

热学

Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying statistical mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study statistical mechanics.

Perhaps it will be wise to approach the subject cautiously.

D.L. Goodstein

基本的概念

热现象

热运动

热力学: Thermodynamics

分子动理论: Kinetic Theory of Molecules

统计力学: Statistical Mechanics

热学

研究分子热运动，讨论热现象的规律的理论。

热运动：组成物质的分子或粒子的**永不停息的无规则运动**。
为什么？

热现象：大量分子热运动的**集体效应**在宏观上的表现。

热学

热学包括宏观理论和微观理论。

- 理解热现象的宏观理论——热力学：以观察和实验为基础，通过归纳和推理得出有关热现象的基本规律。
- 理解热运动的微观理论——分子动理论：从分子结构和分子运动出发，应用力学规律和统计方法，研究大量分子热运动的集体效应，从微观本质上解释热现象和热性质。

热现象

一切与**宏观**物体**冷热状态**相关联的自然现象，都称之为热现象。

热传导现象：不同温度的物体相接触时发生热传导现象

物体的**热胀冷缩**现象：不同的物质热膨胀系数不同

超导现象：不同的金属或氧化物，临界温度不同

热涨落导致的无序

物体的**磁性**与温度有关：高于居里温度，磁性将消失



热现象

物体的**光学性质**与温度有关：发光（或吸收）强度和峰位与温度有关

物体的**化学性质**与温度有关：通常化学反应速度随温度的提高而提高

生物的**存在**与温度有关：生命的起源、生长、繁育的快慢与温度有关

热现象是自然界中一种普遍现象，研究宏观物体热现象的基本规律及其应用，是热学这门学科的基本任务。



热现象的宏观理论—热力学理论

只要与热运动有关，都普遍遵守三条基本实验规律，即**热力学三定律**。

以热力学三定律为基本依据，把所有研究的宏观物体视为有明显界面的连续介质系统，而**不考虑**其内部具体的微观结构，通过数学手段进行严密的逻辑推理及演绎，得出有关物质**各种宏观性质之间的关系、宏观物理过程进行的方向和限度**，从而建立起一套处理热现象的宏观理论，即热力学理论（**Thermodynamics**）。

宏观量：从整体上描述系统的状态量，一般可以直接测量。

如 M 、 V 、 E 等---可以累加，称为广延量。

P 、 T 等---不可累加，称为强度量。

热力学理论历史发展

蒸汽机的进化

- Watt提出热机效率问题和热功当量问题
- 1824 法国工程师N. L. S. Carnot (1796-1832)提出Carnot循环, 研究了热机工作效率.
- 1834 B. Clapeyron(1799-1864)发现了Carnot的工作, 提出Clapeyron定律 (统一了Gay-Lussac定律和Boyle-Mariotte定律).
- 1840-1850提出能量守恒定律并将它精确化:
 - J. R. Mayer(1814-1878), J. P. Joule (1818-1899), H. Helmholtz (1821-1894).
- 1857-1865 平衡态热力学 【德国物理学家R. Clausius (1832-1888)】
 - 发展了热的力学理论.
 - 提出内能的概念, 将能量守恒定律表述为 $Q=dE+pdV$ 的形式.
 - 熵的概念与热力学第二定律(1865).
- 1850-1925 经典唯象热力学最后形成
 - 热力学的数学结构: 接触几何 (Gibbs).
 - 热力学的公理化形式 (Carathéodory).

热力学理论的特点

具有最大的普遍性,可应用于任何的宏观的物质系统

不同于力学、电磁学,光学等

牛顿力学: 研究系统作为一个整体的机械运动

- 描述物体整体运动的力学坐标: 位置、时间、质量等
- 经典力学的目的: 依据牛顿定律找出各力学坐标之间的关系

热力学: 研究系统内部状态与宏观性质的关系

- 描述系统状态的热力学坐标: 压强、体积、温度等
- 热力学的目的: 依据热力学定律找出各热力学参量间的关系

热力学理论的局限性

- 只适用于粒子数很多的宏观系统；只在统计意义下适用
- 把物质看为连续体，不考虑物质的微观结构；
- 它不能揭示热现象的本质：
 - (1) 它只能说明应该有怎样的关系，而不能解释为什么有这种基本关系；
 - (2) 它主要研究物质在平衡态下的性质。它不能解答系统如何从非平衡态进入平衡态的过程；

要解释原因，须结合物质微观模型，利用分子动理论或统计力学方法予以解决。

热运动 A few facts

1. 宏观物体是由大量分子组成的

通常条件（温度为室温，压强为**1atm**）下：

组成气体的分子数密度 **$10^{19}/\text{cm}^3$** （数量级）

组成液体、固体的分子数密度 **$10^{22}\sim 10^{23}/\text{cm}^3$** （数量级）

2. 分子的热运动及其实验事实

组成宏观物体的大量分子之间存在空隙，并且进行无规则热运动

- 扩散现象：由化学组分空间分布不均匀引起。

例：颜色扩散，钢铁掺碳的工艺，
半导体掺杂工艺等



热运动

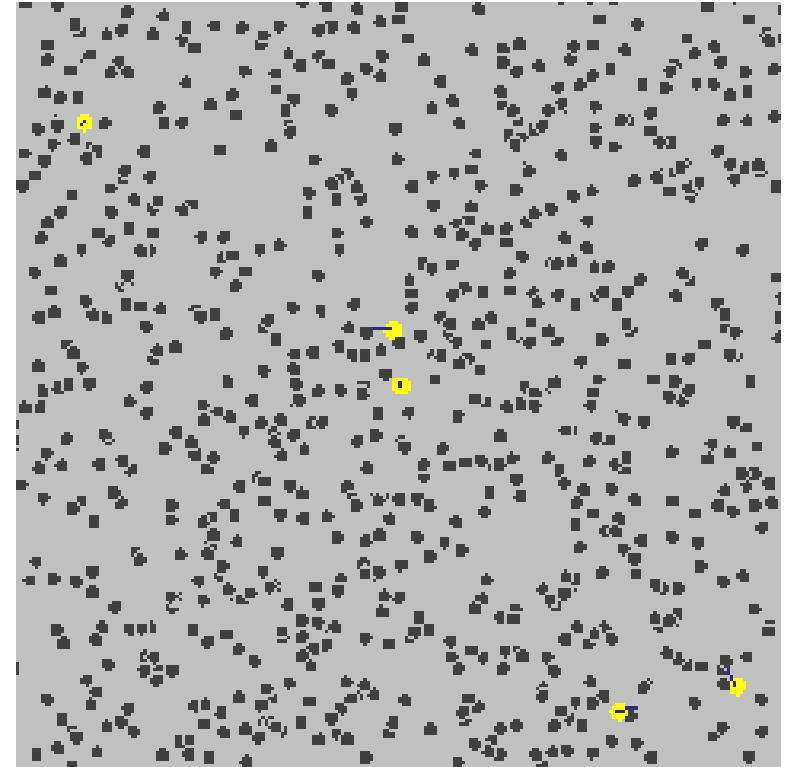
分子的热运动及其实验事实

■ 布朗运动

由于花粉微粒受到周围分子碰撞不平衡而引起的，从而为分子无规则运动的假设提供了十分有力的实验依据。

与物体冷热直接相关的大量分子无规则运动，称为分子的热运动。

一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现。



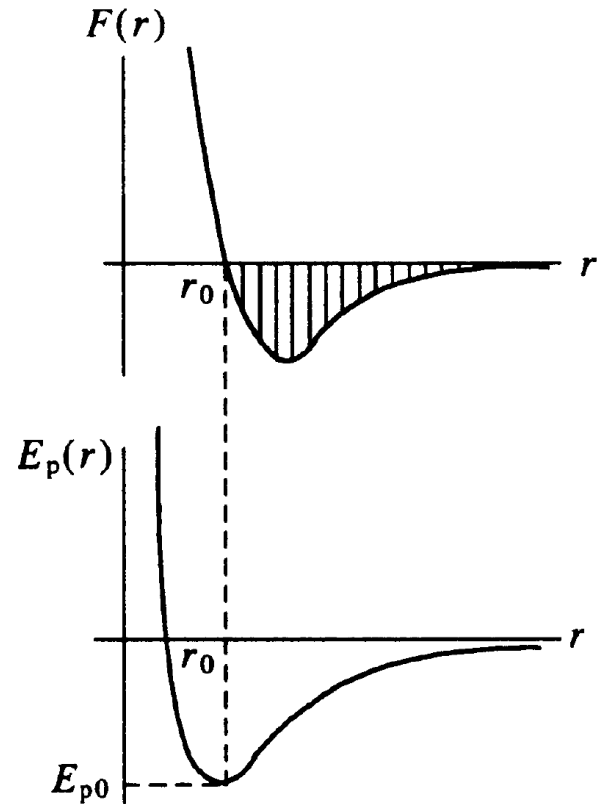
固体中的热振动

分子在远离时相互吸引，在靠近时急剧排斥。由于分子力是一种保守力（因其起源为电磁相互作用），所以可以定义**分子作用力势能**，其图像和分子间相互作用力的关系如右图。

液体和固体中分子的振动就是利用分子力这一特性来解释。

宏观物体内分子的热运动与分子间的相互作用力，是决定物体各种宏观性质的两个**基本因素**。

在**气体**情况下，分子热运动占据主导因素，而在**固体、液体**中分子之间的相互作用力成为主导因素。



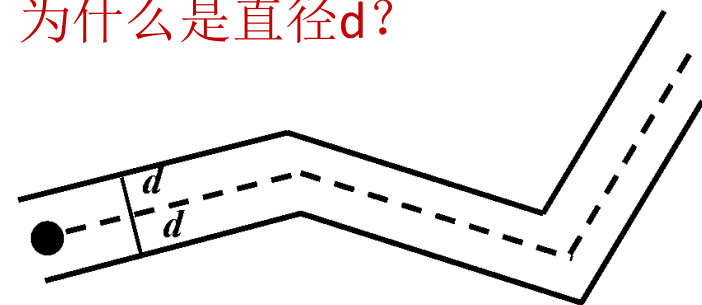
热运动的特征

分子间存在相互作用，不断地作相互碰撞，碰撞频率较高，因此分子直线运动路程不大。碰撞导致了杂乱的运动

平均碰撞频率 (Z)：单个分子在单位时间内与其它分子的平均碰撞次数

单个分子在单位时间内平均碰撞的分子都位于以 $\delta = \pi d^2$ 为截面， \bar{v} 为长度的曲折圆桶内，故平均碰撞频率为

什么是平均速度 \bar{v} ?
为什么是直径 d ?



$$Z = n\bar{v}\pi d^2 \quad (\text{如果考虑相互运动, 则频率要乘以}\sqrt{2}) \quad \text{怎么来的?}$$

热运动的特征

► 平均自由程 ($\bar{\lambda}$) 进一步可求出气体中单个分子连续两次同其它分子碰撞之间平均通过的距离

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}$$

分子的平均自由程

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2}$$

例1. 试估算在标准状况下，氮气内大量分子的热运动情况。

解：标准状况下，氮体分子

$$p=1\text{atm}=101325\text{N/m}^2$$

$$\mu=28\times 10^{-3}\text{kg/mol}$$

$$v_0=22.41\times 10^{-3}\text{m}^3/\text{mol}$$

$$Z = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v} \approx 9.4 \times 10^9 / \text{s}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} \approx 5.3 \times 10^{-6} \text{cm}$$

氮体分子的数密度

$$n = 2.5 \times 10^{25} / \text{m}^3$$

其中，氮气分子有效直径(d) 大约是4埃

结论：通过大量分子的热运动、分子间以及分子与器壁的频繁碰撞，气体分子将最终趋于完全无序的均匀分布状态。

热运动的特征

◆ 固体或液体宏观物体系统: 分子间的作用力强, 分子的空间排列有一定规则性, 但分子仍然在其平衡位置附近永不停息的振动, 称为热振动。

分子的热振动也是混乱与无序, 表现在各个分子热振动振幅、振动周期、振动方向互不相同, 同一分子不同时刻也不相同, 所以混乱与无序也是大量分子热振动的基本特征。

因此, 不论是气体、液体还是固体, 其内部大量分子总是在不停地进行着热运动, 其热运动形式可能有所不同, 但混乱与无序是大量分子热运动的共同特征。

分子运动论的历史发展

- 古希腊和古罗马的原子论：德谟克利特，卢克莱修《物性论》
- 用分子运动解释热的思想：F. Bacon(1561-1626)，Kepler (1572-1630)，L. Euler(1707-1783)
- 1738 瑞士数学家D. Bernoulli (1700-1782) 压强的分子解释(在其著作《流体动力学》中)。
- 1856 德国物理学家A. Krönig (1822-1879) 温度与动能的关系。
- 1860-1866 苏格兰物理学家J. C. Maxwell(1831-1879)提出Maxwell分布律，可逆性问题，Maxwell妖
- 1868-1906 奥地利物理学家L. Boltzmann(1844-1906)用统计方法研究热力学
 - Boltzmann分布，Boltzmann方与热力学系统的演化。
 - 熵的微观定义，关于熵增加的H-定理。遍历假说。
- 1883—1892 法国数学家H. Poincare(1850--1912)。
 - 动力系统；回归定理；看作无碰撞连续介质的气体和它的演化。
- 1905 A. Einstein(1879-1955)布朗运动

统计力学(Statistical Mechanics)

统计力学：热学的微观描述

研究对象：由大量热运动分子所组成的宏观物体

研究方法：大量分子热运动所遵循的统计规律

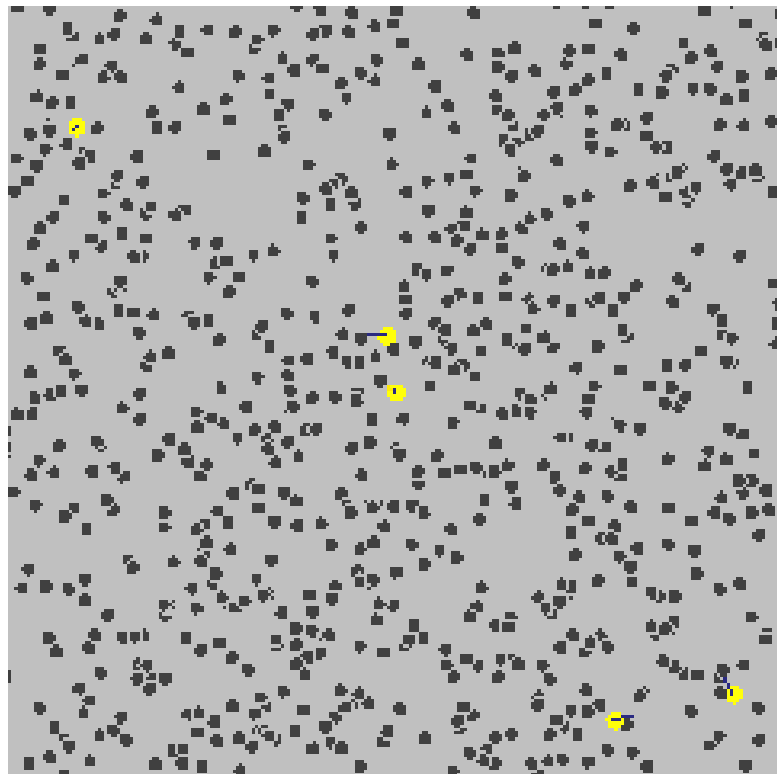
物理量：描述热现象的宏观量所对应的微观量的统计平均值(实验测量值以及它们之间的关系)

局限性：数学太难，由此而作出简化假设（微观模型）后所得到的理论结果常与实验不能完全符合。

统计力学的历史发展

- 1900 德国物理学家M. Planck(1859-1947) 量子论的诞生
- 1902 美国物理学家J. W. Gibbs(1839-1903)统计力学的数学理论
 - 哈密顿系统中的测度、分布以及它们的演化.
 - 作为不变测度的平衡状态.
- 1924 Bose-Einstein统计
- 1926 Fermi-Dirac统计
- 1926 奥地利物理学家E. Schrödinger(1887-1961) 量子统计力学

热 - 温度



温度是对微观运动的统计描述

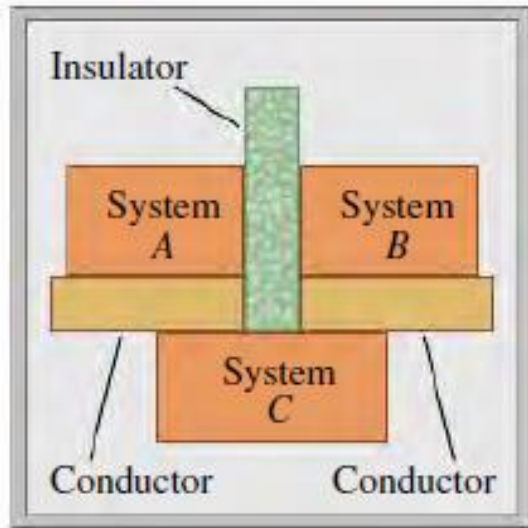
- 温度
- 玻尔兹曼统计分布

温度

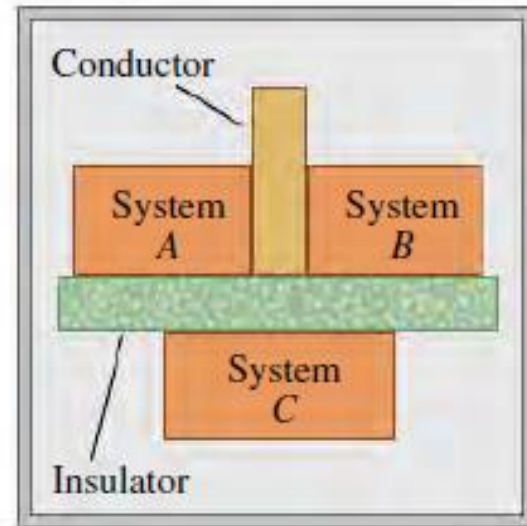
温度的概念起源于比较 – 冷 v.s. 热

日常认识中, “热” – 能量 – 是可以传递的。

(a) If systems A and B are each in thermal equilibrium with system C ...



(b) ... then systems A and B are in thermal equilibrium with each other.

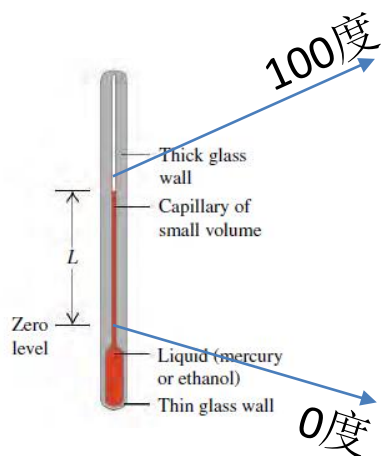


The zeroth law of thermodynamics: If C is initially in thermal equilibrium with both A and B, then A and B are also in thermal equilibrium with each other.

Two systems are in thermal equilibrium *if and only if* they have the same temperature.

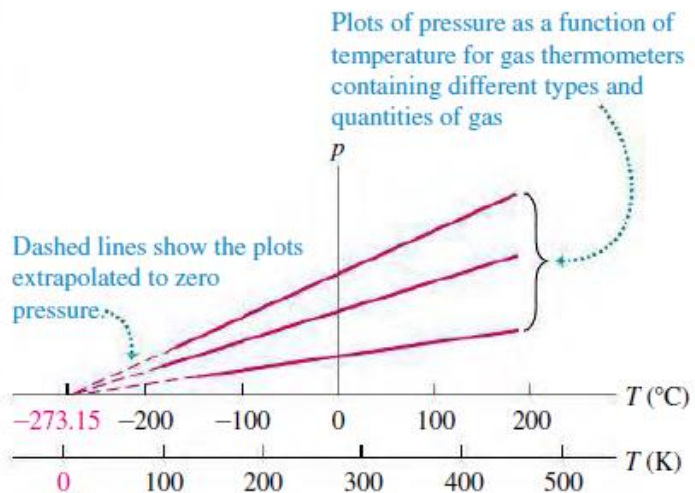
温度的定标

起源于比较冷热



实验发现温度有绝对意义，-273.15度 v.s. 0 Kelvin

(b) Graphs of pressure versus temperature at constant volume for three different types and quantities of gas



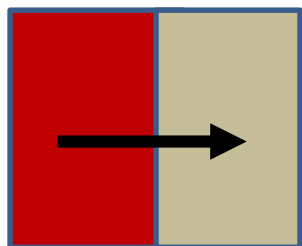
The extrapolated plots all reach zero pressure at the same temperature: -273.15°C.

气体的p-T方程外推

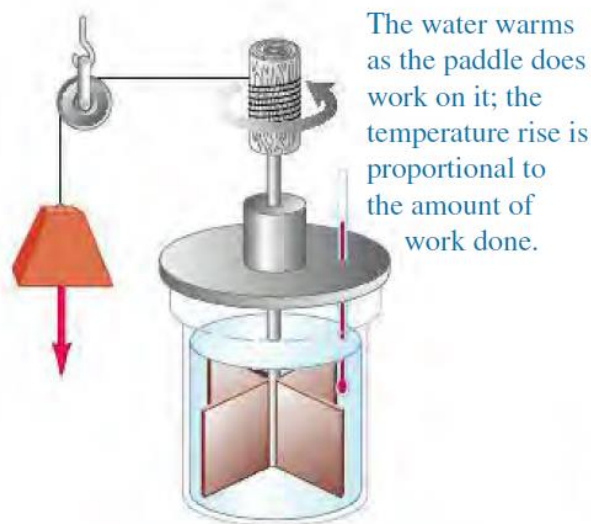
	常压下固化温度(K)
H2O	273.15
O2	54.36
H2	14.01
He	?
N2	63
CO2	194.65

$$\text{Kelvin temperature } T_K = T_C + 273.15 \text{ Celsius temperature}$$

温度-能量的标度



热素？



注入能量 \rightarrow 温度升高：温度是体系“某种”能量的标度。

能量：焦耳 J \sim 温度：开尔文 K

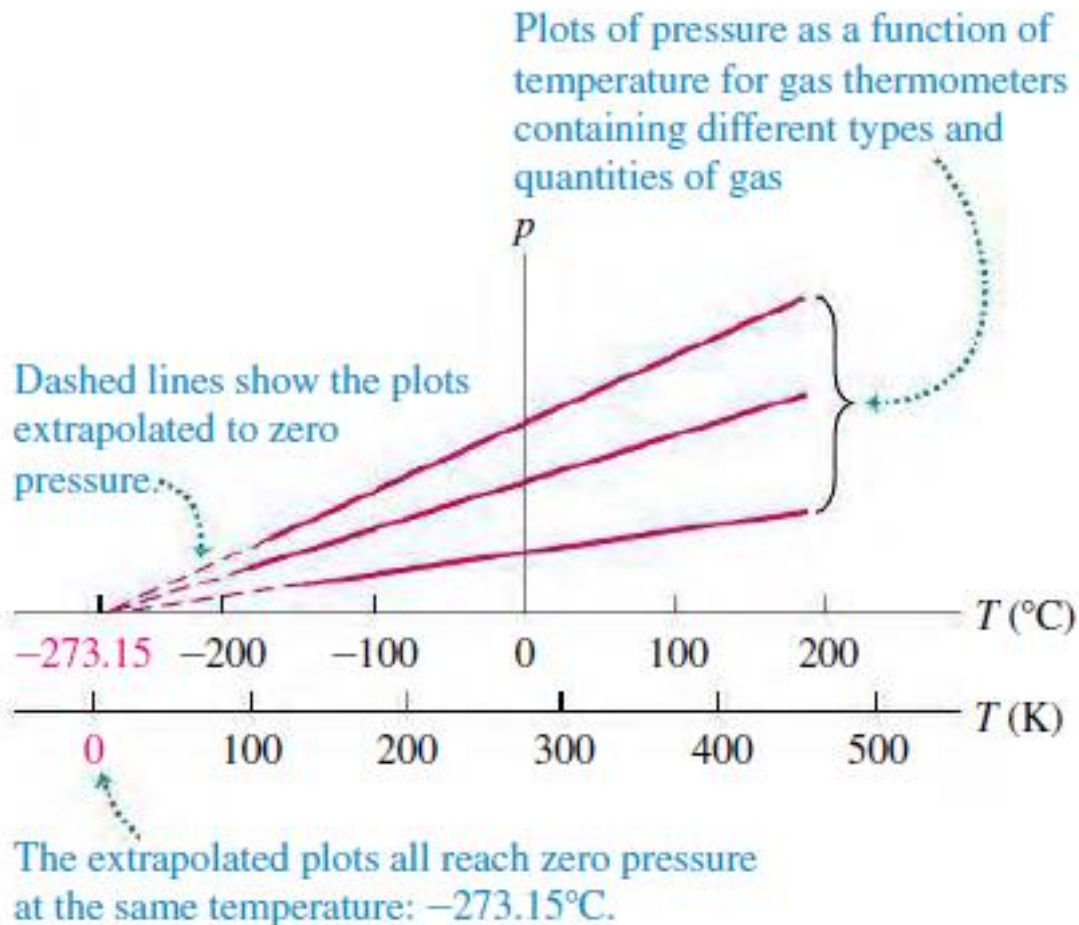
温度对应的对象：

- 不对应单个分子，原子或质点。

如何理解“局域”温度？
- 大量分子（粒子）的集体效应在宏观上表现为物体的热现象和热性质。
- 温度是对集体对象的统计性质的标度。

温度 - 能量的标度 - 理想气体方程

(b) Graphs of pressure versus temperature at constant volume for three different types and quantities of gas



p 正比于 T ,
引入了温度的定义。

温度 - 能量的标度 - 理想气体方程

理想气体方程

Ideal-gas
equation:

$$pV = nRT$$

Gas pressure → p ← Absolute temperature of gas
Gas volume → V ← Gas constant
Number of moles of gas → n ←

1. The volume V is proportional to the number of moles n . If we double n , keeping pressure and temperature constant, the volume doubles.
2. The volume varies *inversely* with the absolute pressure p . If we double p while holding the temperature T and number of moles n constant, the gas compresses to one-half of its initial volume. In other words, $pV = \text{constant}$ when n and T are constant.
3. The pressure is proportional to the *absolute* temperature T . If we double T , keeping the volume and number of moles constant, the pressure doubles. In other words, $p = (\text{constant}) \times T$ when n and V are constant.

Gas constant $8.31446261815324 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

理想气体为假想的气体。假设气体分子本身不占有体积（无转动），气体分子持续以直线运动（无相互碰撞），并且与容器器壁间发生弹性碰撞，因而对器壁施加压强，气体分子间无作用力，气体分子的平均能量与开尔文温度成正比。适用理想气体状态方程。

分子运动学模型—理想气体

18.12 For a molecule to strike the wall in area A during a time interval dt , the molecule must be headed for the wall and be within the shaded cylinder of length $|v_x| dt$ at the beginning of the interval.

- dt 时间内撞到A截面的分子数目：
(气体足够稀薄，同一分子不会发生多次碰撞)

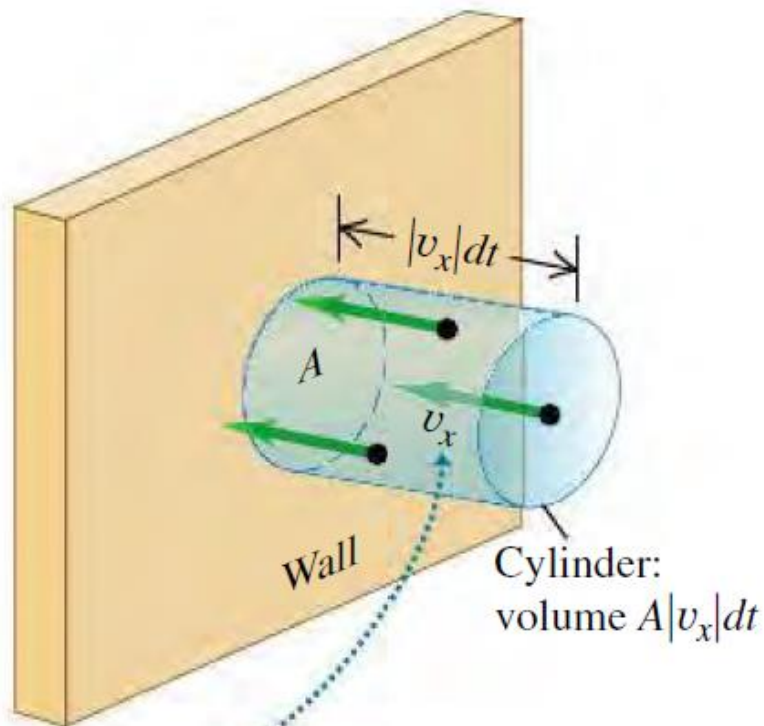
$$\frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right) (A |v_x| dt) \quad \text{为什么有1/2?}$$

- dt 时间气体的动量改变：

$$dP_x = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right) (A |v_x| dt) (2m |v_x|) = \frac{N A m v_x^2 dt}{V}$$

- 动量改变 = 冲量： $F dt$

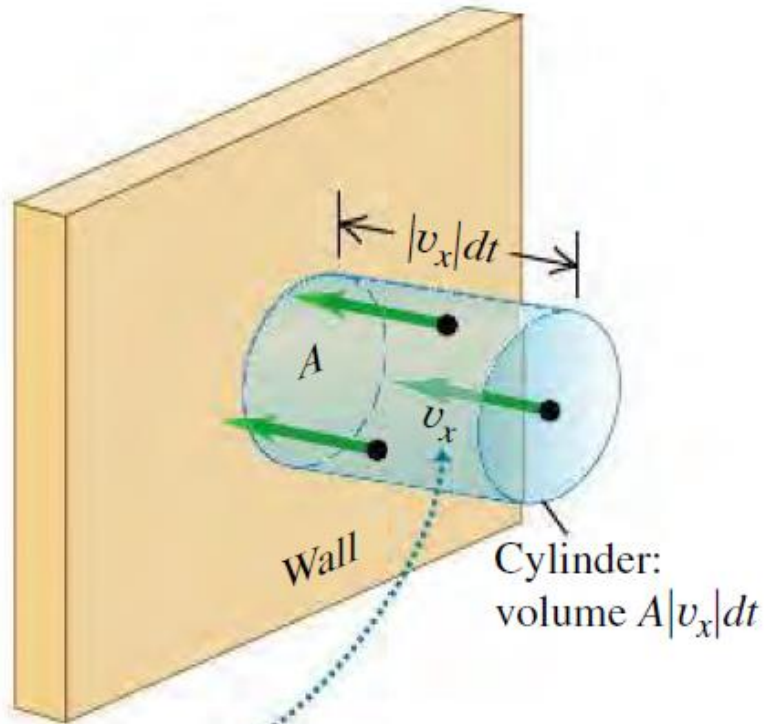
$$\frac{F}{A} = \frac{N m v_x^2}{V} = p$$



All molecules are assumed to have the same magnitude $|v_x|$ of x -velocity.

分子运动学模型—理想气体

18.12 For a molecule to strike the wall in area A during a time interval dt , the molecule must be headed for the wall and be within the shaded cylinder of length $|v_x| dt$ at the beginning of the interval.



All molecules are assumed to have the same magnitude $|v_x|$ of x -velocity.

- 单个分子: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

- 所有分子的统计平均:

$$(v^2)_{\text{av}} = (v_x^2)_{\text{av}} + (v_y^2)_{\text{av}} + (v_z^2)_{\text{av}}$$

$$(v_x^2)_{\text{av}} = \frac{1}{3} (v^2)_{\text{av}}$$

- 理想气体的动力学方程:

(稀薄, 分子为无相互作用质点)

$$pV = \frac{1}{3} Nm(v^2)_{\text{av}} = \frac{2}{3} N \left[\frac{1}{2} m(v^2)_{\text{av}} \right]$$

$$pV = nRT$$

$$\frac{1}{2} m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3nRT}{2N}$$

分子运动学模型—理想气体

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3nRT}{2N}$$

- 等式左边是平动动能，分子处理成质点，无转动。
- n : 摩尔数量； N : 分子数量
- $N/n = 1 \text{ mole}$ 对应的分子数： Avogadro's number N_A

$$N_A = 6.02214129(27) \times 10^{23} \text{ molecules/mol}$$

- R : 理想气体常数 gas constant $8.31446261815324 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

分子运动学模型—理想气体

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3nRT}{2N}$$

Boltzmann constant 玻尔兹曼常数

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/molecule} \cdot \text{K}$$

Average translational kinetic energy of a gas molecule

Mass of a molecule

Average value of the square of molecular speeds

Absolute temperature of gas

Boltzmann constant

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3}{2}kT$$

The diagram illustrates the relationship between the average translational kinetic energy of a gas molecule and its absolute temperature. The equation $\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3}{2}kT$ is shown in the center. Dotted arrows point from the text labels to the corresponding terms in the equation: 'Average translational kinetic energy of a gas molecule' points to $\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}}$, 'Mass of a molecule' points to m , 'Average value of the square of molecular speeds' points to $(v^2)_{\text{av}}$, 'Absolute temperature of gas' points to T , and 'Boltzmann constant' points to k .