

内容新内容多

覆盖面宽

气体动理论

热力学基础

振动学基础

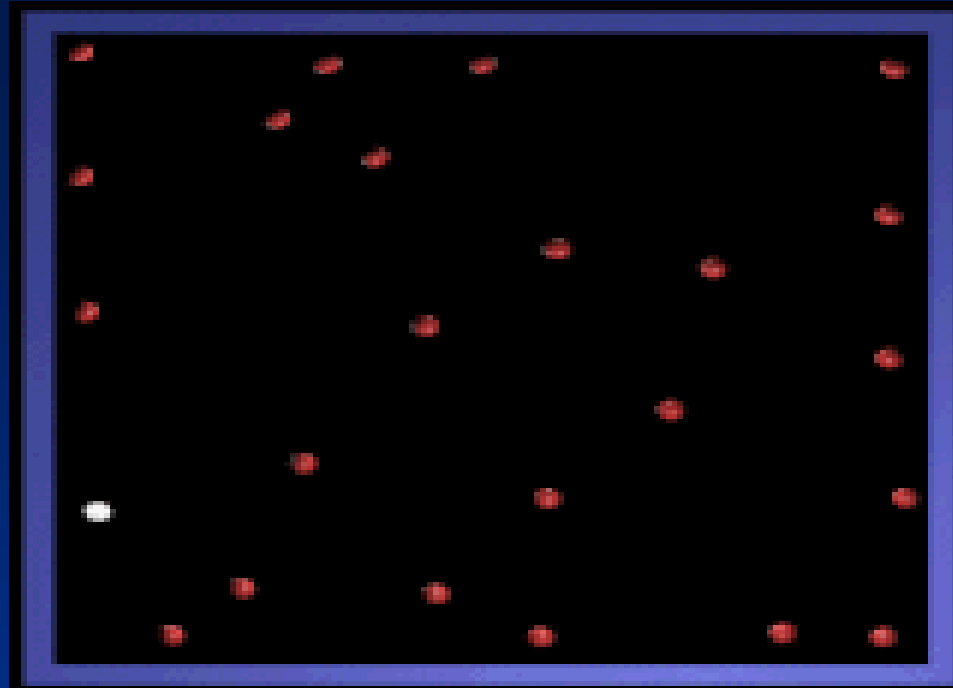
波动学基础

波动光学

宏观与微观

整体相关性

第十一章 热力学与气体动理论



研究对象:

热现象: 与温度有关的物理现象

热运动: 构成宏观物体的大量微观粒子所作的永不停止的无规则运动

如: 固体、液体、气体、等离子体.....

研究的物理量：

微观量：

——单个分子运动特征

——不能直接测量

分子质量

分子速度

分子动能

宏观量：

——大量分子的集体特征

——可以直接测量

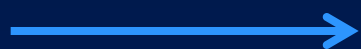
体积

温度

压强

微观量

统计平均



宏观量

研究方法

1. 热力学—宏观描述

通过总结实验预测结果，给出宏观物体热现象的规律，从能量观点出发，分析研究物态变化过程中热功转换的关系和条件

特点

- 1) 具有可靠性
- 2) 应用宏观参量
- 3) 知其然而不知其所以然

2. 气体动理论—微观描述

研究由大量作热运动粒子构成的系统，应用模型假设和统计方法。

特点

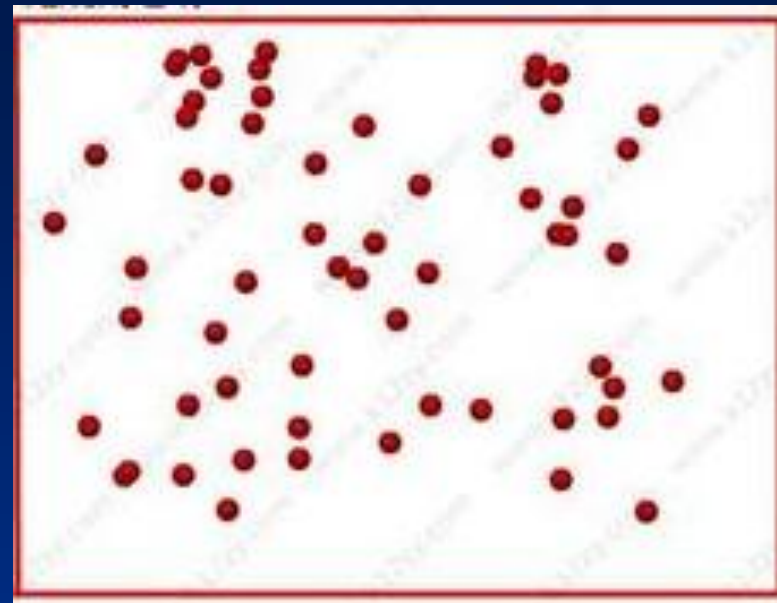
- 1) 可以揭示宏观现象的微观本质
- 2) 有局限性，与实际有偏差，不可任意推广

两种方法的关系



11.1 气体动理论的基本概念

1、分子的观点：宏观物体—大量分子或原子组成
分子与分子之间存在一定的间隙



阿伏伽德罗常数：

$$N_A = (6.02214129 \pm 0.00000027) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

N_A 只蚂蚁将可刚好爬满地球表面

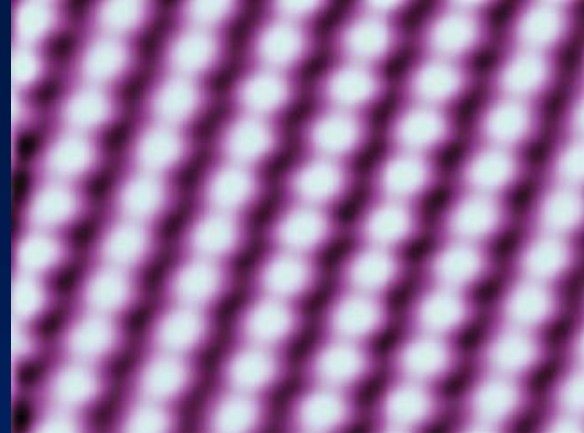
分子线度 r 的估计:

设固体分子(或原子)

分子量(或原子量)— A

密度— ρ

1mol物质所占体积 $V = \frac{A}{\rho} = N_A \frac{4}{3} \pi r^3$



Al: $\rho=2.7\text{g/cm}^3$ $r=16\text{nm}$

Cu: $\rho=8.9\text{ g/cm}^3$ $r=14\text{nm}$

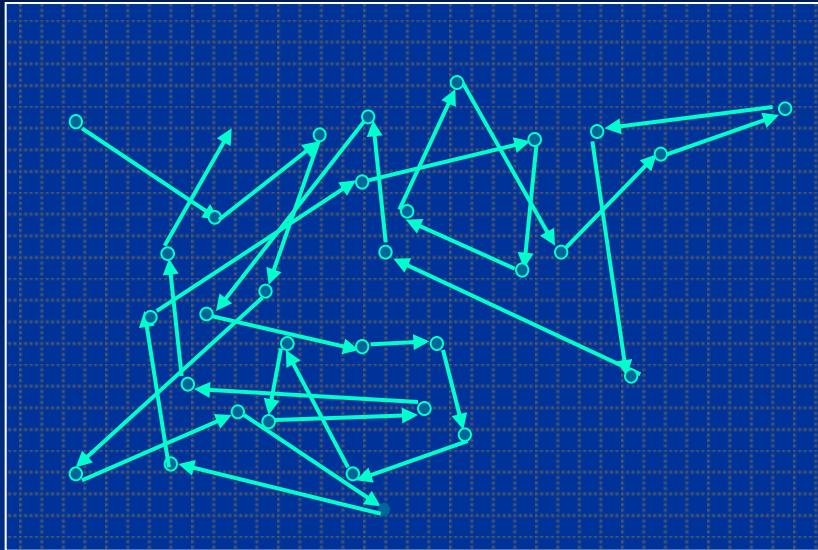
水: $\rho=1\text{ g/cm}^3$ $r=19\text{nm}$

气体分子运动空间的体积约为分子本身体积的1000倍。

气体分子
→质点。

2、分子运动的观点：

扩散现象



• 布朗运动

温度越高分子的无规则运动越剧烈

分子**热运动**剧烈程度



物体内的分子在永不停息地作无规则运动—**无序热运动**

3、分子力的观点：分子间存在排斥或吸引的相互作用力

吸引力—固体、液体聚集；

排斥力—固体、液体较难压缩。

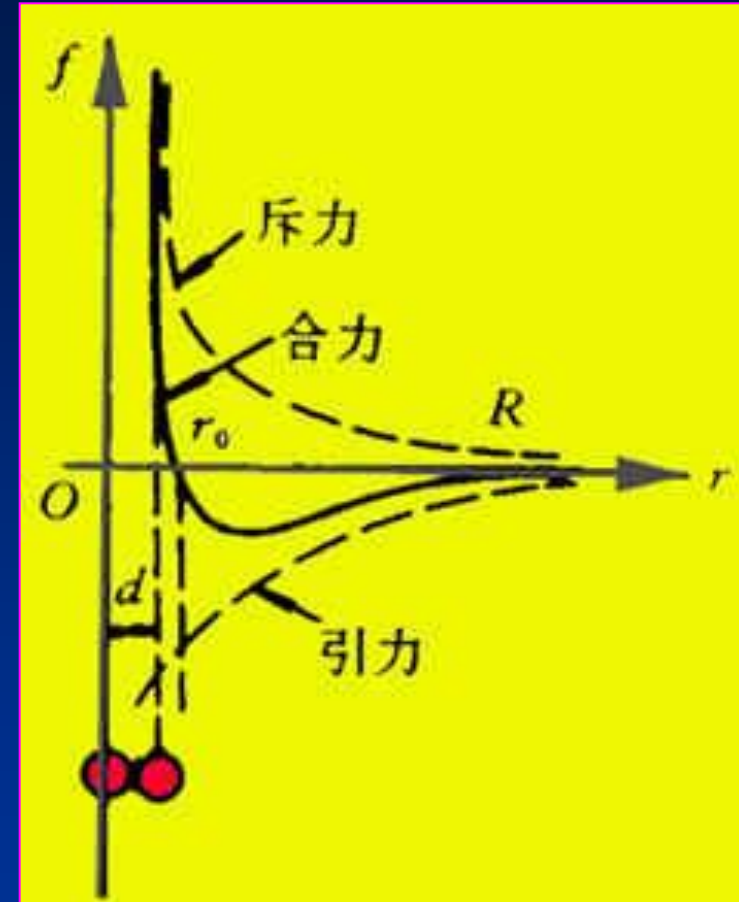
存在一个 r_0 ——平衡位置

$r = r_0$ 时，分子力为零

$r < r_0 \rightarrow$ 排斥力

$r > r_0 \rightarrow$ 吸引力

$r > 10 r_0$ ——分子力忽略不计



11.2 理想气体状态方程

- 1、热力学系统
- 2、平衡态
- 3、状态参量
- 4、物态方程
- 5、阿佛伽德罗定律

1、热力学系统

——大量微观粒子组成

——可用一定数目宏观量描述其特征

类型：开放系统、封闭系统、孤立系统

系统与外界的关系	开放	封闭	孤立
物质交换	有	无	无
能量交换	有	有	无

2、平衡态

一定量的气体，在不受外界的影响下，经过一定的时间，系统达到一个稳定的、物态参量不随时间变化的状态称为平衡态。

- 特点：**
- 1) 单一性（宏观性质处处相同）；
 - 2) 状态的稳定性——与时间无关；
 - 3) 自发过程的终点；
 - 4) 热动平衡；
 - 5) 平衡态可以用状态参量来表示。

3、气体的物态参量

——描述系统宏观状态的物理量

体积 V 几何角度描述系统

V : 分子活动的空间 { 理想气体 V =容器的容积
真实气体 V <容器的容积
单位: m^3
 $1\text{L}=1\text{dm}^3=10^3\text{cm}^3$

当气体分子大小不计时, V =容器的容积

压强 p 力学角度描述系统

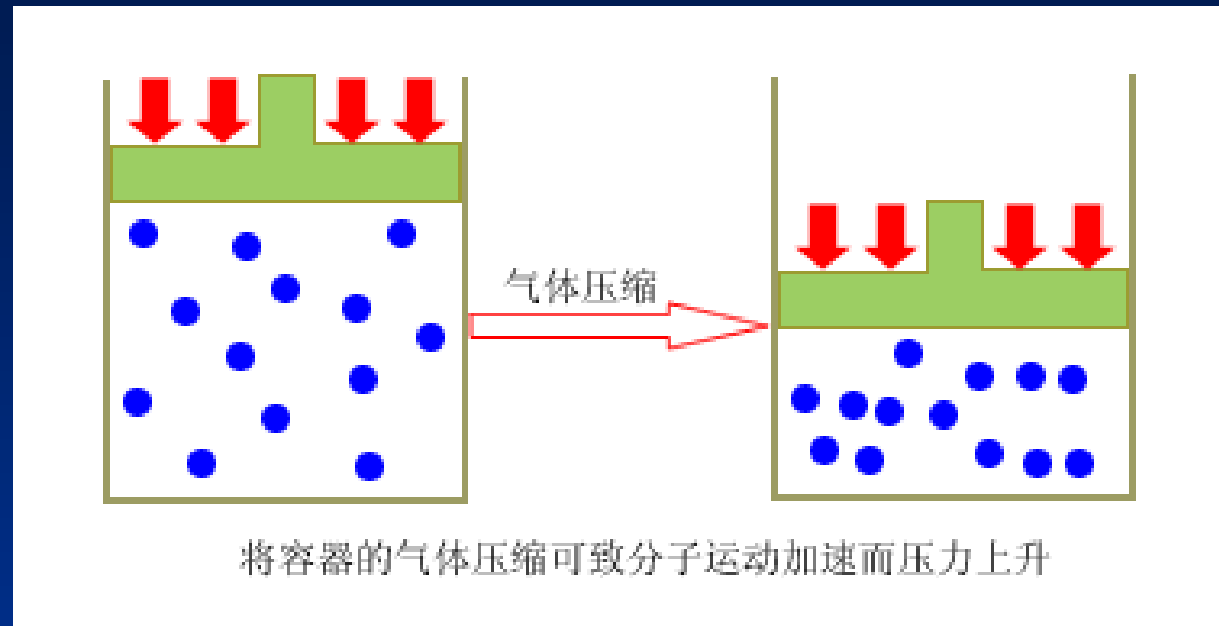
大量气体分子**垂直作用**于器壁表面、**单位面积的作用力**

$$p = F/S$$

单位：帕斯卡 $1\text{Pa} = 1\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$

$$1\text{atm} = 76\text{cm}\cdot\text{Hg} = 1.013 \times 10^5\text{Pa}$$

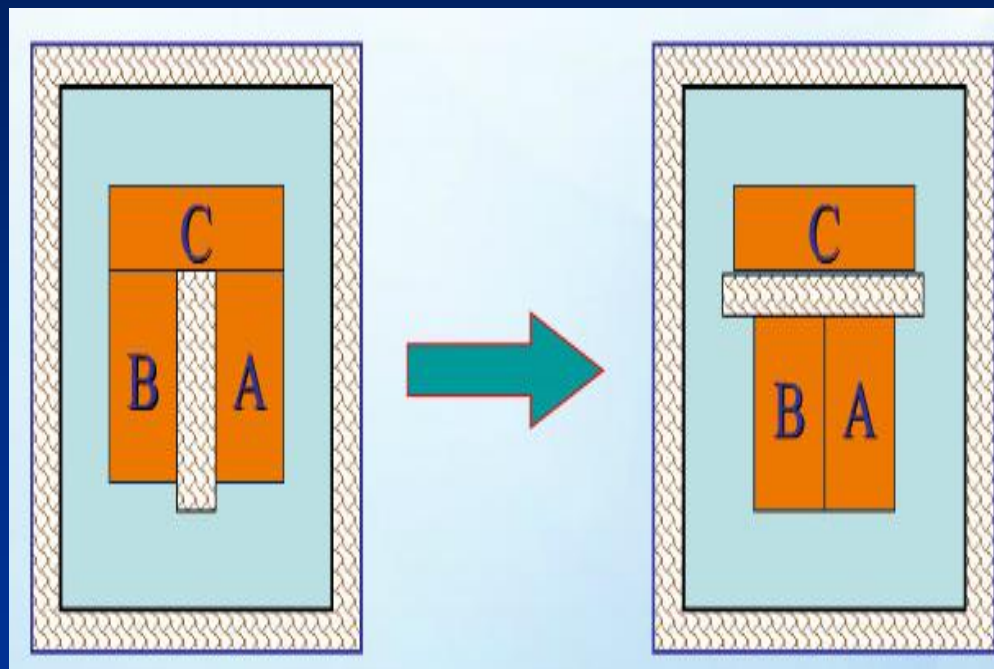
$$1\text{ 工程大气压} = 9.80665 \times 10^4\text{Pa}$$



温度 T 热力学角度描述系统

温度 T { 宏观：系统热平衡时宏观性质特性
微观：处于热平衡系统的微观粒子热运动强弱程度的量度

热力学第零定律（测温原理）：在不受外界影响的条件下，如果处于确定状态下的物体C分别与物体A、B达到热平衡，则物体A和B也必相互热平衡。



意义：①互为热平衡的系统具有相同温度 ②指出测量温度的方法

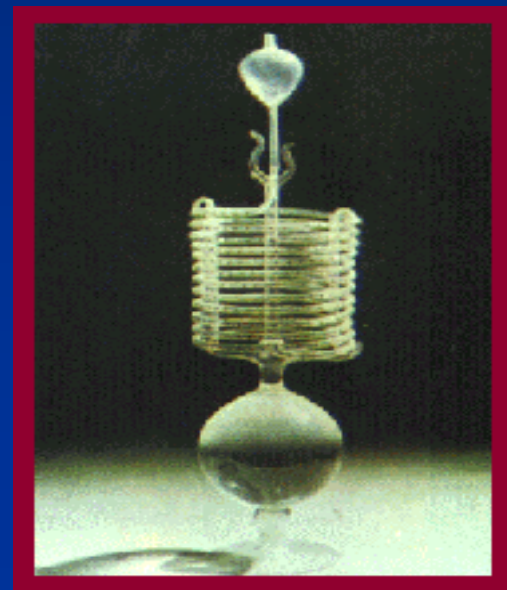
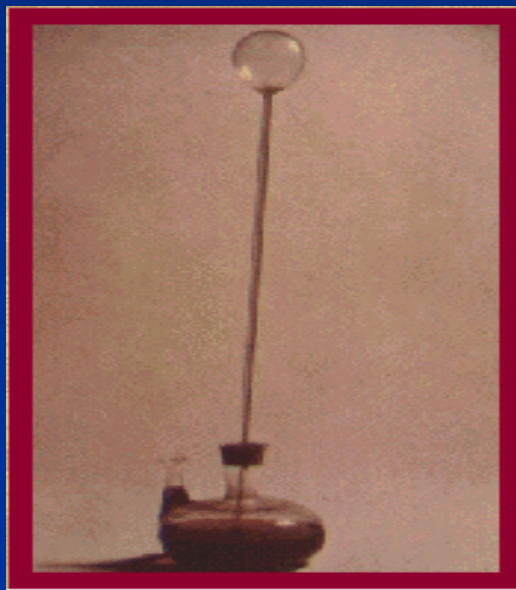
温标

温标： 温度的数值表示. 定温标尺

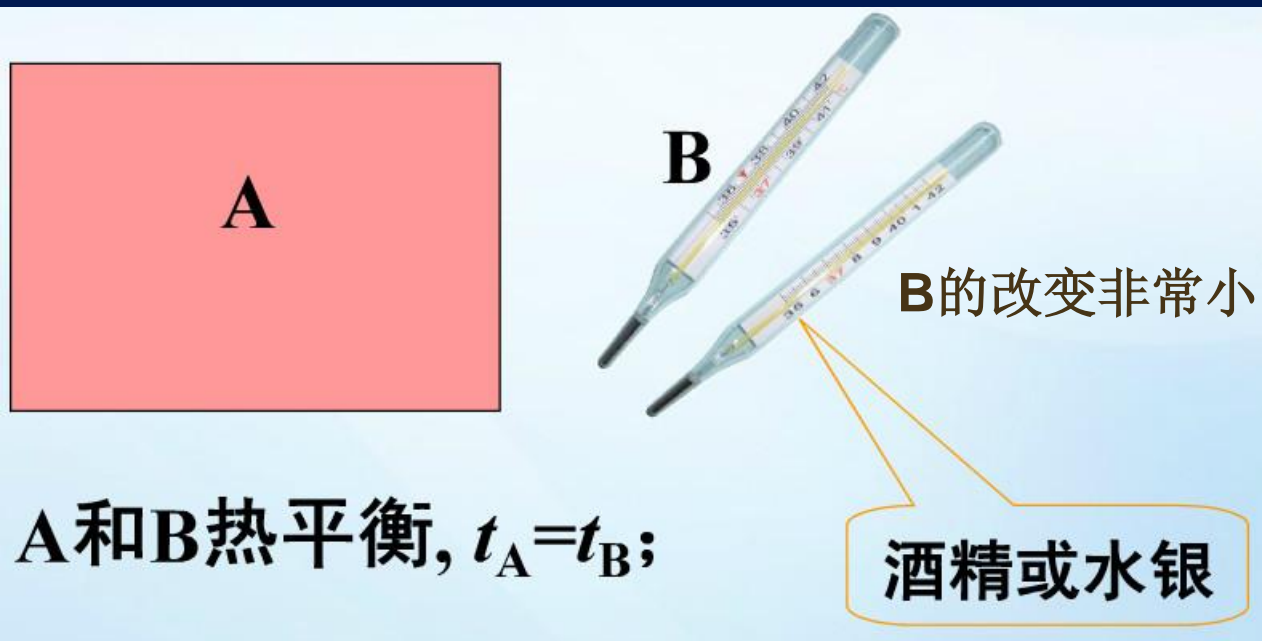
经验温标的三要素：

1. 选择测温物质，确定测温参量（属性）
2. 选择固定点（标准点）
3. 进行分度，即规定测温参量随温度的变化关系

测量仪器-温度计



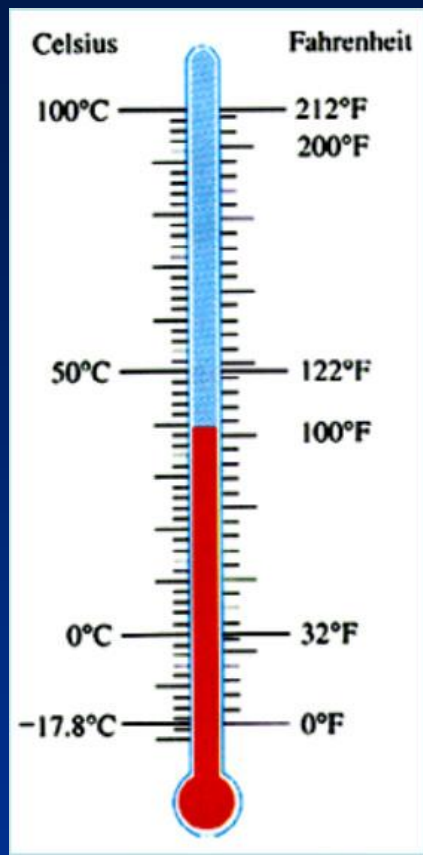
摄氏温标符号： t ，单位： $^{\circ}\text{C}$



瑞典天文学家安德斯·摄西阿斯(Anders Celsius, 1701-1744)

规定：标准大气压下 0°C 为水的冰点， 100°C 为水的沸点，中间划分100等分，每等分 1°C 。

华氏温标符号： F ，单位： $^{\circ}\text{F}$



水银温度计
(体积随温度变化)



华伦海特(Gabriel Fahrenheit, 1686-1736, 德国)

规定：标准大气压下 32°F 为水的冰点， 212°F 为水的沸点，中间划分180等分，每等分 1°F 。

理想气体温标： T ，单位： K ，冰点为 273.15 K

热力学温标（开尔文温标）——不依赖任何物质的特性，也称绝对温标（与理想气体温标等价）

T 无上限，可以趋近于 0 K ，但永远不能达到 0 K .

热力学第三定律：绝对零度可以无限接近，但不能达到

转换关系： $T=273.15+t$ ， $F=9t/5+32$

一些典型的温度值

大爆炸后的宇宙温度	10^{39}K
实验室能够达到的最高温度	10^8K
太阳中心的温度	$1.5 \times 10^7\text{K}$
太阳表面的温度	6000K
地球中心的温度	4000K
水的三相点的温度	273.16K
微波背景辐射温度	2.7K
实验室能够达到的最低温度（激光致冷）	$2.4 \times 10^{-11}\text{K}$

摩尔数 $\nu = \frac{M}{\mu}$

总质量

摩尔质量

化学角度描述系统

状态参量之间的关系

$$\left[\begin{array}{c} \text{体积 } V, \text{ 压强 } P \\ \text{温度 } T \\ \text{摩尔数 } \nu \end{array} \right] \text{ 状态方程}$$

4、理想气体的物态方程

(1) 理想气体

一般气体——在**温度不太低** (与室温相比) 和**压强不太大** (与大气压相比) 时, 遵循三条气体实验定律

宏观模型——在任何情况下都遵守下述三个实验定律的气体。

玻意尔-马略特 (Boyle-Mariotte) 定律:
等温过程中压强与体积成反比

$$pV=\text{const}$$

查理 (Charles) 定律: 等体过程中压强
与温度成正比

$$p/T=\text{const}$$

盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 定律: 等压过
程中体积与温度成正比, 热胀冷缩

$$V/T=\text{const}$$

微观模型:

1. 分子线度与分子间距比较可忽略

质点

2. 忽略重力作用，除碰撞外、分子间及分子与容器壁之间均无相互作用

自由质点

3. 碰撞为完全弹性碰撞

弹性质点

动量守恒

动能守恒

自由地无规则运动的弹性质点群

(2)理想气体的物态方程

理想气体处于平衡态时宏观物态参量之间的函数关系.

形式1: 克拉珀龙方程 $pV = \nu RT$

$R=8.31\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ——摩尔气体常量

形式2:一定量的气体 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$

5、阿佛伽德罗 (Avogadro) 定律:

在同温同压下, 相同体积的任何气体含有相同数量的分子。

标准状态——1摩尔任何气体体积为22.4升。

设气体质量为M, 总分子数为N,
分子质量为m: $M=Nm, \mu=N_A m$ $pV = \nu RT = \frac{M}{\mu} RT$

$$pV = \frac{N}{N_A} RT$$

气体分子数密度

$$p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = n k T$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} (J \cdot K^{-1})$$

玻尔兹曼常数

例：氧气瓶的压强降到 $10^6 Pa$ 即应重新充气，以免混入其他气体而需洗瓶。今有一瓶氧气，容积为 $32L$ ，压强为 $1.3 \times 10^7 Pa$ ，若每天用 $10^5 Pa$ 的氧气 $400L$ ，问此瓶氧气可供多少天使用？设使用时温度不变。

解：研究对象

原来气体、用去气体和剩余气体的压强、体积和摩尔数分别为：

$$p_1 V_1 \nu_1 \quad p_2 V_2 \nu_2 \quad p_3 V_3 \nu_3$$

使用时的温度为 T 设可供 x 天使用

原有 = $x \times$ 每天用量 + 剩余

$$p_1 V_1 \nu_1 T$$

$$p_2 V_2 \nu_2 T$$

$$p_3 V_3 \nu_3 T$$

原有 = $x \times$ 每天用量 + 剩余

$$p_1 V_1 \quad v_1 T \quad p_2 V_2 \quad v_2 T \quad p_3 V_3 \quad v_3 T$$

原有气体的摩尔数: $p_1 V_1 = v_1 RT \Rightarrow v_1 = \frac{p_1 V_1}{RT}$

每天用掉的气体量: $p_2 V_2 = v_2 RT \Rightarrow v_2 = \frac{p_2 V_2}{RT}$

剩余气体的摩尔数: $p_3 V_3 = v_3 RT \Rightarrow v_3 = \frac{p_3 V_3}{RT}$


关系式: $V_1 = V_3 \quad v_1 - v_3 = x v_2$

$$x = \frac{v_1 - v_3}{v_2} = \frac{(p_1 - p_3)V_1}{p_2 V_2} = \frac{(130 - 10) \times 32}{1 \times 400} = 9.6 \text{天}$$

11.3 理想气体压强公式 温度公式

一、理想气体微观模型

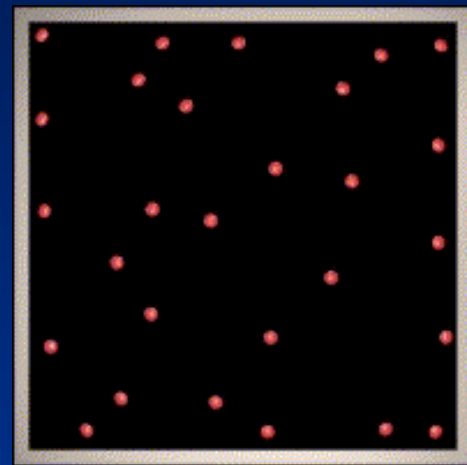
对单个分子的力学性质的假设

- 1、不考虑气体分子的大小，分子运动遵循牛顿定律；
- 2、每个分子看成完全弹性的小球，质点分子间的碰撞是完全弹性的；
- 3、除碰撞瞬间外，分子间的相互作用忽略不计。

二、对分子集体的统计假设

1、分子分布的空间均匀性：分子处于容器内任一位置的概率相等—分子数密度 n 处处相等；

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}$$

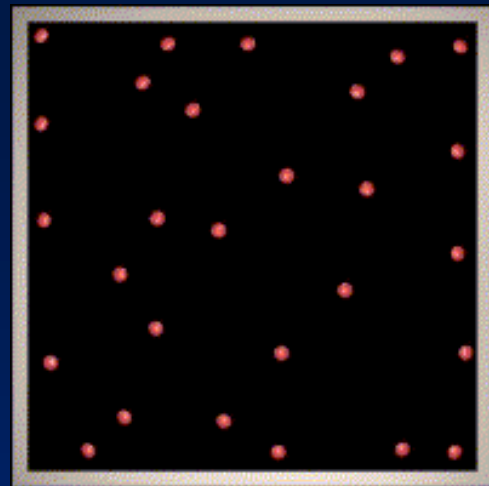


洛施密特常量：

标准状态下， 1m^3 的任何气体中含有的分子数。

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273.15} = 2.69 \times 10^{25} [\text{m}^{-3}]$$

2、分子运动的各向同性



分子沿各个方向运动的概率相同

(1) 沿空间各方向运动的分子数目相等;

$$N_x = N_y = N_z, \quad N_{+x} = N_{-x}$$

(2) 在一定体积内沿上、下、左、右、前、后运动的分子数各占总分子数的1/6;

(3) 分子速度在各个方向分量的各种平均值相等。

$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2$$

$$\sum v_i^2 = \sum v_{ix}^2 + \sum v_{iy}^2 + \sum v_{iz}^2$$

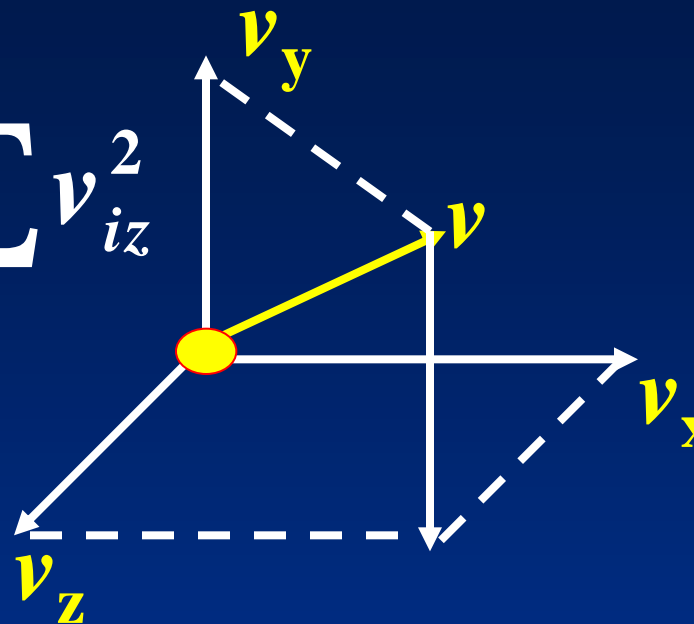
$$\frac{\sum v_i^2}{N} = \frac{\sum v_{ix}^2}{N} + \frac{\sum v_{iy}^2}{N} + \frac{\sum v_{iz}^2}{N}$$

总分子数

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$$



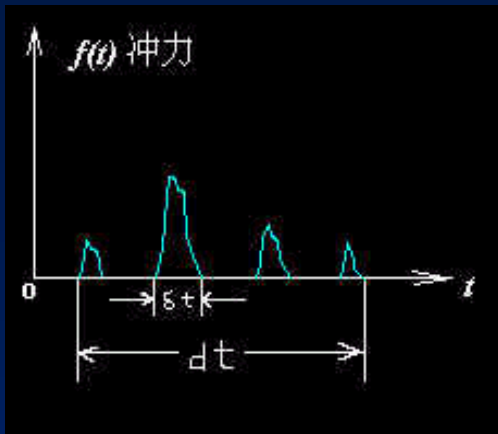
三、平衡态理想气体的压强公式

1、压强的产生

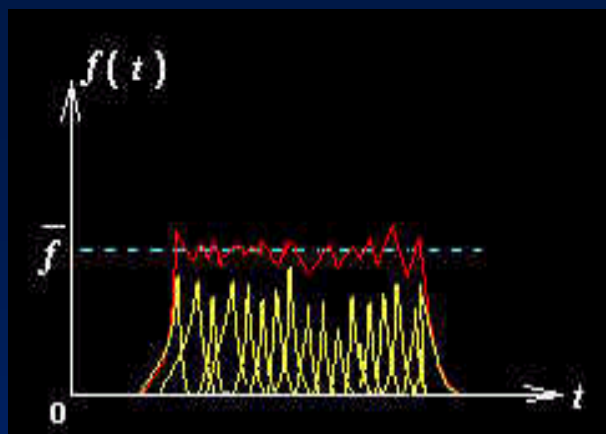
克劳修斯指出：气体对容器壁的压强是大量分子对容器壁碰撞的平均效果。



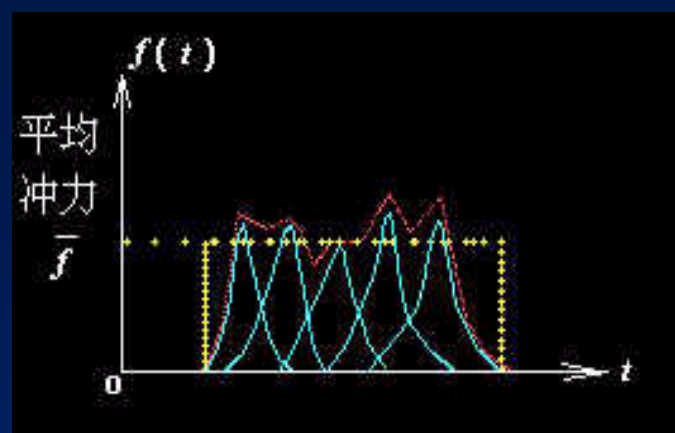
经典气体分子动理论的典型思想方法：提出模型，求统计平均值，建立宏观量与微观量的联系，阐明宏观量的微观实质。



单个分子



多个分子



平均效果

气体压强是大量分子不断碰撞容器壁的结果

压强：单位时间内器壁上单位面积所受的平均冲量

$$\bar{p} = \frac{\bar{F}}{\Delta S} = \frac{\sum \bar{I}_i}{\Delta t \cdot \Delta S}$$

个别分子：经典力学定律，大量分子：统计规律

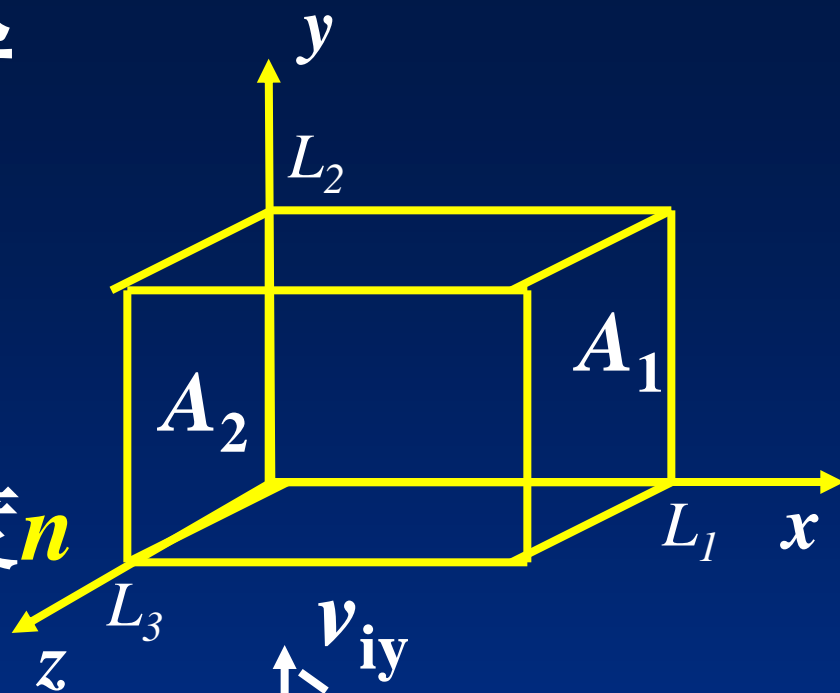
2、压强公式的简单推导

长方体容器 L_1, L_2, L_3

体积 $V=L_1L_2L_3$

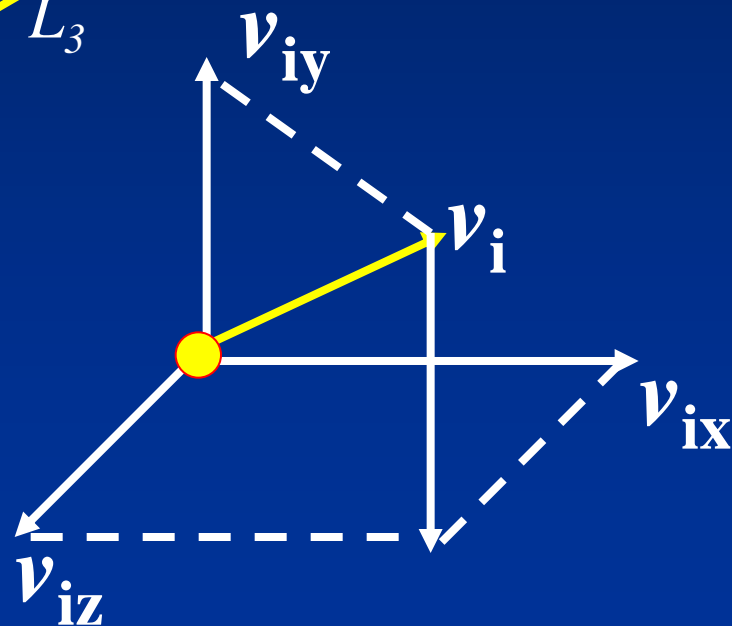
总分子数 N ，分子数密度 n

每个分子质量均为 m 。



设第 i 个分子的速度

$$\vec{v}_i = v_{ix}\vec{i} + v_{iy}\vec{j} + v_{iz}\vec{k}$$



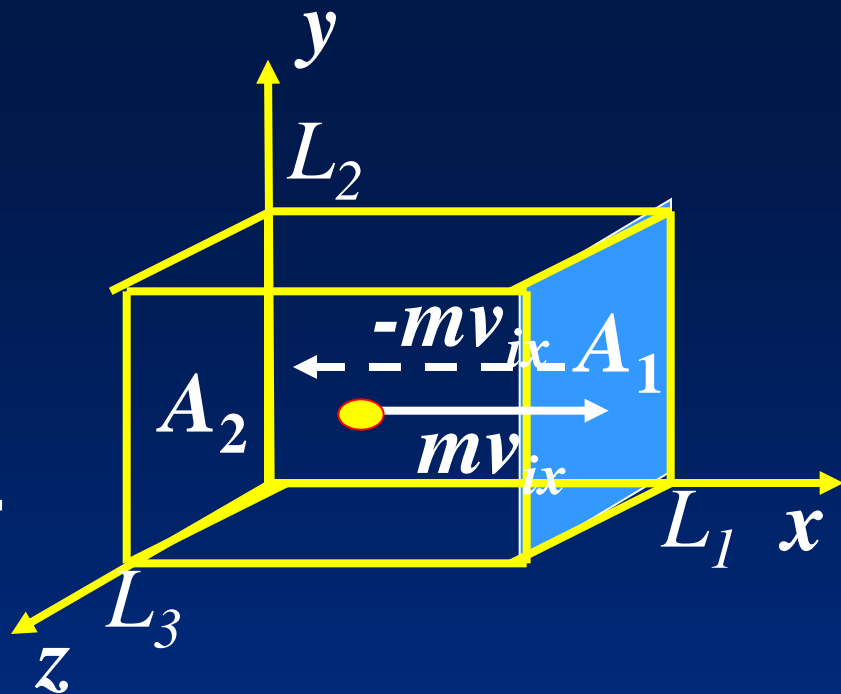
第一步：一个分子与器壁碰撞一次对器壁的作用

分子碰撞一次在 x 轴上的动量的增量为：

$$-mv_{ix} - mv_{ix} = -2mv_{ix}$$

分子**一次碰撞**对器壁的冲量

$$\text{冲量} = 2mv_x$$



第二步： i 分子每秒碰撞器壁的次数

i 分子连续两次碰撞 A_1 的时间间隔为 $2L_1/v_{ix}$

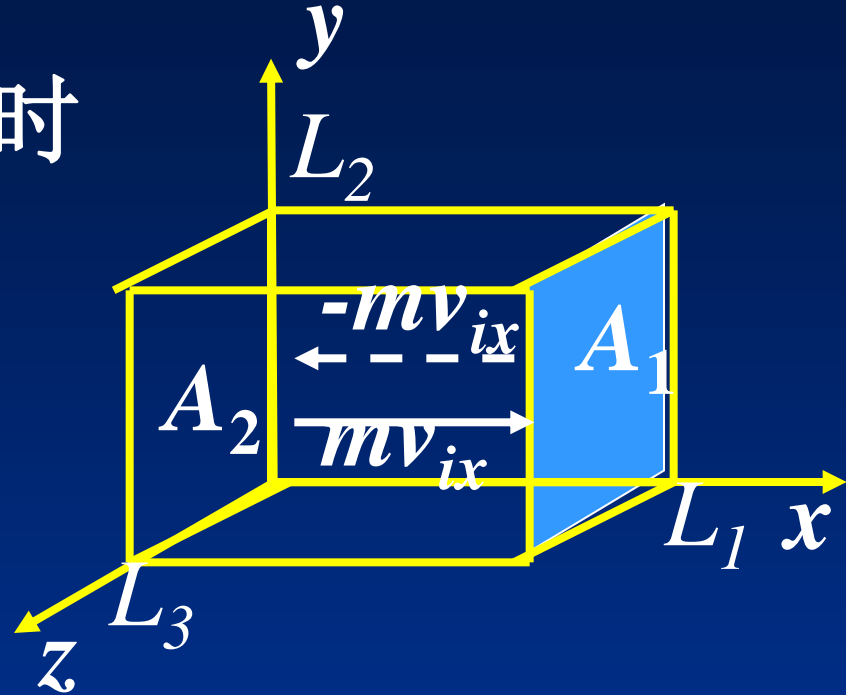
每秒碰壁次数 $v_{ix}/2L_1$

第三步： 一个分子给器壁的作用力

单位时间内对 A_1 面的总冲量为

$$2mv_{ix} \left(v_{ix} / 2L_1 \right) = mv_{ix}^2 / L_1$$

i 分子对容器壁的作用力 $f_i = mv_{ix}^2 / L_1$



第四步： N个分子给器壁的冲力：

$$F = \sum f_i = \sum m \frac{v_{ix}^2}{L_1}$$

$$p = \frac{F}{L_2 L_3} = \frac{m}{L_1 L_2 L_3} \sum v_{ix}^2 = m \underbrace{\frac{N}{V}}_{\mathbf{n}} \underbrace{\frac{\sum v_{ix}^2}{N}}_{\overline{v_x^2}} = nm \overline{v_x^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

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

$$p = \frac{2}{3} n \overline{w}$$

$$\overline{w} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \text{分子平均平动动能}$$

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{w} \quad \text{——压强公式}$$

(1) 压强是单位时间内**所有气体分子**施于单位面积容器壁的**平均冲量**;

$$(\bar{p} = \frac{\sum \vec{I}_i}{\Delta S \cdot \Delta t})$$

(2) 压强公式是一个统计规律，离开“**大量**”、“**平均**”， p 失去意义；少数分子不能产生稳定、持续的压强

- 观测时间足够长（宏观小，微观大）
- ΔS （宏观小，微观大）
- 分子数足够多

(3) 压强公式反映了宏观量 p 与微观量统计平均值 n, \overline{w} 的相互关系

思考：

1) 计入分子间相互碰撞，是否影响上述推导和结论？

同种理想气体分子——完全相同的弹性小球
对心碰撞：甲代乙，乙代甲

非对心碰撞：导致对 dS 相撞次数增加、减少机会相同，考虑分子间碰撞不会影响结果。

2) 如果容器中不是同种分子，结果如何？

例：试推导**道尔顿分压定律**——混合气体的压强等于各种气体的分压强之和

分压强：当混合气体中某种气体充满整个容器时该气体的压强

设容器中有N种气体，分子数密度分别为

n_1, n_2, \dots, n_N ，总分子数密度为 $n = n_1 + n_2 + \dots + n_N$

$$p = \frac{2}{3} n \bar{w} = \frac{2}{3} (n_1 + n_2 + \dots + n_N) \bar{w}$$

$$= \frac{2}{3} n_1 \bar{w} + \frac{2}{3} n_2 \bar{w} + \dots + \frac{2}{3} n_N \bar{w}$$

$$= p_1 + p_2 + \dots + p_N$$

例、航天英雄乘坐的神州六号舱容积为9.0 立方米，在标准状态下，求：（1）舱内空气的质量是多少？（2）舱内氮气的分压是多少？（按质量百分比计，氮气76%，氧气23%，氩气1%，其它气体可略，它们的分子量分别为28， 32， 40）

$$(1) \quad \bar{\mu} = 28 \times 0.76 + 32 \times 0.23 + 40 \times 0.01 = 28.9 \text{ g/mol}$$

$$M = \bar{\mu} \cdot \frac{V}{V_0} = 28.9 \times 10^{-3} \times \frac{9}{22.4 \times 10^{-3}} = 11.6 \text{ kg}$$

$$(2) \quad p_0 V_0 = \frac{M}{\bar{\mu}} RT_0$$

$$p_N V_0 = \frac{M_N}{\mu_N} RT_0$$

$$\frac{p_N}{p_0} = \frac{M_N}{M} \frac{\bar{\mu}}{\mu_N}$$

$$= 0.76 \times \frac{28.9}{28} = 0.7844$$

3. 温度的微观意义

$$P = \frac{2}{3} n \bar{w} \quad (\text{统计力学})$$

$$P = nkT \quad (\text{热力学})$$

$$\bar{w} = \frac{3}{2} kT$$

- (1) 热力学温度 → 分子平均平动动能的**量度**，分子热运动剧烈程度的**标志**，与气体的种类无关。
- (2) 温度描述热力学系统的**平衡态**。
- (3) 温度是大量分子热运动的集体表现，是**统计性概念**，对个别分子无温度可言。

4. 方均根速率 (root-mean-square speed)

$$\overline{w} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$= \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

在0°C时气体的方均根速率		
气体种类	方均根速率(m/s)	摩尔质量(g/mol)
O ₂	4.61×10 ²	32 .0
N ₂	4.93×10 ²	28.0
H ₂	1.84×10 ³	2.02
CO ₂	3.93×10 ²	44.0
H ₂ O	6.15×10 ²	18.0