

热学部分授课内容

- 热学课程前半部分讨论热力学第一与第二定律，后半部分以分子动理论为基础，引入基础统计学概念讨论分子速度和能量分布，并介绍一些简单的热学系数的定性解释和相变概念。
- 通过课程学习，可以理解各种基本热学参量的定义，并用于分析各种热学过程，理解分子运动论的概念，可以利用分子运动分布规律定量与定性地分析一些气体输运过程中的参数。

热学部分课时安排

单元（章节）	主要教学内容	教授学时数	总授时数
第一章	热学基础知识与温度	4	4
第二章	热力学第一定律及其应用	6	10
第三章	热力学第二定律与熵	3	13
第四章	麦克斯韦-玻尔兹曼分布律	3	16
第五章	气体运输的分子动理论基础	3	19
第六章	固、液性质简介与相变	3	22

主要参考书籍

- 主要教材
 - 《热学》（第二版），张玉民，科学出版社，2006。
- 推荐参考书目
 - 《热学》（第四版），秦允豪，高等教育出版社，2018。
 - 《热学》（第二版），赵凯华，罗蔚茵，高等教育出版社，2005。

课堂提问

- 在**实体课堂**的环境下，我们鼓励学生举手或直接发言来提问，可以在课程进行的任意时刻打断我的讲话。

课程考核和计分方式

- 考核方式：考试+平时成绩。
- 成绩记入：20% 作业成绩，80% 期末成绩。
- 热学考试在学期结束时，全校统考，50%题目统一命题。

作业

- 作业主要是教科书习题，鼓励同学之间互相讨论，但不允许相互抄袭。
- Most physicists and physics students will affirm that they learned the subject by working the problems.



William D. Phillips, NIST, Nobel Laureate Physics 1997

热学 第一章

热学基础知识与温度

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

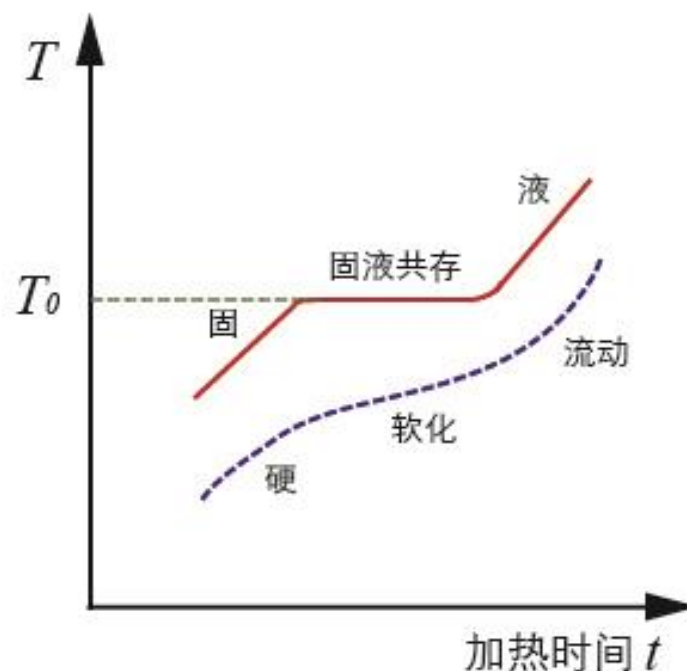
本章内容

- 热学研究对象、内容和方法
- 平衡态
- 温度与温度计
- 物态方程
- 理想气体方程与初级微观描述
- 范德瓦尔斯方程
- 课后作业

热学研究对象、内容和方法

热学的研究对象

- 热学研究的是有关物质的热运动以及与热相联系的各种规律。
- 宏观物质由大量微观粒子组成，而微观粒子在作无规则热运动，反过来决定了宏观物质的热性质。



宏观与微观

- 研究的是由很多微观粒子组成的系统

感性认识：

A、阿伏伽德罗常量 $N_A = 6.023 \times 10^{23} / mol$

B、一个人每次呼吸气体大约是 10^{22} 个分子

C、每秒钟数10个分子，数完1 mol的分子需要 10^{15} 年

- 所以，研究每个粒子的运动函数是没有意义的。
- 我们关心的是物体的宏观性质，也就是微观量的统计平均值。

宏观系统的描述方法

- 大多数粒子统计所得的平均值就是平衡态系统（之后会定义）的宏观可测定的物理量。
- **热力学**是热物理学的宏观理论。它从对热现象的大量的直接观测和实验测量中总结出来的普适的基本理论。
- 应用的数学工具就是逻辑推理及演绎，得到有关物质的各种宏观性质之间的联系，宏观物理过程进行的方向和限度等结论。
- 宏观的描述方法在热力学发展的早期很成功，具有相当的普遍性和可靠性。
- 但它主要研究平衡态下的性质，不能解释偏离这个状态下的现象。
- 它忽略物质的微观结构，不是一个基础性的理论。

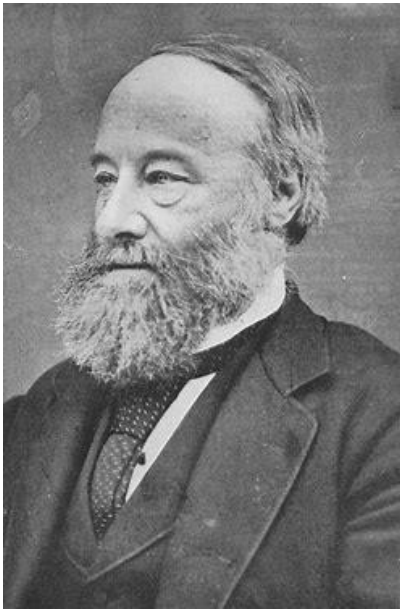
微观系统的描述方法

- 微观系统的分析利用的是分子动力学或统计物理的方法。
- **统计物理学**是热物理学的微观描述方法，它从物质由大量分子、原子组成的前提出发，运用统计的方法，把宏观性质看做由微观粒子热运动的统计平均值决定，由此找到微观量与宏观量的关系。
- 微观理论比宏观理论更加深刻。
- 微观描述问题的局限性在于它在数学上常会遇到很多困难，从而不得不作对微观模型进行简化假设。
- 热力学与统计物理互相联系，连接了宏观和微观两个领域。

本门课的研究内容

- 热力学基础
 - 热力学第零定律：讨论温标和状态方程
 - 热力学第一定律：讨论热力学过程中的功、能、热量、热机效率
 - 热力学第二定律：讨论可逆与不可逆过程、熵与熵增加原理
- 分子动理论的初步知识
 - 麦克斯韦和玻尔兹曼分布
 - 气体的热传导、输运和扩散过程的微观理论
- 气、液、固相变等物理学方面的基础知识
 - 固、液的性质
 - 气液相变与临界点

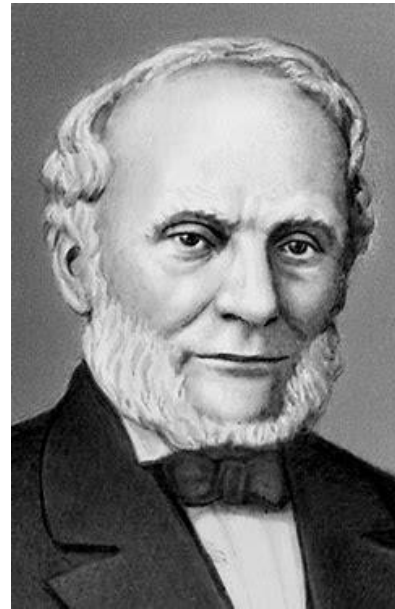
热学的发展



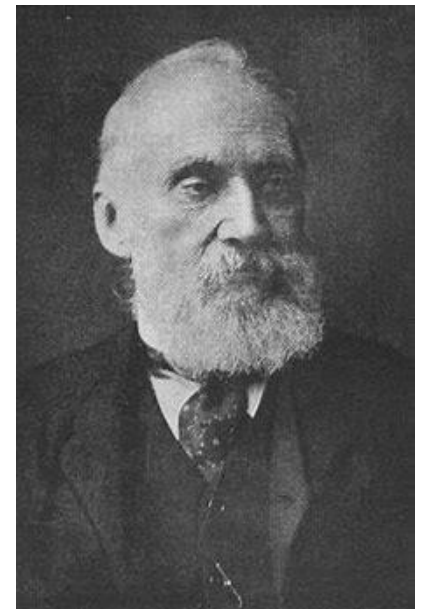
James Joule
(1818-1889)
詹姆斯·焦耳，
英国物理学家



Hermann Von
Helmholtz (1821-
1894)
赫尔曼·赫姆霍兹，
德国物理学家、生
理学家



Rudolf Clausius
(1822-1888)
鲁道夫·克劳修
斯，德国数学家、
物理学家

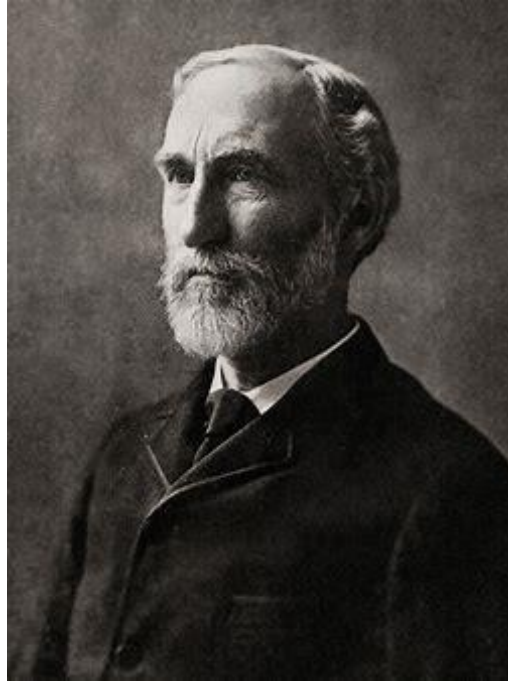


William Thomson,
Lord Kelvin (1824-
1907)
威廉·汤姆逊，开尔
文勋爵，英国物理
学家

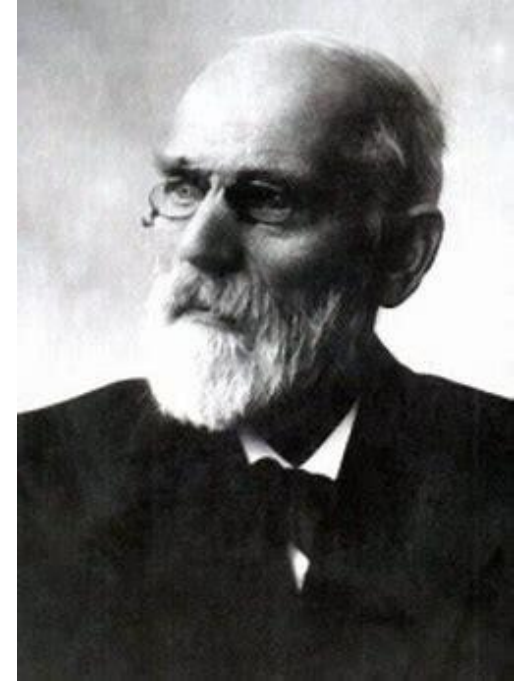
统计力学的发展



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)
路德维希·玻尔兹曼，
奥地利物理学家



Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)
约西亚·吉布斯，美国
物理学家

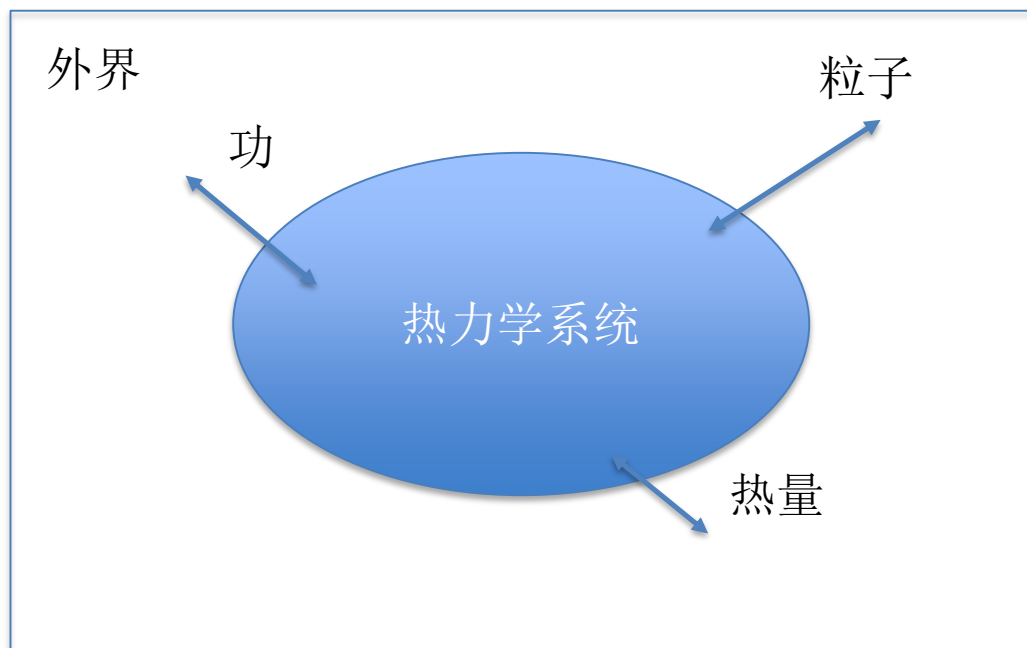


Johannes Diderik
van der Waals (1837-
1923)
约翰尼斯·范德瓦尔斯，
荷兰物理学家

平衡态

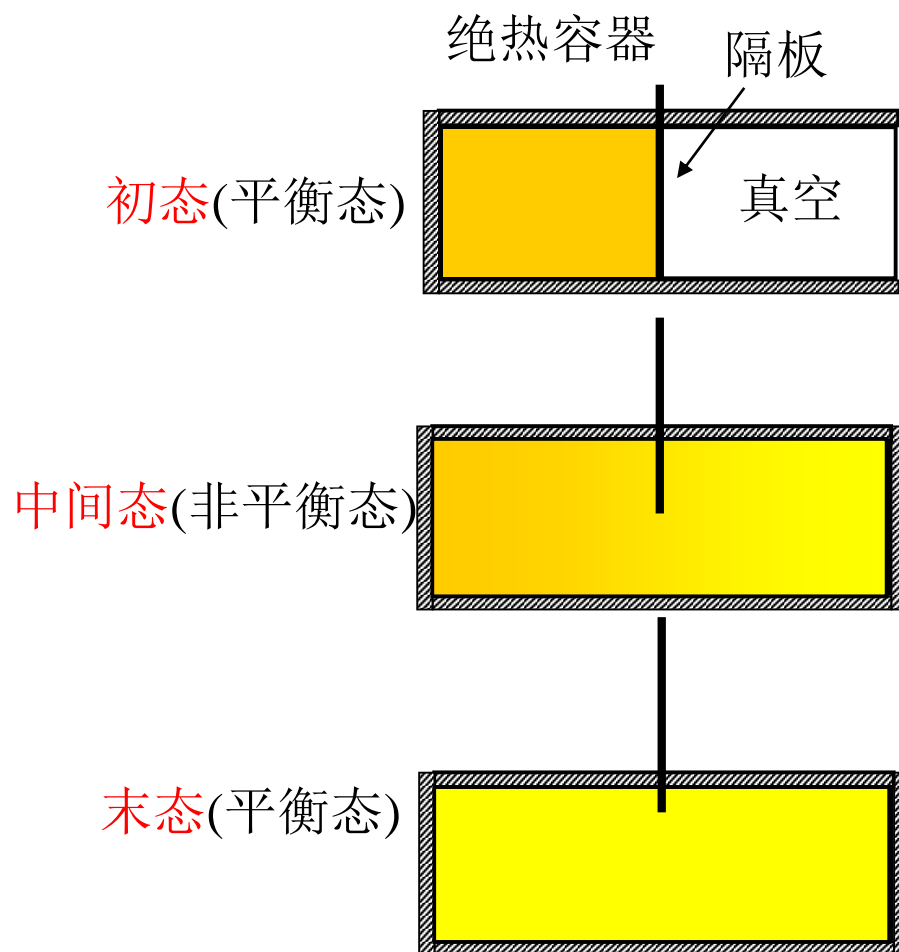
热力学系统的平衡态 I

- 与力学不同，热学中一般不考虑系统作为一个整体的宏观的机械运动
- 它关心的是系统内部状态有关的物理量（压强、温度..）



热力学系统的平衡态II

- 在发生膨胀的过程中，容器内各处压强都不相同且随时间变化，这时系统就处在非平衡态
- 只要不受外界影响，经过足够长的时间，气体压强必将区域一致而不再随时间变化，这时系统处于平衡态。
- 平衡态的定义是在不受外界条件的影响下，经过足够长的时间后，系统达到不随时间变化的宏观状态。



热力学系统的平衡态III

- 平衡态的定义是在不受外界条件的影响下，经过足够长的时间后，系统达到不随时间变化的宏观状态。
- 如果只是系统不随时间变化，那么只是稳态，不一定是平衡态。
- 比如在有热流或粒子流的情况下，各处宏观状态也会达到稳态，但它不是平衡态。
- 另外，也不是说各处状态一样才是平衡态。比如重力场下的恒温气体，气压就有分布。
- 平衡是热动平衡（微观运动的宏观平均效果不变）。

沸水

冰水

热力学系统的平衡态IV

- 自然界中平衡是相对的、特殊的、局部的与暂时的，不平衡才是绝对的、普遍的、全局的和经常的。
- 这门课主要讨论平衡态及接近达到平衡态时的非平衡过程。
- 判断热力学里的平衡状态时，通常不考虑系统的整体运动：
 - **热学平衡条件**：系统内温度处处相等，没有热流。
 - **力学平衡条件**：系统内各部分之间，系统与外界之间达到力学平衡。在没有外力场的情况下，力学平衡反映为压强处处相等。
 - **化学平衡条件**：无外场的情况下，系统各部分的化学成分也处处相同。比如扩散现象。
- 处于平衡态的系统，可以用不含时的宏观坐标（即热力学参量）来描述。
- 也只有处于平衡态的系统才可以用热力学参量为坐标轴的状态图（如P-V图、P-T图）上一个确定的点来表示其状态。

温度与温标

温度 I

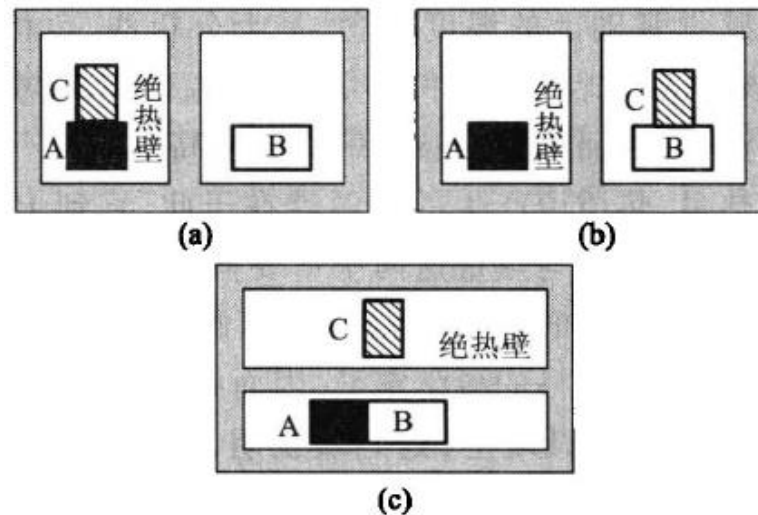
- 通俗的说，温度高的物体热一些，热传递时有热量流出。
- 在历史上的很长一段时间，热量被当作物质（热质）。热质说认为温度高的物体有较多的热质。
- 热质说可以解释一部分热学现象，很多伟大的科学家如拉瓦锡、拉格朗日、卡诺等都曾受其影响。
- 直到19世纪中叶，热力学第一定律建立起来之后，热质说被完全摒弃。

温度II

- 微观上说，温度是处于热平衡系统的微观粒子热运动强弱程度的量度。
- 在微观领域，温度对应的是运动的分布，而不是运动的绝对量。
- 在物理上温度与相对能量相关（玻尔兹曼分布）。如果粒子数的能量分布出现翻转，则可能出现“负温度”。激光就是这样产生的。

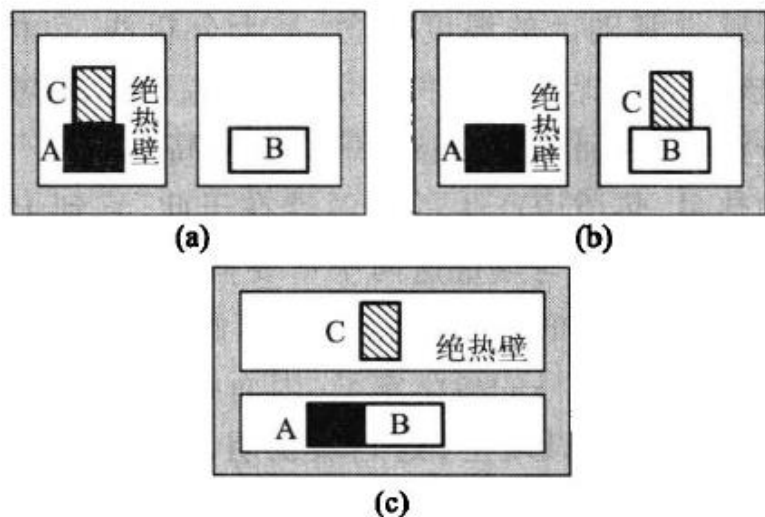
热力学第零定律I

- 绝热壁：若两系统用绝热壁隔开，系统间如果没有物质交换或通过相互作用力做功，则两个系统的状态各自独立变化，彼此无影响。
- 透热壁：两系统通过透热壁相互接触、影响，经过热接触后达到平衡态，即热平衡。如果二者状态不发生变化，则表明二者已经达到热平衡。



热力学第零定律II

- 实验表明：在不受外界影响的情况下，只要A、B同时与C处于热平衡，即使A、B没有热接触，它们仍处于热平衡状态，这就是热平衡定律，或者热力学第零定律。
- 热力学第零定律是拉尔夫·福勒在1931年总结出来的。



Sir Ralph Howard Fowler
1889-1944

拉尔夫·福勒

英国物理学家，他的工作
横跨了量子物理、热力学
和天文学。卢瑟福的女婿，
狄拉克、王竹溪的老师。

热力学第零定律III

- 由热力学第零定律，可以得到一个结论：互为平衡态的物体之间必然存在一个相同的特征。
- 这个特征就是温度。
- 同时，热力学第零定律给出了判断温度是否相同的方法。可以借助一个“标准”的物体，分别与两物体进行热接触。这个“标准”的物体就是温度计。
- 热力学第零定律只能判断物体的温度是否相同，但不能比较尚未达到热平衡的物体间的温度差别。
- 因此，需要引入温度的数值表示方法。

经验温标三要素

- 温标就是温度的数值表示方法。
- 任何物体只要它的某个属性随温度发生变化，就可以用来计量温度。这就有了经验温标的三要素：
 1. 测温属性：即随温度变化的属性
 2. 选择固定点：如冰的正常熔点是 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，水的正常沸点是 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
 3. 进行分度：即规定测温参量随温度的变化关系。

摄氏与华氏温标



Daniel Gabriel Fahrenheit

1686-1736

丹尼尔·华伦海特

荷兰物理学家

提出华氏温标。

水的冰点为32度，沸点为212度，二者之间180等分。

$$T_f = \frac{9}{5}T_C + 32$$



Anders Celsius

1701-1744

安德斯·摄尔修斯

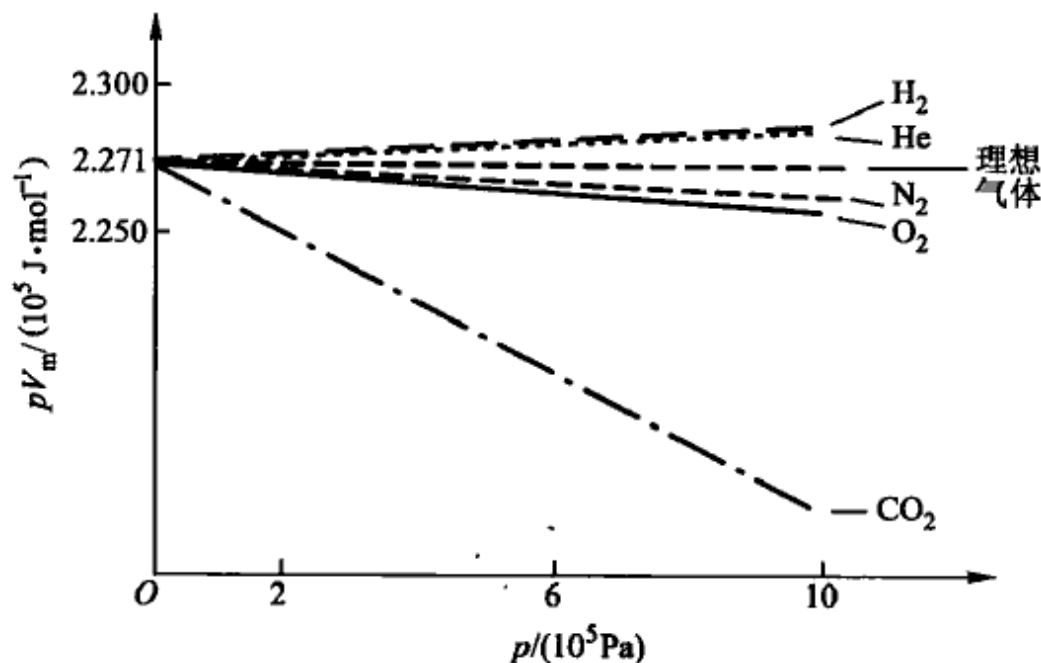
瑞典物理学家、天文学家

1742年提出摄氏温标。

当时，他提出的固定点是水的沸点为0度，冰点为100度。之后的科学家将固点颠倒使用至今。

理想气体温标 I

- 理想气体是严格遵守波义耳定律（1662年， $T=\text{const}$ ）、盖.吕萨克定律（1809， $P=\text{const}$ ）、查理定律（1823， $V=\text{const}$ ）的气体。
- 这是理想模型，是各种实际气体在压强 P 趋于零时的极限情况。



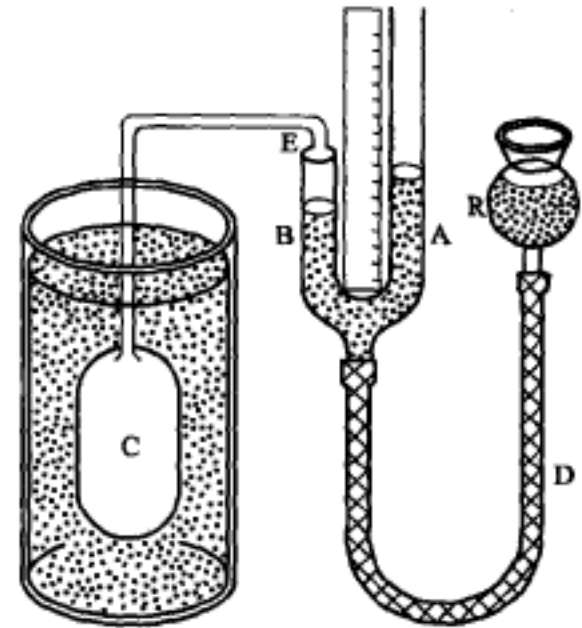
理想气体温标II

- 选用性质接近理想气体的低压氦气或低压氢气。

$$T(P) = \frac{PV_0}{\nu R}$$

- 设该气体温度计在水的三相点处压强为 P_{tr}

$$P_{tr} = \frac{\nu R}{V_0} \times 273.16 \text{ K} \quad T(P) = \frac{P}{P_{tr}} \times 273.16 \text{ K}$$



热力学温标

- 开尔文爵士在热力学第二定律的基础上可以引入新的温标，它与测温物质的性质无关，与理想气体的温标抑制。
- 根据卡诺定理，工作在两个不同温度的恒温源间的一切可逆卡诺热机的效率与工作物质无关：

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

国际实用温标

- 按照最接近热力学温标的数值选取了16个平衡点的温度
如：氢三相点（13.8033K）、氘三相点（54.3584K）、
水三相点（273.16K）、锡凝固点（505.078K）、
铝凝固点（933.473K）、铜凝固点（1357.77K）
- 利用一系列固定的平衡点温度、一些基准仪器、几个相应的补插公式，使与热力学温标的误差不会超出精密气体温度计的误差范围。

温度计 I

实用温度计简介

膨胀测温法：玻璃液体温度计、双金属温度计

压力测温法：压力表式温度计、蒸汽压温度计

电磁学测温法：电阻温度计、温差热电偶温度计、半导体温度计、频率温度计

声学测温法：声学温度计、噪声温度计

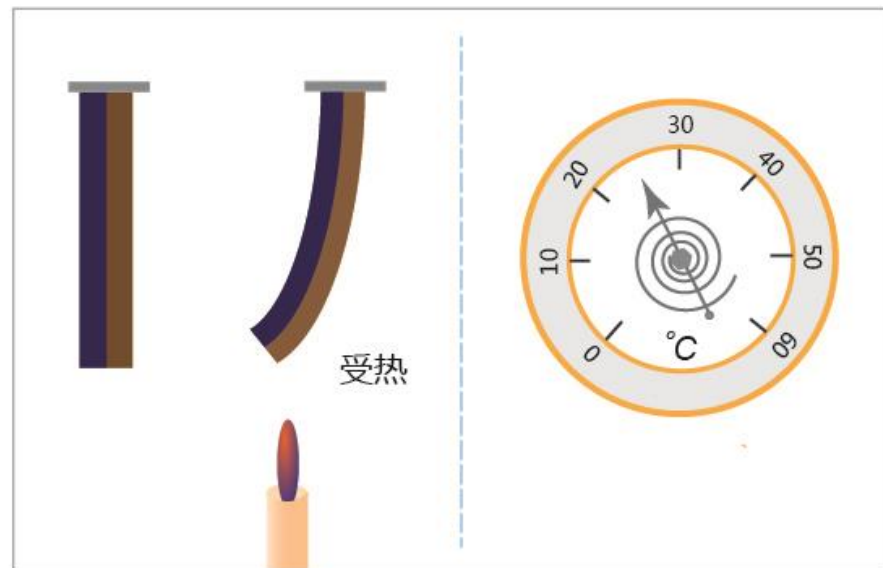
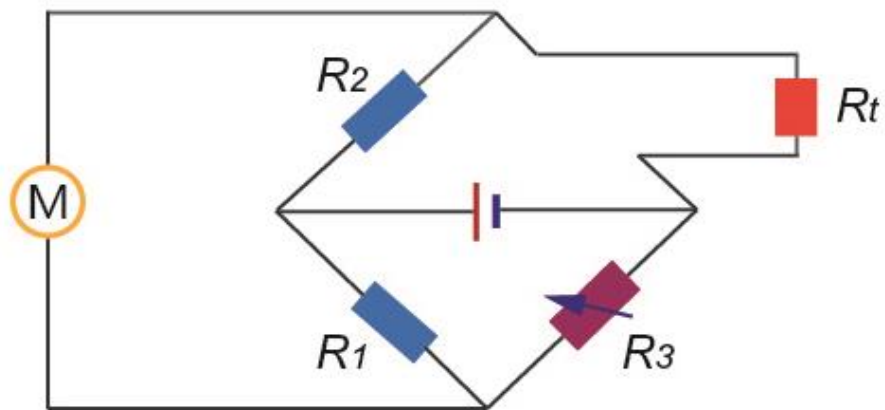
辐射测温法：光学高温计、比色高温计、辐射高温计

温度计II

- 热电偶温度计：利用两种不同的金属丝接头处的温度差所造成的电动势来测温。

	工作温度	温差电动势率($\sim RT$)
镍铬 / 金铁	4.2 ~300 K	16 mV/K
铜 / 康铜	77 ~673 K	40 mV/K
镍铬 / 康铜	77 ~1273 K	50 mV/K
铂铑 / 铂	0 ~1600 $^{\circ}\text{C}$	5.98 mV/K
镍铬 / 镍硅	0 ~1200 $^{\circ}\text{C}$	40 mV/K

温度计III



物态方程

状态函数

- 不管系统状态如何改变，对于给定的系统，处于平衡态时的各热力学参数之间总存在着确定的函数关系：

$$f_i(T_i, P_i, V_{im}) = 0$$

气、液、固

摩尔体积

- 满足上式的方程有三个变量，若其中一个变量保持不变，则其他两个变量之间可以建立微商关系。
- 实验上通常通过测量这些变量来得到状态方程。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

等温压缩系数

体膨胀系数

压强系数

状态参数I

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

等温压缩系数

体膨胀系数

压强系数

- 定义线膨胀系数

$$\beta_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P, \quad \beta_V = 3\beta_L$$

- 微分循环关系

$$\begin{aligned} T(P, V) = 0 &\rightarrow dT = 0 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP_T + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= -\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= -1 \\ \beta_V &= P\kappa_T\alpha_V \end{aligned}$$

状态参数II

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

等温压缩系数

体膨胀系数

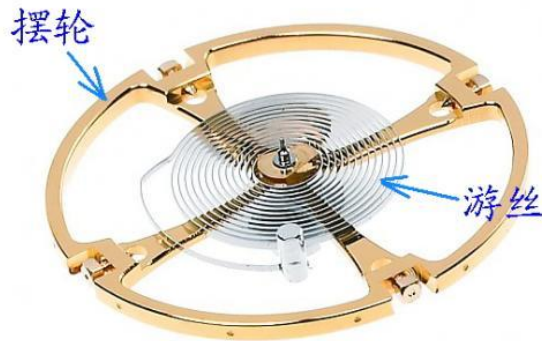
压强系数

$$\beta_V = P \kappa_T \alpha_V$$

- 三个状态参数中只有两个是独立的。
- 等压体膨胀系数 β ：在压强不变的条件下，温度每变化1 K引起的体积变化量与其体积之比。它反映了物体在温度变化时其体积膨胀或收缩的难易程度。
- 等温压缩系数 κ ：在温度不变的条件下，压强每变化一个单位引起的体积变化量与其体积之比的负值。它反映了当物体被加压或减压时其体积收缩或增大的难易程度。

状态参数III

- 一般金属的线膨胀系数 $\beta_L \sim 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 。
- 1896年，纪尧姆发明了殷钢合金（Invar，36%镍+63.8%铁+0.2%碳），热膨胀系数降低一个量级以上。
- 这带动了机械表精度提高一个量级。



Charles Edouard Guillaume
1861-1938
查尔斯·纪尧姆
瑞士物理学家
1920年获诺贝尔物理学奖

例1-1

已知某气体的体膨胀系数 β 和等温压缩系数 κ 为：

$$\beta = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2} \right), \quad \kappa = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2} \right)$$

其中 a 是常数。求气体的状态方程。

例1-2

$$\beta = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2} \right), \quad \kappa = \frac{1}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2} \right)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = -V\kappa dP + V\beta dT$$

$$\frac{dV}{V} = -\kappa dP + \beta dT = -\frac{1}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2} \right) dP + \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2} \right) dT$$

例1-3

$$\frac{dV}{V} = -\kappa dP + \beta dT = -\frac{1}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right) dP + \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right) dT$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{1}{1 + \frac{a}{VT^2}} \frac{dV}{V} + \frac{1 + \frac{3a}{VT^2}}{1 + \frac{a}{VT^2}} \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{dV}{V} + \frac{\frac{a}{VT^2}}{1 + \frac{a}{VT^2}} \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} + \frac{\frac{2a}{VT^2}}{1 + \frac{a}{VT^2}} \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} - \frac{1}{1 + \frac{a}{VT^2}} d\left(\frac{a}{VT^2}\right)$$

理想气体方程和初级微观描述

理想气体状态方程I

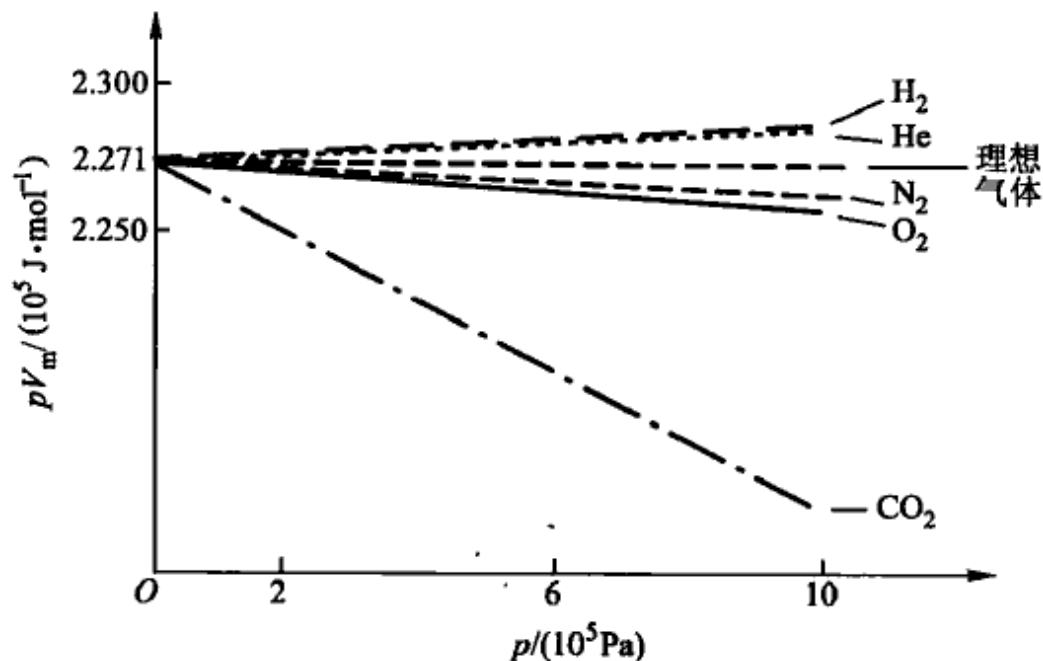
- 玻意耳-马略特定律：在 T 不变时，不同气体的 pV 都随 $p \rightarrow 0$ 而趋于同一极限，即 $pV = C$ 。
- 查理定律：当 V 不变时，理想气体 $p/T = C$ 。
- 盖-吕萨克定律：当 P 不变时，理想气体 $V/T = C$ 。

$$PV = \frac{m}{M}RT = \nu RT \quad PV_m = RT$$

- $T=273.15 \text{ K}$, $P=1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_m=22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
- $R=8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
- 满足理想气体方程的气体就是理想气体。

理想气体状态方程II

- 实际气体多数情况下可近似为理想气体。
- 温度越高、压强越低，近似越好。



理想气体状态方程III

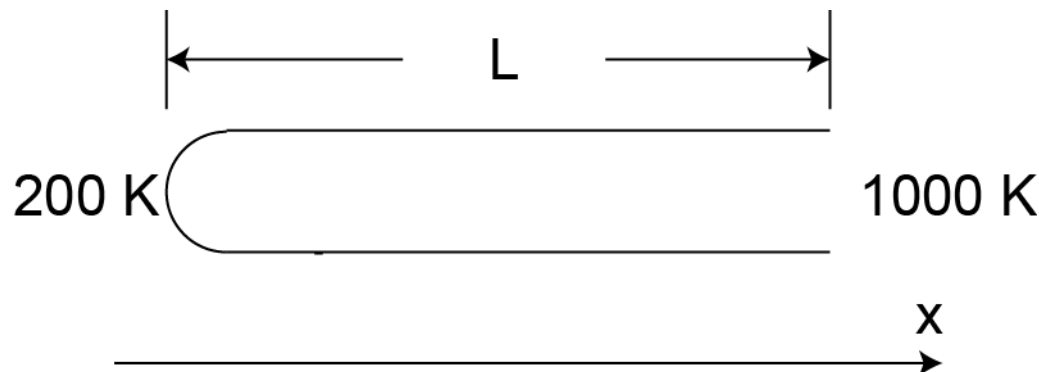
- 混合理想气体的物态方程：

$$PV = \sum_i \nu_i RT$$
$$P = \sum_i \nu_i \frac{RT}{V} = \sum_i P_i$$

- 这就是混合气体的分压定律。

例2-1

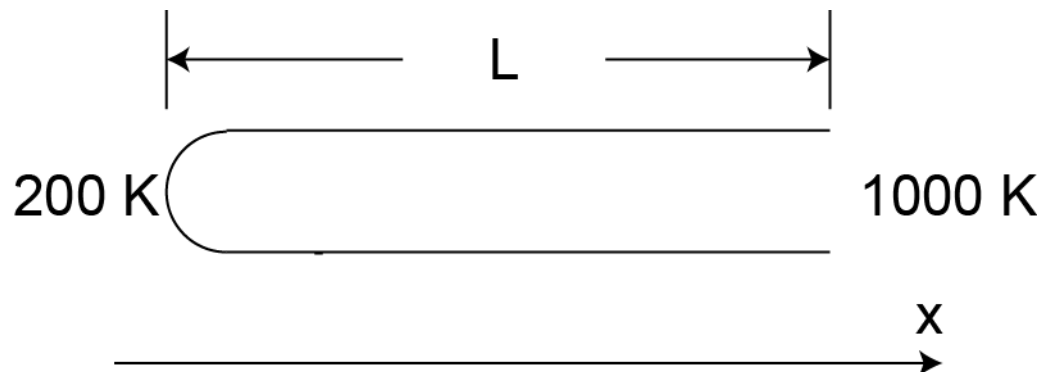
一端开口，横截面处处相等的长管中充有压强为 P 的空气。先对管子加热，使它形成从开口端温度为 1000 K 均匀变为闭端 200 K 的稳定温度分布。然后把管口封闭，使整体温度降为 100 K ，问此时管内压强多大？



例2-2

$$T(x) = 200 + (1000 - 200) \frac{x}{L} \text{ K}$$

- 初态各处温度不等，整体系统不处在平衡态，不能用同一(P,V,T)描述。
- 但细分dx，每一小段气体可认为处于准平衡态。
- 在稳态情况下，管内的气压应处处相等。
- 末态封管后，系统达到平衡态。



例2-3

- 初态:

$$PdV = d\nu(x)RT(x)$$

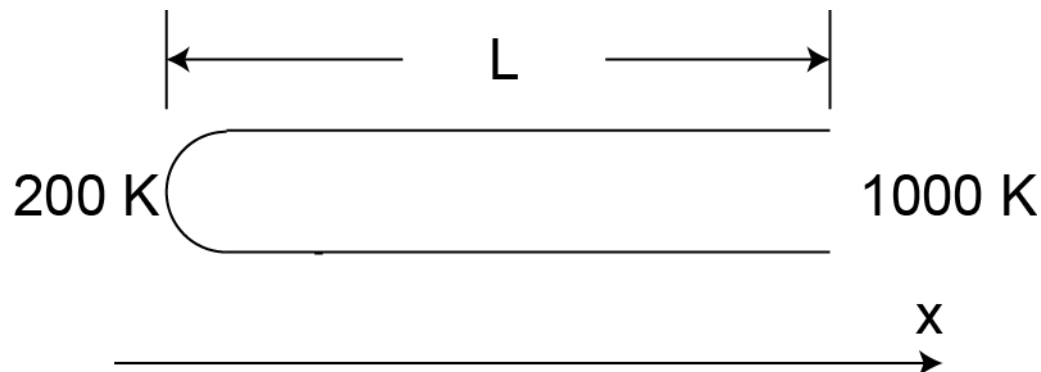
$$PSdx = d\nu(x)RT(x)$$

$$\int d\nu(x) = \frac{PS}{R} \int \frac{dx}{T(x)}$$

$$T(x) = 200 + (1000 - 200)\frac{x}{L} \text{ K}$$



$$\nu = \frac{PSL}{800R} \ln 5$$



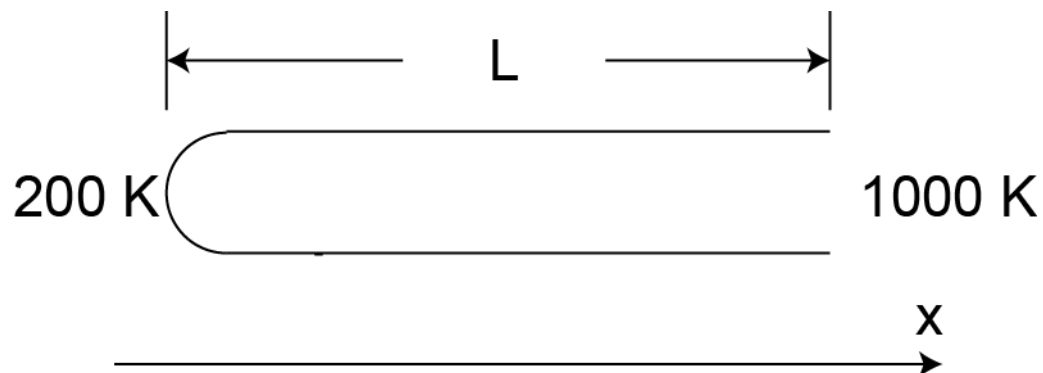
例2-4

- 末态：

$$\nu = \frac{PSL}{800R} \ln 5$$

$$\nu RT' = P'V$$

$$P' = \frac{\ln 5}{8} P$$



理想气体微观理论的假定

- 理想气体的微观理论有两个基本假定：
 - 分子本身的线度比起分子间距离小得多而忽略不计；
 - 除碰撞瞬间，分子间相互作用忽略不计；
 - 分子在两次碰撞间作匀速直线运动；
 - 处于平衡态的理想气体，分子间及分子与容器间的碰撞使完全弹性碰撞。
 - 处于平衡态的气体具有分子的混沌性：
 - 在没有外场的情况下，处于平衡态的气体分子应均匀分布在容器中；
 - 分子运动没有运动速度的择优方向，也就是，在任一宏观瞬间（远大于碰撞时间），朝某一方向运动的粒子与朝另一方向运动的粒子一样多。
 - 除相互碰撞，分子间速度与位置都相互独立。

分子线度估计

- 1 m³理想气体的分子数为 n_0 。
- 标准条件下，1 mol气体占22.4 L：
$$n_0 = 6.02 \times 10^{23} / 22.4 \times 10^{-3} = 2.7 \times 10^{25} / \text{m}^3$$
- 这时，分子间平均距离：
$$L = (1/n_0)^{1/3} = 3.3 \text{ nm}$$
- 之后，利用统计方法可知分子的平均自由程要比这个距离大一个量级。
- 分子的半径可由液氮（T=77 K，P=0.1 MPa）的密度得到： $\rho = 0.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。
- 氮的摩尔质量是 $M = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ 。
- 由 $M = N_A m = N_A \rho / n = N_A \rho (4\pi r^3) / 3$ 得到， $r = 2.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。
- 这与原子的Bohr半径 $a_B = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ 量级一致。

理想气体压强的微观解释I

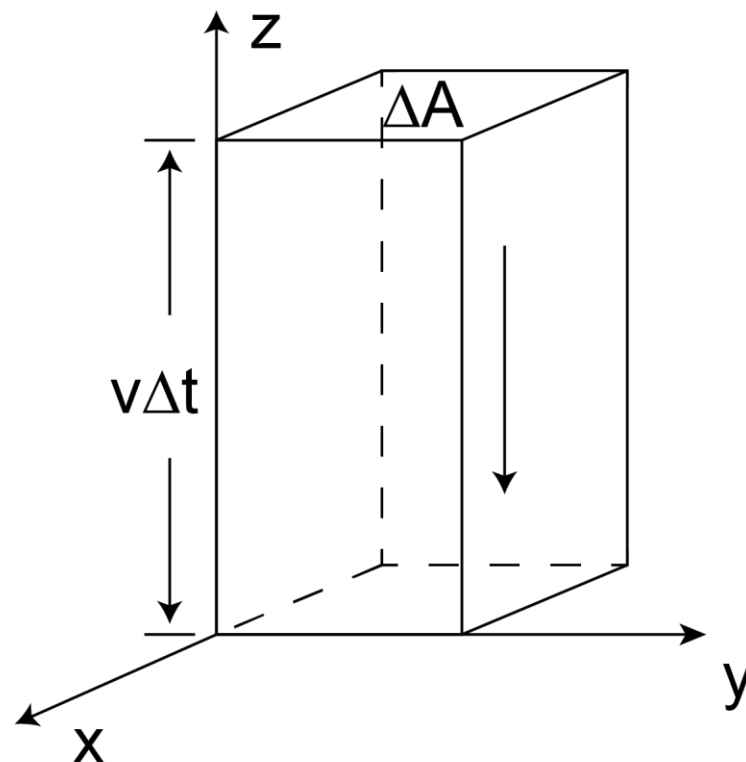
单位时间内的碰壁分子数为

$$\Delta N = n' \Delta A \bar{v} \Delta t$$

$$n' = \frac{n}{6}$$

分子单位面积的碰壁速率为

$$\Gamma = \frac{\Delta N}{\Delta A \Delta t} = \frac{n\bar{v}}{6}$$



之后用速度分布规律可以得到修正的结果 $\Gamma = \frac{n\bar{v}}{4}$

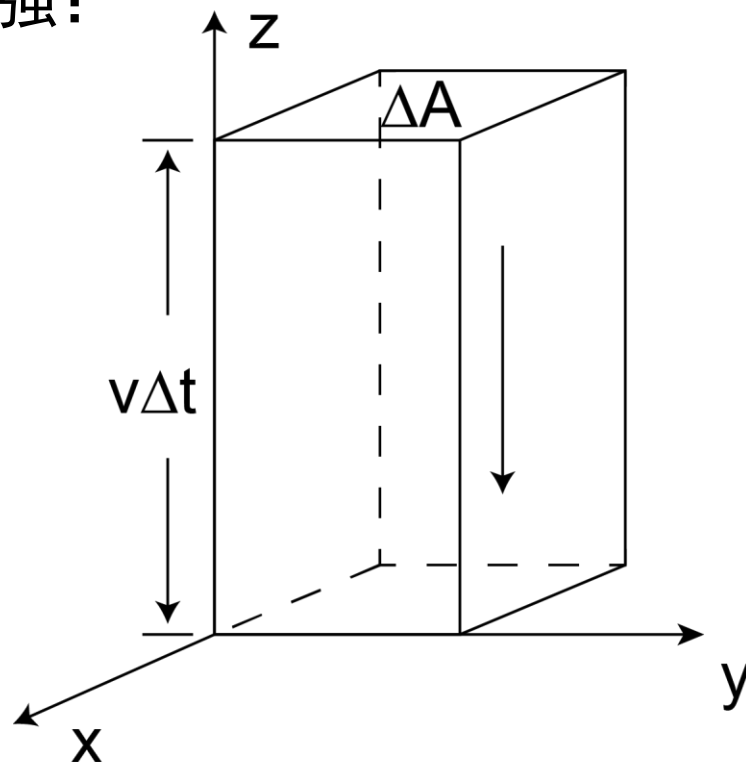
理想气体压强的微观解释II

平衡状态下没有宏观粒子流，压强：

$$P = \frac{F}{S} = \frac{dP_k/dt}{S}$$

$$\frac{dP_k/dt}{S} = \Gamma \cdot 2m\bar{v} = \frac{n\bar{v}}{6} \cdot 2m\bar{v}$$

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



这个关系最早由克劳修斯获得。它建立了宏观量（压强）与微观量（分子运动动能）的关系。

理想气体的微观方程

$$PV = \nu RT = \nu N_A kT$$

$$P = \frac{\nu N_A kT}{V} = nkT$$

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

- R是描述1 mol气体的普适量。
- k是秒速单个粒子热能的普适量。
- k又被写成 k_B ，玻尔兹曼常数。

温度的微观含义

$$P = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 \approx \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3}n\bar{E}_k$$

$$P = nk_B T$$

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

- 平均热运动的动能只与 $k_B T$ 有关。
- 每个分子运动自由度分得 $k_B T/2$ 的能量。这就是能量均分定律。

范德瓦尔斯方程

范德瓦尔斯



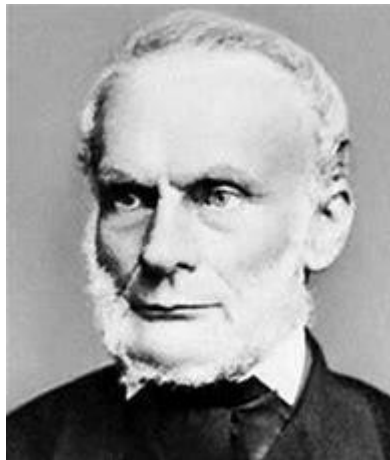
约翰尼斯·迪德里克·范德
瓦耳斯 (1837–1923)

Johannes Diderik van der Waals

荷兰

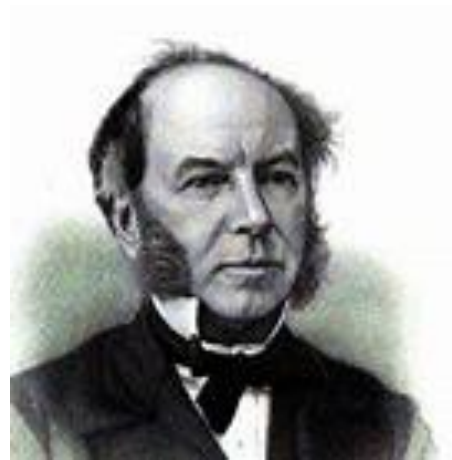
1910 Nobel physics award for his work on the equation of state for gases and liquids

范德瓦尔斯工作的历史背景



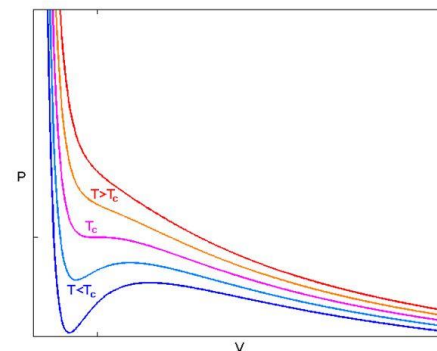
Rudolf Clausius
(1822-1888)

克劳修斯1857年用
分子动理论观念解
释了气体状态方程



Thomas Andrews
(1813-1885)

安德鲁斯1860年代气
液连续相变的工作，
并提出临界温度概念



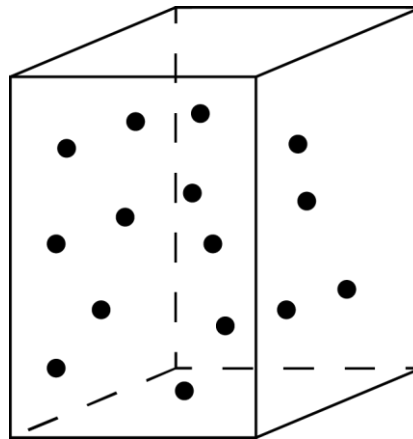
范德瓦尔斯的工作

- 受克劳修斯的分子动理论的影响，范德瓦尔斯希望通过这种观点来解释安德鲁斯的实验结果
- 1873年，范德瓦尔斯在其第一篇论文，也是其博士毕业论文On the continuity of the gas and liquid state上提出他修正过的方程
- 通过这个方程他解释了气液相变的连续性和临界点的性质

范德瓦尔斯的修正I

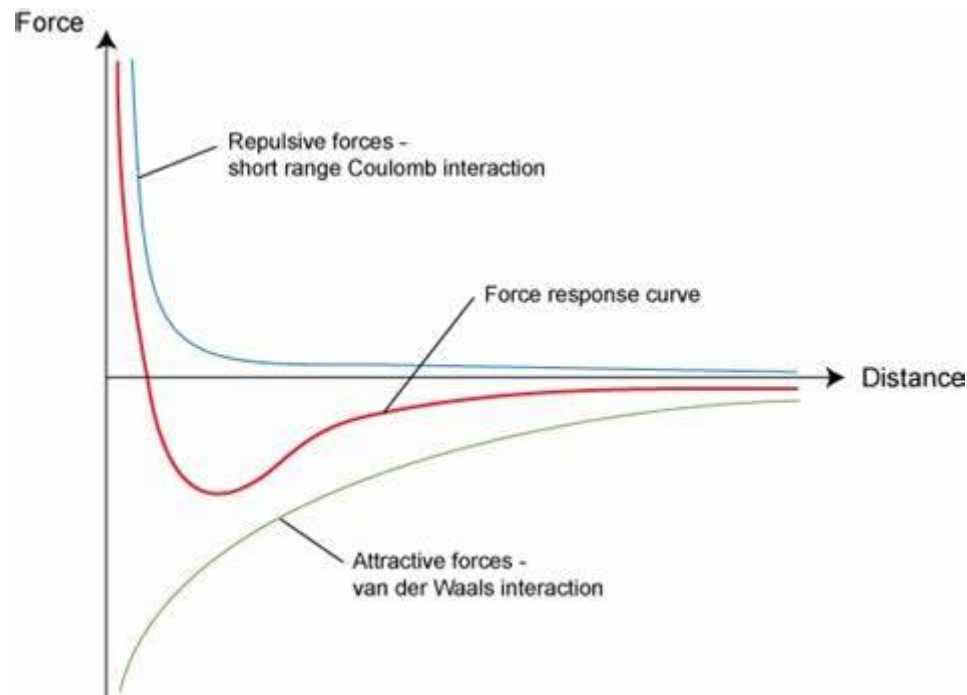
- 分子固有体积修正
- 分子运动的自由空间要比测量得到的体积小

$$PV_m = RT \implies P(V_m - b) = RT$$



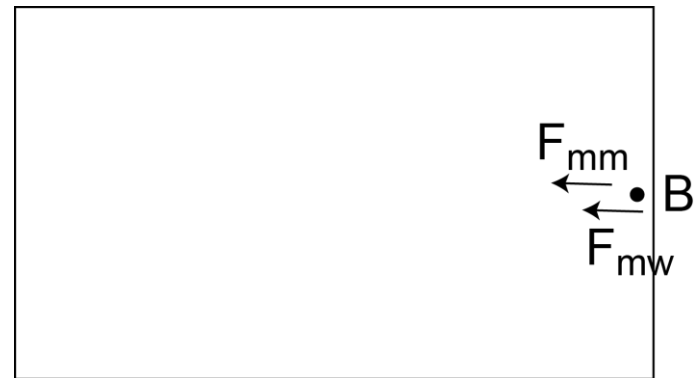
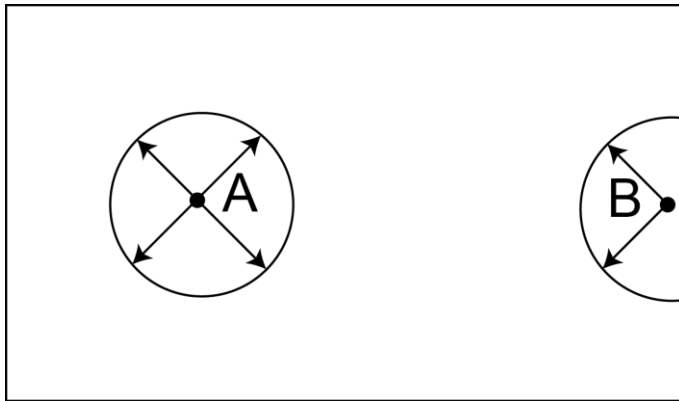
范德瓦尔斯的修正II

- 分子作用力修正



分子作用力修正I

- 对空间中的分子A，由于周围分子的均匀分布，分子作用力修正相互抵消为零
- 为靠近测量面的分子B，分子作用力修正体现为分子受到一个吸引力 F_{mm}
- F_{mm} 的方向与壁对分子动量变化引起的力 F_{mw} 的方向一致



分子作用力修正II

- 分子的动量变化由 F_{mw} 和 F_{mm} 共同作用引起
- 根据之前的分子动理论，测量得到的气压 P 只由 F_{mw} 引起
- 因此测量得到的气压 P 比理想气体气压偏小 ΔP_{mm}

$$\Delta P_{mm} \propto \Gamma \cdot n \propto n^2 = \frac{a}{V_m^2}$$



分子作用力修正II

- 分子的动量变化由 F_{mw} 和 F_{mm} 共同作用引起
- 根据之前的分子动理论，测量得到的气压 P 只由 F_{mw} 引起
- 因此测量得到的气压 P 比理想气体气压偏小 ΔP_{mm}

$$\Delta P_{mm} \propto \Gamma \cdot n \propto n^2 = \frac{a}{V_m^2}$$



范德瓦尔斯方程I

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

气体	a (Pa·m ⁶ ·mol ⁻²)	b (10 ⁻⁶ ·m ³ ·mol ⁻¹)
氦	0.00345	23.4
氢	0.0248	26.6
氧	0.138	31.8
氮	0.137	38.5
氩	0.132	30.2

范德瓦尔斯方程II

- 范德瓦尔斯方程比理想气体方程进了一步，但它仍然是个近似方程。一般说来，压强不是很高（如：5 Mpa以下），温度不是太低的真实气体，范氏方程是很好的近似。
- 范德瓦尔斯方程是许多近似方程中最简单、使用最方便的一个。经推广后可近似地应用于液体。
- 范德瓦尔斯方程物理图象鲜明，能同时描述气、液及气液相互转变的性质，说明临界点的特征，从而说明相变与临界现象的特点。

范德瓦尔斯方程III

- 当P比较小时，r较大，引力占主导作用，b较小
- 当P比较大时，r较小，斥力占主导作用，a较小

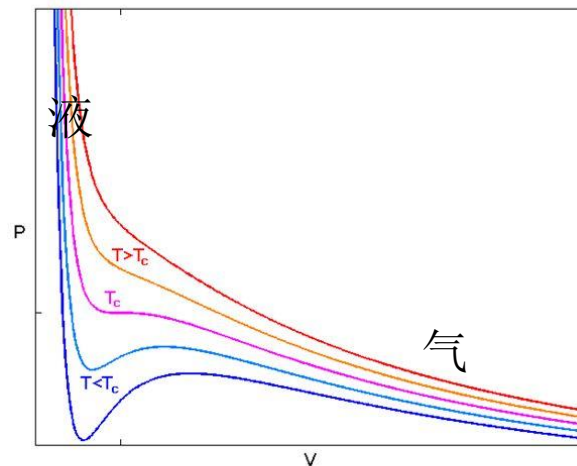
压强 (atm)	pv (atm·L)	$(p + \frac{a}{v^2})(v-b)$ (atm·L)
1	22.41	22.41
100	24.00	22.6
500	30.85	22.0
1000	38.55	18.9

PV图

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

$$\frac{\partial P}{\partial V_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}$$

- 当T很大时, $\frac{\partial P}{\partial V_m} < 0$
- 当T降低时, 开始有零点出现
- 当T进一步降低时, 有两个零点



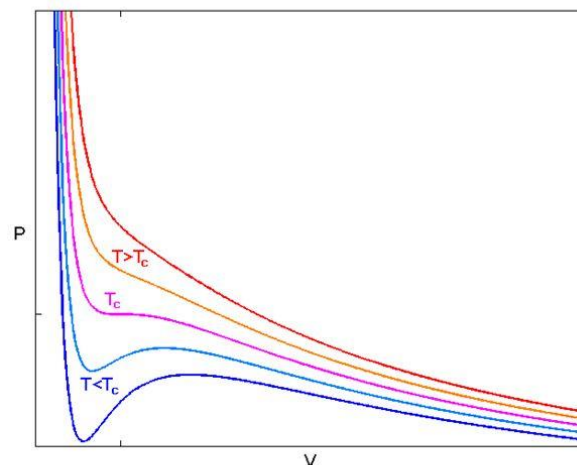
临界点

- 只有一个零点的时候就是临界点状态

$$\frac{\partial P}{\partial V_m} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} = 0$$

$$V_{cm} = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

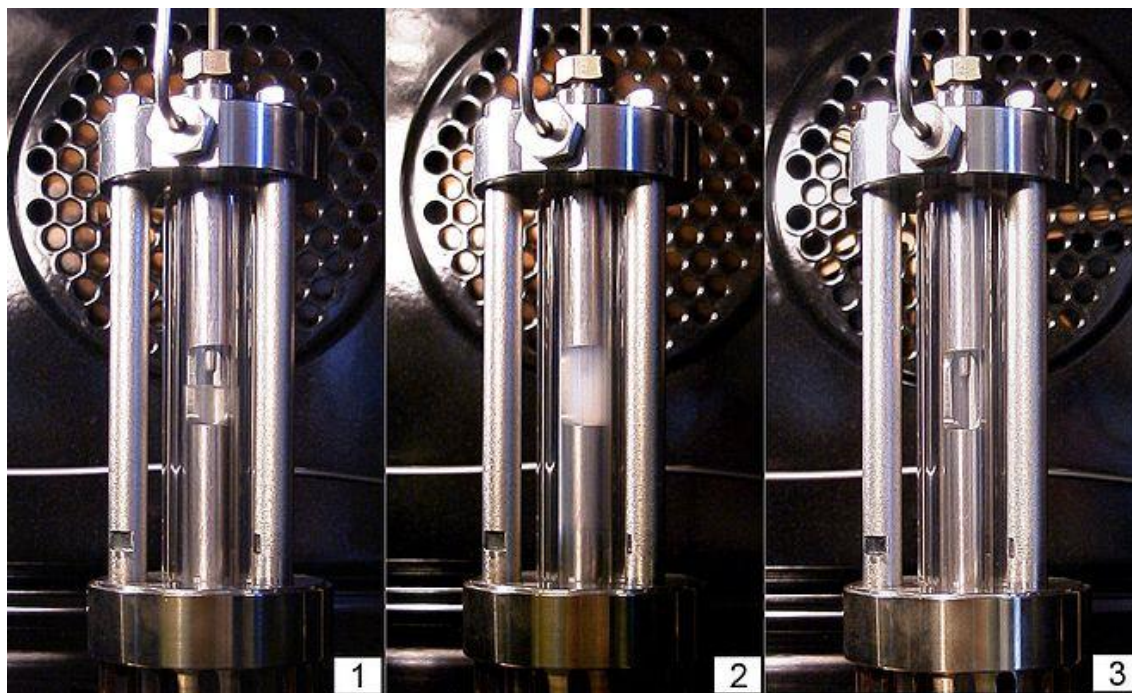
$$\frac{RT_c}{P_c V_{cm}} = \frac{8}{3}$$



- 在临界点会出现临界乳光现象，这时气液界面非常模糊，见课本图6.16。

临界乳光

- 在临界点会出现临界乳光现象，这时气液界面非常模糊，见课本图6.16。
- 下图是乙烯的实验图。



课后作业

- 1.5/1.7/1.9/1.10/1.11/1.12/1.13
- 完成例1