



热学

(Heat)

(第二篇)

汽轮机

Albert Einstein on Thermodynamics

"A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and the more extended is its area of applicability. Therefore the deep impression which classical thermodynamics made upon me... It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of the applicability of its basic concepts, it will never be over-thrown."

---- "Autobiographical Notes", appearing in "Albert Einstein: Philosopher---Scientist", Turdo Publishing Co., NY, 1949.

爱因斯坦论热力学

理论的推理前提愈简单，它所联系的不同事物愈多，它的应用范围愈广泛，则这个理论给人的印象就愈深刻。因此，经典热力学给了我深刻的印象.....它是具有普遍内容的唯一的物理理论。我深信，在它的基本概念适用的范围内，它决不会被推翻。

热力学的基本定律

热力学有四个定律，它们都是总结与热现象有关的规律，都是根据经验归纳得到的自然界的基本规律。

- 热力学第零定律（1909）
- 热力学第一定律（1824-1850）
- 热力学第二定律（1850-1851）
- 热力学第三定律（1907）
- 爱因斯坦论热力学（1949）

学习热力学的意义

- 1.掌握自然界的基本规律
 - 能量守恒
 - 自然过程的方向
- 2.学习唯象的研究方法
 - 以实验为基础的逻辑推理的研究方法
- 3.熵（S）的概念与“信息技术”密切相关
- 4.热能是重要的能源，也是维持生命的主要来源。

前言

一. 热学的研究对象及内容

▲对象: 宏观物体(大量分子原子系统)或物体系——热力学系统(体积有限)。不能当成刚体。

例如汽缸:



体积无限系统（如宇宙）、少量粒子系统都不是热力学系统。

▲内容: 与热现象有关的性质和规律。
宏观上说热现象是与温度有关的现象；
微观上说热现象是与分子热运动有关的现象。

二. 热学的研究方法

▲ 热力学 (thermodynamics)

宏观基本实验规律 $\xrightarrow{\text{逻辑推理}}$ 热现象规律

特点: 普遍性、可靠性。

(不涉及物质的内部具体结构, 显得不够深刻)

热力学第一、第二定律等

▲ 统计力学 (statistical mechanics)

(从物质的微观结构出发, 以每个微观粒子遵循的力学定律为基础)

对微观结构提 $\xrightarrow{\text{统计方法}}$ 热现象规律
出模型、假设

特点: 可揭示热现象的本质, 但受模型局限。

气体动理论

7

三. 几个概念

1. 系统与平衡态 (equilibrium state):



孤立系统 Isolated System

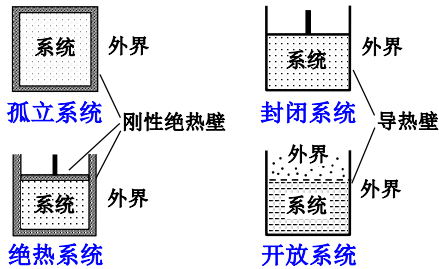
绝热系统 Adiabatic System

封闭系统 Closed System

开放系统 Open System

8

- 孤立系统: 与外界没有任何相互作用, 既无能量、也无粒子交换。
- 封闭系统: 与外界有能量、但无粒子交换。
- 绝热系统: 与外界只有力学相互作用 — 有功交换, 没有热量交换。
- 开放系统: 与外界既有能量又有粒子交换。



9

* 平衡态与稳定态。



系统的宏观性质不随时间变化

热力学系统内部没有宏观的粒子流动和能量流动的状态-平衡态

* 热动平衡

10

2. 宏观量 (macroscopic quantity):

表征系统宏观性质的物理量 (可直接测量)。

宏观量 $\left\{ \begin{array}{l} \text{广延量 (有累加性): 如 } M, V, E \dots \\ \text{强度量 (无累加性): 如 } p, T \dots \end{array} \right.$

3. 微观量 (microscopic quantity):

描写单个微观粒子运动状态的物理量 (一般只能间接测量)。如分子的 $m, \bar{v}, d \dots$

11

4. 物态参量 (态参量) (state parameter):

描写平衡态的宏观物理量。

如: 气体的 p, V, T

一组态参量 $\xleftrightarrow[\text{对应}]{\text{描述}}$ 一个平衡态

在一定体积内, 单一成分的气体, 在平衡态下, 如果忽略重力的影响, 其压强、温度是处处一样的。

12

5. 物态方程 (equation of state) :

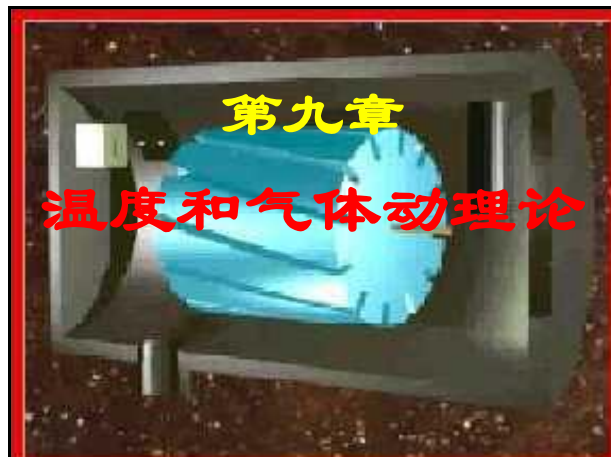
态参量之间的函数关系: $f(p, V, T) = 0$

对一定的系统, 在平衡态下, 它的状态量满足一定的关系----物态方程。

理想气体物态方程:

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

13



微观状态参量 $\xrightarrow[\text{统计}]{\text{模型}}$ 宏观状态参量

15

本章目录

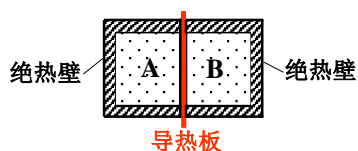
- △ § 9.1 热平衡态
- △ § 9.2 温度
- △ § 9.3 温标
- △ § 9.4 理想气体物 (状) 态方程
- § 9.5 理想气体的压强
- § 9.6 温度的统计意义
- § 9.7 能量均分定理
- § 9.8 麦克斯韦速率分布律
- △ § 9.9 麦克斯韦速率分布的实验验证
- § 9.10 玻耳兹曼分布
- △ § 9.11 真实气体等温线
- § 9.12 范德瓦耳斯方程
- § 9.13 气体分子的平均自由程
- △ § 9.14 输运过程

气体动理论小结提纲

16

△ § 9.1 热平衡态

两系统**热接触**下, 相当长时间后达到的**共同平衡态**。



17

△ § 9.2 温度

态参量 p 、 V 、 T 中, T 是热学特有的物理量, 需要在热学中加以定义。

实验表明:

若A与C热平衡 } 则A与B必然热平衡
B也与C热平衡 }

“分别与第三个系统处于同一热平衡态的两个系统必然也处于热平衡。”

— 热平衡定律 (热力学第零定律)

18

温度：处于同一热平衡态下的热力学系统所具有的共同的宏观性质。一切处于同一热平衡态的系统有相同的温度。温度取决于系统内部的热运动（对质心的运动）状态。

△ § 9.3 温标

温标：温度的数值标度。

1.理想气体温标：用理想气体做测温物质的温标，单位：**K（Kelvin）**。理想气体温标在 $> 0.5\text{K}$ 的范围适用（低压³He气）。

19

一定质量的理想气体有规律： $\frac{T}{T_3} = \frac{pV}{p_3V_3}$

T_3 为水的**三相点(triple point)**，规定 $T_3 = 273.16\text{K}$

于是有

$$T = 273.16 \frac{pV}{p_3V_3}$$

2.热力学温标 T ：不依赖测温物质及其测温属性的温标，在理想气体温标有效范围内与理想气体温标一致，单位：**K**。

20

但热力学温标是从热量的角度来定义的,它不依赖测温物质及其测温属性，在所有范围适用。

热力学零度（也叫绝对零度）是达不到的！

----- 热力学第三定律

***热力学第三定律的其他表述：**当系统趋近于绝对零度时，其熵值（以后再讲）趋近于一个恒定的值；当系统达到完全的内部平衡时，其熵值可以是零。

***一点说明：**自然科学的定律都是建立在无数的经验和实验的基础上。热力学第零、第一及第二定律（以后再讲）是从无数的生活和生产经验中总结出来的，并且得到大量的实验的验证。第三定律难于从经验获得，也难于从实验直接验证，只能借助于第二定律已证明的熵是状态性质以及其它实验结果来验证。

21

3. 摄氏温标 t ：

与热力学温标的关系： $t = (T - 273.15)^\circ\text{C}$

水的三相点的摄氏温度为 $t_3 = 0.01^\circ\text{C}$

*4. 华氏温标 t_F ：

$$t_F = \left(32 + \frac{9}{5}t\right)^\circ\text{F} \quad \begin{cases} \text{水的冰点 } t_F = 32^\circ\text{F} \\ \text{水的沸点 } t_F = 212^\circ\text{F} \end{cases}$$

$$t_F = 100^\circ\text{F} \rightarrow t = 37.8^\circ\text{C}$$

演示 热记忆合金 热管
双金属片 受热孔涨缩

22

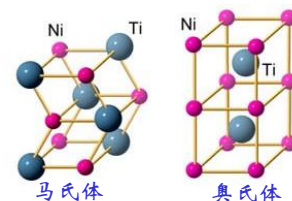
记忆合金

1963年，美国海军武器实验室在一次试验中为了方便，把一些弯曲的Ni-Ti合金丝拉直。但在试验中当温度升到一定值的时候，这些已经被拉直的Ni-Ti合金丝，突然又全部恢复到原来弯曲的形状，而且和原来一模一样。他们反复作了多次试验，结果都一样。

目前，记忆合金的工作机理还不够清楚，仍是研究的热点。下面以Ni-Ti记忆合金为例，作简单说明。

23

Ni-Ti记忆合金有两种不同晶体结构。在低温时，合金是比较柔软的菱形晶格（**马氏体**），这时将合金扭曲，就会改变原子间的距离。



当被扭曲的合金加热到高于形状记忆温度，合金则变为坚固的立方结构（**奥氏体**），原子间的距离回复到受力前的样子，合金回复原状。

24

目前被发现具有形状记忆效应的合金种类达几十种。因奇特的形状记忆效应，及具有优越的超弹性性能，记忆合金已成为当今最为重要的功能材料之一，倍受瞩目。在航空航天、国防、能源、交通、电子、生物医学和日常生活等诸多领域获得应用，并形成了一类新型产业。

如制造血栓过滤器、脊柱矫形棒、接骨板、人工关节、人造心脏等等。还可以广泛地应用于各种自动调节和控制装置。形状记忆薄膜和细丝可能成为未来超微型机械手和机器人的理想材料。

25

【演示实验】热记忆合金趣味实验



26

△ § 9.4 理想气体物(状)态方程的另一种形式

$$pV = \frac{m}{M} RT \longrightarrow p = nkT$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

— 玻尔兹曼常量

(m — 气体质量， M — 气体摩尔质量， N_A — 阿伏伽德罗常量， n — 气体分子数密度)

27

在通常的压强与温度下,各种实际气体都服从理想气体状态方程。

理想气体状态方程可以由宏观方法得出(实验)，也可以用微观方法得出。

28

§ 9.5 理想气体的压强

一. 气体动理论的基本观点

- 1.宏观物体由大量分子、原子构成，分子间有一定的间隙；
- 2.分子永不停息地作无规则运动 — 热运动
- 3.分子间有一定相互作用力。

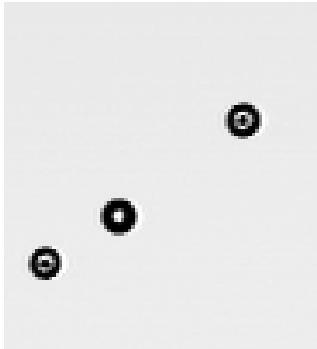
TV 布朗运动 [布朗运动（剪辑）.mpg](#)

分子热运动是无序运动。
布朗运动是分子无序运动对颗粒较大粒子碰撞随机性的反映。

演示 布朗运动模型

29

TV 布朗运动



30

二. 理想气体的微观假设

1. 关于每个分子的力学性质

- (1) 大小 — 分子线度 \ll 分子间平均距离;
- (2) 分子力 — 除碰撞的瞬间, 在分子之间、分子与器壁之间无作用力;
- (3) 碰撞性质 — 弹性碰撞;
- (4) 服从规律 — 牛顿力学。

31

2. 关于大量分子的统计假设 (对平衡态)

- (1) 无外场时, 分子在各处出现的概率相同,

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} = \text{const.}$$

- (2) 由于碰撞, 分子可以有各种不同的速度, 速度取向各方向等概率, 即:

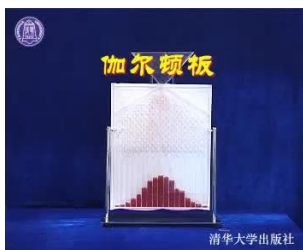
$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0; \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

注意: 统计规律有涨落, 统计对象的数量越大, 涨落越小。

演示 伽尔顿板 (统计规律及涨落)

32

【演示实验】伽尔顿板-统计规律及涨落



33

3. 理想气体的微观假设合理性

- 大小 — 分子线度 \ll 分子间平均距离;

$$p = nkT \Rightarrow \frac{1}{n} = \frac{kT}{p}$$
$$\Rightarrow \left(\frac{1}{n}\right)^{1/3} = \left(\frac{kT}{p}\right)^{1/3} = \left(\frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{1 \times 10^5}\right)^{1/3} = 3.35 \times 10^{-9}$$

常规条件下 水的密度 1 g/cm^3

$$1 \text{ 个水分子的线度 } \left(\frac{10^{-6}}{6.02 \times 10^{23} / 18}\right)^{1/3} = 3.1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

34

- 分子力 — 短程力

- 碰撞性质 — 弹性碰撞, 平动自由度能量与其它自由度能量之间没有相互转化;

- 服从规律 — 牛顿力学, 速率几百米每秒。

35

三. 气体分子自由度 (degree of freedom)

自由度: 决定物体空间位置的独立坐标数, 用 i 表示。

自由度在振动、转动和平动之间的分配

1. 单原子分子 (monatomic molecule)

- 如: He, Ne...可看作质点, 只有平动。

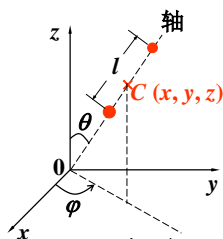
t — 平动自由度
(degree of freedom of translation)

$$i = t = 3$$

36

2. 双原子分子 (biatomic molecule)

如: O_2 , H_2 , CO ...



质心C平动: (x, y, z)

$t=3$ — 平动自由度,

轴取向: (θ, φ)

r — 转动(rotation)自由度,

$r=2$

距离 l 变化:

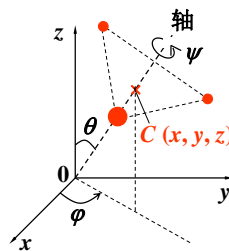
v — 振动(vibration)自由度, $v=1$

\therefore 总自由度: $i = t + r + v = 6$

37

3. 多原子分子 (multi-atomic molecule)

如: H_2O , NH_3 , ...



N : 分子中的原子数

$i = t + r + v = 3N$

$t=3$ (质心坐标 x, y, z)

$r=3$ (θ, φ, ψ)

$v = 3N - 6$

38

四. 理想气体压强公式的推导

前提: 平衡态, 忽略外场(重力),
分子看成质点(只考虑分子的平动)

设: 同种气体, 分子质量为 m ,

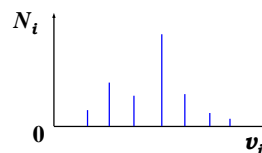
N — 总分子数, V — 体积,

$n = \frac{N}{V}$ — 分子数密度(足够大),

39

$\vec{v}_1 \quad \vec{v}_2 \quad \dots \vec{v}_i \dots$

$N_1 \quad N_2 \quad \dots N_i \dots$



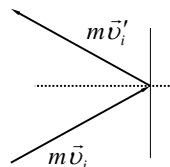
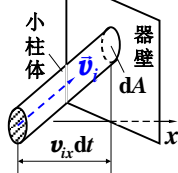
$n_i = \frac{N_i}{V}$ — 速度为 \vec{v}_i 的分子数密度,

$$\sum_i n_i = \sum_i \frac{N_i}{V} = \frac{N}{V} = n$$

40

推导: 取器壁上小面元 dA (\gg 分子截面面积)

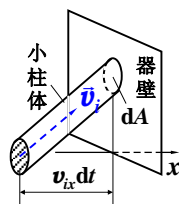
第1步: 一个分子对 dA 冲量:



$$2m v_{ix}$$

41

第2步: dt 内所有 \vec{v}_i 分子对 dA 冲量:



$$dI_i = (2m v_{ix})(n_i v_{ix} dt dA)$$

$$= 2 n_i m v_{ix}^2 dt dA$$

第3步: dt 内所有分子对 dA 冲量:

$$dI = \sum_{(v_{ix} > 0)} dI_i = \frac{1}{2} \sum_i dI_i = \sum_i n_i m v_{ix}^2 dt dA$$

(v_{iy} 和 v_{iz} 可取任意值)

42

第4步: $p = \frac{dF}{dA} = \frac{dI}{dt dA} = \sum_i n_i m v_{ix}^2 = \sum_i \frac{N_i}{V} m v_{ix}^2$

$$= \frac{N}{V} m \frac{\sum N_i v_{ix}^2}{N} = nm \overline{v_x^2}$$

$$= \frac{1}{3} nm \overline{v^2}$$

由分子平均平动动能 $\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ 和 $p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2}$

有

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

— 气体压强公式
压强的统计意义

43

§ 9.6 温度的统计意义

由 $p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_t$ 和 $p = nkT$ } $\rightarrow \begin{cases} \bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT \\ T = \frac{2 \bar{\epsilon}_t}{3k} \end{cases}$, 即 T 和 $\bar{\epsilon}_t$ 单值对应。

① kT 的单位 能量

② 温度的统计意义

T 是大量分子热运动平均平动动能的量度
反映分子无规则运动的剧烈程度

③ 温度的宏观意义

44

④ $\bar{\epsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

能量均分定理

$$\left. \begin{aligned} \bar{\epsilon}_t &= \frac{1}{2} m \overline{v^2} \\ \bar{\epsilon}_t &= \frac{3}{2} kT \end{aligned} \right\} \rightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \propto \sqrt{T},$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ 称为方均根速率 (root-mean-square speed)

45

$T = 273K$ 时,

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT \doteq 5.65 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$\doteq 3.53 \times 10^{-2} \text{ eV} \quad (\text{记住数量级!})$$

H_2 : $\sqrt{\overline{v^2}} = 1.84 \times 10^3 \text{ m/s}$

O_2 : $\sqrt{\overline{v^2}} = 4.61 \times 10^2 \text{ m/s}$ (记住数量级!)

46

§ 9.7 能量均分定理

一. 能量均分定理 (equipartition theorem)

由 $\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT$ 及 $t=3$, 我们可以得知:

一个平动自由度对应的平均动能为 $\frac{1}{2} kT$

即: $\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$

由于分子碰撞频繁, 平均地说, 能量分配没有任何自由度占优势。即:

在温度为 T 的平衡态下, 分子热运动的每一个自由度所对应的平均动能都等于 $\frac{1}{2} kT$

—— 能量均分定理

47

在温度为 T 的平衡态下, 分子热运动的每一个自由度所对应的平均动能都等于 $\frac{1}{2} kT$

动能包括: 平动、转动和振动动能

对有振动 (非刚性) 的分子: $i = t + r + v$

其平均动能

$$\therefore \bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} kT \times i = \frac{1}{2} kT \times (t + r + v)$$

能量均分定理不仅适用于气体, 也适用于液体和固体, 适用于任何具有统计规律的系统。

48

对有振动（非刚性）的分子： $i = t + r + v$
以弹簧振子为例， $\therefore \bar{\epsilon}_p = \bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2}kT \times v$

$$\therefore \bar{\epsilon}_v = \bar{\epsilon}_p + \bar{\epsilon}_k = vkT$$

振动势能也是平方项，

能量均分定理的更普遍的说法是：

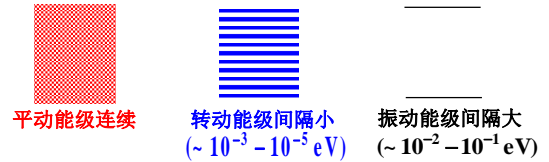
能量中每具有一个平方项，就对应一个 $\frac{1}{2}kT$ 的平均能量。

49

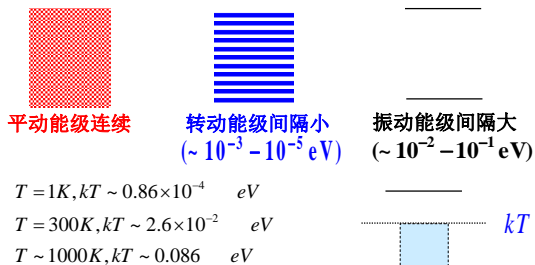
$$\text{分子平均能量 } \bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_t + \bar{\epsilon}_r + \bar{\epsilon}_v = (t + r + 2v) \cdot \frac{1}{2}kT$$

经典能量连续变化

根据量子理论，能量是分立的，且 t , r , v 的能级间距不同。



50



一般情况下 ($T < 10^3 \text{ K}$)，振动能级极少跃迁，对能量交换不起作用 — 振动自由度 v “冻结”，分子可视为刚性。

51

刚性分子 $v = 0$, $i = t + r$

$$\bar{\epsilon} = \frac{i}{2}kT = \begin{cases} \frac{3}{2}kT & (\text{单}) \\ \frac{5}{2}kT & (\text{双}) \\ \frac{6}{2}kT & (\text{多}) \end{cases}$$

当温度极低时，转动自由度 r 也被“冻结”，任何分子都可视为只有平动自由度。

52

二. 理想气体内能 (internal energy of ideal gases)

内能：系统内部各种形式能量的总和。

(不包括系统整体质心运动的能量)

分子自身： $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_p = (t + r + 2v) \frac{1}{2}kT$

分子之间：相互作用势能 $\epsilon_{p_{ij}}$

$$\text{内能: } E = N (\bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_p) + \sum_i \sum_j \epsilon_{p_{ij}} = E(T, V)$$

由 T 决定 与分子间距离有关 (V 有关)

对理想气体： $\epsilon_{p_{ij}} = 0$, $\therefore E = E(T)$;

53

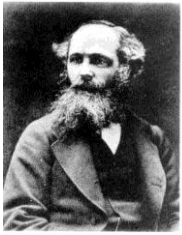
刚性分子理想气体系统内能 (分子数为 N):

$$\begin{aligned} E &= \frac{i}{2}kT \cdot N \\ &= \frac{i}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T \cdot \nu N_A \\ &= \frac{i}{2} \nu RT \end{aligned}$$

ν : 气体系统的摩尔 (mol) 数

54

§ 9.8 麦克斯韦速率分布律



麦克斯韦

一. 速率分布函数

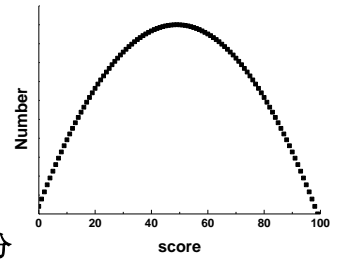
要深入研究气体的性质，不能光是研究一些平均值，如 $\bar{\epsilon}_t$, $\overline{v^2}$ 等；还应该进一步弄清分子按速率和按能量等的分布情况。

整体上看，气体的速率分布是有统计规律性的。

55

期末考试成绩分布

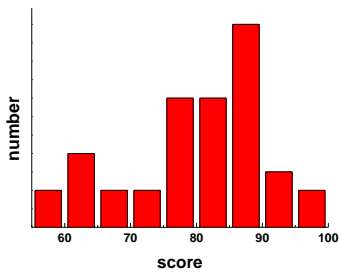
分数精确到1分



分数精确到0.1分

分数精确到0.01分

56



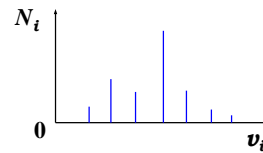
57

分子的速率分布

一种是像前面那样用分立数据描写：

$$v_1, v_2 \dots v_i \dots$$

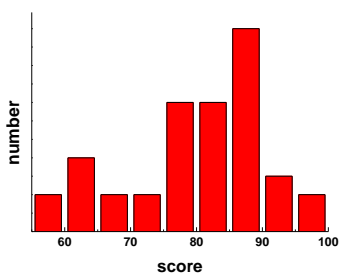
$$N_1, N_2 \dots N_i \dots$$



这种描写既繁琐，又不能很好地体现统计的规律性。

58

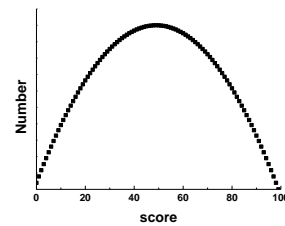
另一种是用连续分布函数来描述：



59

另一种是用连续分布函数来描述：

设： dN_v 为速率 $v \rightarrow v+dv$ 区间内的分子数， N 为总分子数，则： $dN_v \propto N dv$ ，即 $\frac{dN_v}{N} \propto dv$



60

由于 dN_v/N 是速率 v 附近 dv 区间的分子数与总分子数之比，所以它应与 v 的大小有关，可以

写成： $\frac{dN_v}{N} = f(v)dv$ ，即 $f(v) = \frac{dN_v}{N dv}$

$f(v)$ 称速率分布函数

(function of distribution of speeds)

由定义式 $f(v) = \frac{dN_v}{N dv}$ 可看出 $f(v)$ 的意义：

“ $f(v)$ 是在速率 v 附近、单位速率区间内的分子数占总分子数的比例。”

61

$$f(v) = \frac{dN_v}{N dv} \quad \frac{dN_v}{N} = f(v)dv,$$

$f(v)dv$ 是速率在 $v - v+dv$ 区间内的分子数占总分子数的比例。

对于一个分子来说， $f(v)dv$ 就是分子处于速率 $v - v+dv$ 区间内的概率。

$$\text{因为 } \int_{v=0}^{\infty} dN_v = N, \quad \text{即 } \int_{v=0}^{\infty} \frac{dN_v}{N} = 1$$

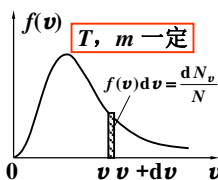
所以 $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$ 这称为速率分布函数的归一化条件。

62

二. 麦克斯韦速率分布函数

1859年麦克斯韦 (Maxwell) 根据概率论的规律和对气体分子运动的假设，导出了理气在无外场的温度为 T 的平衡态下，分子速率分布函数为：

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



m — 气体分子的质量

归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$

在左图上的几何意义为：

曲线下面的总面积等于1。

63

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$$

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

$$= 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 \cdot e^{-mv^2/2kT} dv \quad f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx$$

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

64

$$f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-\lambda x^2} dx \quad f(0) = \int_0^{\infty} x^0 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

n	$f(n)$	n	$f(n)$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$	1	$\frac{1}{2\lambda}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$	3	$\frac{1}{2\lambda^2}$
4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$	5	$\frac{1}{\lambda^3}$
6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^7}}$	7	$\frac{3}{\lambda^4}$

65

$$f(\lambda) = \int_0^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

$$\frac{df(\lambda)}{d\lambda} = \int_0^{\infty} -x^2 e^{-\lambda x^2} dx = -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \Rightarrow \int_0^{\infty} x^2 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$$

$$\frac{d^2 f(\lambda)}{d\lambda^2} = \int_0^{\infty} x^4 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$$

$$\frac{d^3 f(\lambda)}{d\lambda^3} = \int_0^{\infty} -x^6 e^{-\lambda x^2} dx = -\frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^7}}$$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} x^6 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^7}}$$

66

$$f(\lambda) = \int_0^{\infty} x e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2\lambda}$$

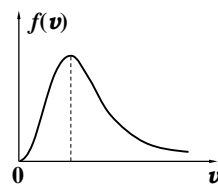
$$\frac{d}{d\lambda} f(\lambda) = \int_0^{\infty} -x^3 e^{-\lambda x^2} dx = -\frac{1}{2\lambda^2}$$

$$\frac{d^2}{d\lambda^2} f(\lambda) = \int_0^{\infty} x^5 e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{\lambda^3}$$

$$\frac{d^3}{d\lambda^3} f(\lambda) = \int_0^{\infty} -x^7 e^{-\lambda x^2} dx = -\frac{3}{\lambda^4}$$

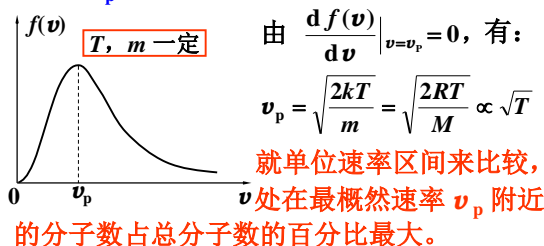
67

麦克斯韦速率分布是大量分子的统计规律性。碰撞使得个别分子的速率变化是随机的，概率的原则使得大量分子通过频繁碰撞达到 v 很小和 v 很大的概率都必然很小。



68

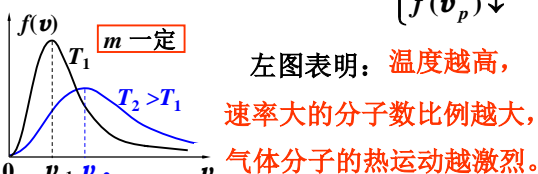
三. 三种统计速率 $f(v) = \frac{dN_v}{N dv}$
 1. 最概然（可几）速率（most probable speed）
 如图示，相应于速率分布函数 $f(v)$ 的极大值的速率 v_p 称为最概然速率。



69

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \rightarrow f(v_p) = \left(\frac{8m}{\pi kT} \right)^{1/2} e^{-1}$$

\therefore 当分子质量 m 一定时， $T \uparrow \Rightarrow \begin{cases} v_p \uparrow \\ f(v_p) \downarrow \end{cases}$



思考 T 一定， $m_2 > m_1$ ，速率分布曲线如何？

70

2. 平均速率（average speed）

分立：平均速率 $\bar{v} = \frac{\sum N_i v_i}{\sum N_i}$

连续： $v_i \rightarrow v$, $N_i \rightarrow dN_v = N f(v) dv$, $\sum \rightarrow \int$

$$\therefore \bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} v dN_v}{\int_0^{\infty} dN_v} = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot \frac{dN_v}{N}}{\int_0^{\infty} \frac{dN_v}{N}} = \frac{\int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv}$$

对麦氏速率分布经计算得： $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$

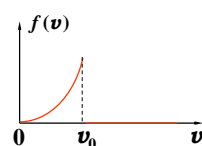
任意函数 $\phi(v)$ 对全体分子按速率分布的平均值

$$\bar{\phi(v)} = \frac{\int_0^{\infty} \phi(v) f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv}$$

71

[例] 设某气体的速率分布函数

为 $f(v) = \begin{cases} av^2, & (0 \leq v \leq v_0) \\ 0, & (v > v_0) \end{cases}$



求：（1）常量 a 和 v_0 的关系

（2）平均速率 \bar{v}

（3）速率在 $0 - \frac{v_0}{2}$ 之间分子的平均速率 \bar{v}'

解：（1）归一化条件 $\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \int_0^{v_0} av^2 dv = \frac{1}{3} av_0^3 \rightarrow a = \frac{3}{v_0^3}$$

72

(2) 设总分子数为 N , 则

$$\bar{v} = \frac{\int_0^\infty v \cdot Nf(v) dv}{N} = \int_0^\infty v \cdot f(v) dv$$

$$= \int_0^{v_0} v \cdot a v^2 dv = \frac{a}{4} v_0^4 = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{v_0^3}\right) v_0^4 = \frac{3}{4} v_0$$

$$(3) \quad \bar{v}' = \frac{\int_0^{v_0/2} v \cdot Nf(v) dv}{N} = \int_0^{v_0/2} v \cdot f(v) dv$$

对否?

73

——不对! 上式分母上的 N 应为 $\int_0^{v_0/2} Nf(v) dv$

$$\therefore \bar{v}' = \frac{\int_0^{v_0/2} v dN_v}{\int_0^{v_0/2} dN_v} = \frac{\int_0^{v_0/2} v \cdot Nf(v) dv}{\int_0^{v_0/2} Nf(v) dv} = \frac{\int_0^{v_0/2} v \cdot f(v) dv}{\int_0^{v_0/2} f(v) dv}$$

$$\therefore \bar{v}' = \frac{\int_0^{v_0/2} v \cdot f(v) dv}{\int_0^{v_0/2} f(v) dv} = \frac{\frac{a}{4} \left(\frac{v_0}{2}\right)^4}{\frac{a}{3} \left(\frac{v_0}{2}\right)^3} = \frac{3}{8} v_0 \neq \bar{v}$$

74

3. 方均根速率 (root-mean-square speed)

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv \quad (\text{麦}) = \frac{3kT}{m}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (\text{与前同})$$

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1.41 : 1.60 : 1.73$$

$\sqrt{\overline{v^2}}$ — 主要在讨论分子平均平动动能时用

\bar{v} — 主要在讨论分子碰撞问题时用

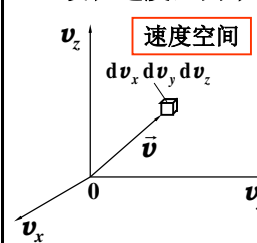
v_p — 主要在讨论分子的速率分布时用

75

四. 麦克斯韦速度分布律

(Maxwell's law of distribution of velocities)

设分布于速度区间



$\bar{v} - \bar{v} + d\bar{v}$
内的分子数为 $dN_{\bar{v}}$,

$$\begin{cases} v_x - v_x + dv_x \\ v_y - v_y + dv_y \\ v_z - v_z + dv_z \end{cases}$$

体积 $dv_x dv_y dv_z$

内的分子数为 $dN_{\bar{v}}$, 76

在速率 v 附近、单位速率区间内的分子数占总分子数的比例

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

速度 \bar{v} 附近, 单位

速度空间体积内的分子数占总分子数的比例

$$F(\bar{v}) = \frac{dN_{\bar{v}}}{Nd\bar{v}}$$

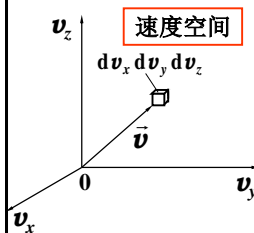
$\bar{v} - \bar{v} + d\bar{v}$ 内的分子数为

$$dN_{\bar{v}} \propto Nd\bar{v} = N dv_x dv_y dv_z$$

则速度分布函数定义为: $F(\bar{v}) = \frac{dN_{\bar{v}}}{N dv_x dv_y dv_z}$

77

则速度分布函数定义为: $F(\bar{v}) = \frac{dN_{\bar{v}}}{N dv_x dv_y dv_z}$



——速度 \bar{v} 附近, 单位速度空间体积内的分子数占总分子数的比例

对于一个分子来说,

$$F(\bar{v}) dv_x dv_y dv_z$$

就是分子处于速度

$v_x - v_x + dv_x, v_y - v_y + dv_y, v_z - v_z + dv_z$ 区间的概率

78

设分子处于 $v_x - v_x + dv_x$

内的概率为 $g(v_x)dv_x$

设分子处于 $v_y - v_y + dv_y$

内的概率为 $g(v_y)dv_y$

设分子处于 $v_z - v_z + dv_z$

内的概率为 $g(v_z)dv_z$

$$F(\vec{v})dv_x dv_y dv_z = g(v_x)g(v_y)g(v_z)dv_x dv_y dv_z$$

$$F(\vec{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$

根据对称性, $g(v_x)$ $g(v_y)$ $g(v_z)$ 形式相同

79

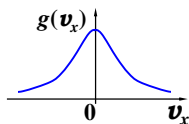
1859年麦克斯韦首先导出了理想气体的速

度分布律为: $F(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$

——麦克斯韦速度分布律

$$F(\vec{v}) = g(v_x) \cdot g(v_y) \cdot g(v_z)$$

$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$



$$g(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_y^2/2kT}$$

$$g(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_z^2/2kT}$$

80

✓速度分量的分布函数及其归一化条件

$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y) dv_y = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_z) dv_z = 1$$

81

✓速度分布函数和速率分布函数

$$\iiint F(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = \int f(v) dv = 1$$

$$F(\vec{v})dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$\Rightarrow \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} v^2 \sin \theta d\theta d\phi dv$$

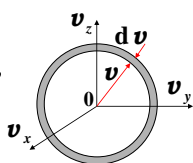
$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

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

82

【思考】如何由 $F(\vec{v}) \rightarrow f(v)$

如图, 速度大小在 $v \rightarrow v + dv$, 速度方向任意的分子, 其速度矢端都在半径为 v , 厚度为 dv 的球壳内。考察这类分子所占的比例, 取球壳体积 $4\pi v^2 dv$ 作为体积元:



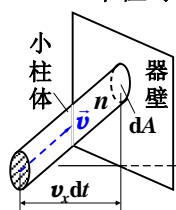
$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = F(\vec{v}) \cdot 4\pi v^2 dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

$$\therefore f(v) = \frac{dN_{\vec{v}}}{N dv} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2$$

83

五. 分子碰壁数 Γ

Γ — 单位时间、单位面积上碰壁的分子数



令 $d^3 \vec{v} = dv_x dv_y dv_z$, 则小柱体内速度在 \vec{v} 附近 $d^3 \vec{v}$ 速度空间体元内的分子数为

$$dN_{\vec{v}} = (nv_x dt dA) \cdot F(\vec{v}) \cdot d^3 \vec{v}$$

$$\therefore dt \text{ 内碰 } dA \text{ 的分子总数为}$$

$$dN = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_y)g(v_z)dv_y dv_z \cdot \int_0^{\infty} nv_x dt dA \cdot g(v_x)dv_x$$

$$= n dA dt \cdot \int_0^{\infty} v_x g(v_x) dv_x$$

84

$$\begin{aligned}\Gamma &= \frac{dN}{dt dA} = n \cdot \int_0^\infty g(v_x) v_x dv_x \\ &= n \cdot \int_0^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x \\ &= n \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\end{aligned}$$

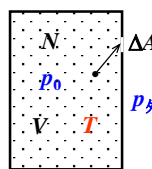
又平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

$\therefore \Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$

85

Δ [例] 如图示, 已知: $p_0 \gg p_{\text{外}}, T = \text{const.}$,

体积 V , 小孔面积 ΔA 。



求: 压强由 $p_0 \rightarrow \frac{1}{2} p_0$ 的时间 Δt

解: 设 t 时刻容器内分子数为 N ,

则 $dN = -\Gamma \Delta A dt = -\frac{N}{4V} \bar{v} \cdot \Delta A dt$

$\therefore \frac{dN}{N} = -\frac{\bar{v}}{4V} \Delta A dt$

由 $p = \frac{N}{V} kT$, 有: $\frac{dp}{p} = -\frac{\bar{v}}{4V} \Delta A dt$

86

积分: $\int_{p_0}^{p_0/2} \frac{dp}{p} = \int_0^{\Delta t} \frac{\bar{v}}{4V} \Delta A dt$

得

$\Delta t = \frac{4V}{\bar{v} \cdot \Delta A} \ln 2$

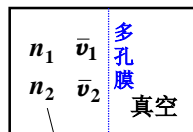
例如对氧气, $T = 300\text{K}$ 时, $\bar{v} = 445\text{m/s}$,

设 $V = 10^3\text{cm}^3$, $\Delta A = 0.1\text{mm}^2$, 则计算得:

$\Delta t = 62.3\text{s}$

87

Δ^* 扩散法分离同位素 同位素丰度:



同位素混合气

$K_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, K_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$

若 $m_1 < m_2$, 则 $\bar{v}_1 > \bar{v}_2$

$\therefore \Gamma_1 > \Gamma_2$

分离系数

$\alpha = \frac{(K_1/K_2)_{\text{后}}}{(K_1/K_2)_{\text{前}}} = \frac{(n_1/n_2)_{\text{后}}}{(n_1/n_2)_{\text{前}}} = \frac{\Gamma_1/\Gamma_2}{(n_1/n_2)_{\text{前}}}$
 $= \frac{(n_1/n_2)_{\text{前}} \cdot (\bar{v}_1/\bar{v}_2)}{(n_1/n_2)_{\text{前}}} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$

88

天然铀 ^{235}U 的丰度为 0.71%, 而反应堆中要求 ^{235}U 的丰度为 3%。

因为金属 U 要在 2500K 以上才能成为铀蒸汽, 所以采用 UF_6 , 它是唯一在室温下具有高蒸汽压的 U 化合物。

把 $^{238}\text{UF}_6$ (质量 m_2) 和 $^{235}\text{UF}_6$ (质量 m_1) 分离:

$\alpha = \left(\frac{238 + 19 \times 6}{235 + 19 \times 6}\right)^{1/2} = 1.00429$

为把 ^{235}U 丰度由 0.71% 提高到 3%, 需多级分离。

89

浓缩前 ^{235}U 和 ^{238}U 丰度比 $0.71/99.29 = 7.15077 \times 10^{-3}$,
 浓缩后 ^{235}U 和 ^{238}U 丰度比为 $3/97 = 3.09278 \times 10^{-2}$ 。

设多级分离的级联数为 ν , 则:

$\alpha^\nu = \frac{3.09278 \times 10^{-2}}{7.15077 \times 10^{-3}} \rightarrow \nu \lg \alpha = \lg \frac{3.09278}{0.715077} = \lg 4.32510$

$\therefore \nu = \frac{\lg 4.32510}{\lg 1.00429} = 3.42 \times 10^2$

生产核武器时 ^{235}U 丰度需高达 90%, 此时, $\nu = 1.667 \times 10^3$, 这需要占用大量的厂房, 消耗大量的电力。

90

△ § 9.9 麦克斯韦速率分布的实验验证

(自学书P323 — P324) [分子速率测量.exe](#)

在自学中要搞清以下几点:

1. 实验的原理
2. 实验装置的结构
3. 实测曲线和麦克斯韦速率分布的关系

思考一下, 通过学习该实验能得到什么启发。

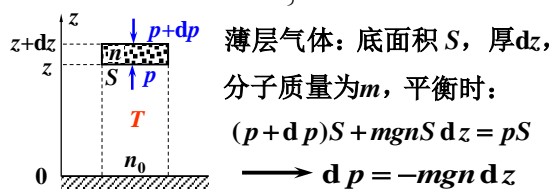
91

§ 9.10 玻耳兹曼分布

一. 有外场时分子浓度的分布

以重力场为例, 设 $T = \text{const.}$

热运动 \rightarrow 浓度 n 均匀
(在 $dv = Sdz$ 内) } 平衡时有一定分布
重力 \rightarrow 分子在底部



92

将 $p = nkT$ 代入上式, 得: $\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz$

积分: $\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^z -\frac{mg}{kT} dz$

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{mg}{kT} z$$

\therefore

$$n = n_0 e^{-mgz/kT}$$

$$p = p_0 e^{-mgz/kT}$$

—— 等温压强公式

93

$$n = n_0 e^{-mgz/kT}$$

以 $z = 0$ 为势能零点

$$\varepsilon_p = mgz \text{ 为重力势能} \quad n = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}$$

其中 n_0 为 $\varepsilon_p = 0$ 处的分子数密度 (浓度)。

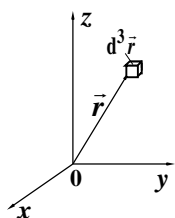
$$\text{任意外场时 } \varepsilon_p = \varepsilon_p(\vec{r}), \quad n = n_0 \cdot e^{-\varepsilon_p(\vec{r})/kT}$$

——玻耳兹曼分布律

其中 n_0 为 $\varepsilon_p = 0$ 处的分子数密度 (浓度)。

94

设 $d^3\vec{r} = dx dy dz$, 则该体元内分子数为:



$$dN_{\vec{r}} = n_0 \cdot e^{-\varepsilon_p/kT} \cdot d^3\vec{r}$$

$\varepsilon_p = mgz$ 为重力势能

($z = 0$ 为势能零点)

任意外场时 $\varepsilon_p = \varepsilon_p(\vec{r})$, 有:

$$dN_{\vec{r}} = n_0 \cdot e^{-\varepsilon_p(\vec{r})/kT} \cdot d^3\vec{r}$$

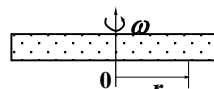
——玻耳兹曼分布律

其中 n_0 为 $\varepsilon_p = 0$ 处的分子数密度 (浓度)。

95

[例] 一装有气体的容器以角速度 ω 绕竖直轴在水平面内均匀旋转。已知分子质量为 m 。

求: 气体分子数密度沿径向分布的规律。



解: 以容器为参考系, 则气体分子受惯性离心力 $m\omega^2 r$ 作用。分子的离心势能为:

$$\varepsilon_p(r) = \int_r^0 m\omega^2 r dr = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \quad (\text{设 } \varepsilon_p(0) = 0)$$

设 $r = 0$ 处分子数密度为 n_0 , 则由玻耳兹曼分布, 分子数密度 $n(r) = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT} = n_0 e^{m\omega^2 r^2 / 2kT}$

96

二. 麦克斯韦-玻耳兹曼分布(麦-玻分布)

在有外场的情况下, 进一步考虑速度分布:

设 dN 为位置在 \vec{r} 附近 $d^3\vec{r}$ 体积元内、速度在 \vec{v} 附近 $d^3\vec{v}$ 速度空间体积元内的分子数, 则:

$$dN = dN_{\vec{r}} \cdot F(\vec{v}) \cdot d^3\vec{v}$$

$$= n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} \cdot d^3\vec{r} \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot d^3\vec{v}$$

$$dN = n_0 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-(\epsilon_p + \epsilon_k)/kT} \cdot d^3\vec{r} \cdot d^3\vec{v}$$

—— 麦克斯韦-玻耳兹曼分布律

97

令 $\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_k$ 为分子总能量 则:

$$dN_{(\epsilon)} \propto e^{-\epsilon/kT} \text{—— 玻耳兹曼分布律}$$

↓
玻耳兹曼因子

[例] 按量子理论, 原子能级是分立的。

对H原子: $E_n = \frac{1}{n^2} E_1, (n = 1, 2, 3, \dots)$

$E_1 = -13.6\text{eV}$ (基态能量)

$E_2 = \frac{1}{4} E_1 = -3.4\text{eV}$

98

室温下 $T = 300\text{K}$, 则:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/kT} \quad E_2, N_2 \text{ ——}$$

$$\approx e^{-1.63 \times 10^{-18} / 4.14 \times 10^{-21}}$$

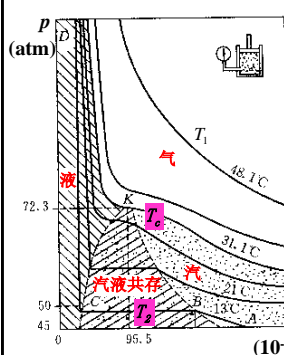
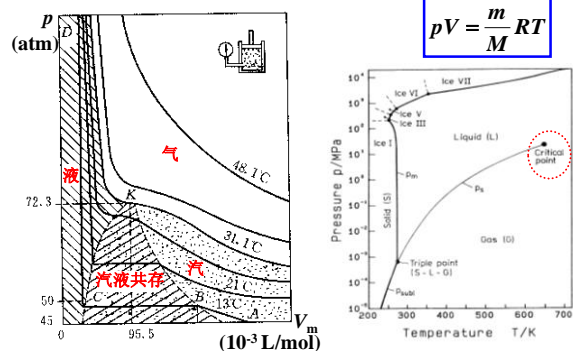
$$E_1, N_1 \text{ —— 基态}$$

$$\approx e^{-394} \approx 10^{-170}$$

即在室温的平衡态下, 原子处于基态的最多, 处于激发态的极少。

99

△ § 9.11 真实气体等温线 (isotherm of real gases)



考虑1 mol气体
(1) $T < T_c$ 以 T_2 为例

气相线 AB: $V_m \downarrow, p \uparrow$

气液平衡线 BC, 气液共存: p^* 不变, $B \rightarrow C, V_m \downarrow$

B: 对应饱和和蒸气摩尔体积 $V_m(g)$

C: 对应饱和和液体摩尔体积 $V_m(l)$

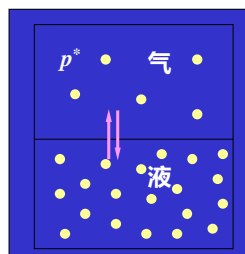
液相线 CD: p 很快上升↑, V_m 下降很少↓, 反映出液体的不可压缩性

$$n = n(g) + n(l) = 1$$

$$V = n(g)V_m(g) + n(l)V_m(l)$$

101

▲ 液体的饱和蒸气压



理想气体因为分子间没有相互作用力, 所以在任何温度压力下都不可能液化。而实际气体由于存在分子间相互作用力: 在一定 T, p 时, 气-液可共存达到平衡

在气液平衡时:

气体称为饱和蒸气;

液体称为饱和液体;

饱和蒸气的压力称为饱和蒸气压。

102

饱和蒸气压首先由物质的本性决定。对于同一种物质，它是温度的函数，随温度升高而增大。

表 1.3.1 水、乙醇和苯在不同温度下的饱和蒸气压

水		乙醇		苯	
$t / ^\circ\text{C}$	p^* / kPa	$t / ^\circ\text{C}$	p^* / kPa	$t / ^\circ\text{C}$	p^* / kPa
20	2.338	20	5.671	20	9.9712
40	7.376	40	17.395	40	24.411
60	19.916	60	46.008	60	51.993
80	47.343	80	101.325	80	101.325
100	101.325	100	222.48	100	181.44
120	198.54	120	422.35	120	308.11

103

饱和蒸气压 = 外压时，液体沸腾，此时的温度称为**沸点**。饱和蒸气压 = 1个大气压时的沸点称为**正常沸点**。在沸腾时，液体表面及内部分子同时汽化。

T 一定时：

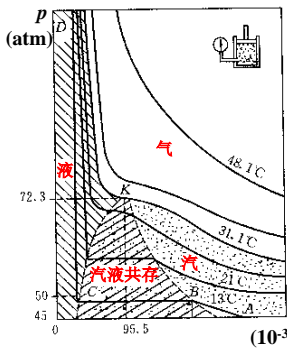
如物质 B 的分压 $p_B <$ 它的饱和蒸气压 p_B^* ，液体 B 将蒸发为气体，直至 $p_B = p_B^*$ ；

若物质 B 的分压 $p_B >$ 它的饱和蒸气压 p_B^* ，气体 B 凝结为液体，直至 $p_B = p_B^*$ 。

（此规律不受其它不溶于液体的惰性气体存在的影响）

相对湿度的概念：相对湿度 = $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{空气中})}{p_{\text{H}_2\text{O}}^*} \times 100\%$

104



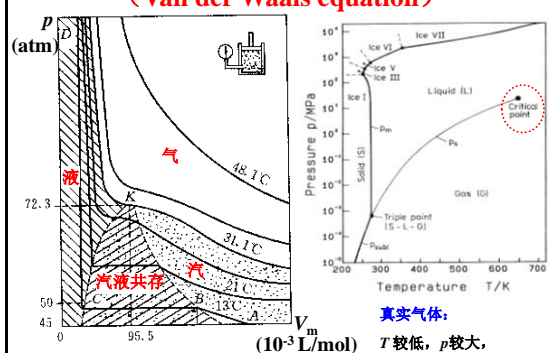
自学中要求搞清：

- ▲图中的四种状态
- ▲临界点 ▲临界态
- ▲临界等温线
- ▲临界温度
- ▲饱和蒸气压

TV 临界态 临界现象
(截选).mpg

105

§ 9.12 范德瓦耳斯方程 (Van der Waals equation)



理想气体： T 较高， p 较小，满足理想气态方程；
真实气体： T 较低， p 较大，不满足理想气态方程。

106

找到真实气体物态方程的途径：

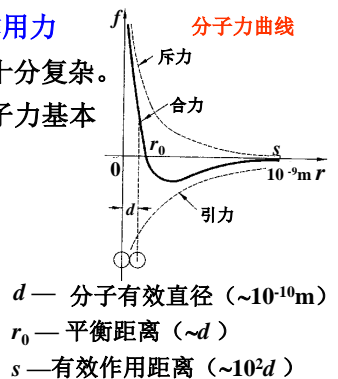
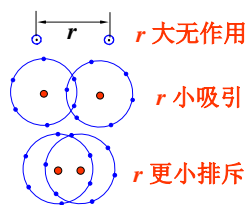
- ▲从实验中总结出经验的或半经验的公式
- ▲修改理想模型，在理论上导出物态方程

1873年，**范德瓦耳斯**用简洁的物理模型导出了真实气体的物态方程 — **范德瓦耳斯方程**。

107

一. 气体分子间的作用力

分子间的作用力十分复杂。不过总的来说，分子力基本上是电磁力。



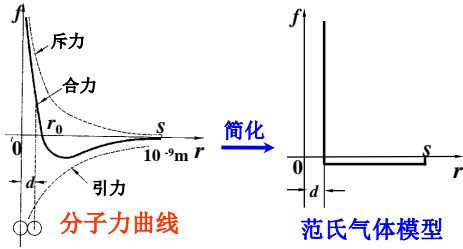
d — 分子有效直径 ($\sim 10^{-10}\text{m}$)
 r_0 — 平衡距离 ($\sim d$)
 s — 有效作用距离 ($\sim 10^2 d$)

108

二. 范氏气体模型

对理想气体模型需要做两方面的修正:

- ▲考虑气体分子本身的体积
- ▲考虑分子之间的相互作用力



109

范氏气体模型:

- (1) 分子是直径为 d 的刚球;
- (2) 在 $d-s$ 的范围内, 分子间有恒定引力。

有引力的分子刚球模型

三. 范德瓦耳斯方程

设气体为 1 mol

对理想气体: $pV_m = RT$

p — 实测压强

V_m — 1 mol 气体分子自由活动空间的体积
(在此也是容器容积)

110

对真实气体:

1. 分子体积引起的修正

设分子自由活动空间的体积 = $V_m - b$,

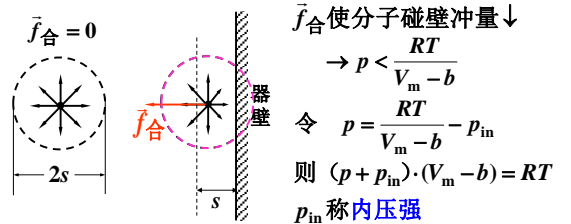
b 是与分子体积有关的修正量。

则: $p(V_m - b) = RT$

$$p = \frac{RT}{V_m - b}$$

2. 分子间引力引起的修正

111



进入表面层范围, 内每个分子都减小了对器壁的冲力:

(1) 表面层 s 内分子浓度越高, 压强减小越多,

故 $p_{in} \propto n_{撞}$

(2) 施加引力的内部分子数密度越高, $\bar{f}_{合}$ 越大, 压强的减小越大, $p_{in} \propto n_{表}$

112

而 $n_{表} = n_{撞} = n$, $\therefore p_{in} \propto n^2 \propto \frac{1}{V_m^2}$, 令 $p_{in} = \frac{a}{V_m^2}$

a 为反映分子间引力作用的修正项,

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \quad (1 \text{ mol})$$

常量 a , b 可由实验定出, 不同气体 a , b 不同。

对 ν mol 气体: $V = \nu \cdot V_m$, 于是有:

$$(p + \nu^2 \cdot \frac{a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT \quad \text{— 范德瓦耳斯方程}$$

方程中的 p 为实测压强, V 为容器的容积。

113

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

理论指出, b 约等于 1 mol 气体分子本身总体积的 4 倍

$$b = 4N_A \frac{4}{3} \pi (\frac{10^{-10}}{2})^3 = 1.26 \times 10^{-6} (m^3)$$

常温常压下: $V_m = 22.4 \times 10^{-3} m^3$

$$\frac{b}{V_m} \sim 10^{-4}, \quad \frac{p_{in}}{p} \sim 10^{-2},$$

所以分子体积和分子间作用力的修正可忽略。

114

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

但是随着压强 p 的增加:

$$V_m \downarrow \rightarrow (\frac{b}{V_m}) \uparrow$$

$$V_m \downarrow \rightarrow p_{in} = \frac{a}{V_m^2} \uparrow \uparrow \rightarrow \frac{p_{in}(\uparrow \uparrow)}{p(\uparrow)} \uparrow$$

当 $p \sim$ 数百 atm 时, $b \sim V_m$, $p_{in} \sim p$ 。此时分子体积和分子间作用力的修正就不可忽略了。

115

书P330表9.5给出了1mol氮气在273K时的数据:

实 验 值		计 算 值	
p (atm)	V_m (l)	pV_m (atm·l)	$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b)$ (atm·l)
1	22.41	22.41	22.41
100	0.2224	22.24	22.40
500	0.06235	31.17	22.67
700	0.05325	37.27	22.65
900	0.04825	43.40	22.4
1000	0.0464	46.4	22.0

此表说明范氏气体方程更符合实际。

116

对 O_2 , $a = 1.36 \times 10^{-6} \text{ atm} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$,
 $b = 32 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, 在 $T = 300\text{K}$ 时, 计算得到:

V_m (l/mol)	20	0.2	0.05
$p_{理} = \frac{RT}{V_m}$ (atm)	1.23	142	492
$p_{范} = (\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2})$ (atm)	1.23	113	824

这表明: ① 常温常压下, a , b 影响很小;
 ② V_m 小时分子引力影响为主, $p_{范} < p_{理}$;
 ③ V_m 更小时分子体积修正为主, $p_{范} > p_{理}$ 。

117



范德瓦耳斯
(1837-1923)
荷兰人

范德瓦耳斯由于在
气态和液态研究方
程方面的贡献,
获1910年诺贝尔物
理学奖。

118

四. 范氏气体内能

理想气体: $E = \frac{i}{2} RT = E(T)$ (刚性分子)

范氏气体: p_{in} 做功 \rightarrow 分子间引力势能 $E_p \downarrow$,

$$p_{in} \text{ 作元功 } dA = -p_{in} S dl = -p_{in} dV_m$$

$$E_p(V_m) = \int_{V_m}^{\infty} -p_{in} dV_m \quad (\text{设 } E_p(\infty) = 0)$$

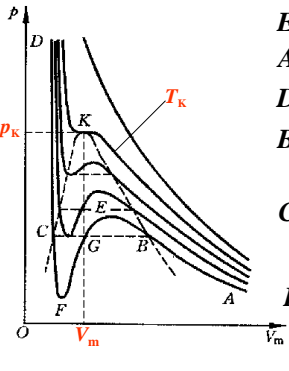
$$= \int_{V_m}^{\infty} -\frac{a}{V_m^2} dV_m = -\frac{a}{V_m}$$

1mol 范氏气体: $E = \frac{i}{2} RT - \frac{a}{V_m} = E(T, V_m)$ (刚性)

$$\nu \text{ mol: } E = \nu (\frac{i}{2} RT - \frac{a}{V}) = \nu \frac{i}{2} RT - \nu^2 \frac{a}{V} = E(T, V)$$

119

五. 范氏气体等温线



EF段: 实际不存在
 AB段: 汽态
 DC段: 液态
 BE段: 过饱和蒸汽 (云室)
 CF段: 过热液体 (气泡室)
 BC段: 饱和蒸汽与液体的共存态

superheating (1).mpep

120

查尔斯·汤姆逊·里斯·威尔逊(Charles Thomson Rees Wilson)

1927年，威尔逊因发明云室(Cloud Chamber)而与康普顿同获诺贝尔物理学奖

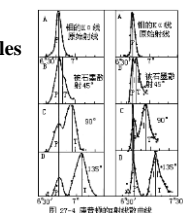


康普顿



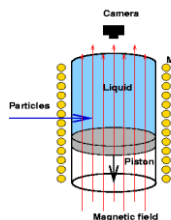
威尔逊

同获诺贝尔物理学奖



C.T.R.威尔逊1913年曾经担任英国太阳物理观测台的气象物理观测员，在这里完成了许多有关电离粒子径迹和雷电的研究工作，1918年任电气象学讲师，1925年任剑桥大学杰克逊自然哲学教授，1959年11月15日逝世 121

气泡室Bubble Chamber



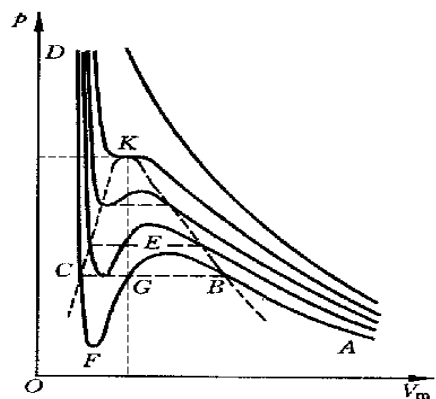
In 1952, America physical scientist *Donald Arthur Glaser* (1926-) invented the first bubble chamber, getting his inspiration when drinking a beer. He found that if a particle was put in the beer, the bubbles would come up and follow the particle. 122



过热液体

123

Δ^* 测出临界参量，就可定出常量 a 和 b :



(A)

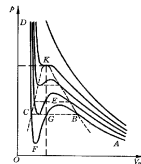
124

【演示实验】临界现象

Δ^* 测出临界参量，就可定出常量 a 和 b :

1 mol 范氏气体: $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

展开: $V_m^3 - (b + \frac{RT}{p})V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0$ (A)



在 T 一定时，一个 p 值可以有 1 个、2 个、3 个 V_m 的解。

临界点 $p = p_K$, $T = T_K$

$V_m = V_{mK}$ 为三重根:

125

126

$$V_m^3 - (b + \frac{RT}{p})V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (A)$$

临界点 $p=p_K, T=T_K, V_m=V_{mK}$ 为三重根:

$$(V_m - V_{mK})^3 = 0 \rightarrow V_m^3 - 3V_{mK}V_m^2 + 3V_{mK}^2V_m - V_{mK}^3 = 0 \quad (B)$$

比较(A)(B)式, 注意此时 $T=T_K, p=p_K$,

$$V_{mK} = 3b, \quad p_K = \frac{a}{3V_{mK}^2} = \frac{a}{27b^2}, \quad T_K = \frac{8p_K V_{mK}}{3R} = \frac{8a}{27Rb}$$

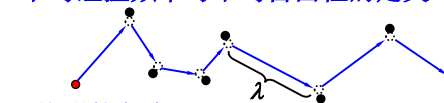
127

§ 9.13 气体分子的平均自由程

碰撞在分子运动中是个最活跃的因素, 它在气体动理论中占有重要地位:

非平衡 $\xrightarrow{\text{碰撞}}$ 平衡

一. 平均碰撞频率与平均自由程的定义



平均碰撞频率 \bar{z} :

单位时间内一个气体分子与其它分子碰撞的平均次数。 λ — 自由程

128

平均自由程 $\bar{\lambda}$: 气体分子在相邻两次碰撞间

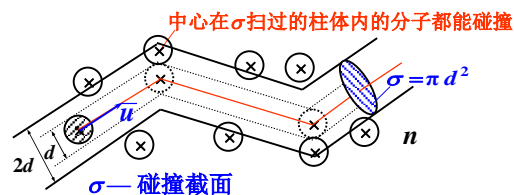
飞行的平均路程 — $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}$

二. 平均碰撞频率与平均速率的关系

理想气体, 在平衡态下, 并假定:

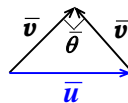
- (1) 只有一种分子;
- (2) 分子可视作直径为 d 的刚球;
- (3) 被考虑的分子以平均相对速率 \bar{u} 运动, 其余的分子静止。

129



σ 单位时间内扫过的体积 $= \sigma \cdot \bar{u}$

$$\therefore \bar{z} = \sigma \bar{u} \cdot n = \pi d^2 n \bar{u}$$



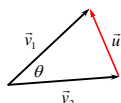
碰撞夹角 θ 有各种可能 ($0 - 180^\circ$)

$$\bar{\theta} = 90^\circ \rightarrow \bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$$

$$\therefore \bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v}$$

130

附: \bar{u} 和 \bar{v} 的关系推导



$$\bar{u} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$$

$$u^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \cos \theta$$

$$\bar{u}^2 = \bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2 - 2\bar{v}_1\bar{v}_2 \cos \bar{\theta} = \bar{v}_1^2 + \bar{v}_2^2 = 2\bar{v}^2$$

$$\frac{\sqrt{\bar{u}^2}}{\sqrt{\bar{v}^2}} = \frac{\bar{u}}{\bar{v}} = \sqrt{2}$$

131

三. 平均自由程与压强、温度的关系

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \propto \frac{T}{p} \\ p = nkT \end{array} \right.$$

对于空气, $T = 273K$ 的情况下:

$p(\text{atm})$	$\bar{\lambda}(\text{m})$
1	$\sim 7 \times 10^{-8}$
10^{-7}	~ 0.7 (灯泡内)
10^{-11}	$\sim 7 \times 10^3$ (几百公里高空)

132

[例] 已知: O_2 , $d \approx 3.6 \times 10^{-10} m$,

$$T = 273K, \quad p = 1atm$$

求: $\bar{z} = ? \quad \bar{\lambda} = ?$

解: $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 425 m/s$

$$n = \frac{p}{kT} \approx 2.69 \times 10^{25} / m^3$$

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v} \approx 6.58 \times 10^9 s^{-1} \quad \left. \begin{array}{l} \text{记住} \\ \text{数量} \\ \text{级} \end{array} \right\}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} \approx 6.46 \times 10^{-8} m$$

133

为何多原子分子在碰撞中能看成球形?

说明: $\frac{1}{2} J \bar{\omega}^2 = \frac{1}{2} kT \rightarrow \bar{\omega} \approx \sqrt{\bar{\omega}^2} = \sqrt{\frac{kT}{J}}$

在 $T = 300K$ 时:

气体	$J(10^{-46} kg \cdot m^2)$	$\bar{\omega}(s^{-1})$
H_2	0.0407	3.19×10^{13}
O_2	1.94	4.62×10^{12}
N_2	1.39	5.45×10^{12}
CO_2	1.45	5.34×10^{12}

$\bar{\omega} \gg \bar{z} \rightarrow$ 分子在碰撞中可视为球形

134

△ § 9.14 输运过程 (transport process)

非平衡态下, 热力学系统各部分性质不均匀。
热运动 + 碰撞会导致 ϵ (能量)、 p (动量)、 m (质量) 的迁移, 称为内迁移或输运过程。

输运过程:

- 热传导: 温度 T 不均匀 $\rightarrow \bar{\epsilon}_{\text{热}}$ 的迁移。
- 内摩擦 (粘滞): 分子定向速度 u 不均匀, \rightarrow 定向运动动量 p 的迁移。
- 扩散: 密度 ρ 不均匀 $\rightarrow m$ 的迁移。

下面以热传导为例, 说明处理输运过程的方法。

135

一. 热传导 (thermal conduct)

1. 产生原因

温度梯度 $\frac{dT}{dx} \neq 0$

$$\begin{array}{c} T \\ | \\ x \end{array} \quad \begin{array}{c} T+dT \\ | \\ x+dx \end{array}$$

2. 被迁移的物理量 热运动平均能量 $\bar{\epsilon}$

3. 宏观规律 实验表明:

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0}$$

$$dQ = -\kappa \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} dS dt$$

— 付里叶定律, 热传导方程
“—”表示传热沿 T 下降方向

136

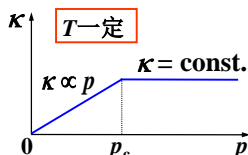
付里叶定律中的 κ 称为导热系数。

(thermal conductivity)

κ 由物质性质及 T 、 p 决定。

一般气体: $\kappa \sim 10^{-3} - 10^{-2} W/m \cdot K$

κ 的实验规律



137

4. 微观解释

$$\begin{array}{c} dS \\ | \\ \bar{\epsilon}_1 \quad \bar{\epsilon}_2 \\ | \quad | \\ x_1 \quad x_2 \\ | \quad | \\ x_0 \end{array}$$

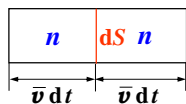
为保证纯热传导, 不许有扩散,
则 dS 两侧交换分子数要相等:

$$dN_1 = dN_2 = dN$$

$$dQ = (\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2) \cdot dN$$

138

▲ 求 dN

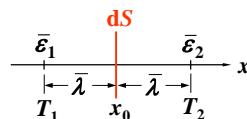


- 设：① 设分子都以 \bar{v} 运动；
 （在交换分子数上忽略 T 的差异）
 ② 分子分别沿正前、正后、正左、正右、正上、正下运动，各占1/6。

$$\therefore dN = \frac{1}{6} n \bar{v} dS dt = \frac{1}{6} \cdot \frac{\rho}{m} \bar{v} dS dt$$

139

▲ 求 $(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2)$



- 再设：③ 分子穿过 dS 之前的最后一次碰撞发生在距离 dS 为 $\bar{\lambda}$ 之处；
 ④ 分子经过一次碰撞就得到碰撞点处的平均能量——一次碰撞同化论。

$$\bar{\epsilon}_2 - \bar{\epsilon}_1 = \left(\frac{d\bar{\epsilon}}{dx} \right)_{x_0} \cdot 2\bar{\lambda} = \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} \cdot 2\bar{\lambda}$$

理想气体

140

$$\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2 = -(\bar{\epsilon}_2 - \bar{\epsilon}_1) = -\frac{d\bar{\epsilon}}{dT} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} \cdot 2\bar{\lambda}$$

对 N 个理想气体分子系统：

内能 $E = N \cdot \bar{\epsilon}$

$$\text{定体热容 } C_V = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{dE}{dT}$$

$$\begin{aligned} \therefore \bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2 &= -\frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{dT} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} \cdot 2\bar{\lambda} \\ &= -\frac{1}{N} \cdot C_V \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} \cdot 2\bar{\lambda} \end{aligned}$$

141

▲ 求 dQ

$$dN = \frac{1}{6} \cdot \frac{\rho}{m} \bar{v} dS dt$$

$$dQ = (\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2) \cdot dN$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{1}{N} \cdot C_V \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} \cdot 2\bar{\lambda} \cdot \frac{1}{6} \cdot \frac{\rho}{m} \bar{v} dS dt \\ &= -\frac{1}{3} \frac{C_V}{Nm} \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \rho \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} \cdot dS dt \\ &= -\frac{1}{3} c_V \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \rho \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} \cdot dS dt \\ c_V &= \frac{C_V}{Nm} \text{ — 定体比热} \end{aligned}$$

142

▲ 求 κ

$$dQ = -\frac{1}{3} c_V \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \cdot \rho \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} \cdot dS dt$$

与 $dQ = -\kappa \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x_0} dS dt$ 比较知：

$$\kappa = \frac{1}{3} c_V \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$

$$\therefore c_V = \text{const.}, \rho \propto n \propto \frac{p}{T}, \bar{v} \propto \sqrt{T}, \bar{\lambda} \propto \frac{T}{p}$$

$$\therefore \kappa \propto \sqrt{T}, \text{ 而与 } p \text{ 无关。}$$

143

【思考】如何解释实验结果：当温度 T 恒定，当 $p < p_c$ 时， $\kappa \propto p$ ？

根据 $\bar{\lambda} \propto T/p$ 可知，当 p 下降时， $\bar{\lambda}$ 增大，但由于气体分子被限定在容器中，所以 $\bar{\lambda}$ 存在上限——容器的线度 l 。

使 $\bar{\lambda} = l$ 的 p 正是 p_c ，且 $p \leq p_c$ 时， $\bar{\lambda} = l$ ，

$$\therefore c_V = \text{const.}, \rho \propto n \propto \frac{p}{T}, \bar{v} \propto \sqrt{T},$$

$$\therefore T \text{ 恒定, } p < p_c \text{ 时, } \kappa = \frac{1}{3} c_V \rho \bar{v} l \propto \frac{p}{\sqrt{T}} \propto p$$

144

【例】已知保温瓶胆夹层厚 $l = 5\text{mm}$ ，问要抽空到多大压强以下，才能有效地保温？

解：利用 T 恒定，当 $p < p_c$ 时， $\kappa \propto p$ 的特性，使 p 继续下降，气体导热性就下降，这样真空度越高，就越能有效地保温。

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = l \rightarrow p_c = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 l}$$

取 $T = 350\text{K}$ ，空气分子 $d \approx 3.5 \times 10^{-10}\text{m}$ ，

$$p_c \approx 1.97 \times 10^{-5} \text{ atm} \approx 1.50 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$$

即保温瓶胆夹层内要抽空至 $1.5 \times 10^{-2} \text{ mmHg}$ 以下，才能随压强的下降达到有效地保温。

145

△ § 9.14 输运过程

非平衡态下气体各部分性质不均匀。

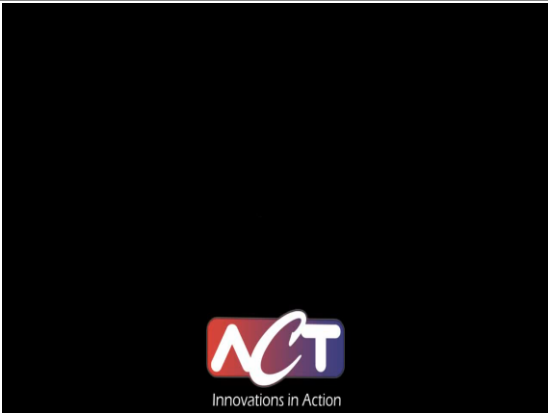
热运动+碰撞 $\rightarrow \varepsilon$ 、 p 、 m 的迁移

(称内迁移或输运过程)

输运过程 { 热传导: 温度 T 不均匀 $\rightarrow \bar{\varepsilon}_{\text{热}}$ 的迁移
内摩擦(粘滞): 分子定向速度 u 不均匀 \rightarrow 定向运动动量 p 的迁移
扩散: 密度 ρ 不均匀 $\rightarrow m$ 的迁移

下面以热传导为例，说明处理输运过程的方法。

146



热管实验

147

△ 二. 内摩擦 (粘滞) (internal friction)

△ 三. 扩散 (diffusion)

自学中，对“内摩擦”和“扩散”要求搞清：

1. 产生原因
2. 被迁移的物理量
3. 宏观规律
4. 微观解释

演示 内摩擦 (空气粘滞)

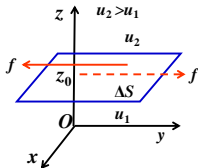
148

△ 二. 内摩擦 (粘滞) (internal friction)

在流体中作相对运动的两层流体之间的接触面上，将产生一对阻碍两层流体相对运动的、大小相等而方向相反的黏力作用，其大小为

$$f = \pm \eta \left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$

式中 η 是流体的黏度，流体沿 y 方向作定向流动，并且流动速率沿 z 方向递增。

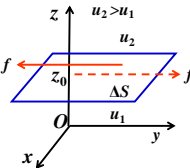


$\left(\frac{du}{dz} \right)_{z_0}$ 是流体定向流动速率梯度在 z_0 处之值， ΔS 是在 z_0 处两流体层接触面的面积。

149

设分子的质量为 m ，分子定向运动的动量为 mu 。在接触面 ΔS 两侧的气体层中的分子，其定向运动的动量分别为 mu_1 和 mu_2 ，并且 $mu_2 > mu_1$

由于下层中的分子携带较小的定向运动动量 mu_1 ，通过 ΔS 迁移到上层中。又由于分子的碰撞，定向运动动量被均匀化，所以上层中定向运动动量减小。与此同时，上层中的分子携带较大的定向运动动量 mu_2 ，通过 ΔS 迁移到下层中，使下层中定向运动动量增大。



黏性现象是气体分子定向运动动量运输的宏观表现。

150

$$dp = -\frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda}\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}\Delta S dt$$

所以为 ΔS 相隔的两层气体层之间的黏力为

$$f = \frac{dp}{dt} = -\frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda}\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}\Delta S = -\frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}\Delta S$$

式中 $\rho = nm$ ，是气体的密度。将上式与右式比较

$$f = \pm\eta\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}\Delta S$$

可以得到气体的黏度 η

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}$$

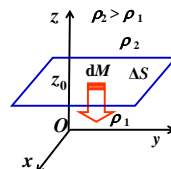
气体的黏度取决于系统中单位体积的分子数、分子的质量、分子的平均速率和平均自由程。

151

△三. 扩散 (diffusion)

在混合气体系统中，当某种气体的密度不均匀时，这种气体的分子将从密度大的地方向密度小的地方迁移，从而使整个系统的气体成分趋于均匀，这种现象称为扩散。

系统中气体沿 z 方向的密度逐渐增大，即沿 z 轴方向存在密度梯度 $d\rho/dz$ 。



152

系统中某种气体的密度沿 z 方向增大,其不均匀情况用密度梯度 $d\rho/dz$ 表示。设想在 $z=z_0$ 处有一界面 ΔS 。实验指出，在 dt 内通过 ΔS 面传递的气体质量为：

$$dM = -D\left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0}\Delta S dt$$

D 为扩散系数

从气体动理论的观点来看，扩散过程是气体分子携带自身的质量运输的宏观表现。

根据分子运动论可导出 $D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$

扩散系数取决于系统中分子的平均速率及平均自由程。扩散系数的单位是 $m^2\cdot s^{-1}$ 。

153

气体动理论小结提纲

一. 模型与简化假设: 理气、范氏、碰撞、内迁移...

二. 统计平均的思想: $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$, $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$...

三. 处理问题的方法: 小柱体法、比较法

四. 统计规律: 能量均分、麦氏分布、玻氏分布、 \bar{z} , $\bar{\lambda}$

五. 宏观规律: 物态方程, 内迁移规律

六. 微观量的量级及与 p 、 T 的关系: n , d , \bar{v} , \bar{z} , $\bar{\lambda}$

七. 重要常量: N_A , R , k



本章结束

154

中英文术语对照

温度 temperature

气体动理论 Kinetic Theory of Gases

热力学 thermodynamics

统计力学 statistical mechanics

平衡态 equilibrium state

宏观量 macroscopic quantity

微观量 microscopic quantity

物态参量 (态参量) state parameter

物态方程 equation of state

温标 temperature scales

155

三相点 triple point

玻尔兹曼常量 Boltzmann Constant

理想气体的压强 pressure of ideal gases

涨落 fluctuation

方均根速率 root-mean-square speed

单原子分子 monatomic molecule

双原子分子 biatomic molecule

多原子分子 multi-atomic molecule

刚性分子 rigid molecule

自由度 degree of freedom

平动 translation

转动 rotation

振动 vibration

156

能量均分定理 equipartition theorem
理想气体内能 internal energy of ideal gases
速率分布律 law of distribution of speeds
速率分布函数 function of distribution of speeds
最概然（可几）速率 most probable speed
平均速率 average speed
方均根速率 root-mean-square speed
速度分布律 law of distribution of velocities
玻耳兹曼分布 Boltzmann's distribution
真实气体等温线 isotherm of real gases
范德瓦耳斯方程 Van der Waals equation

157

平均碰撞频率 mean collision frequency
平均自由程 mean free path
碰撞截面 collision cross-section
输运过程 transport process
热传导 thermal conduct
导热系数 thermal conductivity
内摩擦（粘滞） internal friction
扩散 diffusion

158