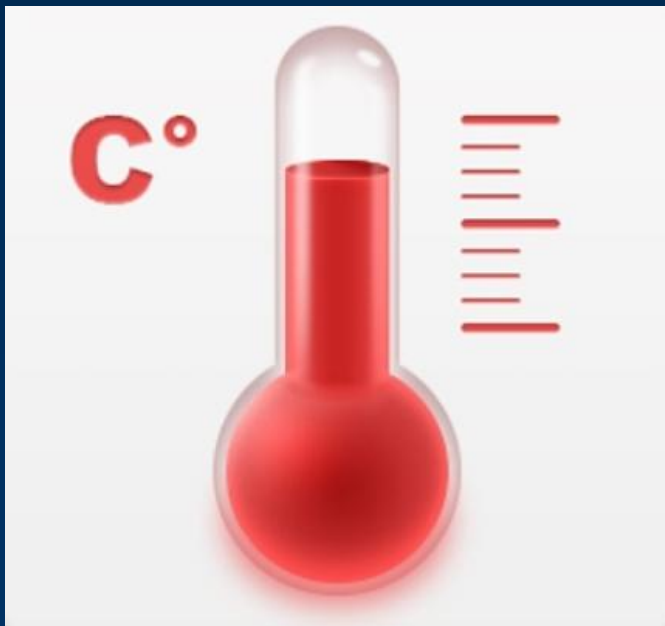


热学



□ 热学： 研究热现象的理论

研究热运动的规律及其对物质宏观性质的影响，以及与物质其它运动形式之间的转化规律的物理学分支。

□ 研究对象： 热现象

物体与温度有关的物理性质及状态的变化。

与物质内部的微观粒子热运动有关的物理现象。

温度计、热胀冷缩、相变、冰箱、蒸汽机、散热器、保温箱

□ 研究方法

宏观方法
(热力学)

以观测和实验总结出发，研究宏观物体的热现象以及其它形式能量之间的转换关系。

微观方法
(统计物理学)

从微观粒子的运动和相互作用出发，应用统计的方法来阐明宏观物体的热学性质。

宏观理论 ---- 热力学

微观理论 ---- 统计物理学

	宏观理论 (热力学)	微观理论 (统计物理学)
研究对象	热现象	热现象
物理量	宏观量(T,P,V,C等)	微观量(m,v,E,p等)
出发点	观察和实验	微观粒子，热运动
方法	逻辑推理 总结归纳	统计平均方法 力学规律
优点	普遍，可靠	揭露本质
缺点	不深刻	无法自我验证
二者关系	热力学验证统计物理学 统计物理学揭示热力学本质	

说明 气体动理论是统计物理学的重要组成部分

热力学的形成和发展

第一阶段：17世纪末到19世纪中叶

累计了大量的实验与观察的结果，并制造出**蒸汽机**，对于“热(Heat)”的本质展开研究与争论，为热力学的理论建立作好了铺垫。在19世纪前半叶，首先出现了卡诺理论，热机理论(第二定律的前身)和功热互换的原理(第一定律的基础)。这一阶段主要为**描述热力学的现象**，并未引进任何的数学算式。

第二阶段：19世纪中叶到19世纪70年代末

此阶段热力学的**第一定律和第二定律**已完全理论化。由于功热互换原理建立了热力学第一定律，由第一定律和卡诺理论的结合，导致热力学第二定律的成熟。另一方面，以牛顿力学为基础的气体动理论也开始发展，但这期人们并不了解热力学与气体动理论之间的关联。

第三阶段：19世纪70年末到20世纪初

这个时间内，首先由波兹曼将热力学与分子动力学的理论结合，而导致**统计热力学**的诞生，同时他也提出非平衡态的理论基础，至20世纪初吉布斯(Gibbs)提出系综理论建立统计力学的基础。

第四阶段：20世纪30年代到今

主要是量子力学的引进而建立了**量子统计力学**，同时非平衡态理论更进一步的发展，形成了近代理论与实验物理学中最重要的一环。

热是人类最早发现的一种自然力，是地球上一切生命的源泉。

—恩格斯

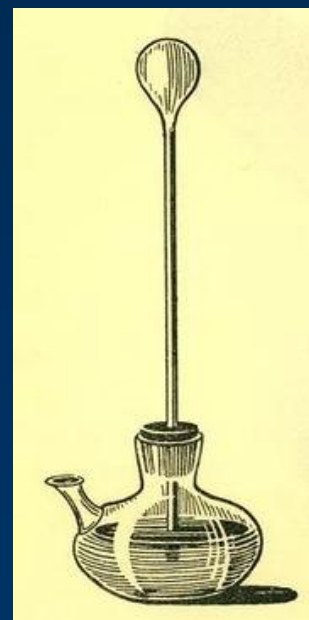
1) 热学上的第一个重要进展是建立了温度的标准。

■ 1593年伽利略用热胀冷缩研制了第一个温度计（气体）

气体——液体（汞、酒精）

■ 1779年，全世界有温标19种。

■ 1854年，开尔文提出开氏温标，得到世界公认。



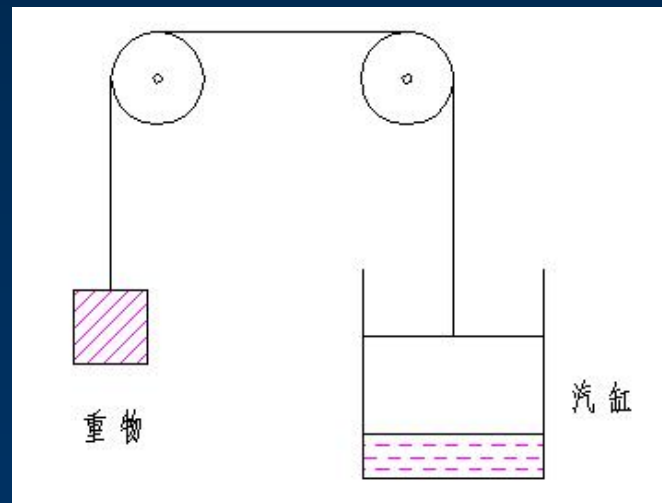
—伽利略的测温仪

2) 热机的发展

1695年，荷兰物理学家惠更斯的学生和助手—法国人巴本（1647-1714）第一个发明了汽缸有活塞的蒸汽机，用以取水和推磨。

十八世纪中期，英国人技工**瓦特**（1736-1819）改进了纽科门机，加了冷凝器，大大增加了蒸汽机的价值，导致了欧洲的工业革命。

1814年，英国煤矿工人**斯蒂芬森**（1781-1848）制造了第一台蒸汽机车，1825年被应用于火车和铁路。



—结构不完善，但它是第一个蒸气在汽缸内作功的机器

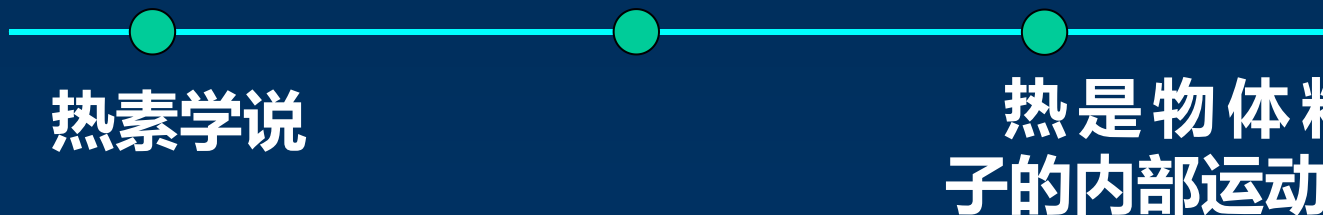
3) 量热学

在18世纪前半叶，人们对什么是温度，什么是热量的概念含糊不清，热学要发展，有关热学的一系列概念就需要有科学的定义。

英国化学家布莱克最早把热量与温度区分开，并发现相同重量不同种类的物质每上升或下降一度时吸热或放热不同，由此产生热容量概念。

热的本质

热质说

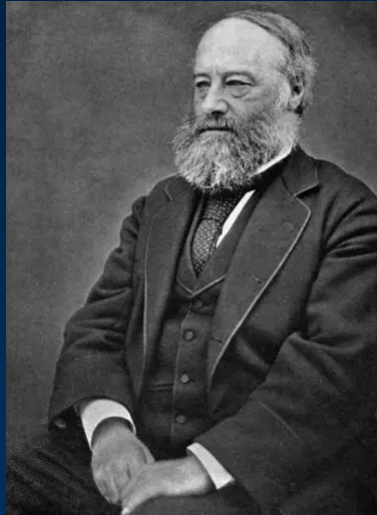


十八世纪八十年代，温度、热量、热容量、潜热等都已确立。量热学从而成为了相对独立的一门学科。

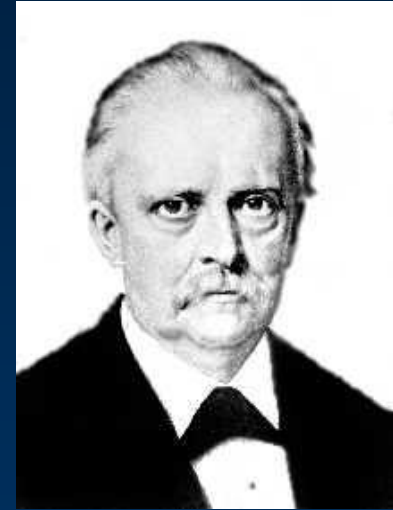
4) 热力学第一定律



迈耶 (R.Mayer)



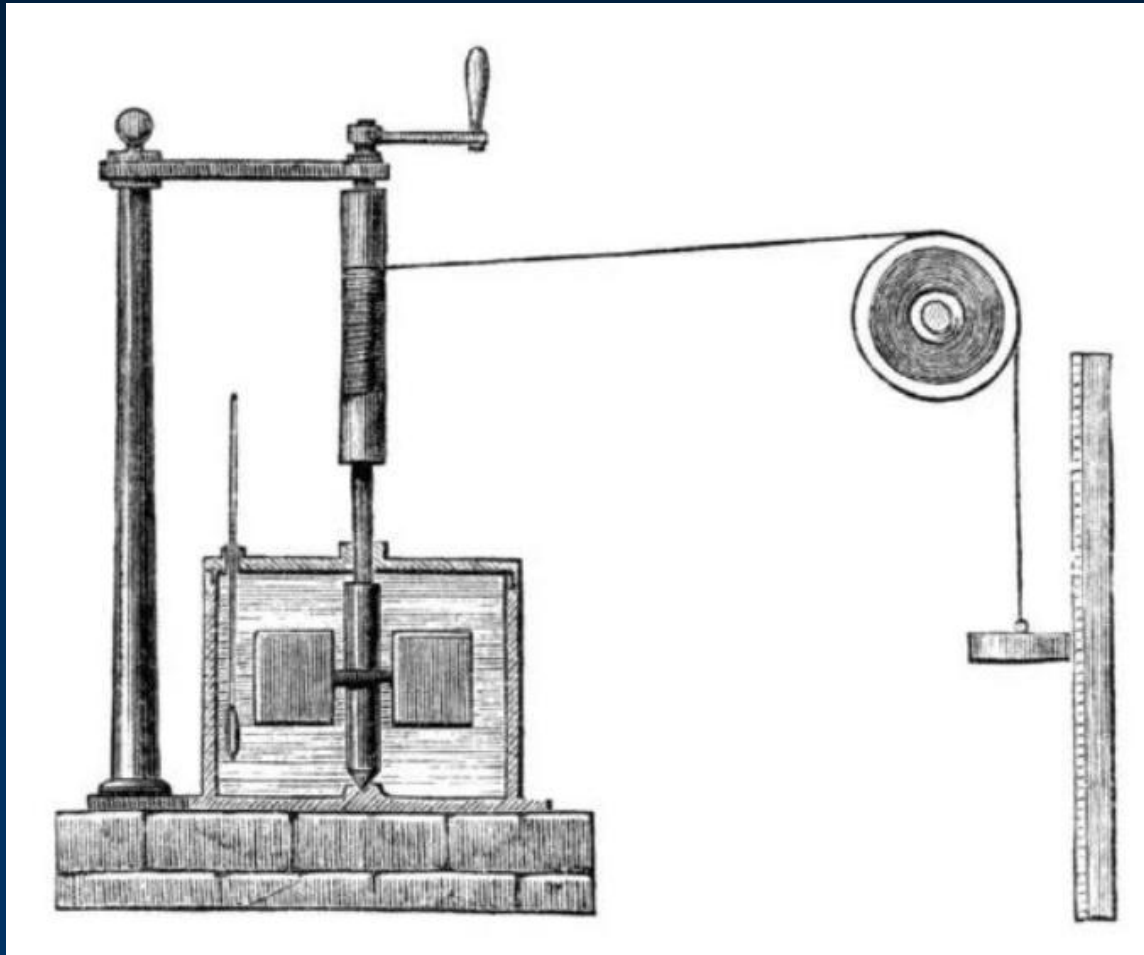
焦耳 (J.Joule)



亥姆霍兹 (H. Helmholtz)

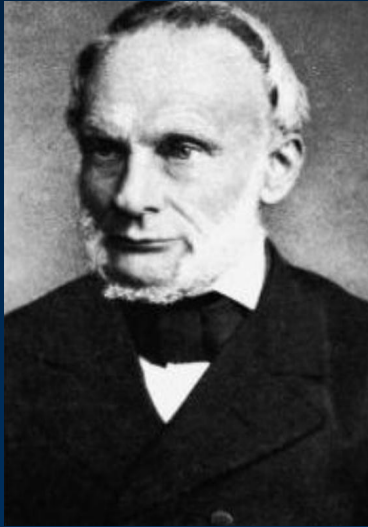
- 人类想不劳而获
- 能量守恒定律
- 第一类永动机不可能制成: $Q = A + \Delta U$

焦耳测定热功当量的实验

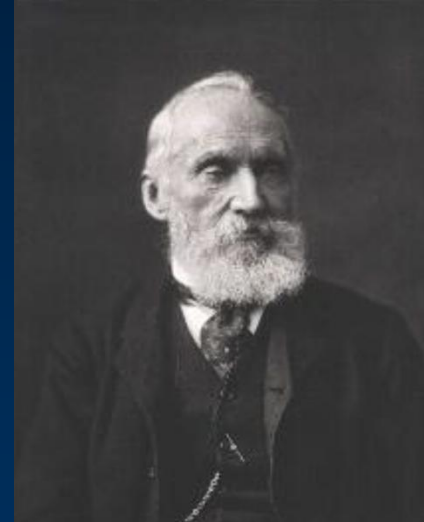


$$1 \text{ cal} = 4.157 \text{ J (4.184 J)}$$

5) 热力学第二定律



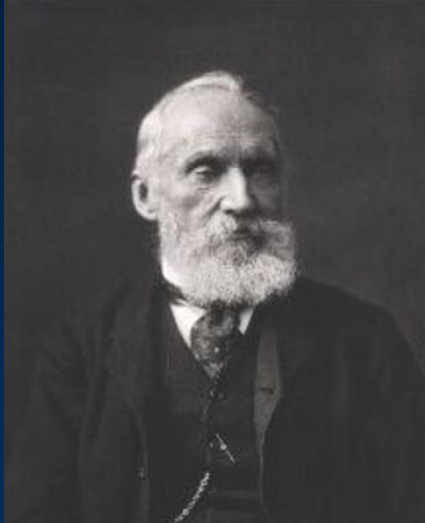
克劳修斯 (R.Clausius)



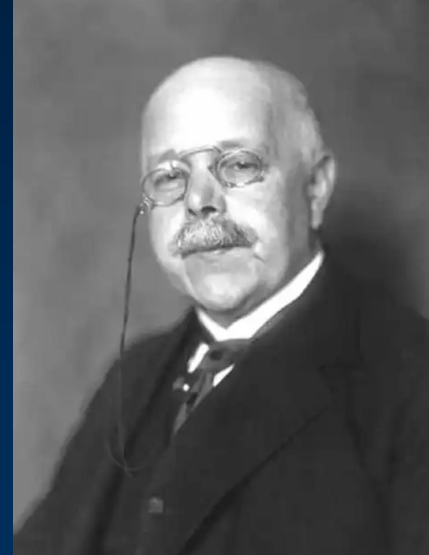
开尔文 (L.Kelvin)

- 与第一定律几乎同时产生
- 第二类永动机不可能制成-热机效率不能达100%
- 引入了熵的概念

6) 热力学第零定律和第三定律



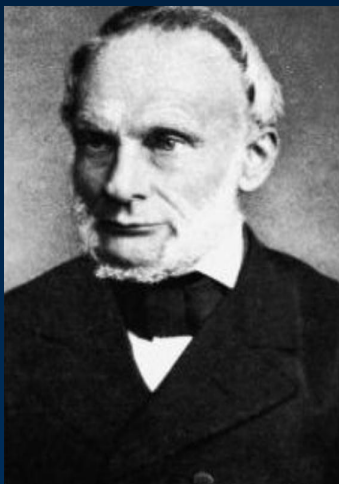
福勒 (F.Fowler)



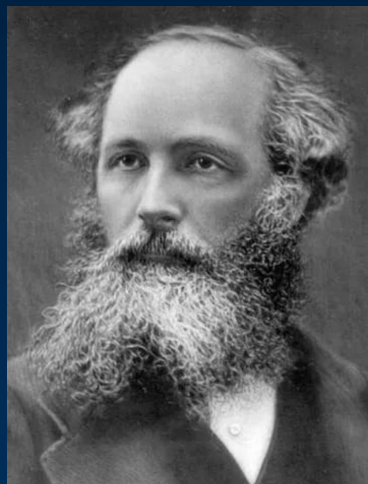
能斯特 (W.Nernst)

- 对热力学体系的完善，对统计物理的发展至关重要；
- 第零定律-温度概念的实验基础
- 第三定律进一步对熵的定义给予补充；

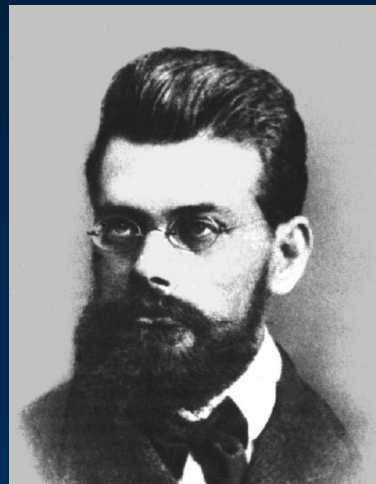
7) 分子物理学和统计力学



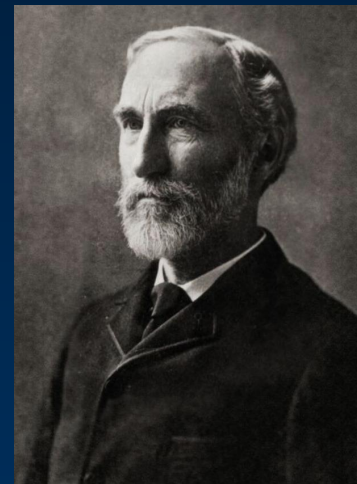
克劳修斯
(R.Clausius)



麦克斯韦
(Maxwell)



玻尔兹曼
(Boltzmann)



吉布斯
(Gibbs)

- 推导出了气体压强公式、引入了平均自由程；
- 麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布律；
- 统计力学基本原理；

1 物体是由大量分子组成的

2 分子运动的基本概念

3 物态

4 热力学系统、温度与温标

5 气体热现象与理想气体状态方程

6 功 热量 内能 热力学第一定律

7 准静态过程中功和热量

8 热力学第一定律

9 循环过程 卡诺循环

10 气体热现象的微观意义

11 能量按自由度均分原理

12 统计规律特征

13 麦克斯韦速率分布定律

基础概念

宏观热力学

重点章节

微观
统计物理学

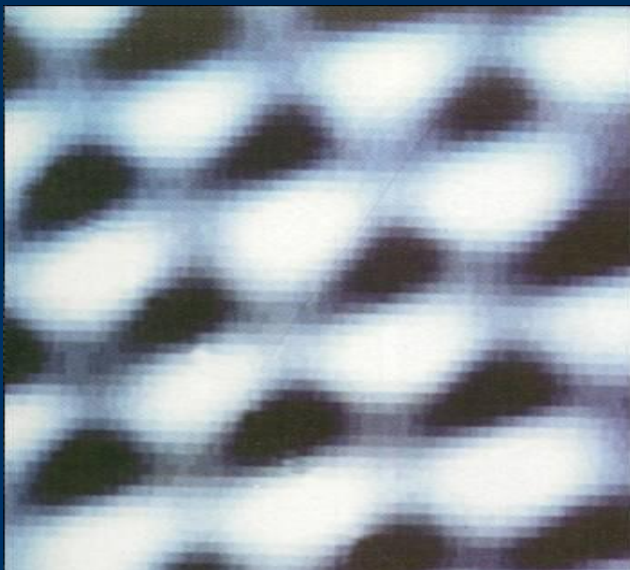
§1 物体是由大量分子组成的

- ◆ 化学中讲的分子是：具有物质的化学性质的最小微粒。
- ◆ 物理中讲的分子是：做热运动时遵从相同规律的微粒，包括组成物质的原子、离子或分子。

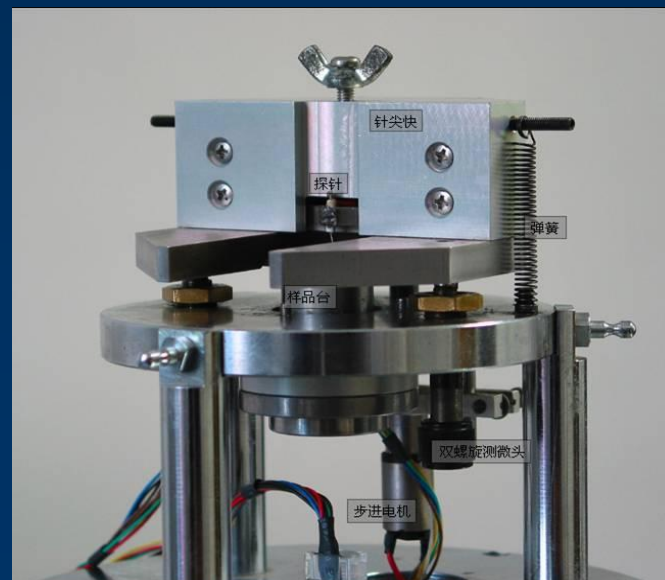
一、分子的大小

组成物质的分子是很小的，肉眼不能直接看到它们，就是用光学显微镜也看不到它们。

石墨表面原子排布



扫描隧道显微镜

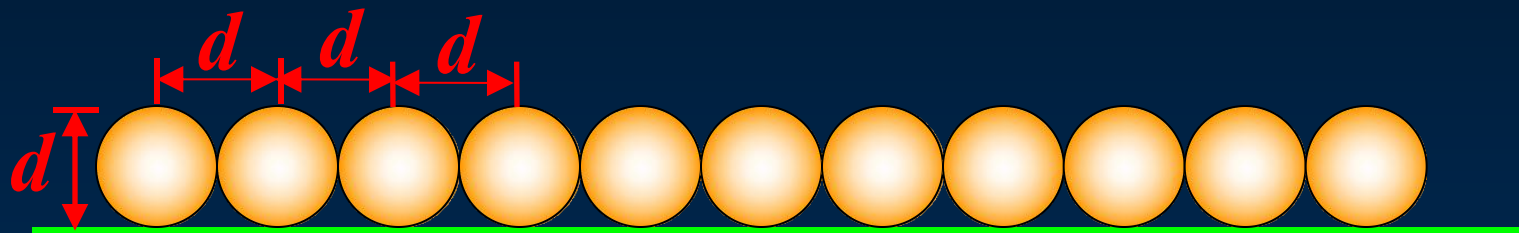


固体、液体



小球模型

$$d = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$$

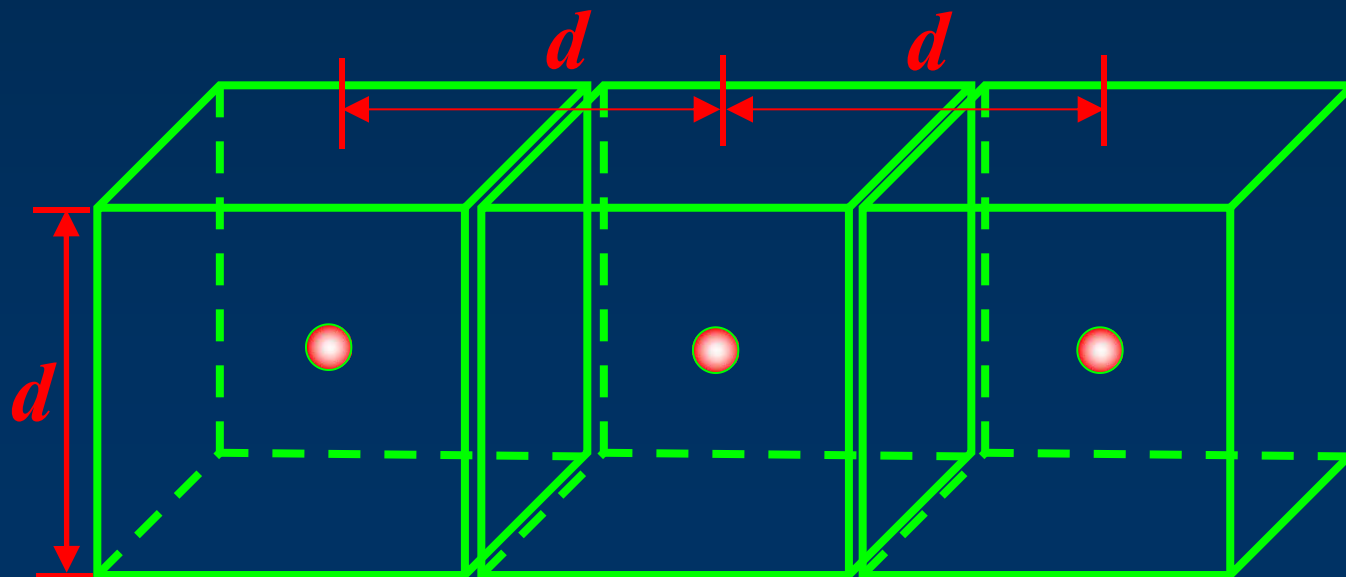


气体



立方体模型

$$d = \sqrt[3]{V}$$



二、阿伏伽德罗常数

1 mol 的任何物质都含有相同的粒子数，这个数就叫**阿伏伽德罗常数**。



例：已知水的摩尔体积是 $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ，每个水分子的直径是 $4 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，设想水分子是一个挨一个排列的，求1mol 水中所含的水分子数。

一个分子的体积： $V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 = 3.0 \times 10^{-29} \text{ m}^3$

1 mol 水中所含的水分子数：

$$N = \frac{1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}}{3.0 \times 10^{-29} \text{ m}^3} = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

计算物质所含的粒子数

例.求:1cm³水中含有的分子数 (1mol 水的体积是1.8×10⁻⁵ m³/mol)

$$N = \frac{V}{V_{\text{摩}}} \cdot N_A = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{1.8 \times 10^{-5}} \times 6.02 \times 10^{23} = 3.34 \times 10^{22} (\text{个})$$

计算分子的质量

例.已知: 水和氢气的摩尔质量分别是 1.8×10⁻²kg/mol 和

2×10⁻³kg/mol, 求水分子和氢分子的质量 (已知 N_A=6.0×10²³mol⁻¹)

$$m_{\text{水}} = \frac{M_{\text{摩}}}{N_A} = \frac{18 \times 10^{-3}}{6 \times 10^{23}} = 3 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m_{\text{氢}} = \frac{M_{\text{摩}}}{N_A} = \frac{2 \times 10^{-3}}{6 \times 10^{23}} = 3.3 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

分子质量的数量级:
10⁻²⁶–10⁻²⁷kg

例.已知：水的摩尔质量是 $1.8 \times 10^{-2} \text{kg/mol}$ ，水的密度是 $1 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ ，求水分子的体积（已知 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ）

$$\rho = \frac{M_{mol}}{V_{mol}} \quad V_{mol} = \frac{M_{mol}}{\rho} \quad V_{\text{分子}} = \frac{M_{mol}}{\rho N_A}$$

不适用于求气体分子的体积

但能计算气体分子所占的空间体积

§2 分子运动的基本概念

一. 宏观物体由大量粒子（分子、原子等）组成，分子之间存在一定的空隙

例如： (1) 标准状态下， 1 cm^3 的空气中包含有 2.7×10^{19} 个分子
(2) 水和酒精的混合

二. 分子在永不停息地作无序热运动

例如： (1) 气体、液体、固体的扩散

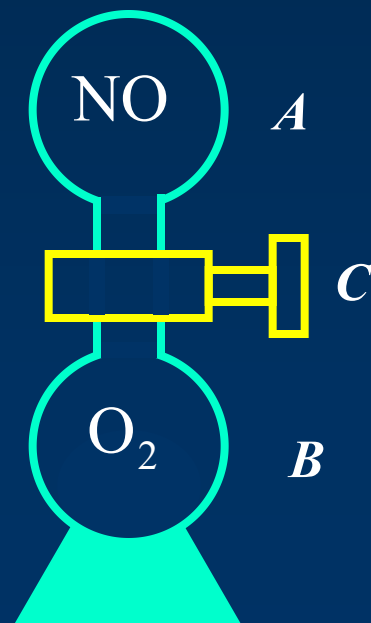
水和墨水的混合

相互压紧的金属板

不同物质相互接触时彼此进入对方的现象叫做扩散

A 分子间有间隙

B 直接说明了组成物体的分子总是不停地做无规则运动,温度越高分子运动越剧烈



气体扩散实验

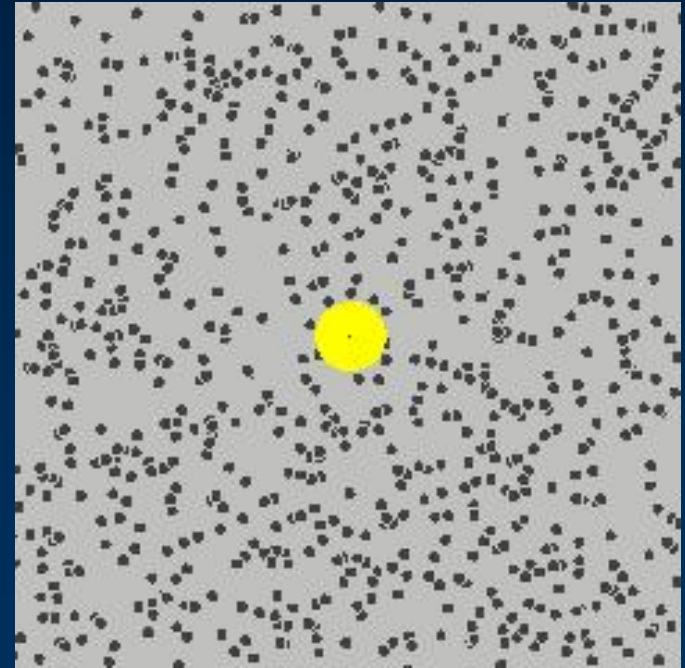
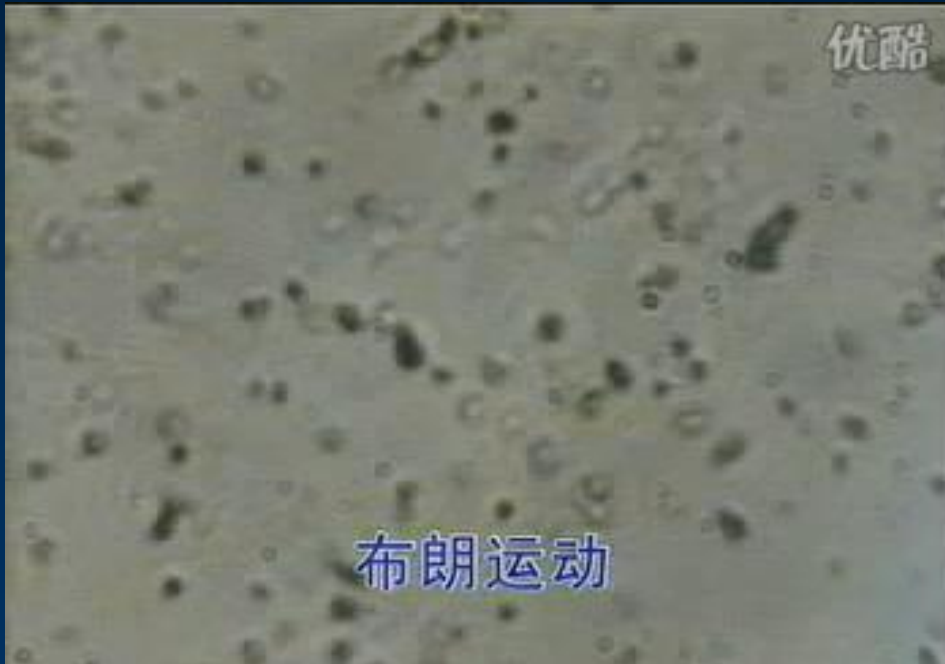


液体扩散实验



(2) 布朗运动（1827年）

悬浮在液体(气体) 中的固体
微粒永不停息的无规则运动



无规则；

永不停息；

温度越高，运动越激烈；

颗粒越小，现象越明显。

扩散现象和布朗运动的区别：

- (1) 扩散现象，指的是不同物质相互接触时，可以彼此进入对方中去的现象。
- (2) 布朗运动，指的是悬浮在液体（气体）中的固体颗粒所作的无规则运动。
- (3) 扩散现象是分子运动的直接证明；布朗运动间接证明了液体分子的无规则运动。

□ 二者都表明分子在永不停息地作无规则的运动，而且温度越高，分子的无规则运动就越激烈。

□ 这说明物体的温度高低是与内部分子无规则运动的剧烈程度直接相关的。

物理学中把物体内部大量分子的无规则运动称为热运动。

三. 分子间的相互作用力

分子力： 吸引力 排斥力

假定分子间的相互作用力有
球对称性时，分子间的相互作用
(分子力) 可近似地表示：

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

排斥力

吸引力

式中 r 表示两个分子间的中心距离， λ 、 μ 、 s 、 t 都是正数，其值由实验确定。

分子间存在引力



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

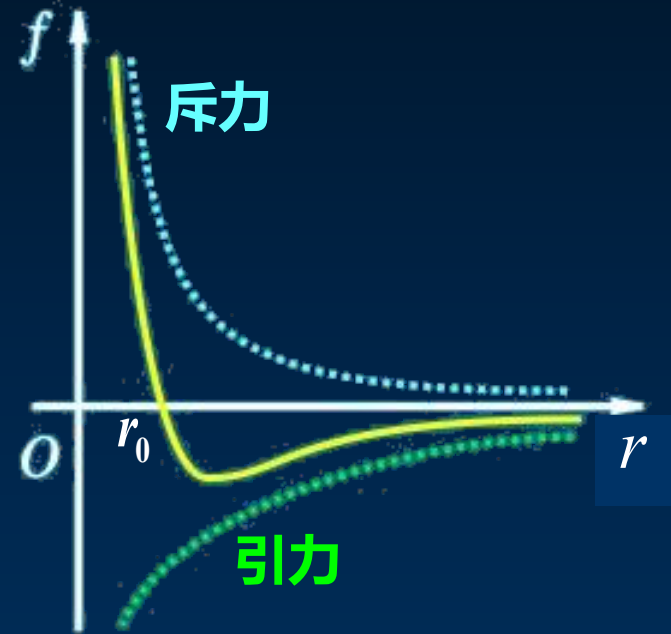
根据分子力与分子间距离关系

$$r = r_0 = \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^{\frac{1}{t-s}} \quad \leftarrow \quad f = 0$$

(平衡位置) $r_0 \approx 10^{-10} \text{m}$

$r > r_0$ 分子力表现为引力

$r < r_0$ 分子力表现为斥力



分子力与分子间距离的关系

气体情况: $r > 10r_0$ 分子力等于0, 分子力是短程力

★ 结论

一切宏观物体都是由大量分子组成的, 分子都在永不停息地作无序热运动, 分子之间有相互作用的分子力。

1 分子间同时存在着引力和斥力，当分子间距增加时，分子间的

- A 引力增加，斥力减小
- B 引力增加，斥力增加
- C 引力减小，斥力减小
- D 引力减小，斥力增加

提交

2

清晨，草叶上的露珠是由空气中的水汽凝结成的水珠，这一物理过程中

- ☐ A 引力消失，斥力增大
- ☐ B 斥力消失，引力增大
- ☐ C 引力、斥力都减小
- ☐ D 引力、斥力都增大

提交

3

关于布朗运动的下列说法中，正确的是

A

布朗运动就是液体分子的热运动

B

布朗运动是悬浮在液体中的固体颗粒内的分子的无规则热运动

C

温度越高，布朗运动越激烈

D

悬浮颗粒越小，布朗运动越明显

提交

§3 物态



分子不停地做无规则运动，它们之间又存在相互作用力
· 分子力的作用使分子聚集在一起，分子的无规则运动又使它们分散开来．这两种作用相反的因素决定了分子的三种不同的聚集状态：
固态、液态和气态．**什么原因呢？**

	固体	液体	气体
单个分子表现			
局部（小区域）表现			
宏观性质			

§4 热力学系统、温度与温标

一. 系统和外界

- **热力学系统** 热力学所研究的具体对象，简称系统。
即由**大量**微观粒子组成的系统，如**气缸中的气体**。
- **外界** 系统以外与系统状态及其变化有关的物体
- **系统与外界可以有相互作用**
例如：做功、热传递、物质交换等
- **系统的分类**
开放系统 系统与外界之间，既有物质交换，又有能量交换。

封闭系统 系统与外界之间，没有物质交换，只有能量交换。

孤立系统 系统与外界之间，既无物质交换，又无能量交换。

二.气体的状态参量

状态参量：描述热力学系统**平衡态**性质的物理量

体积(V) 气体分子热运动所能到达的空间的体积

压强(p) 大量分子与器壁及分子之间不断碰撞产生的宏观效果

温度(T) 大量分子热运动的剧烈程度

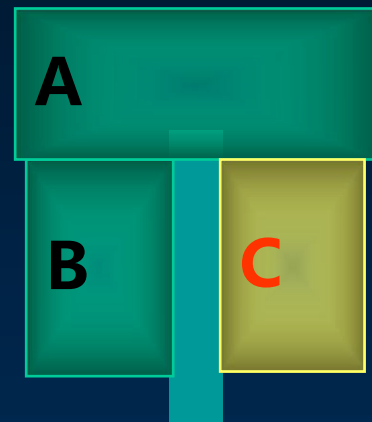
微观上：与物体内部大量微观粒子热运动的剧烈程度相关

宏观上：表示物体的冷热程度

人体触摸衡量？ **不可靠**

● 热力学第零定律：(热平衡定律)

如果两个热力学系统同时和第三个热力学系统处于热平衡，则这两个热力学系统必然彼此平衡。



表明：通过热接触，不同的系统必将达到共同的热平衡状态。

$$T_A = T_C \quad T_A = T_B \quad \longrightarrow \quad T_C = T_B$$

温度的概念：

描述处于同一热平衡状态的所有系统具有相同宏观性质的物理量。

引入温度物理量意义：“同一热平衡状态的所有系统具有的相同的宏观性质”。温度决定一系统是否与其它系统处于热平衡的物理量。

温标 温度的**定量描述**，即数值表示方法

建立温标必须的三个要素：

A 具有测温属性的物质 某物理量随温度变化而单调的、显著的变化
水银温度计，电阻温度计，热电偶温度计

B 温度的固定基点
冰的熔点 0°C ，水沸点 100°C

C 对测温物质随温度的变化给出分度规定

经验温标：利用特定测温物质的特定测温属性建立的温标
摄氏温标与华氏温标

理想气体温标、热力学温标、国际温标、非线性温标

□ 1653年，伽利略制造了**第一支温度计**，以空气为测温物质，由玻璃泡内空气的热胀冷缩表示温度的高低。

□ 1659年，巴黎天文学家布里奥制造出**第一支水银温度计**。

□ 1714年，荷兰气象学家华伦海特制作了**第一批刻度可靠的温度计**。他选用了三个温度固定点：

(1) 冰水和氯化铵混合物的温度为零度；

(2) 32度是冰水混合物的温度；

(3) 96度是人体的温度。

华氏温标
单位 °F

□ 1742年，瑞典天文学家聂耳修斯Celsius引进**百分刻度法**，将水的沸点定为零度，水的冰点定为100度。其同事斯特莫Stromer把这两个温度值倒过来即成为近代所用的**摄氏温标**。

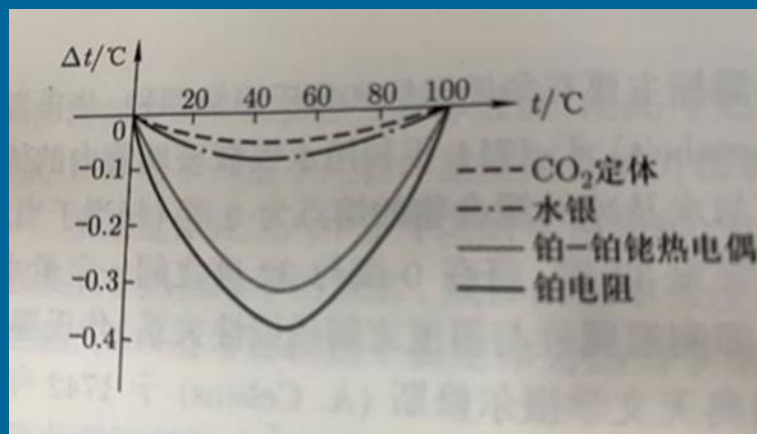
$$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} (^{\circ}\text{F} - 32)$$

经验温标 单位 °C

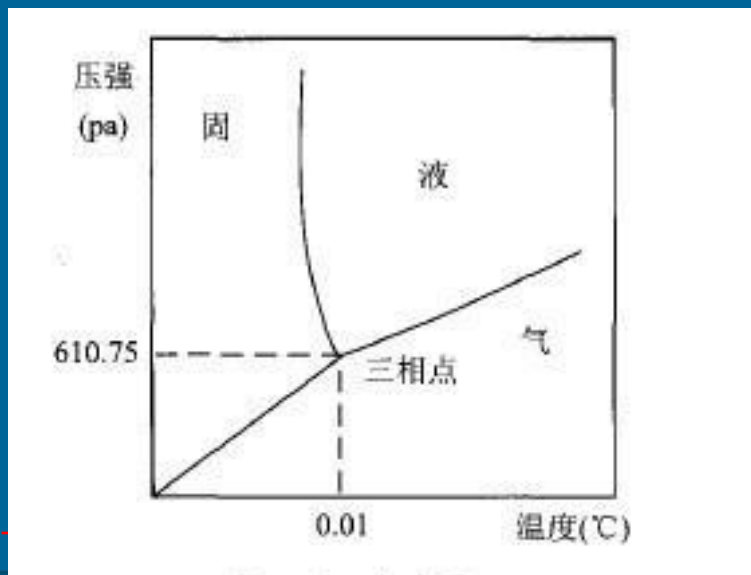
理想温标

热力学温标（开氏温标），符号 T，单位 K

1960年，国际计量大会规定水的三相点温度为 273.16 K



与测温物质有关



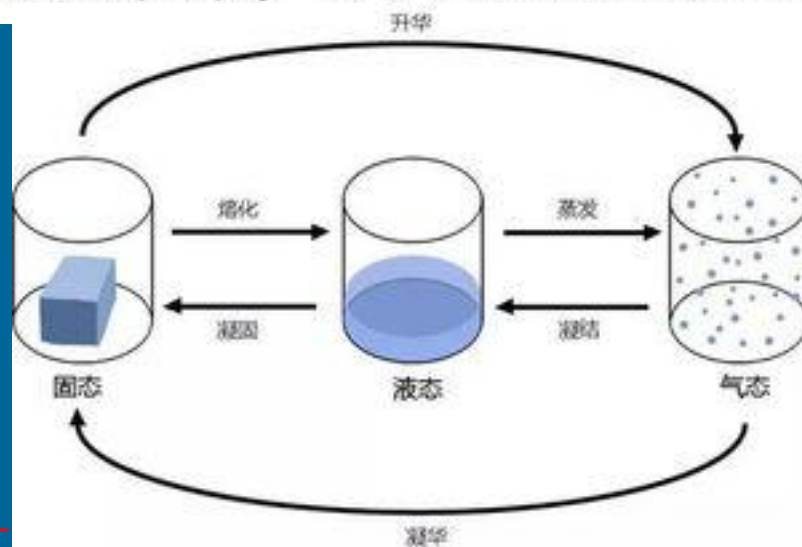
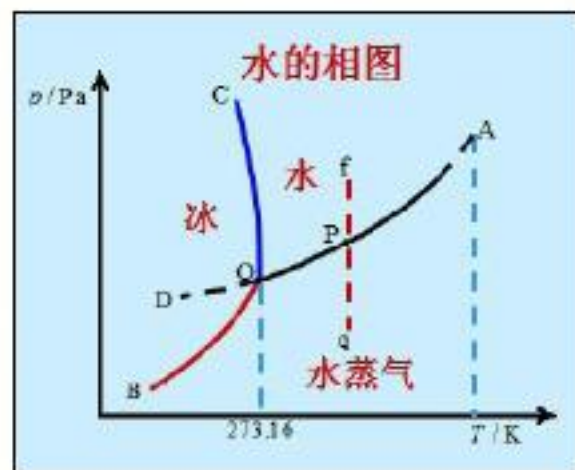
OA 是气-液两相平衡线，即水的蒸气压曲线。它不能任意延长，终止于**临界点 A**，这时**气-液界面消失**。

临界点： $T = 647 \text{ K}$, $p = 2.2 \times 10^7 \text{ Pa}$

高于临界温度，不能用加压的方法使气体液化。

OB 是气-固两相平衡线，即冰的升华曲线，理论上可延长至 0 K 附近。

OC 是液-固两相平衡线，当C点延长至压力大于 $2 \times 10^8 \text{ Pa}$ 时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。

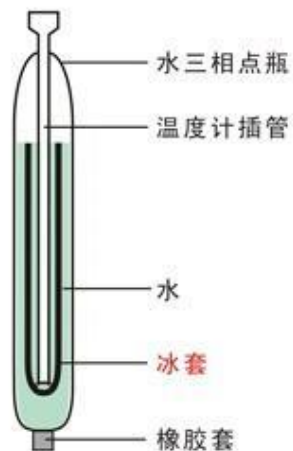
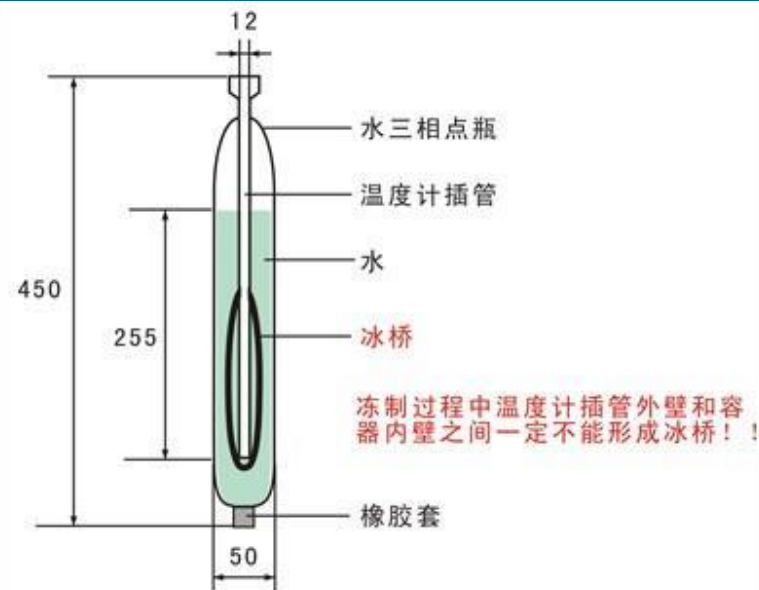
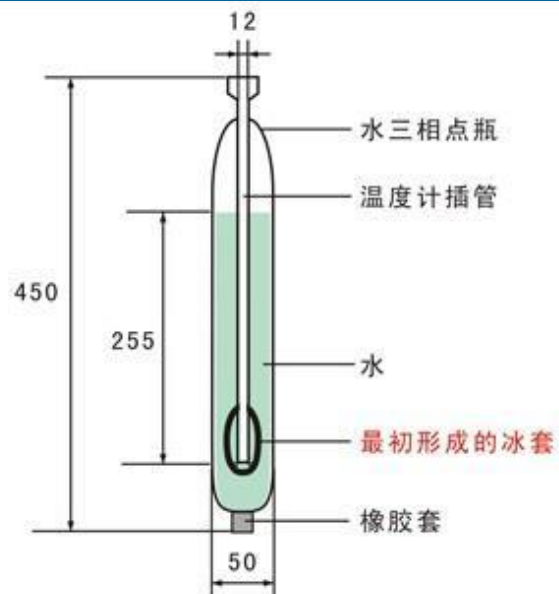


水的三相点温度为 273.16 K



你是否看到过这样的神奇现象

1960年，国际计量大会规定水的三相点温度为 273.16 K



冻制好的水三相点瓶

理想温标 热力学温标（开氏温标），符号 T，单位 K

1960年，国际计量大会规定水的三相点温度为 **273.16 K**

规定：1K 等于水的三相点的热力学温度的 **1/273.16 K**

摄氏温标与热力学温标： $t = T - 273.15 \text{ K}$

人体体温 **36~37.2°C**

地表温度 **-94.5~58°C**

原子弹爆炸 **5000万 °C**

液氦温度 **3-5 K**

自然界最高温值 **4万亿K**

宇宙初期大爆炸

自然界最低温值 **1K**

星际空间深处

➤ 思考：目前人为最低温值

温度仅比绝对零度（-273.15°C）高38万亿分之一摄氏度

三. 平衡态

定义 在没有外界影响的情况下，系统各部分的宏观性质在长时间内不发生变化的状态。

★ 说明

(1) 不受外界影响是指系统与外界不通过做功或传热的方式交换能量，但可以处于均匀的外力场中；如：

处于重力场中气体系统的粒子数密度随高度变化，但它是平衡态。



两头处于冰水、沸水中的金属棒是一种稳定态，而不是平衡态；



1

置于容器内的气体，如果气体内各处压强相等，或气体内各处温度相同，则这两种情况下气体的状态

- ☐ A 一定都是平衡态
- ☐ B 不一定都是平衡态
- ☐ C 前者一定是平衡态，后者一定不是平衡态
- ☐ D 后者一定是平衡态，前者一定不是平衡态

提交

2

气体在状态变化过程中，可以保持体积不变或保持压强不变，这两种过程

- ☐ A 一定都是平衡过程
- ☒ B 不一定是平衡态
- ☐ C 前者是平衡过程，后者不是平衡过程
- ☐ D 后者是平衡过程，前者不是平衡过程

提交

(2) 平衡是热动平衡（宏观，微观）

(3) 平衡态的气体系统宏观量可用一组确定的值(p , V , T)表示

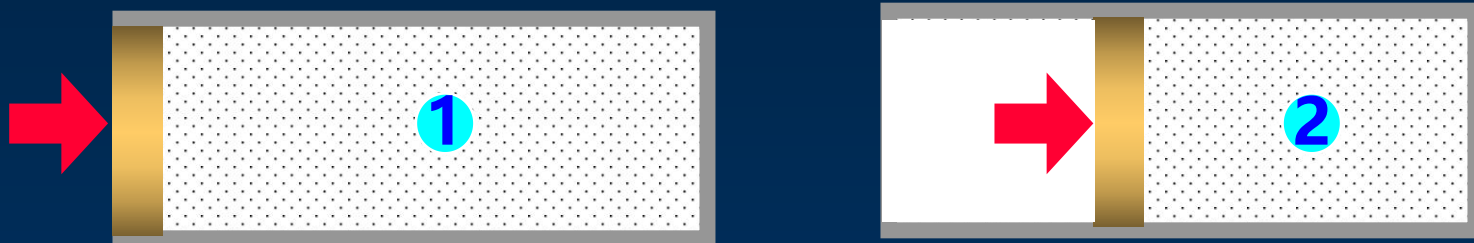
(4) 平衡态是一种理想状态（条件：不受外界影响，宏观性质不随时间变化）。

(5) 热力学平衡态系统必须同时满足三种平衡条件：**力学平衡，热平衡，化学平衡。**

(6) 平衡态是一种理想状态。

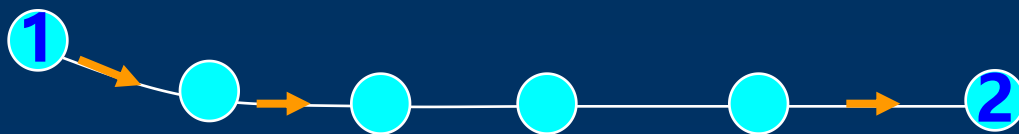
四.准静态过程

热力学过程 热力学系统的状态随时间的变化，简称**过程**



准静态过程

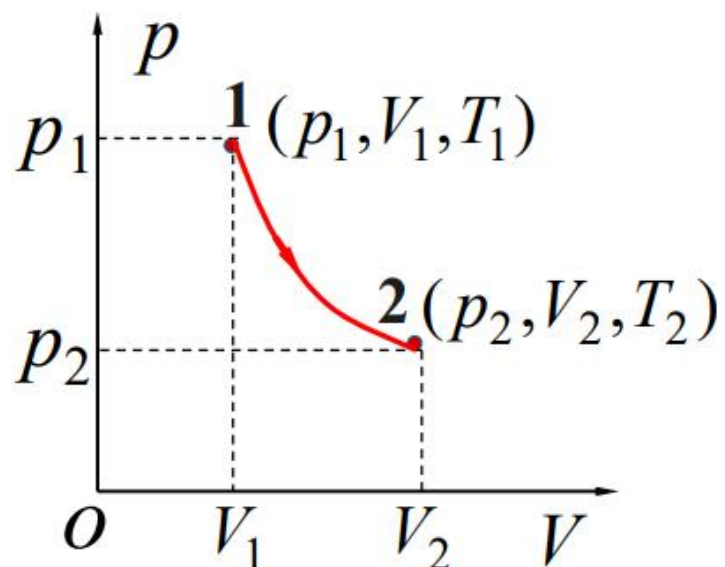
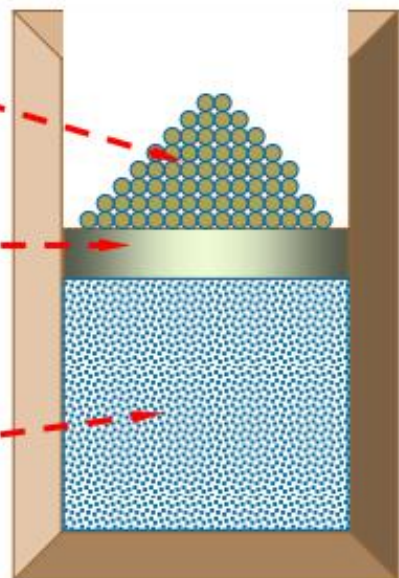
若此过程足够缓慢，在过程进行的每一时刻，系统都无限地接近平衡态。



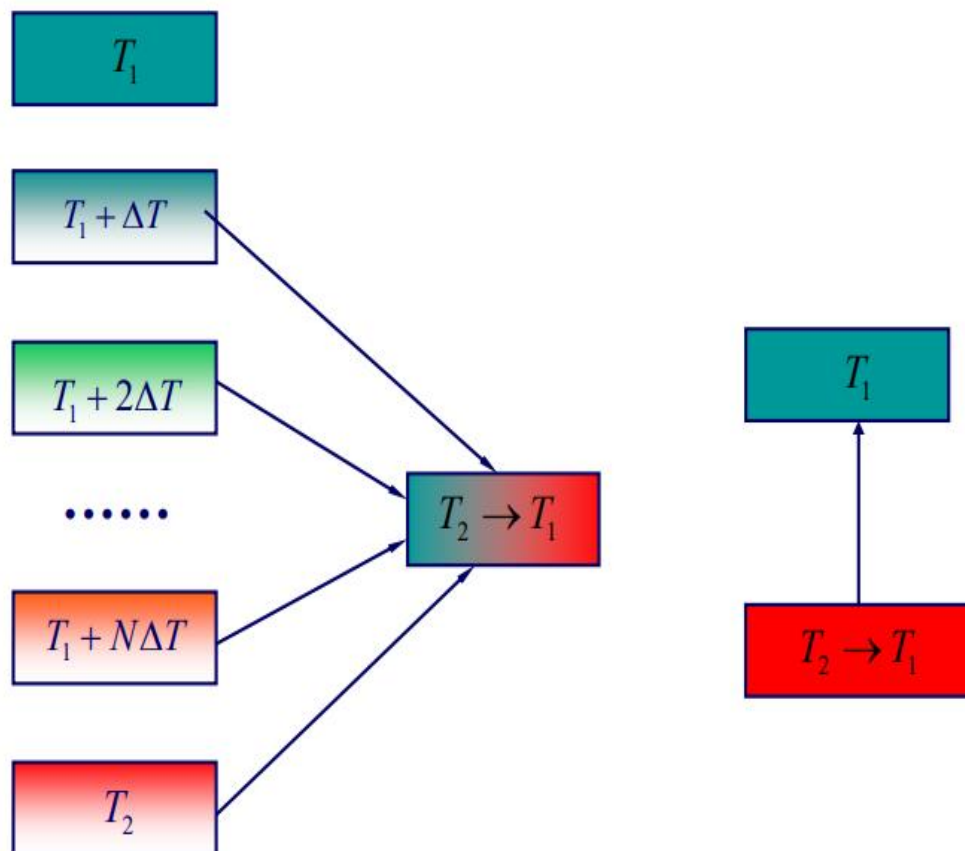
砂子

活塞

气体

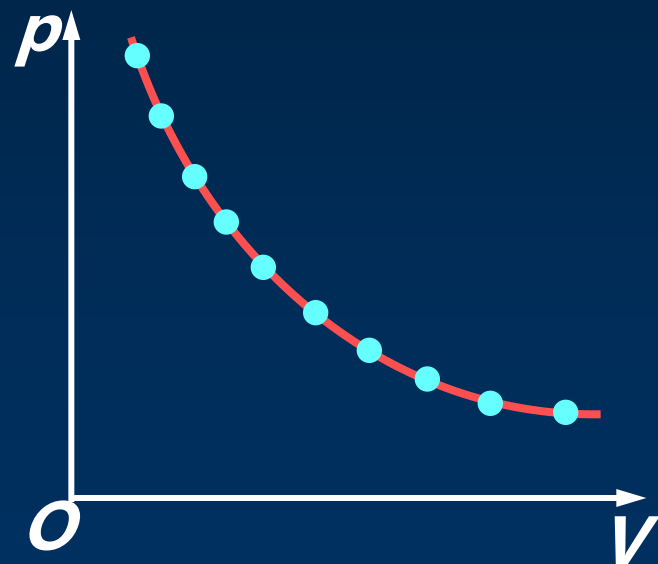
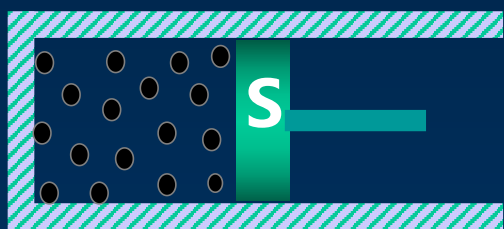


热传导准静态过程与非准静态过程



非准静态过程 系统经历一系列非平衡态的变化过程

实际过程是非准静态过程，但只要过程进行的时间远大于系统的弛豫时间，均可看作准静态过程。如：实际汽缸的压缩过程可看作准静态过程。



说明

- (1) 准静态过程是一个理想过程
- (2) 除一些进行得极快的过程 (如爆炸过程) 外，大多数情况下都可以把实际过程看成是准静态过程；
- (3) 准静态过程在状态图上可用一条曲线表示。 如图

● 准静态过程

在过程进行的每一瞬间，体系都接近于平衡状态，状态参量在整个系统的各部分都有确定的值，整个过程可以看成是由一系列极接近平衡的状态所构成，这种过程称为准静态过程。

● 可逆过程

系统经过某一过程从状态（1）变到状态（2）之后，如果能使系统和环境都恢复到原来的状态而未留下任何永久性的变化，则该过程称为热力学可逆过程。否则为不可逆过程。

可逆过程一定是准静态过程，准静态过程不一定是可逆过程。

在下列各种说法

- (1) 准静态过程就是无摩擦力作用的过程.
- (2) 准静态过程一定是可逆过程.
- (3) 准静态过程是无限多个连续变化的平衡态的连接.
- (4) 准静态过程在 $p - V$ 图上可用一连续曲线表示.

中, 哪些是正确的?

(A) (1)、(2).

(B) (3)、(4).

(C) (2)、(3)、(4).

(D) (1)、(2)、(3)、(4).

关于可逆过程和不可逆过程的判断:

- (1) 可逆热力学过程一定是准静态过程.
- (2) 准静态过程一定是可逆过程.
- (3) 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程.
- (4) 凡有摩擦的过程,一定是不可逆过程.

以上四种判断, 其中正确的是

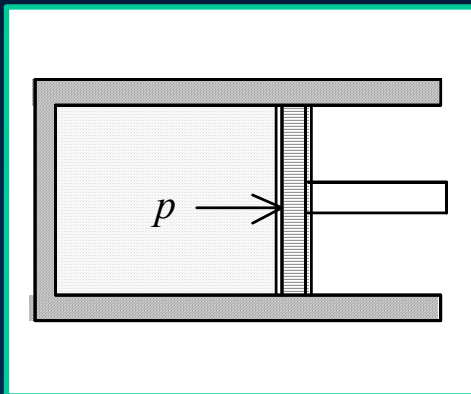
(A) (1)、(2)、(3).

(B) (1)、(2)、(4).

(C) (2)、(4).

(D) (1)、(4).

3 如图所示，当气缸中的活塞迅速向外移动从而使气体膨胀时，气体所经历的过程



- A 是平衡过程，它能用 $p-V$ 图上的一条曲线表示
- B 不是平衡过程，但它能用 $p-V$ 图上的一条曲线表示
- C 不是平衡过程，它不能用 $p-V$ 图上的一条曲线表示
- D 是平衡过程，但它不能用 $p-V$ 图上的一条曲线表示