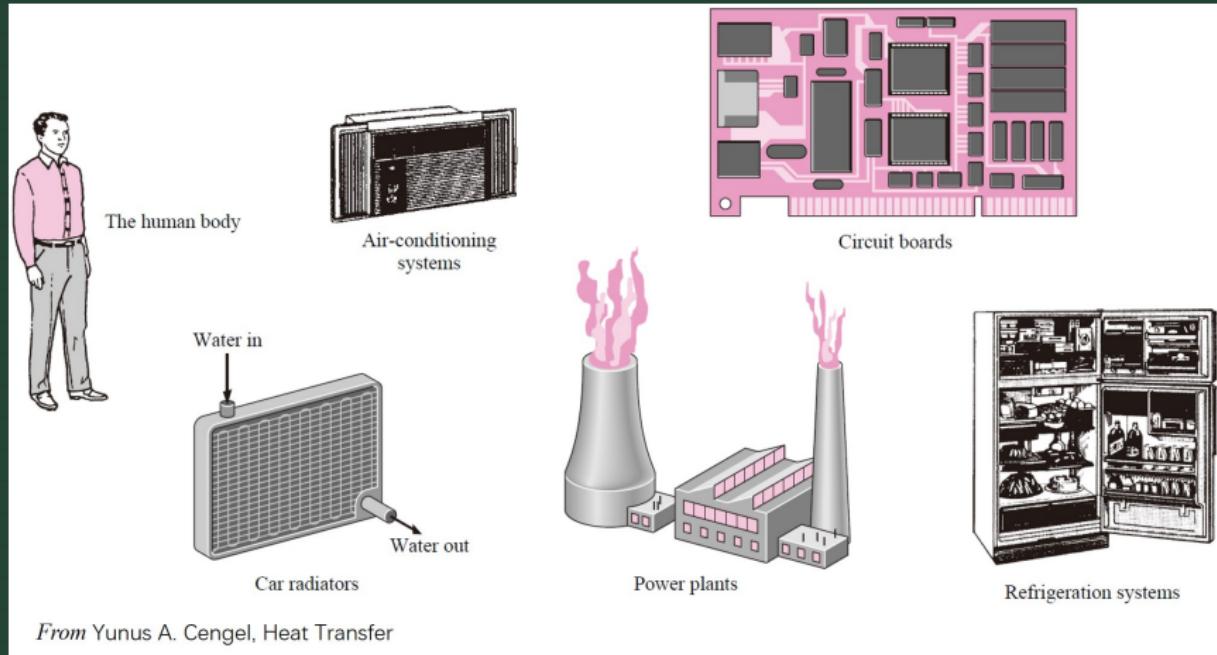
研究的是大量粒子 (宏观量级  $10^{23}$ ) 的热力学系统, 直接讨论的是宏观性质.<sup>a</sup>

<sup>a</sup>研究单个粒子没有意义, 研究所有粒子不现实. 宏观性质是相应微观量的统计平均 — 大量粒子具有统计性的规律.

## 热学与生活息息相关



# 与生活息息相关的热(科, 物理)学



From Yunus A. Cengel, Heat Transfer

图 2: 人的生活离不开热



# 宏观描述方法与微观描述方法

热物理学的研究特点导致两套研究方法: 宏观 and 微观

## 宏观描述方法 — 热力学 (Thermodynamics), 一种唯象理论

从观察、实验或者经验总结出发, 通过严密的逻辑推导得出物质各种宏观性质之间的关系, 归纳成基本定律.

**优点:** 简单可靠, 普适性特别高, 且理论预言与实验测量一般符合的很好.

**爱因斯坦语:**“一个理论, 如果它的前提越简单, 而且能说明各种类型的问题越多, 使用的范围越广, 那么它给人的印象就越深刻. 因此, 经典热力学给我留下了深刻的印象. 经典热力学是具有普遍内容的唯一物理理论, 我深信, 在其基本概念适用的范围内是绝对不会被推翻的.” 体现的是**大道至简**.

**局限性:** 只适用于粒子数很大的宏观体系; 只适合研究平衡态下的性质; 不考虑现象的内在本质 (不解释原因), 只是观察、总结、逻辑推导.





## 微观描述 — 统计物理 (Statistical Physics), 又称统计力学

考虑物质微观结构, 即从物质是由大量分子、原子组成的前提出发, 运用统计方法, 把宏观现象看作是大量微观粒子热运动的统计平均, 得到微观量与宏观量之间的联系.

**优缺点:** 统计物理弥补了热力学的不足, 然而但是却数学处理 (极其) 复杂; 为方便数学处理, 往往需要对原有模型进行简化处理, 从而导致理论结果与实验结果不完全符合.

**费曼语:** “假如在一次浩劫中所有的科学知识都被摧毁, 只剩下一句话留给后代, 什么语句可以用最少的词包含最多的信息? 我相信, 这是原子假说, 即万物由原子 (微小粒子) 组成, 它们永恒地运动着, 并在一定的距离以外相互吸引, 而被挤压在一起的时候相互排斥. 在这一句话里包含了有关这世界巨大数量的信息.” 体现的是**离散性**.

**NOTE:** 简化后的理论结果与实验结果相符并不代表简化后的理论就一定合理, 可能是 ‘负负得正’ 的结果. 我们应该保证 (简化建立的) 理论模型尽可能有大的适用范围, 能够预言某些结果并在一段时间后可能被实验证实.





# 热学的发展

工业革命 (The Industrial Revolution) 可看作热学发展的一个分水岭: 热转化为机械功的效率变得非常重要.

- ◎ 热力学第零定律 — 定义温度, 为其他三定律之基础;
- ◎ 热力学第一定律 — 本质能量守恒;
- ◎ 热力学第二定律 — 可逆与不可逆: 热现象进行的方向性;
- ◎ 热力学第三定律 — 存在一个极限...



# 热学的发展

工业革命 (The Industrial Revolution) 可看作热学发展的一个分水岭: 热转化为机械功的效率变得非常重要.

- ◎ 热力学第零定律 — 定义温度, 为其他三定律之基础;
  - ▶ 1939 年, 否勒 (Fowler) 提出
- ◎ 热力学第一定律 — 本质能量守恒;
  - ▶ 19 世纪 40 年代末迈耶 (Mayer), 焦耳 (Joule) 等
- ◎ 热力学第二定律 — 可逆与不可逆: 热现象进行的方向性;
  - ▶ 1824 年, 卡诺提出卡诺 (Carnot) 定理, 可视为 2nd 定律的雏形, 1850/1851 年克劳修斯 (Clausius) 和开尔文 (William Kelvin) 先后单独提出
- ◎ 热力学第三定律 — 存在一个极限...
  - ▶ 1923 年, 能斯特 (Nernst) 提出

19 世纪末, 物质原子被认识, Maxwell 发展气体分子动理论 (Kinetic Theory of Gases), 初级统计力学. 慢慢地, 玻尔兹曼 (Boltzmann) 和吉布斯 (Gibbs) 等将气体动理论发展成为更为系统的统计力学或者统计热力学. 20 世纪 30 年代, 量子统计力学, 近些年来研究热点为非平衡态热力学.



# 热力学系统的平衡态



# 热力学系统与外界

## 热力学系统

热学研究的实体, 如一瓶氧气, 一瓶水

## 外界 (介质)

系统以外的部分, 可与系统之间存在做功, 热传递等联系



# 平衡态与非平衡态

## 平衡态

不受外界影响的情况下, 系统的宏观性质不再发生变化的状态.<sup>a</sup><sup>b</sup><sup>c</sup>

<sup>a</sup>高亮条件必须同时满足, Y1N2: 自由膨胀; N1Y2: 恒温杯, 对应稳态

<sup>b</sup>因热运动, 平衡态只是一种动态平衡

<sup>c</sup>因无孤立, 平衡态只是一种理想模型

非平衡态: 平衡态的否定.

**NOTE:** 处于非平衡态的系统可分块处理, 得到局域平衡<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>类似微积分中以直代曲的思想.



# 平衡态的‘物理量’描述

按照平衡态的定义，我们着眼的是宏观性质。

因此要描述平衡态，我们使用的也是宏观物理量，如压强  $p$ ，温度  $T$ ，体积  $V$ ，物质的量  $\nu$ ，电磁场强度  $E, B$  等热力学状态参量（**力学参量**，**热学参量**，**几何参量**，**化学参量**，**电磁参量**），类比于力学，我们也可以称之为热力学坐标。

状态图（相图）：以热力学参量为坐标描述系统的宏观状态的图。

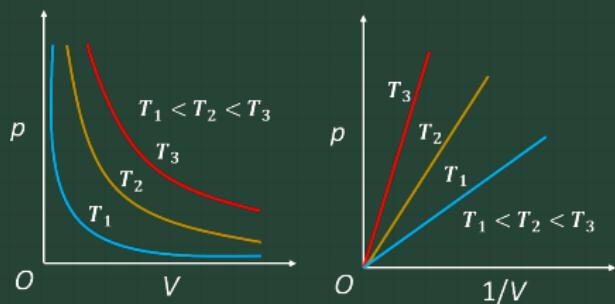


图 3:  $pV$  相图，图中的每个点对应一个平衡态。

状态量：**广延量**（与质量成正比），**强度量**（与质量无关）





# 热力学平衡 (判断方法)

判断系统是否处于平衡态的方法:

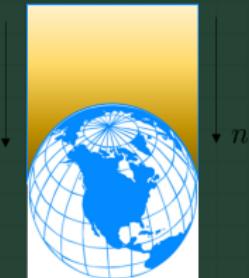
- ① 定义: 同时满足不受外界影响 (孤立) 和宏观性质保持不变
- ② 是否存在热流或者粒子流
- ③ 热动平衡判据 — 热力学与统计物理 (熵判据, 自由能判据, 吉布斯判据等)

热流: 温度<sup>3</sup>差引起的.

粒子流: 有两种 — 1) 压强差引起的; 2) 浓度差引起的, 即扩散.

常用的方法是判断系统的状态参量是否满足热力学平衡条件, 即 无外场的情况下, 同时满足  
力学平衡 (压强  $p$  处处相等),  
热学平衡 (温度  $T$  处处相等) 以及  
化学平衡 (浓度  $n$  处处相等) 的系统处于平衡态.

系统是否处于平衡只与强度量有关.



<sup>3</sup>这里逻辑上出现了问题: 我们还不知道温度是什么?

温度



# 温度的概念

温度是热物理学中的最核心概念.<sup>4</sup>

在热学的发展历史长河中, 热量和温度混淆良久<sup>5</sup>.

爱因斯坦语: “... 一经辨别清楚, 就使得科学得到飞速发展.”

- 日常生活中, 温度的高低是以自身体感为标准.
- 温度计上的数字可以告诉我们温度的高低.
- 熟悉的热胀冷缩效应, 起因于温度的变化造成物体体积的变化.

:

以上并没有回答温度是什么?

但是可以大体说一下温度:

- 1) 温度表示物体的冷热程度;
- 2) 温度可以说就是温度计上的数字;
- 3) 温度可以引起一些变化.



图 4: 伽利略验温器

<sup>4</sup>温度  $T$  是一个特征量, 类似的还有光速  $c$ , 元电荷  $e$ , 万有引力常数  $G$

<sup>5</sup>热的物体会传热给冷的物体, 所以热的物理含有的热量多 (XXX)



# 热力学第零定律

经验或者实验告诉我们，两个物体热接触后会发生传热，‘热’的物体会变冷，‘冷’的物体会变热，经过足够长的时间后，两物体之间不再有传热现象，具有相同的冷热程度，于是称这两个物体达到了热平衡<sup>6</sup>。

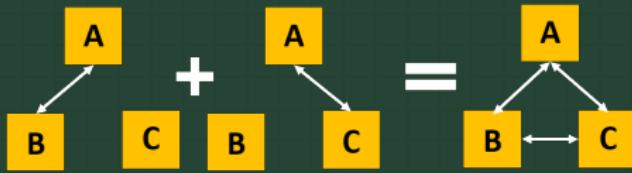


图 5: 热力学第零定律示意图

## 热力学第零定律 or 热平衡定律 By 否勒 1939

不受外界影响的情况下，若物体 B 和 C 分别与 A 达到热平衡，则 B 和 C 也处于热平衡。<sup>a</sup>

<sup>a</sup>特别注意：B 和 C 之间无需热接触

<sup>6</sup>不同于平衡态，处于平衡态的物体各部分必然处于热平衡。





# 热平衡定律的意义：定义了温度，给出了测量温度的依据

热力学第零定律表明：互为热平衡的物体之间必然存在一个相同的宏观性质。我们把这个宏观性质定义为温度。

这就是温度的科学概念。

换句话说：互为热平衡的物体具有相同的温度；温度相同的物体必然达到热平衡。

热力学第零定律另一个意义：为测量温度提供的依据。





# 温标: 温度的标准

热力学第零定律只能帮助我们说明温度是否相同, 没法给出温度的数值大小。为了进行温度的定量比较/测量, 我们需要建立一套‘标准’, 即温度的数值标定, 简称温标。<sup>7</sup>

根据这个标准, 做一个工具, 即温度计。

温标种类:

- ◎ 经验温标 (摄氏温标, 华氏温标...)
- ◎ 理想气体温标
- ◎ 热力学温标/绝对温标 — ‘我们’ 共识它为基本温标

---

7 ...





# 建立经验温标

建立经验温标的三要素：

- ◎ 选择测温物质的测温属性, 如水银的体积
- ◎ 选定温度的固定点 (一般两个), 如冰的熔点为 0 度, 水的沸点为 100 度<sup>8</sup>
- ◎ 分度/刻度, 如体积随温度线性变化, 指数变化...<sup>9</sup>

**NOTE:** 有些教材也简单概括为：测温物质, 测温属性, 固定点。

日常的经验温标：摄氏温标，摄氏温标的温度单位：摄氏度，符号 °C。由瑞典天文学家摄尔修斯 1742 建立，规定：水的冰点为 100 度，水的沸点为 0 度，后被同事斯特雷默建议反过来，他同意了。

经验温标的缺点：因为人为选择/规定的随意性，不同的经验温标制作的温度计测量得到的温度数值不一定一样，即依赖于测温物质和测温属性。

<sup>8</sup>数值可以随意定，反过来都可以，就看别人愿不愿意接受...

<sup>9</sup>要求单调且显著变化



# 不同经验温标之间存在差异

同样的规定点和刻度准则（线性？我不确定，大概率有的不是），但是对应不同的测温物质和测温属性，得到的温度存在差异。以下为不同测温物质和测温属性产生的温度差异。

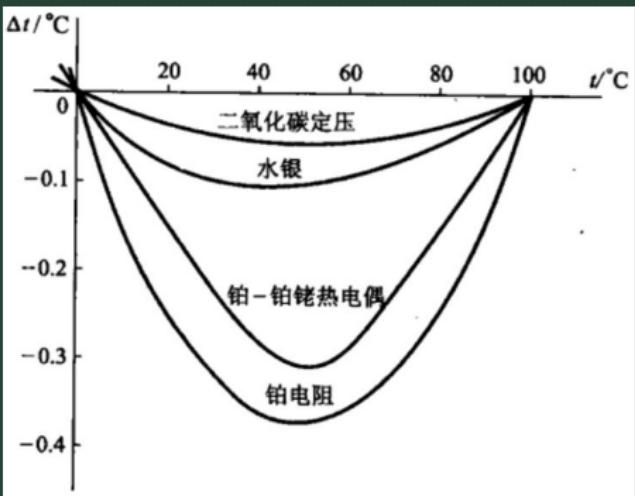


图 6: 以氢气定体温度计为标准的温度差异

有没有在同样的固定点下，不依赖于测温物质和测温属性的温标？

# 不依赖测温物质和测温属性的温标 — 理想气体温标

理想气体：温度不太低，压强不太高 ( $\rightarrow 0$ ) 的气体。

从实际可操作性且全温度范围内，这种温标是不存在的。在一定的测温范围内，有（近似的）。

从理论层面来说，这种温标是存在的，即**理想气体温标**，有**定体气体温标**和**定压气体温标**两种。

$$\boxed{T(p) = 273.16 \lim_{p_{\text{tr}} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{\text{tr}}}} \quad (1)$$

上式体积不变，273.16 K 为水的三相点（国际规定值）， $p_{\text{tr}}$  表示气体在水的三相点时的压强。

**NOTE:** 理想气体温标只需要一个固定点。  
数学形式为： $T = aX$

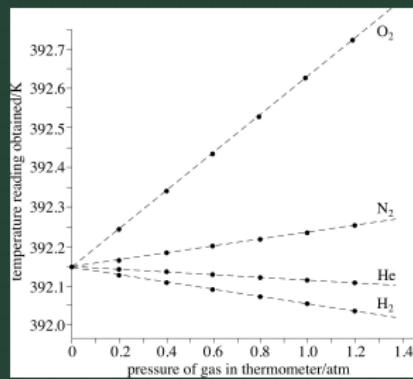


图 7: 用定容气体温度计测得的硫的熔点温度



# 热力学温标

国际规定热力学温标是最基本的温标.

是一种‘概念’性的理想温标, 不依赖于测温物质和测温属性. 在理想气体温标适用的范围内, 热力学温标与理想气体温标一致.

热力学温标定义的温度称为热力学温度, 没有负值, 理论<sup>10</sup>的最小温度为 0 ‘度’<sup>11</sup>, 故之前又称绝对温标. 因此热力学温度又称绝对温度, 单位是开尔文, 简称开, 符号 K.

绝对温度与摄氏温度之间的换算关系为

$$t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15 \quad (2)$$

据此: 水的三相点为  $0.01^{\circ}\text{C}$ <sup>12</sup>.

<sup>10</sup>热力学第三定律告诉我们 0 K 无法通过有限手段达到

<sup>11</sup>广义的度

<sup>12</sup>三相点温度属于语病!



# 温度大观

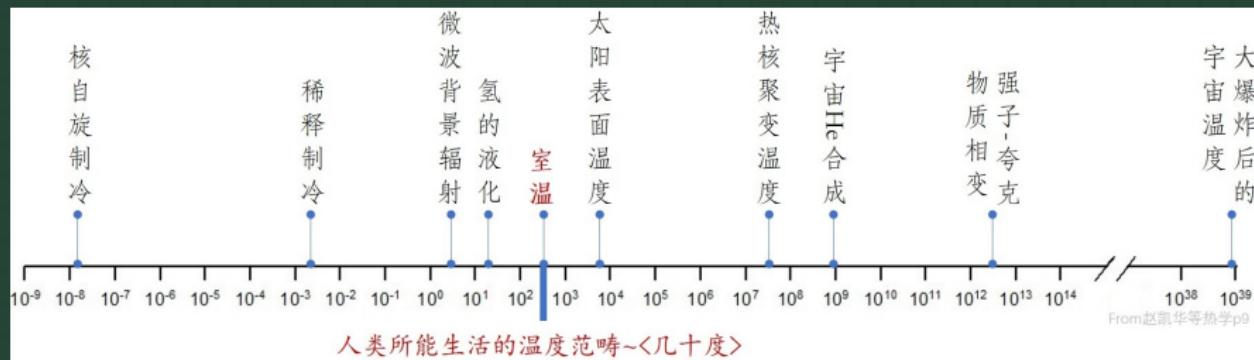


图 8: 人类生活的温度范围在整个温度范围内非常小, 体现了人类生命的脆弱与顽强

# 物态方程



# 物态方程

物态方程是最基本的三个态函数之一<sup>13</sup>.

## 物态方程

处于平衡态的某种物质的热力学状态参量 (如压强  $p$ , 体积  $V$ , 温度  $T$  等) 之间满足的函数关系.

一般数学形式为

$$f(T, p, V, \dots) = 0 \quad \text{or} \quad T = f_T(p, V, \dots) \quad (3)$$

- ◎ 物态方程中必须含有温度  $T$ , 其他视情况
- ◎ 物态方程往往都是经验或半经验的
- ◎ 物态方程多种多样

就热学而言, 我们涉及到的主要有两 (三) 个: 理想气体物态方程, 范德瓦耳斯方程 (昂内斯方程)

<sup>13</sup>物态方程, 内能和熵



# 三个实验气体物态方程：只适用于压强趋于零的情况

## 玻意耳定律 (玻意耳-马略特定律): 等温

$$pV = C \quad (4)$$

## 盖吕萨克定律: 等压

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{or} \quad V = V_0 (1 + \beta_p t) \quad (5)$$

## 查理定律: 等容

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{or} \quad p = p_0 (1 + \alpha_V t) \quad (6)$$

$\beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  和  $\alpha_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  分别称之为等压体膨胀系数和相对压强系数.

另一个重要的参数 — 等温压缩系数  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ .

所谓实验物态方程往往都是这三个系数列表.



# 玻意耳定律实验

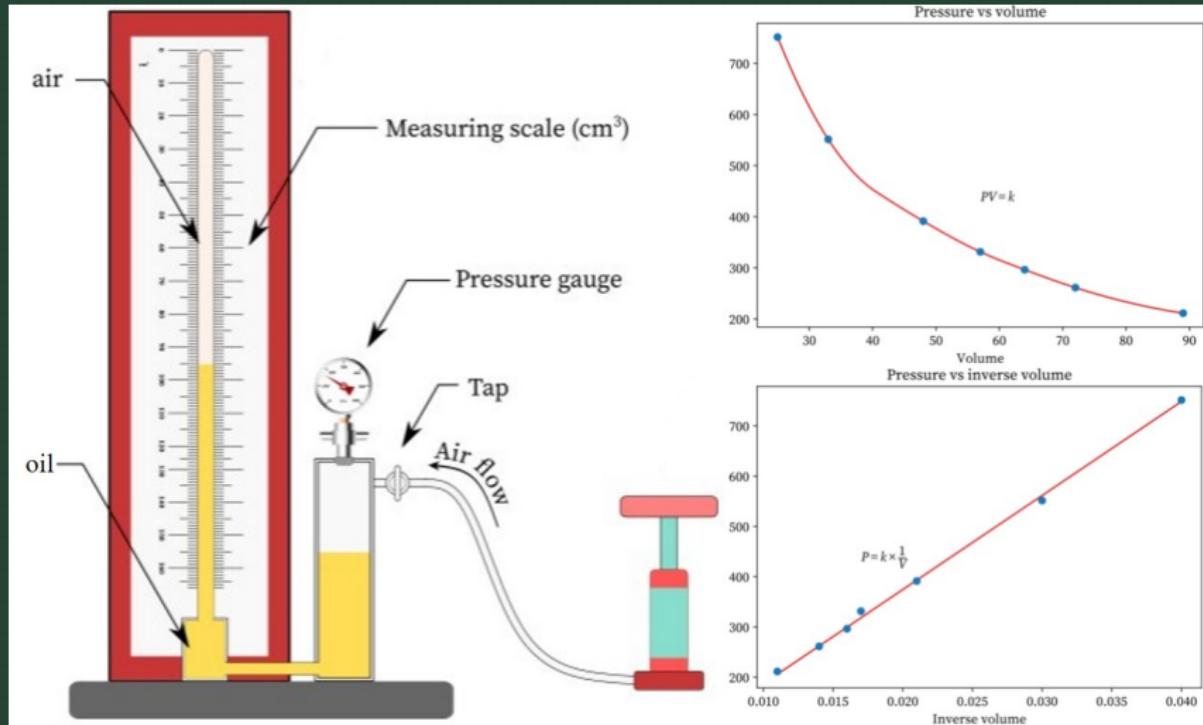


图 9: 玻意耳定律实验验证 ☐



# 盖吕萨克/查理定律实验

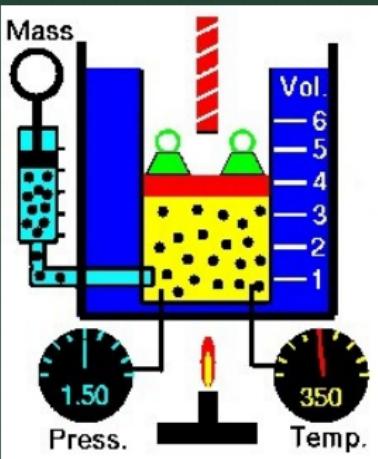


图 10: 盖吕萨克和查理定律实验验证



# 理想气体物态方程

$$pV = \nu RT \quad (7)$$

其中  $\nu = m/M$  物质的量;  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  是普适气体常量或者摩尔气体常量.

## 理想气体的定义

严格满足理想气体物态方程的气体是理想气体.

一般地, 温度不太低 (多低?), 压强不太高 (多高?) 的气体都可以看做理想气体进行处理.

理想气体道出的本质: 在(7)成立的情况下, 气体的化学组成不引起差异; 此时气体分子所能体现出的贡献只在于分子数量. 故有

$$pV = \sum_i \nu_i RT \quad (8)$$

即混合理想气体的物态方程.





# 混合理想气体分压定量 (道尔顿分压定量)

设一容器的体积为  $V$ , 装有  $n$  中气体, 其物质的量分别为  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \dots, \nu_n$ , 则容器内气体的压强  $p$  和温度  $T$  之间满足的关系:

设气体的压强不太高且温度不太低, 则上述气体满足理想气体物态方程, 从而

<sup>14</sup>色盲症患者, 第一个色盲研究者



# 混合理想气体分压定量 (道尔顿分压定量)

设一容器的体积为  $V$ , 装有  $n$  中气体, 其物质的量分别为  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \dots, \nu_n$ , 则容器内气体的压强  $p$  和温度  $T$  之间满足的关系:

设气体的压强不太高且温度不太低, 则上述气体满足理想气体物态方程, 从而

$$pV = (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n) RT \quad (9)$$

将上式改写为

<sup>14</sup>色盲症患者, 第一个色盲研究者



# 混合理想气体分压定量 (道尔顿分压定量)

设一容器的体积为  $V$ , 装有  $n$  中气体, 其物质的量分别为  $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \dots, \nu_n$ , 则容器内气体的压强  $p$  和温度  $T$  之间满足的关系:

设气体的压强不太高且温度不太低, 则上述气体满足理想气体物态方程, 从而

$$pV = (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n) RT \quad (9)$$

将上式改写为

$$\begin{aligned} p &= \nu_1 \frac{RT}{V} + \nu_2 \frac{RT}{V} + \dots + \nu_n \frac{RT}{V} \\ &= p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_i p_i \end{aligned} \quad (10)$$

$p_i$  称为第  $i$  种气体的分压强, 表示容器中只装有第  $i$  种气体 (物质的量为  $\nu_i$ ) 时容器内的压强.

(7)式结果于 1802 年被道尔顿<sup>14</sup>实验发现, 史称道尔顿分压定律.

<sup>14</sup>色盲症患者, 第一个色盲研究者



# 物态方程的应用 1

**问题:** 一氧气瓶的容积是  $V_0$ , 压强是  $p_0$ . 规定瓶内压强降到  $p_1$  时就得充气, 以免混入其他气体而需洗瓶. 有一玻璃室, 每天需用压强为  $p$ , 体积为  $V$  的氧气, 问一瓶氧气能用几天. (假设在释放或充氧过程中温度不变.)

这类问题有两种解法: 1)、体积膨胀切割; 2)、质量减法.



# 物态方程的应用 1

**问题:** 一氧气瓶的容积是  $V_0$ , 压强是  $p_0$ . 规定瓶内压强降到  $p_1$  时就得充气, 以免混入其他气体而需洗瓶. 有一玻璃室, 每天需用压强为  $p$ , 体积为  $V$  的氧气, 问一瓶氧气能用几天. (假设在释放或充氧过程中温度不变.)

这类问题有两种解法: 1)、体积膨胀切割; 2)、质量减法.

## 1)、体积膨胀切割

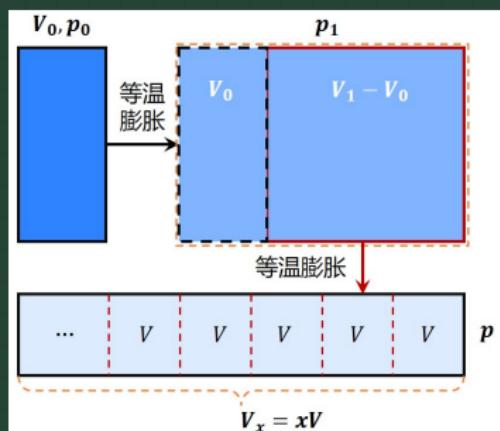


图 11: 等温膨胀切割法示意图





# 物态方程的应用 1

**问题:** 一氧气瓶的容积是  $V_0$ , 压强是  $p_0$ . 规定瓶内压强降到  $p_1$  时就得充气, 以免混入其他气体而需洗瓶. 有一玻璃室, 每天需用压强为  $p$ , 体积为  $V$  的氧气, 问一瓶氧气能用几天. (假设在释放或充氧过程中温度不变.)

这类问题有两种解法: 1)、体积膨胀切割; 2)、质量减法.

## 1)、体积膨胀切割

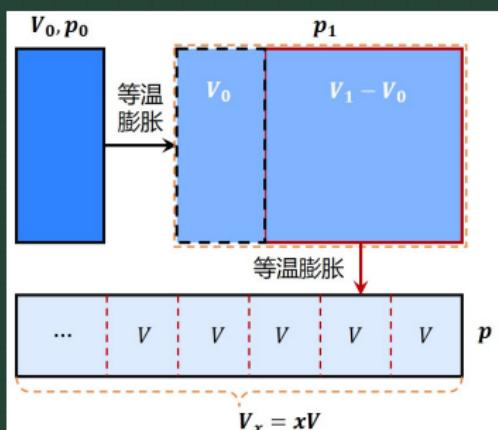


图 11: 等温膨胀切割法示意图

$$p_1 V_1 = p_0 V_0 \rightarrow$$

$$V_1 - V_0 = \left( \frac{p_0}{p_1} - 1 \right) V_0 \rightarrow$$

$$p V_x = p_1 (V_1 - V_0) \rightarrow$$

$$x = \frac{V_x}{V} = \frac{(p_0 - p_1) V_0}{p V}$$

若  $p_0 \gg p_1$  (一般 10 倍以上), 则  
 $x \approx \frac{p_0 V_0}{p V}$ , 即只取决于初始状态和需求  
 的状态. 因此, 在实际生产中可据此进  
 行估算.





# 物态方程的应用 1 (续)

## 2)、质量减法

质量和物质的量是可以直接加减的物理量.

最初的氧气物质的量  $\nu_0$  已知, 最后剩余的氧气物质的量  $\nu_1$  已知, 每天使用的氧气物质的量  $\nu$  已知. 根据物态方程  $pV = \nu RT$ ,  $\nu \propto pV$ , 因此使用的天数  $x$ ,

$$x = \frac{\nu_0 - \nu_1}{\nu} = \frac{p_0 V_0 - p_1 V_0}{pV}$$

同上!

题型变化: 轮胎充气.

一打气筒, 每次打气可以将原来压强为  $p_0$ , 温度为  $t_0$ , 体积为  $V_0$  的空气压缩到轮胎内, 设轮胎的容积为  $V$ . 问需要打几次气, 才能使轮胎内的空气温度为  $t$ , 压强为  $p$ .

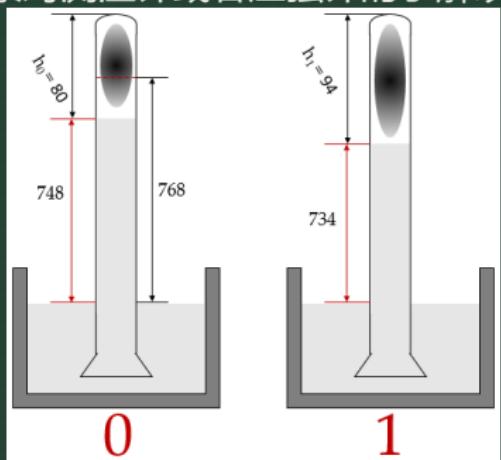
不同的思路, 不同的感受!



## 物态方程的应用 2

**问题:** 水银压强计中混进了一个空气泡, 导致读数比实际的气压小. 当精确的压强计的读数为 768 mmHg 时, 压强计读数只有 748 mmHg, 此时管内水银面到管顶的距离为 80 mm. 问当此压强计的读数为 734 mmHg 时, 实际气压应该是多少. (设空气的温度保持不变.)

考察对测温计或者压强计的了解以及物态方程的灵活应用.



**气泡的初态:**  $V_0 = h_0 = 80 \text{ mm}$ ,  $p_0 = 768 - 748 = 20 \text{ mmHg}$

**气泡的末态:**

$$V_1 = 748 + 80 - 734 = 94 \text{ mm}, p_1$$

据此得:  $p_1 = \frac{V_0}{V_1} p_0 = 17.0 \text{ mmHg}$

故实际气压为

$$734 + 17.0 = 751 \text{ mmHg.}$$

图 12: 混入气泡的水银压强计示意图



# 物态方程的应用 — 如何思考

- ◎ 涉及到变化过程的应明确初态, 中间态 (可能不止一个), 末态, 然后根据物态方程求解.
- ◎ 不涉及过程的直接带入公式求解 (注意公式的变形)

- ▶ 确定质量  $pV = \frac{m}{M}RT$
- ▶ 确定气体种类  $pV = \frac{m}{M}RT$
- ▶ 确定气体密度  $\rho = \frac{\rho}{M}RT$

# 物质的微观模型



# 物质的微观模型的内容

为了能够从本质上理解‘热学’，微观认识不可或缺，尤其是容易理解的一些常识性的定性认识<sup>15</sup>，物质微观结构模型就是其中最主要的。

历史上，物质的微观结构模型经过大量的实验和大量的人的逻辑思考，并且经过长时间的观察验证才得到。因此，根据历史的发展可以认为是（半）唯象模型；但随着科学技术的发展，物质的微观结构可以**直接看到**。

## 微观结构模型的内容包含 3 方面

- ◎ 物质由大量分子<sup>a</sup>组成；
- ◎ 分子处于永不停息的无规则运动中 — 热运动；
- ◎ 分子之间存在相互作用的吸引力和排斥。

<sup>a</sup>广义分子：原子或者分子

通常情况下我们使用的模型都是对第 1 和 3 条进行‘**特殊处理**’，如理想气体模型。第 2 条多数情况下不做处理，但是在一些近似计算时会简化，如计算理想气体压强时只考虑 6 个方向的运动。

<sup>15</sup>之后学的统计力学复杂晦涩难懂....，不常使用统计力学基本上难于理解。对经常使用的人而言，可以转化为常识性认识或者‘ $1+1=2$ ’，不需要理由。



# 物质由大量分子组成

历史的发展: 战国公孙龙 | "一尺之捶, 日取其半, 万世不竭"; 古希腊德谟克里特 | 只有原子核和虚空是真实的; 1800 年左右道尔顿 | 原子量; 1811 年阿伏伽德罗 | 在相同的温度和相同压强条件下, 相同体积中的任何气体总具有相同的分子个数<sup>16</sup>.

本内容的表达要旨: 物质是不连续的, 构成物质的分子之间有空隙. 现代语言: 量子化.

- 日常现象支撑
  - 任何物质都可以被压缩
  - 油桶渗油
  - 酒精和水混合后体积减小
  - ...

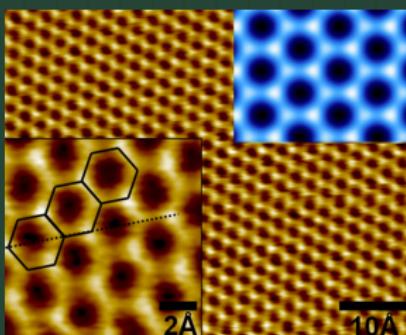


图 13: 高定向裂解石墨 (HOPG) 的 STM 实验图和计算图 (PRB, 79, 205431(2009)).

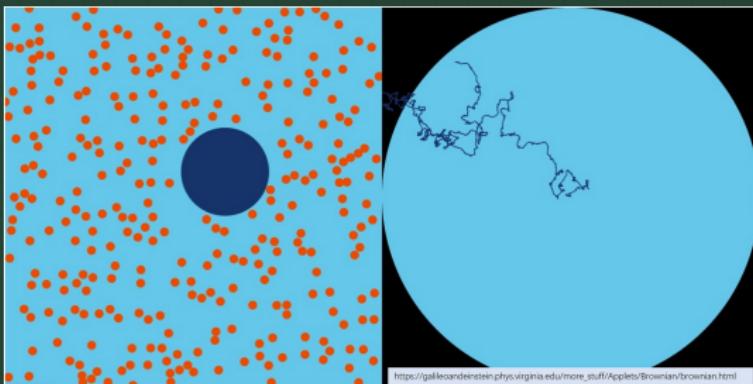
<sup>16</sup>阿伏伽德罗常量  $N_A$  与阿伏伽德罗无关, 由 1909 年佩兰提出.



# 分子处于永不停息的无规则运动中

支撑这一观点的日常现象 — 扩散.

科学上的验证: 布朗运动 — 1827 年英国植物学家布朗观察到 300 年以前的花粉在静止的水面上做无规则运动.



[https://galileoandeinstein.phys.virginia.edu/more\\_stuff/Applets/Brownian/brownian.html](https://galileoandeinstein.phys.virginia.edu/more_stuff/Applets/Brownian/brownian.html)

图 14: 布朗运动的模拟 布朗颗粒 ( $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$  尺度) 受到周围分子碰撞不平衡而引起的 (1877 年德尔索定性解释, 后爱因斯坦, 朗之万等给出定量解释).

本内容想表达的要旨: 液体或者气体内部的分子之间做频繁的碰撞, 每个分子运动方向和速率都在不断发生变化.

注: 布朗运动只间接反映分子运动的无规则性, 布朗颗粒做的不是热运动.





# 皮兰布朗运动实验

1908-1913 年期间, 皮兰<sup>17</sup>进行了大量实验证明爱因斯坦理论和测定阿伏伽德罗常量.

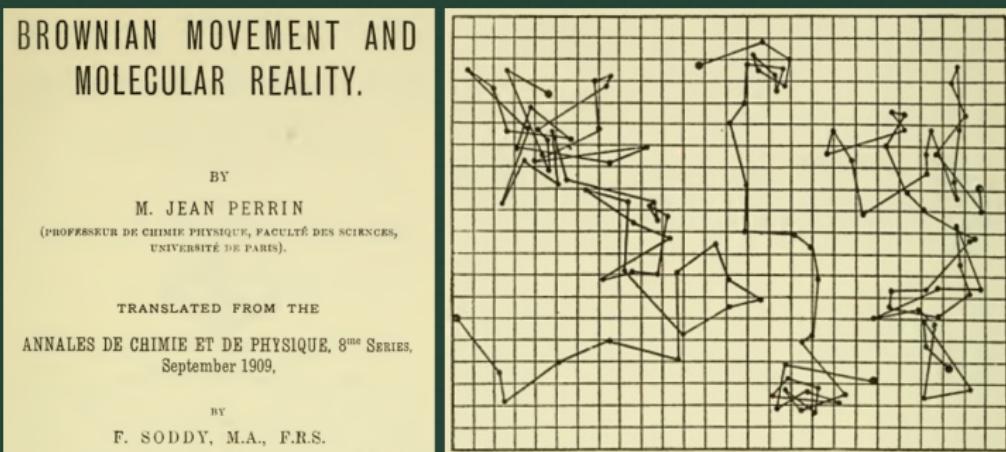


图 15: 皮兰布朗运动实验数据图 □. 右: 藤黄颗粒悬浮在水中, 显微镜每 30 秒时间间隔记录的位置.

<sup>17</sup> was awarded the Nobel Prize in Physics in 1926 "for his work on the discontinuous structure of matter, and especially for his discovery of sedimentation equilibrium."



# 分子之间存在相互作用的引力和斥力

日常生活中的现象所体现的分子之间的相互作用力不那么直接或显然，需要一定的逻辑过渡：

分子之间存在吸引力：水变成水蒸气需要加热付出能量，而付出的能量中就有一部分用来克服分子之间的吸引力；另外，分子能够聚集在一起形成宏观物质而不飞散，要求分子之间必须存在吸引力。

分子之间存在排斥力：任何物体不能被无限压缩，说明分子之间存在斥力；另外，前面已经指出，物质分子之间是有间距的。分子力没能使分子无限压缩，要求分子之间存在排斥力。

分子力是短程力<sup>18</sup>，一般认为分子的吸引力半径约是分子直径的 2 倍；排斥作用半径约是分子直径。不同分子之间的作用半径不一样，如此才能够出现不同的物态。

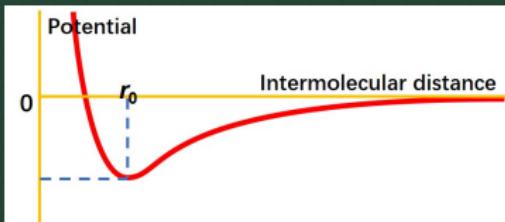


图 16: 分子间相互作用势 (是一种电磁作用)(在  $r_0$  处斥力和吸引力相等)。

<sup>18</sup> 吸引力和排斥力作用半径的大小关系可以通过逻辑思考确定，作用半径的数量大小也大体上能够通过一些‘人为’地逻辑关系确定。逻辑思考很重要!!!



# 非严谨性说明解释

## 分子力的短程性, 吸引力作用半径大于排斥力作用半径:

破镜重圆是很难的事情, 但并非完全不可能. 这说明 (或要求) 分子的吸引力有一定的作用半径, 只有在一定的距离内吸引力才会显著, 分子吸引力是短程的. 如果能想办法使得裂痕处的间距达到吸引力的作用半径, 镜子可以复原.

分子能够聚集成物, 则说明分子的排斥力作用范围必然小于吸引力, 否则都是气体 (一盘散沙).

## 排斥力作用半径大小估计:

知, 液体和固体较难压缩, 因此分子间距为分子直径 (即分子紧挨排列, 估算结果亦是如此). 这说明当让分子间距离小于分子直径时, 分子间的排斥力立即体现出来, 因此分子排斥力半径约是分子直径.

## 以分子力作用半径解释粘合剂:

让破裂的东西完全还原, 基本上只能回炉重造. 要求不高可以使用黏胶. 黏胶分子的吸引力半径可能比较大, 从而能够实现粘合东西<sup>19</sup>.

<sup>19</sup>用分子力解释粘合剂的黏合作用应该属于‘强制性学以致用’, 但是足够说明问题, 尤其是对于达到教学目的. 为达到教学目的, 使用的例子或者方法是否完全准确并不是特别重要.



# 理想气体微观描述的初级理论



# 理想气体微观模型

物质微观模型的重要应用或者极简版  $\rightarrow$  理想气体微观模型.

根据**气体极易被压缩**的特点可直接推断: 气体分子间距非常大. 这里我们仅根据这一特点进行大胆且不做深究地近似, 即

- ◎ **质点模型**: 分子本身的线度比起分子之间的距离小得多而忽略不计
- ◎ **无电刚性球模型**: 除碰撞瞬间外, 分子之间的相互作用力忽略不计, 相邻两次碰撞之间做自由的匀速直线运动, **碰撞会是分子运动方向改变**
- ◎ **完全弹性碰撞模型**: 分子与分子之间, 分子与容器器壁之间的碰撞视为完全弹性碰撞

平衡态气体分子混沌性假设: 1) 分子在  $x, y, z$  方向上的运动没有择优性, 分子往各个方向的运动概率相同; 2) 无外场时, 分子均匀分布在容器内, 即分子数密度为常数; 3) 分子之间相互独立.

以上即理想气体微观模型假设<sup>20</sup>, 都是理想情况, 故理想气体模型只在一定条件下适用. 实验发现<sup>21</sup>, 常温、数个大气压以下的多数气体都可看做理想气体, 因此理想气体模型的适用范畴是比较广泛的.

<sup>20</sup>这三个假设都是力学中的三个理想模型

<sup>21</sup>模型的验证都是通过实验





# 理想气体分子碰壁数 $\Gamma$

分子的无规则运动，必然导致分子频繁的与器壁发生碰撞。

## 碰壁数 $\Gamma$ (又称碰撞频率，咱们慎用) 定义

单位时间碰撞到单位面积上的分子数。

使用最简单且后面多次使用的一个模型进行计算，

假设

- ① 分子均匀分布，数密度为  $n$  (无外场要求)
- ② 分子的无规则运动简化为随机的 6 个方向，上下左右前后
- ③ 分子的无规则速率大小简化为常数，即平均速率

后面两个要求满足分子的平均速度为 0。

$$\boxed{\Gamma = \frac{1}{6} n \bar{v}} \quad (11)$$

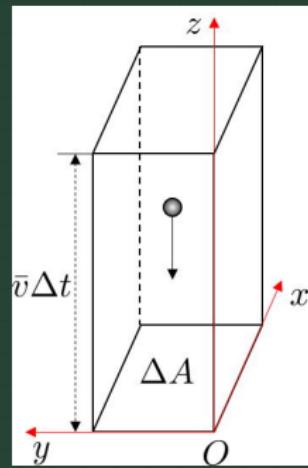


图 17: 计算气体分子  
碰壁数模型简化图

主要应用：小孔泻流。





# 理想气体压强公式

## 气体压强的微观机理

大量气体分子频繁碰撞器壁的结果.

为了对压强进行数学定量计算, 采用量纲分析得到需要使用的物理量. 压强为单位面积上的力, 而力为单位时间的动量改变. 故而, 需要计算的是: 某段时间前后的动量并作差相除.

据计算碰壁数的假设, 分子运动只有 6 个方向, 且运动速率为平均速率  $\bar{v}$ . 理想气体模型要求分子碰撞是完全弹性的. 分子碰撞器壁相当于‘球碰墙’, 故碰撞前后分子的运动方向相反, 速率不变, 因此分子的动量改变为  $2m\bar{v}$ , 其中  $m$  为分子质量. 已知分子的碰壁数为  $\Gamma = n\bar{v}/6$ , 则压强为

$$p = \Gamma \times 2m\bar{v} = \frac{1}{6}n\bar{v} \times 2m\bar{v} = \frac{1}{3}nm(\bar{v})^2 \quad (12)$$

假设  $\overline{v^2} \approx (\bar{v})^2$ , 故而有

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2} = \frac{2}{3}n\bar{\epsilon}_t \quad (13)$$

克劳修斯 1857 年首先导出上式.  $\bar{\epsilon}_t = mv^2/2$  为分子的平均平动动能.





# 温度的微观意义

由理想气体物态方程(7)

$$p = \frac{vRT}{V} = \frac{N}{N_a} \frac{RT}{V} = \frac{N}{V} \frac{R}{N_a} T = nkT \quad (14)$$

其中  $k = R/N_a = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K, 称为玻尔兹曼常量<sup>22</sup>.

联合理想气体压强公式(13)得

$$nkT = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon}_t \rightarrow \boxed{\overline{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT} \quad (15)$$

## 温度的微观意义

温度是分子热运动剧烈程度的量度

宏观上看, 温度是一切互为热平衡的系统具有的相同宏观性质.

<sup>22</sup>奥地利, 1872 引入, 与  $G, e, c, h$  一样具有特征属性.



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

- ◎ 分子的平动能的平均值只与温度有关, 与分子的自身属性无关
- ◎ 能量单位可以用来表示温度<sup>23</sup>
- ◎ 方均根速率

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

据此可以给出为什么大气中氢气比较少?

<sup>23</sup>聚变物理中, 温度单位常用 eV,  $1 \text{ eV} \approx 10^4 \text{ K}$ .



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

- ① 分子的平动能的平均值只与温度有关, 与分子的自身属性无关
- ② 能量单位可以用来表示温度<sup>23</sup>
- ③ 方均根速率

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

据此可以给出为什么大气中氢气比较少?

答: 因为氢分子的质量小, 故热运动的速率大, 从而脱离地球吸引的可能性大.

若保持体积不变, 气体温度升高 1 倍, 气体分子碰壁数  $\Gamma = \frac{1}{6} n \bar{v}$  如何改变? 压强如何改变?

答: 碰壁数升高  $(\sqrt{2}-1)$  倍, 压强升高 1 倍.

---

<sup>23</sup>聚变物理中, 温度单位常用 eV,  $1 \text{ eV} \approx 10^4 \text{ K}$ .

# 分子间作用力势能与真实气体物态方程

# 真实气体与理想气体物态方程之间的差异

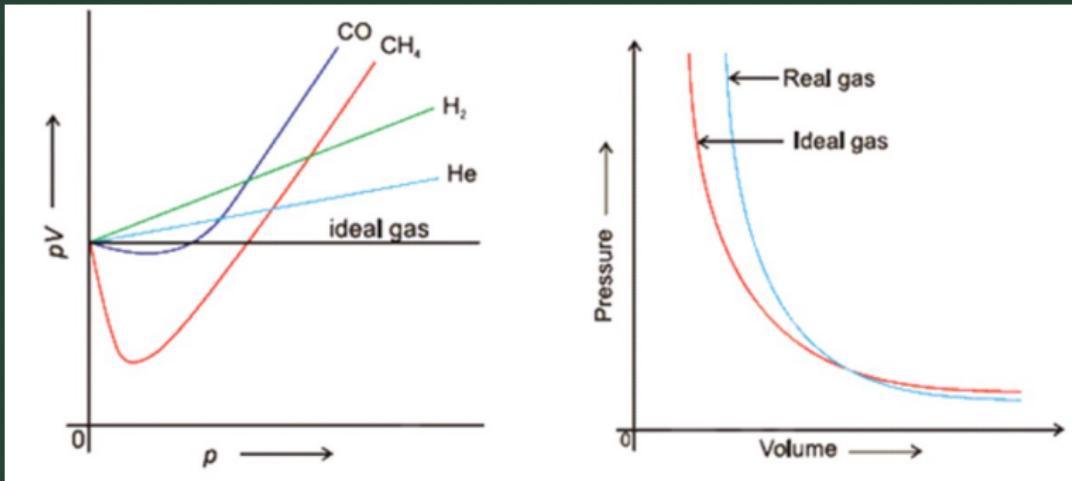


图 18: 等温条件下的(等物质的量)不同物态方程差异  $\square$ : (左) 实验测量得到的  $pV$  (或  $pV/nRT$ ) 与  $p$  之间的关系; (右) 实验得到的等温线与理想气体等温线.

若分子间距足够大, 即相当于分子数密度足够小, 对应气体压强足够小, 此时气体非常符合理想气体模型: 分子线度可忽略, 分子作用力可忽略 (间距远大于作用半径).

但是当分子间距 (取决于分子数密度) 与分子线度可比拟时, 分子作用力起作用, 导致由理想气体模型得到的一些结论, 如物态方程, 会偏离实验观测.

# 势能与力

以现代物理的观点看, 能比力更重要<sup>24</sup>.

因为分子力是一种电磁相互作用, 故是一种保守力. 以无穷远为势能零点, 故有分子间势能

$$E_p(r) = \int_r^\infty F(r) dr \quad (16)$$

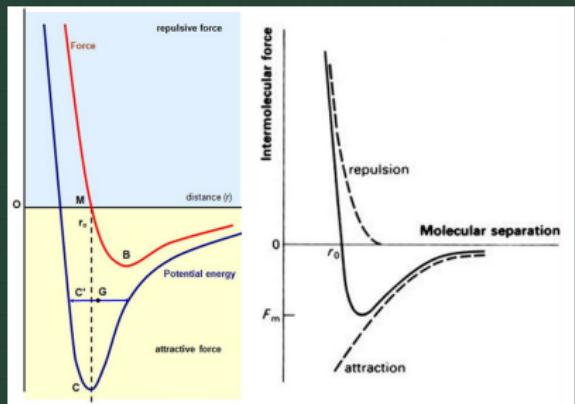


图 19: 分子间的力与势能示意图

势的常用半经验形式: Mie 势

$$V(r) = \frac{\alpha}{r^s} - \frac{\beta}{r^t}, \quad (s > t) \quad (17)$$

其中以 Lennard-Jones 势为著

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (18)$$

<sup>24</sup>可能一直如此, 只是我没认识到. 但我们自从接触物理, 直观上的感受基本上是以力为中心



# 理想气体的分子势能或者力

除碰撞瞬间外，分子之间没有相互作用力，且分子之间为刚性碰撞，即排斥。且尺寸可以忽略不计。

# 理想气体的分子势能或者力

除碰撞瞬间外，分子之间没有相互作用力，且分子之间为刚性碰撞，即排斥。且尺寸可以忽略不计。

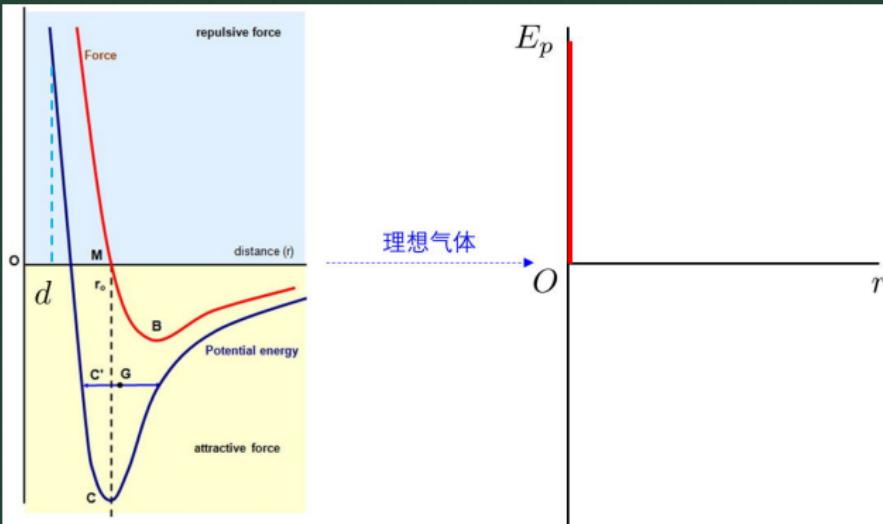


图 20: 真实气体分子势到理想气体分子势示意

$d$ : 分子碰撞有效直径：对心碰撞所能接近的最短质心距离（分子直径量级，具体与分子的热运动动能有关）。



# 分子固有体积修正 — 克劳修斯方程

理想气体  $\rightarrow \rightsquigarrow \rightarrow$  真实气体 (半真实, 准, 假)

① 忽略分子线度

① 分子有大小, 假设为一些小球

② 只有排斥力

② 同时考虑排斥力和吸引力

$\rightarrow \rightsquigarrow \rightarrow$

$pV = nRT$  中的 **V** 本质上表示分子的活动空间

---

<sup>25</sup> 克劳修斯认为分子虽小, 但不是几何点



# 分子固有体积修正 — 克劳修斯方程

理想气体  $\rightarrow \rightsquigarrow \rightarrow$  真实气体 (半真实, 准, 假)

① 忽略分子线度

② 分子有大小, 假设为一些小球

③ 只有排斥力

$\rightarrow \rightsquigarrow \rightarrow$

④ 同时考虑排斥力和吸引力

————  $pV = \nu RT$  中的  $V$  本质上表示分子的活动空间 —————

理想气体分子的体积为 0, 故分子的有效活动空间就是容器体积  $V$ .

对于真实气体, 分子的活动空间因为分子固有体积的存在而小于  $V$ . 因气体分子固有体积导致活动空间减小  $B$ , 从而物态方程为

$$p(V - B) = \nu RT \quad (19)$$

仅考虑 1 mol 气体, 上式改为

$$\boxed{p(V_m - b) = RT} \quad (20)$$

称为克劳修斯方程<sup>25</sup>,  $b$  是因分子固有体积引入的修正参数.

<sup>25</sup> 克劳修斯认为分子虽小, 但不是几何点

# 确定 $b$ 值: 约为分子固有体积的 4 倍.

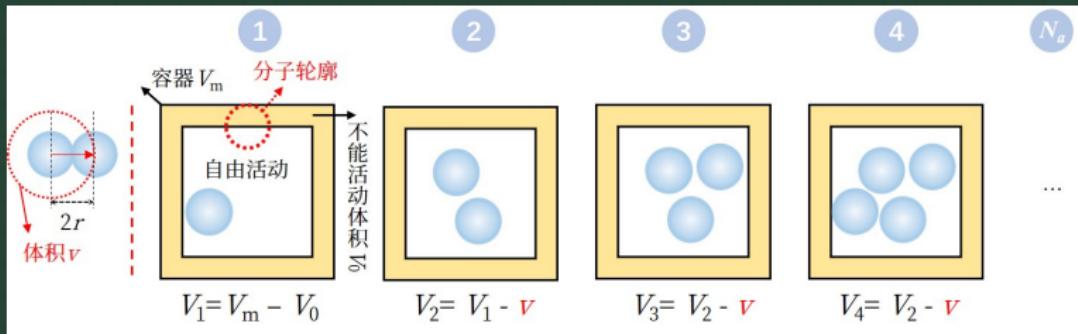


图 21: 归纳法计算体积修正系数  $b$  示意图.

# 确定 $b$ 值: 约为分子固有体积的 4 倍.

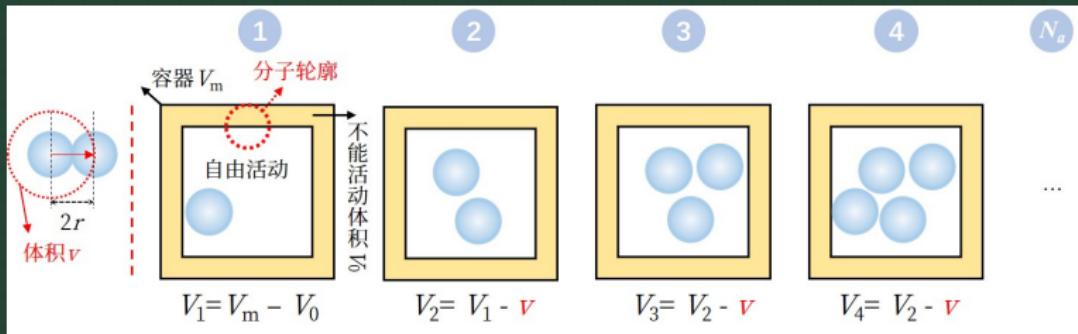


图 21: 归纳法计算体积修正系数  $b$  示意图.

如上图, 每个分子的平均自由活动体积

$$V_s = \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_{N_a}}{N_a} = \frac{2V_1 - (N_a - 1)v}{2} \quad (21)$$

考虑到  $V \gg V_0, N_a \gg 1$ , 故而有

$$V_s \approx V_m - 4N_a \left( \frac{4}{3}\pi r^3 \right) = V_m - b \quad (22)$$



# 吸引力修正的定性分析

注意: 根据理想气体模型可知,  $pV_m = RT$  已经考虑了斥力, 只是斥力是极度简化的. 这里, 仍采用这种简化排斥力.

吸引力是否对压强有影响?! (动理压强)

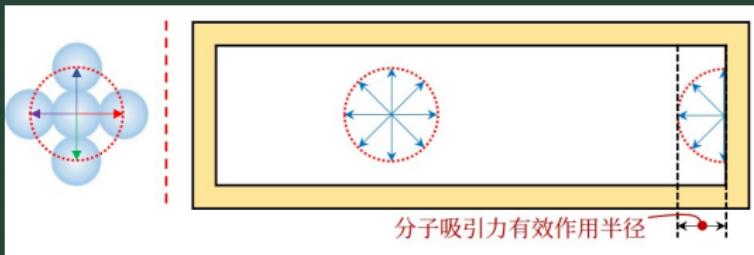


图 22: 分子引力对压强的影响, 分析示意图.



# 吸引力修正的定性分析

注意: 根据理想气体模型可知,  $pV_m = RT$  已经考虑了斥力, 只是斥力是极度简化的. 这里, 仍采用这种简化排斥力.

吸引力是否对压强有影响?! (动理压强)

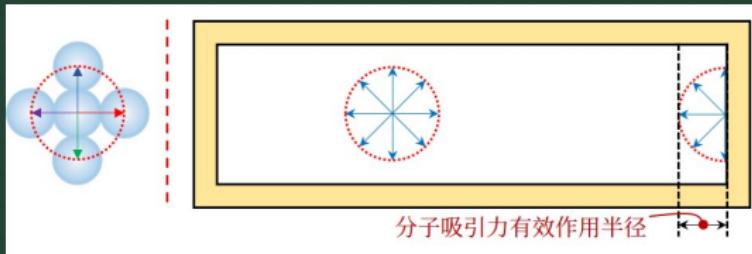


图 22: 分子引力对压强的影响, 分析示意图.

如图, 内部分子因周围分子的对称分布 (因热运动存在涨落), 其收到的吸引力与不考虑吸引力时一样.

但是, 边缘分子因非对称分布, 受到一个朝向容器内部的‘净’力, 结果是: 分子对壁的碰撞被弱化. 又, 压强来源于分子对器壁的碰撞, 于是考虑引力时, 气体压强要小于不考虑引力时的压强.

器壁分子对分子的吸引力产生的影响因‘来—回’过程而相互抵消.



# 吸引力修正的定量确定

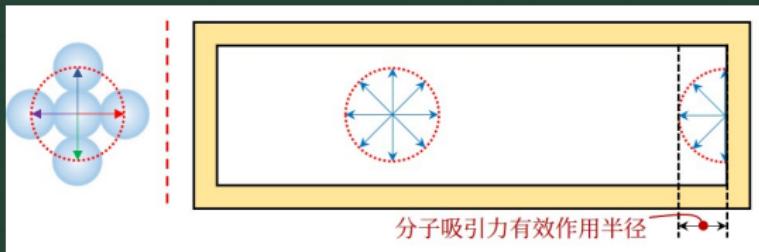


图 23: 分子引力对压强的影响, 分析示意图.

某个边缘分子受到的朝向容器内部的‘净’吸引力正比于有效半径区域内的总分子数  $n \times \delta V$ . 故此次碰撞器壁前后的动量改变减小  $\Delta k_i \propto n$  因此, 压强减小量

$$\Delta p \propto \Gamma n \propto n^2 \propto \frac{1}{V^2} \quad (23)$$

考虑 1 mol 气体分子

$$\Delta p \propto \frac{1}{V_m^2} \xrightarrow{\begin{array}{l} \text{假设正比例} \\ \text{比例系数} a \end{array}} \Delta p = \frac{a}{V_m^2} \quad (24)$$

$a$  表示分子吸引力引入的修正参数,  $\Delta p$  表示内压强.



# 真实气体物态方程 — 范德瓦耳斯方程

范德瓦耳斯方程是对理想气体物态方程  $p_{\text{ideal}} V_m = RT$  的修正<sup>26</sup>. 修正包含两方面

- ◎ 分子固有体积引起的修正  $b \rightsquigarrow$  活动体积减小:  $V_m \rightarrow (V_m - b)$
- ◎ 分子间吸引力引起的修正  $a \rightsquigarrow$  压强减小:  $p_{\text{ideal}} \rightarrow \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right)$

故 1 mol 气体的范德瓦耳斯方程

$$\boxed{\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT} \quad (25)$$

任意摩尔质量气体的范式方程为

$$\left( p + v^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT \quad (26)$$

这里的  $p$  表示范式气体的压强,  $V$  是气体体积即容器体积.

<sup>26</sup>应该不是这样, 只是对真实气体的简化, 比理想气体准确.





# 关于范式方程

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

- ◎ 一般地, 参数  $a, b$  由实验确定.
- ◎  $V \rightarrow \infty$  时, 范式方程趋于理想气体物态方程;
- ◎  $p \rightarrow \infty$  时,  $V_m \rightarrow b$ , 可以用此方法估算原子线度大小.
- ◎ 范式方程仍是一个近似方程, 有适用范围. 当压强很大时, 其不适用; 但是对于压强不是太高的实际气体, 它比  $pV = \nu RT$  要好.
- ◎ 范式方程可以用来描述气液相变<sup>27</sup>.

表 1: 范德瓦耳斯修正量  $a, b$  的实验值 (赵凯华 p33)

气体	$a/[\text{atm} \cdot (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})^2]$	$b/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$
He	0.0341	0.0234
H <sub>2</sub>	0.247	0.0265
O <sub>2</sub>	1.369	0.0315
N <sub>2</sub>	1.361	0.0385
CO <sub>2</sub>	3.643	0.0427
H <sub>2</sub> O	5.507	0.0304

<sup>27</sup>范德瓦耳斯是相变创始人. 相变是一个比较热的研究课题.



# $\text{CO}_2$ 范德瓦耳斯方程曲线, 范式气体与理想气体的比较

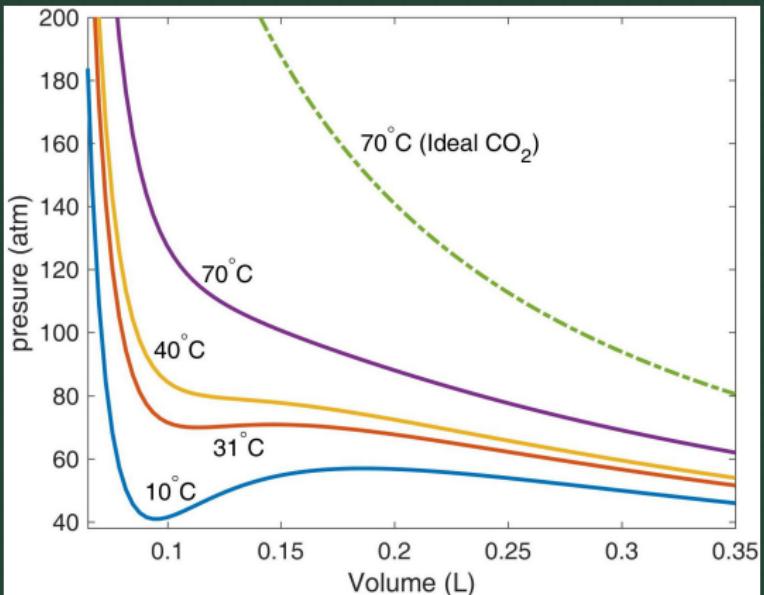


图 24:  $\text{CO}_2$  范德瓦耳斯曲线, 70° 时对比理想气体和范式气体 (By MATLAB).

思考: 一定的温度和体积下, 理想气体物态方程和范式气体物态方程计算得到的压强哪个大?

# 范式气体的分子势能或力

范式气体分子仍是刚性球. 相对于理想气体而言, 考虑了吸引力和分子线度大小.

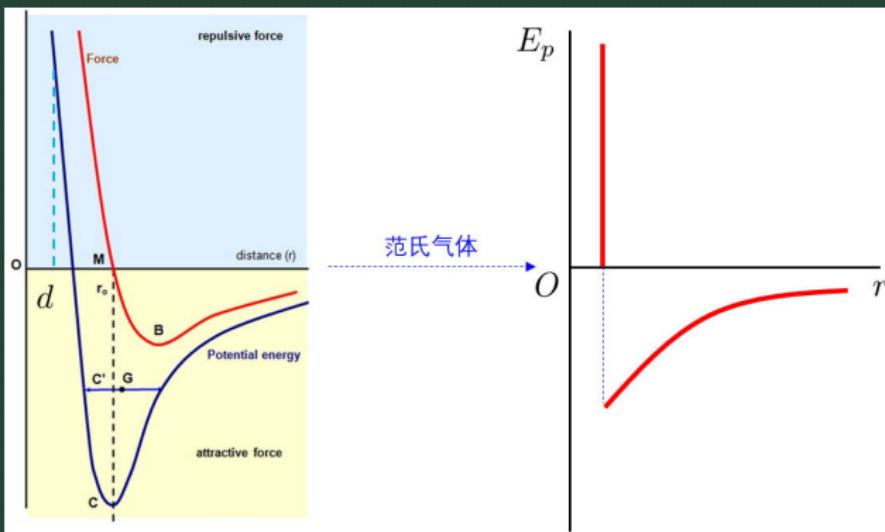


图 25: 真实气体分子势到范式气体分子势示意



# 昂内斯方程

另一个比较重要的理论性物态方程 — 昂内斯方程, 本质上是幂级数展开

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (27)$$

$A, B, C \dots$  都是温度的函数, 称为位力系数, 根据次序, 有第一位力系数, 第二位力系数, 依次...

数学上来看, 理想气体物态方程和范式方程都可以看做昂内斯方程的某级截断近似.

物态方程有很多, 因实际情况不同, 基本都是通过实验确定.





# 本章作业

## 题号 — 作业考察点

- T1.3.4 — 温标/温度计
- T1.4.4 — 物态方程结合实际
- T1.4.7 — 物态方程结合实际
- T1.4.9 — 混合理想气体分压及其概念
- T1.6.3 — 物态方程结合实际
- T1.6.4 — 物态方程/分子平均动能
- T1.6.9 — 物态方程 (思考 plus)
- T1.6.12 — 理想气体压强模型推导 (附加题)
- T1.7.2 — 范德瓦耳斯方程

# 本章结束

物理楼 421