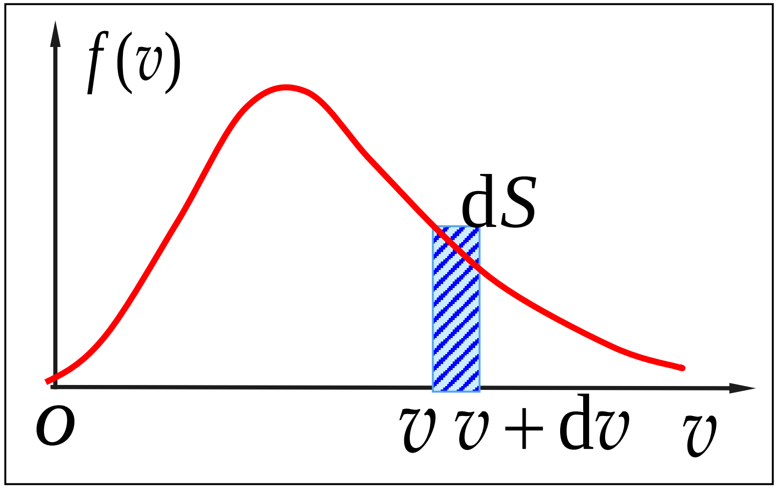
速率分布函数

$$f(v)=\lim_{\Delta v\to 0}\frac{\Delta N}{N\Delta v}=\frac{1}{N}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}v}$$



物理意义：

1）表示在温度为T 的平衡状态下，速率在v 附近单位速率区间 的分子数占总数的比例．

2）表示气体分子的速率处于v附近单位速率区间的概率。

$$\frac{dN}{N}=f(v)dv(=\mathrm{d}S)$$

$$\boxed{dN=Nf(v)dv}$$

—速率位于$v\to v+\mathrm{d}v$ 内分子数占总分子数的比例

归一化条件 $\int_0^N\frac{\mathrm{d}N}{N}=\int_0^\infty f(v)\mathrm{d}v=1(=S)$

计算与速度有关的量 $\bar{v}=\int_0^\infty vf(v)\,dv$

P240 思考题
6-7 6-8

$$f(v)\mathrm{d}v=\frac{\mathrm{d}N}{N}$$

速率位于$v\to v+\mathrm{d}v$内分子数占总分子数的比例

$$Nf(v)\mathrm{d}v=\mathrm{d}N$$

速率位于$v\to v+\mathrm{d}v$内的分子数

$$\int_{v_1}^{v_2}Nf(v)\mathrm{d}v=\Delta N$$

具有速率$v_1\to v_2$之间的分子数

$$\int_{0}^{v_p}f(v)\mathrm{d}v=\frac{\Delta N}{N}$$

速率小于v_p的分子数占总分子数的比例

$$\int_{0}^{\infty}\frac{1}{2}\mu v^2 f(v)\mathrm{d}v$$

分子的平均平动动能

$$\frac{\int_{v_1}^{v_2}vf(v)\mathrm{d}v}{\int_{v_1}^{v_2}f(v)\mathrm{d}v}$$

具有速率$v_1\to v_2$之间分子的平均速度

上页 下页

麦克斯韦速率分布函数

——平衡态理想气体分子速率分布规律

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

玻耳兹曼分布函数

——恒定保守力场下分子数按能量的分布规律

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

$$P = P_0 e^{-E_p / kT}$$

最概然速率（most probable speed）：

$$\frac{df}{dv}=0 \Rightarrow v_p=\sqrt{\frac{2kT}{\mu}}=1.41\sqrt{\frac{kT}{\mu}}=1.41\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

平均速率（mean speed）：

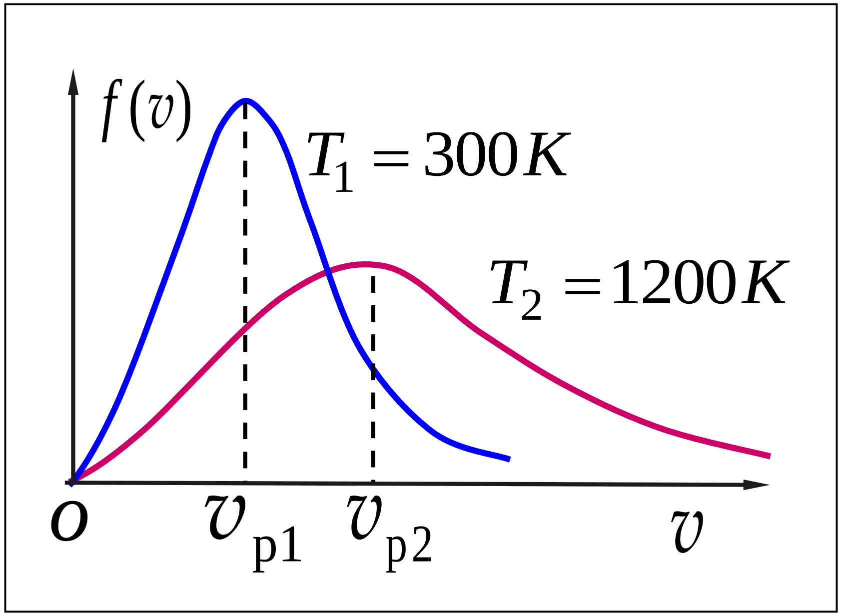
$$\bar{v}=\int_0^{\infty} vf(v)\,dv \Rightarrow \bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}=1.60\sqrt{\frac{kT}{\mu}}$$

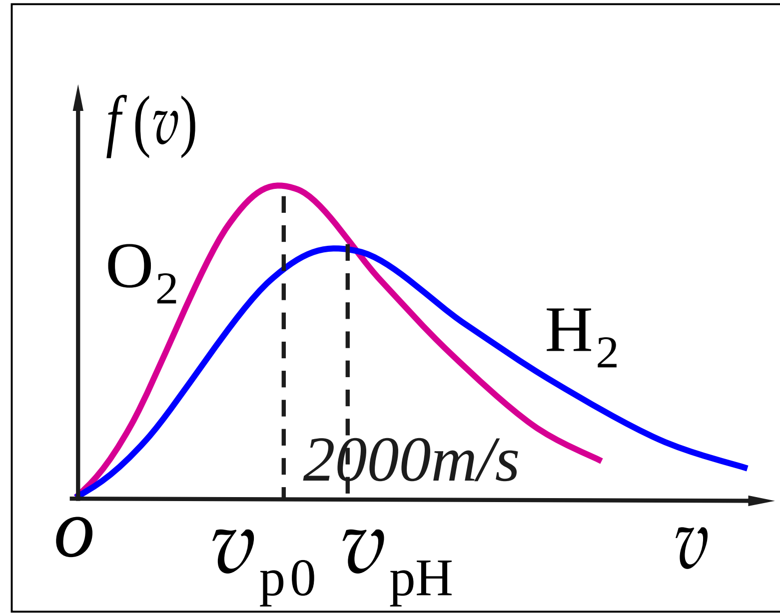
方均根速率（root-mean-square-speed）：

$$\overline{v^2}=\int_0^{\infty} v^2 f(v)\,dv \quad \left(\bar{\varepsilon}_k=\frac{1}{2}\mu\overline{v^2}\right)$$

$$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{\mu}}=1.73\sqrt{\frac{kT}{\mu}} \qquad v_p<\bar{v}<\sqrt{\overline{v^2}}$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} \qquad \int_0^{\infty} f(v)\,dv = 1$$





N_2分子在不同温度下的速率分布

同一温度下不同气体的速率分布

$$\frac{v_p(H_2)}{v_p(O_2)} = \sqrt{\frac{M(O_2)}{M(H_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4 \qquad \therefore\ v_p(O_2) = 500\,\mathrm{m/s}$$

五、分子的平均碰撞频率和平均自由程

碰撞频率——单位时间内分子与其他分子碰撞的次数

自由程 ——任意两次连续碰撞间分子自由通过的距离

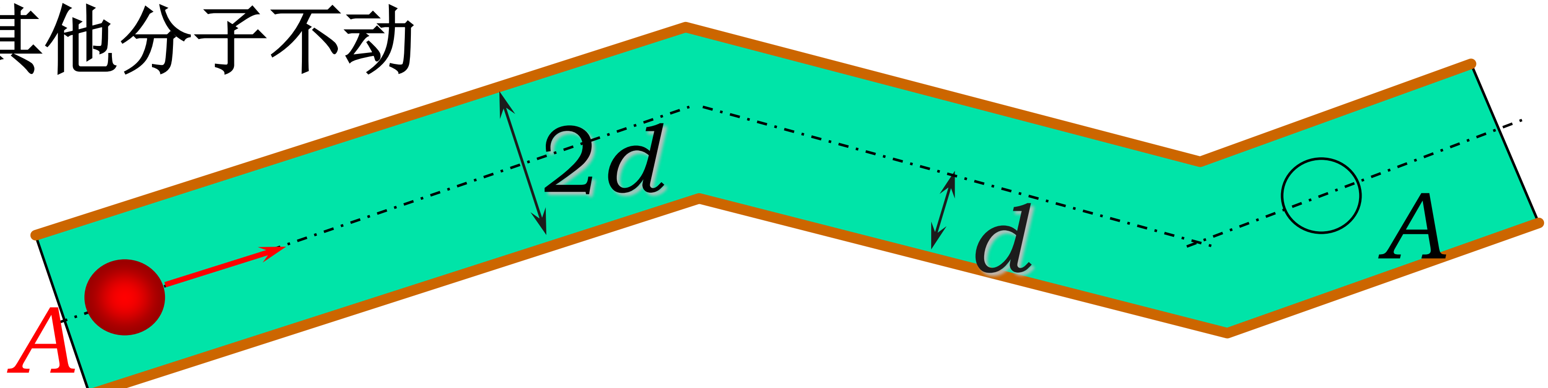
统计的规律
- 平均碰撞频率(mean collision frequency)
- 平均自由程 (mean free path)

假设：

（1）分子的运动是布朗式

（2）分子形状为球体

（3）其他分子不动



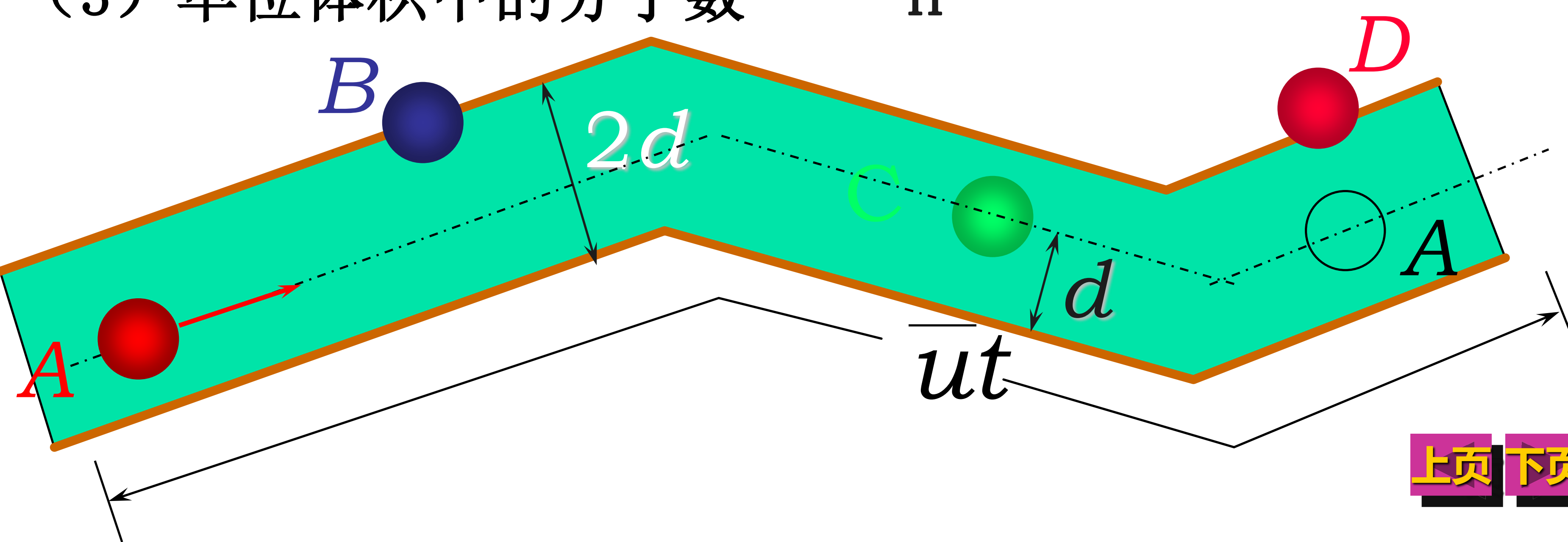
以A分子运动路径(折线)为轴线，作一半径为d 的圆管。凡是分子中心位于管内的分子（例如 ***B***、***C*** 分子）都将与 ***A*** 分子进行碰撞。

求园柱内有多少分子?

（1）t秒分子平均走过的路程　$\bar{u}\,t$　分子的平均相对速度

（2）园柱体的体积为　$\bar{u}\,t\,\pi d^2$

（3）单位体积中的分子数　n



上页 下页

（4）碰撞的分子数为 $n\pi d^2\bar{u}t$

单位时间内的碰撞次数 $n\pi d^2\bar{u}$

考虑其他分子的运动 $\bar{u} \sim \sqrt{2}\bar{v}$

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

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

$$= \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}(P = nkT)$$

上页 下页

计算空气在标准状态下的 $\overline{\lambda}$ 和 $\overline{Z}$。（ $\overline{d}=3.5\times10^{-10}m$ ）

解：$T=273K$

$$P=1.0atm=1.01\times10^{5}pa$$

$$\overline{\lambda}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^{2}P}=6.9\times10^{-8}m$$

$$\overline{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}=448\,m/s$$

$$\overline{Z}=\frac{\overline{v}}{\overline{\lambda}}=6.5\times10^{9}\text{次}/s$$

例5、在质子回旋加速器中要使质子在10^5km的路径上不和空气分子相碰撞，真空室内的压强多大？（T=300K，质子的直径可以不计，且空气分子可以认为静止不动，空气分子的有效直径 $\bar{d}=3\times10^{-10}$m ）

解：设质子每秒的运动距离为 $\bar{v}$

圆柱内的空气分子数为 $\frac{1}{4}\pi\bar{d}^2\bar{v}n$

$$\bar{z}=\frac{1}{4}\pi\bar{d}^2\bar{v}n \qquad \bar{\lambda}=\frac{\bar{v}}{\bar{z}}=\frac{4}{\pi\bar{d}^2 n}=\frac{4kT}{\pi\bar{d}^2 P}$$

$$P=\frac{4kT}{\pi\bar{d}^2\bar{\lambda}}=\frac{4\times1.38\times10^{-23}\times300}{3.14\times\left(3\times10^{-10}\right)^2\times10^5\times10^3}$$

$$=5.85\times10^{-10}(\mathrm{Pa})$$

上页 下页

统计规律

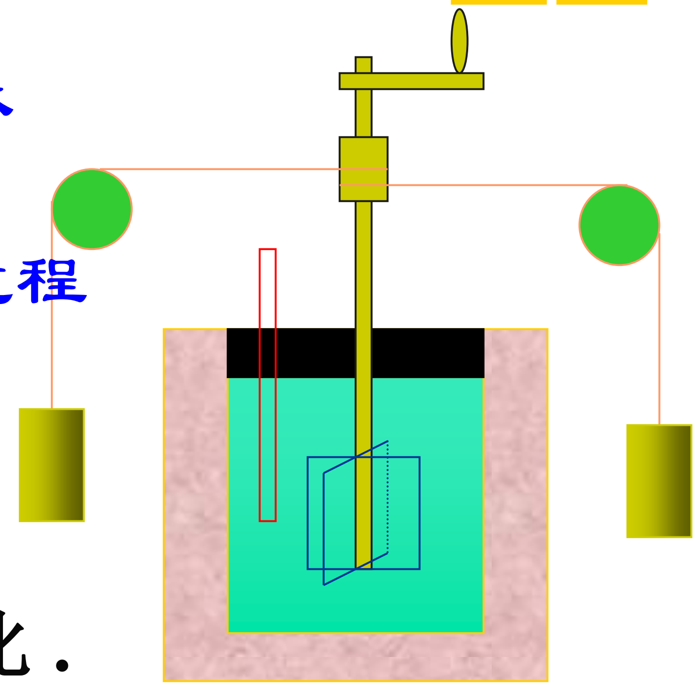
- 理想气体的压强 $P=\dfrac{2}{3}n\left(\dfrac{1}{2}\mu\overline{v^{2}}\right)=\dfrac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k}$
- 理想气体的温度 $\overline{\varepsilon_k}=\dfrac{3}{2}kT$
- 能量按自由度均分原理 $\varepsilon=\dfrac{i}{2}kT$
  - 理想气体的内能 $E=N(\dfrac{i}{2}kT)=\dfrac{m}{M}\dfrac{i}{2}RT$
  - 单原子分子：i =3
  - 双原子分子：i =5
  - 多原子分子：i =6
- 分子速率分布函数 $\dfrac{dN}{N}=f(v)dv$
  - $\int_0^\infty f(v)dv=1$
  - $f(v)=4\pi\left(\dfrac{\mu}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\mu v^2/2kT}v^2$
  - $n=n_0e^{-E_p/kT}$
- 平均碰撞频率 $\overline{Z}=\sqrt{2}n\pi d^2\overline{v}$
- 平均自由程 $\overline{\lambda}=\overline{v}/\overline{Z}$

第七章 热力学基础

热力学第零定律
热力学第一定律
热力学第二定律

研究对象：

理想气体
平衡态
准静态过程

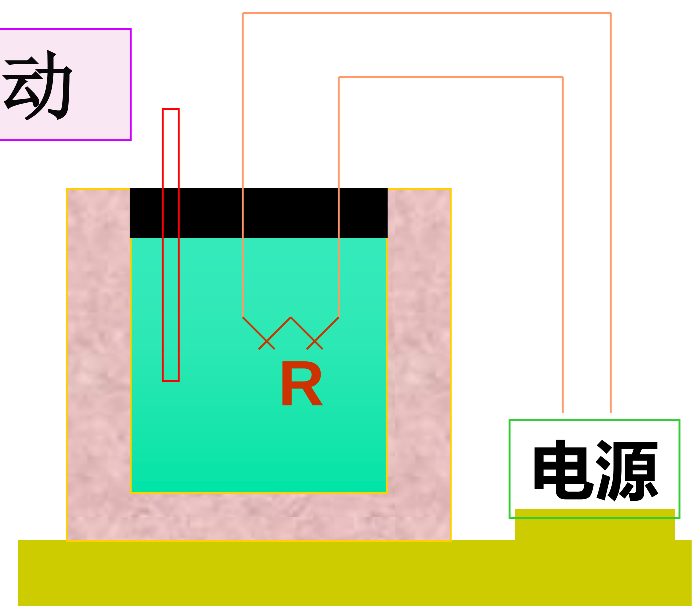


宏观运动能量 → 热运动能量

机械能引起系统热运动状态的变化 .

分子热运动 ⟷ 分子热运动（热量）

通过传热方式引起系统热运动状态的变化

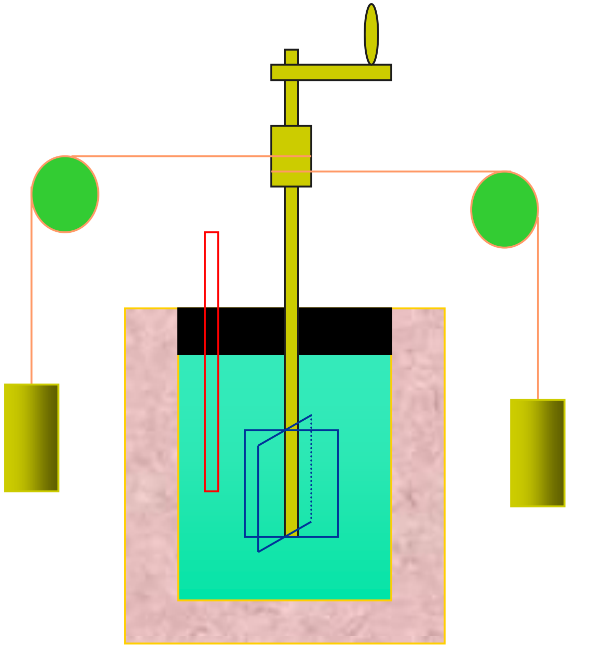


功与热量的物理本质不同 .

热功当量：1卡=4. 18J

一、热力学第一定律

1、热力学第一定律



Q ——外界向系统传递的热量

A ——系统对外作的功

△E ——系统的内能的增量

$$Q = A + \Delta E$$

$$(dQ = dA + dE)$$

注意：

1）能量转换和守恒定律 .第一类永动机是不可能制成

2）实验经验总结，对任何系统、任何过程均适用

3）吸热 $Q>0$，放热 $Q<0$。

对外作功 $A>0$，外界对系统作功$A<0$

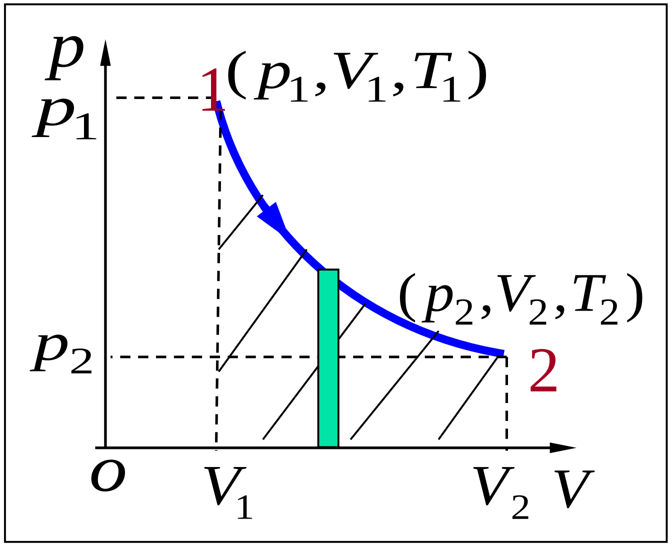
内能增量$\Delta E = E_{末} - E_{初}$

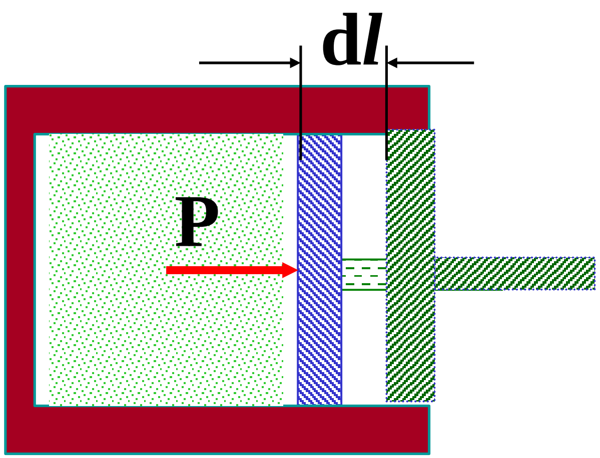
2、理想气体E、Q、A的计算：

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{m}{M}\frac{i}{2}R\left(T_2 - T_1\right)$$

$$dA = Fdl = P\boxed{Sdl} = PdV$$

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$





摩尔热容C —— 1摩尔物质温度升高（或降低）1度所吸收（或放出）的热量。

若1mol气体从外界吸收热量 **dQ**， 温度升高 dT

$$C=\frac{dQ}{dT}$$

1）物质有关

2）过程有关

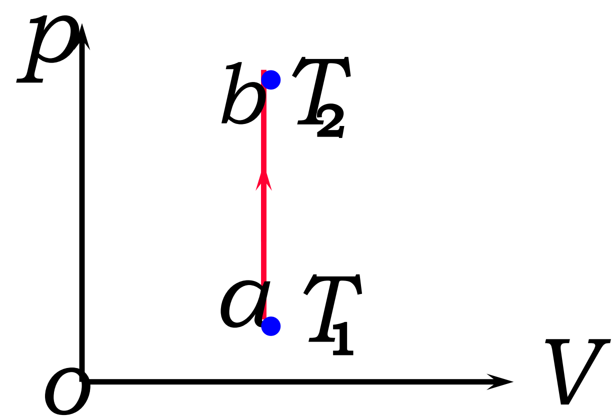
等体（等容）摩尔热容:

$$\mathbf{dQ = dA + dE}$$

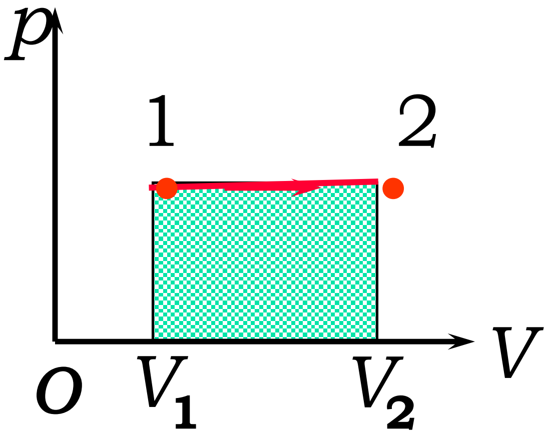
$$dV=0\rightarrow dA=0$$

$$\Rightarrow dQ=dE=\frac{i}{2}RdT$$

$$\Rightarrow C_V=\frac{dQ}{dT}=\frac{i}{2}R$$



等压摩尔热容：



$$dQ = dE + dA = \frac{i}{2}RdT + PdV$$

$$PV = RT$$

$$PdV + V\cancel{dP}^{\,0} = RdT$$

$$\Rightarrow PdV = RdT$$

$$\Rightarrow dQ = \frac{i}{2}RdT + RdT$$

$$\Rightarrow C_p = \frac{dQ}{dT} = (\frac{i}{2}+1)R = C_V + R$$

观察P253 图7-5 表7-1

摩尔热容比：

$$\gamma = \frac{C_P}{C_v} = \frac{i+2}{i}$$

单原子分子：

$$\gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67$$

若气体的摩尔数为ν，气体的温度$T_1 \to T_2$

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

气体吸收的热量

$$dQ = \nu C\, dT \Rightarrow Q = \nu C (T_2 - T_1)$$

二、理想气体常见的等值过程

1、等体过程 $dV = 0 \Rightarrow dA = 0$

$V = C$

$$Q = \Delta E = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

2、等压过程 $dP = 0$ $A = P(V_2 - V_1)$

P=C

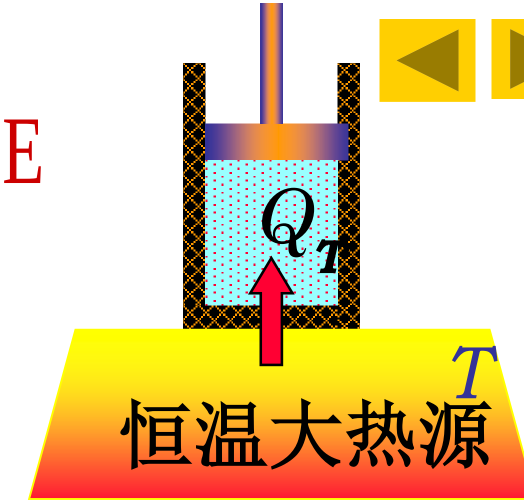
$$\Delta E = \frac{m}{M}\frac{i}{2}R(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

$$Q = \frac{m}{M} C_P (T_2 - T_1)$$

3、等温过程（isothermal process）

特点： **ΔE=0**

$$Q = A + \Delta E$$

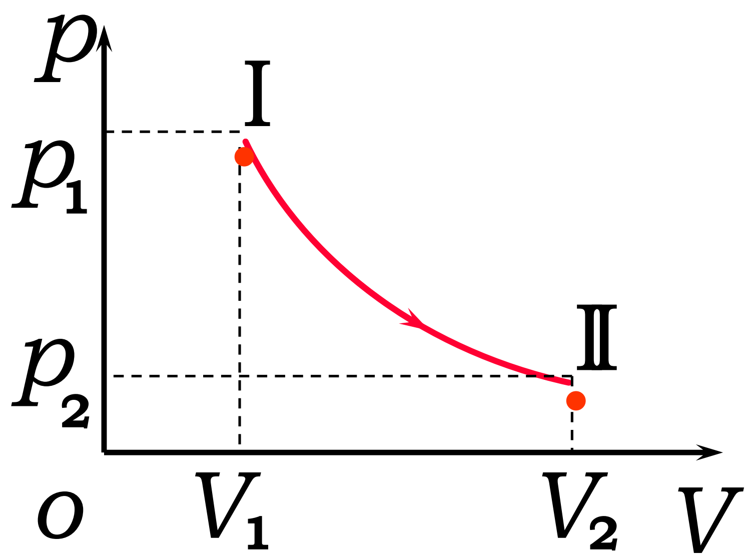


功和热量：Q=A

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV \qquad \left(PV = \frac{m}{M}RT\right)$$

$$= \frac{m}{M}\int_{V_1}^{V_2} RT\frac{dV}{V} = \frac{m}{M}RT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (P_1V_1 = P_2V_2)$$

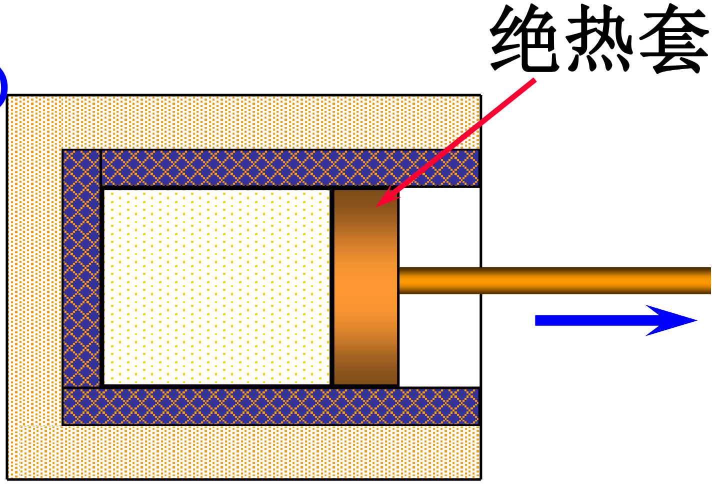
$$= \nu RT\ln\frac{P_1}{P_2}$$



过程方程：PV=νRT=常量

P–V图一条双曲线，称为等温线

4、绝热过程（adiabatic process）



特点：dQ=0

$$\Rightarrow A + \Delta E = 0$$

$$A = -\Delta E = -\frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

$$\left\{\begin{aligned} P\,dV &= -\frac{m}{M} C_V\,dT \\ P\,dV + V\,dP &= \frac{m}{M} R\,dT \end{aligned}\right.$$

$$C_p = C_V + R$$

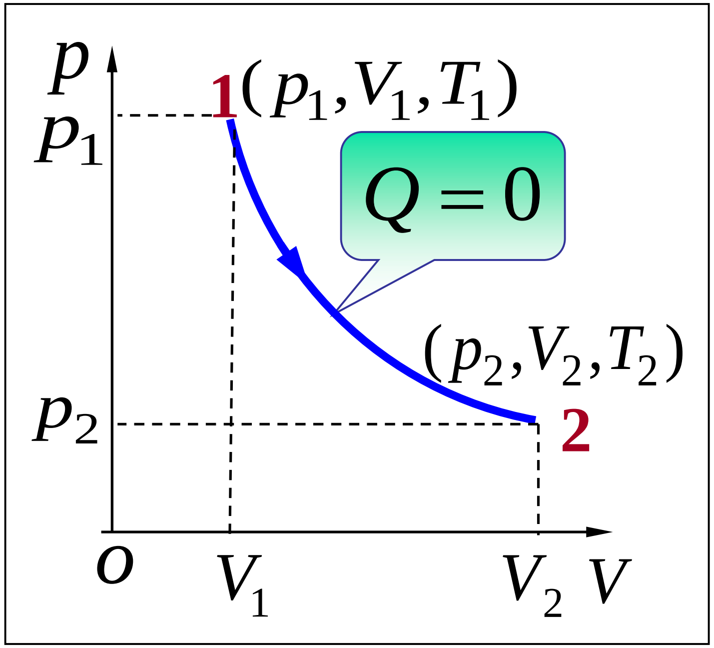
消去dT $(C_V + R)PdV = -C_V VdP = C_p PdV$

分离变量得 $\dfrac{dP}{P}+\gamma\dfrac{dV}{V}=0$

$PV^{\gamma}=C$ ——绝热方程 $\begin{cases} V^{\gamma-1}T=C' \\ P^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C'' \end{cases}$

$$A=\int_{V_1}^{V_2}PdV=P_1V_1^{\gamma}\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^{\gamma}}$$

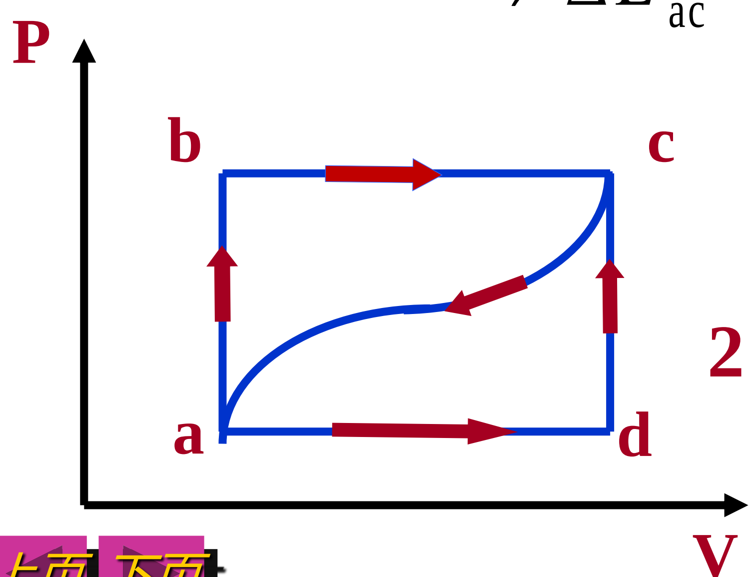
$$=\frac{P_1V_1-P_2V_2}{\gamma-1}$$



例1 （p249 7-1）一系统如图所示，由a沿abc到达c有350J的热量传入系统，系统对外作功126J。
1)若沿adc时,系统作功42J，系统吸收多少热量？
2)当系统由c沿曲线ca返回a时,外界对系统作功84J,系统是吸热还是放热？热量传递多少？

解：1） $$Q_{abc} = A_{abc} + \Delta E_{ac}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{ac} = Q_{abc} - A_{abc} = 350 - 126 = 224J$$



$$Q_{adc} = A_{adc} + \Delta E_{ac}$$

$$= 42 + 224 = 266J$$

2） $$\mathbf{Q}_{\mathbf{ca}} = \mathbf{A}_{\mathbf{ca}} + \Delta E_{ca}$$

$$= -84 - 224 = -308J \ <0$$

系统放热

上页 下页

例2： 0.02kg的氦气（视为理想气体），温度由17℃升为27℃，若在升温过程中，（1）体积不变；（2）压强不变；（3）不与外界交换热量。

试分别求出气体内能的改变、吸收的热量、外界对气体所作的功。

解：He单原子分子 i=3

（1）V=C $\Rightarrow A=0;\ Q=\Delta E$

$$\Delta E=\frac{m}{M}C_v(T_2-T_1)$$

$$=\frac{m}{M}\frac{i}{2}R(T_2-T_1)$$

$$=\frac{0.02}{0.004}\frac{3}{2}\times 8.31\times 10\approx 623\mathrm{J}$$

（2）P=C

$$Q=\frac{m}{M}C_p(T_2-T_1)$$

$$=\frac{m}{M}\frac{i+2}{2}R(T_2-T_1)$$

$$=1.04\times 10^3\mathrm{J}$$

$$\Delta E=\frac{m}{M}C_v(T_2-T_1)$$

解：He单原子分子 i=3

（1）V=C

$$\Rightarrow A = 0;\ Q = \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_v (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{m}{M}\frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{0.02}{0.004}\frac{3}{2} \times 8.31 \times 10 \approx 623\text{J}$$

（2）P=C

$$Q = \frac{m}{M} C_p (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{m}{M}\frac{i+2}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$= 1.04 \times 10^3\ \text{J}$$

$$A = Q - \Delta E = 417\text{J}$$

$$A_{外} = -A = -417\ \text{J}$$

（3）Q=0

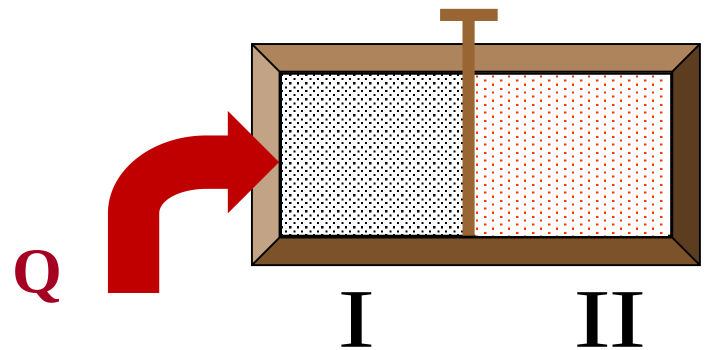
$$\Delta E = 623\ \text{J}$$

$$A_{外} = -A = \Delta E = 623\text{J}$$

例3、 如图，一容器被一可移动，无摩擦且绝热的活塞分割成I、II两部分. 活塞不漏气、容器左端封闭且导热，其他部分绝热。开始时在I、II中各有温度为0^0C，压强为1atm的刚性双原子分子的理想气体。I、II两部分的容积均为36*l*，现从容器左端缓慢地对I中气体加热，使活塞缓慢地向右移动，直到II中气体的体积变为18*l*为止。求：

（1）I中气体末态的压强和温度。

（2）外界传给I中气体的热量。

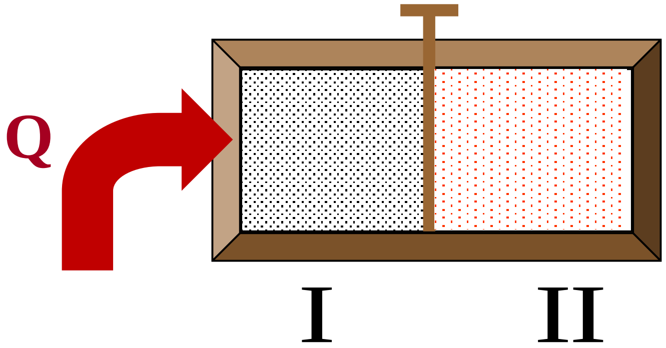


分析：$P_I=P_{II}$;

II中进行的是绝热压缩

已知 $P_{I0}=P_{II0}$、$T_{I0}=T_{II0}$、$V_{I0}=V_{II0}$, $V_I=V_{II}$

上页 下页



解：

$$P_{II0}V_{II0}^{\gamma} = P_{II}V_{II}^{\gamma}$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_v} = \frac{i+2}{i} = \frac{7}{5}$$

$$\Rightarrow P_{II} = \left(\frac{V_{II0}}{V_{II}}\right)^{\gamma} P_{II0} = 2.64\text{atm} = 2.67\times10^5\,\text{Pa}$$

$$(1\text{atm} = 1.013\times10^5\,\text{Pa})$$

$$P_I = P_{II} = 2.67\times10^5\,Pa$$

$$\frac{P_{I0}V_{I0}}{T_{I0}} = \frac{P_I V_I}{T_I} \Rightarrow T_I = 1.018\times10^3\,\text{K}$$

上页 下页

（2） $Q_{I} = \Delta E_{I} + A_{I} = \Delta E_{I} - A_{II} = \Delta E_{I} + \Delta E_{II}$

$$\boxed{(0 = \Delta E_{II} + A_{II})}$$

$$Q_{I} = \frac{m_{I}}{M} C_{V} (T_{I} - T_{I0}) + \frac{m_{II}}{M} C_{V} (T_{II} - T_{II0})$$

$$(PV = \frac{m}{M} RT \qquad C_{v} = \frac{i}{2} R)$$

$$= \frac{5}{2}(P_{I}V_{I} - P_{I0}V_{I0}) + \frac{5}{2}(P_{II}V_{II} - P_{II0}V_{II0}) = 2.98 \times 10^{4} (J)$$

上页 下页