

物理大练习 7 知识点全盘梳理

第一章 气体动理论和统计力学

1.1 温度与热平衡

- 温度的定义

直观定义：标记物体冷热程度的物理量称为温度

操作定义：温度就是温度计的读数

理论定义：两个物体充分接触后、数值相同的（宏观）物理量

统计意义：温度标志着物体内部分子热运动的剧烈程度，它是大量分子热运动的动能的统计平均值的量度。

- 温标 热力学温标与摄氏温标

• 平衡态 在不受外界影响（即系统与外界没有物质和能量的交换）的条件下，无论初始状态如何，系统的宏观性质在经充分长时间后不再发生变化的状态

理想化模型

状态参量：表示物体的有关特性，描述物体的状态（压强 温度 体积）

稳定态与定常态不一定是平衡态

微观角度上看，存在无规则热运动，又称为热动平衡状态（是一个动态平衡，存在涨落）

• 准静态过程：气体状态变化十分缓慢，所经历的一系列中间状态，都无限接近平衡状态

- 弛豫时间：热力学系统由初始状态达到平衡态所经历的时间

- 热力学第零定律 如果两个物体都与第三个物体处于热平衡，则它们彼此处于热平衡

1.2 热量及其本质 从热质说到热动说

- 热量：“转移的热能”，本质上是传递给一个物体的能量（它以分子热运动的形式储存在物体中）

- 热容：某物质温度升高（或降低） 1K 时所吸收（或放出）的热量。 $C=dQ/dT$

比热容：单位质量的热容量

摩尔热容：每摩尔物质的热容量

1.3 理想气体

- 物态方程：状态参量之间的函数关系

• 理想气体（ideal gas）：在任何情况下都严格遵守玻意耳定律、盖吕萨克定律以及查理定律的气体。是实际气体在压强趋于零时的极限

理想气体的物态方程： $pV = \frac{m}{M}RT$ 其中 R 为普适气体常量

常用 p - V 图中的一点表示气体的一个平衡态， p - V 图上的一条曲线来表示系统的一个准静态过程。

- 分子热运动：大量分子做永不停息的无规则运动

基本特征：分子的永恒运动与频繁的相互碰撞

具有无序性、统计性

- 微观量（个别分子特征）、宏观量（大量分子的整体特征）

- 理想气体的微观模型

力学假设：分子被看作质点、除了分子碰撞的瞬间外，忽略分子间的相互作用、

遵守经典力学规律，假设碰撞为弹性碰撞、一般忽略分子重力

统计假设：分子数密度 n 分布均匀、相同速率的分子沿各个方向运动的平均分子数相等(或沿各方向运动的概率均等)

- 理想气体的压强与温度公式

$$p = \frac{1}{3}nm_0\overline{v^2} = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k} = nkT$$

k 为玻尔兹曼常量， $k = \frac{R}{N_A}$

- 气体的压强是统计平均量

- 气体分子的方均根速率 $v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

1.4 能量均分定理

- 分子的自由度

单原子：3 双原子：5 三原子：6

- 能量均分定理：在温度为 T 的平衡态下，物质分子的每一个自

由度都具有相同的平均动能，其大小都等于 $kT/2$ 。

（能量分配：没有占据优势的自由度）

分子的平均动能： $\overline{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$ （ i ：刚性分子的自由度）

- 理想气体的内能与热容

1mol 理想气体： $E_0 = N_A \frac{i}{2}kT = \frac{i}{2}RT$

1.5 概率与统计规律性

- 统计规律性的概念：大量偶然性从整体上所体现出来的必然性

特点：(1)只对大量偶然的事件才有意义 (2)它是不同于个体规律的整体规律 (3)大数

量现象在一定宏观条件下的稳定性

统计力学的任务：对平衡态下的热现象进行微观描述，然后运用统计的方法求得：

(1) 宏观量与微观量的统计平均值的关系，揭示宏观量的微观本质

(2) 平衡态下微观量的统计分布

- 连续随机变量的特征数值

归一律 $\int f(x)dx = 1$

平均值 $\bar{x} = \int xf(x)dx$

- 速率分布函数各式子的意义

$$(1) \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \int_{N(v_1)}^{N(v_2)} dN = \Delta N \quad \text{表示在 } v_1-v_2 \text{ 速率区间内的分子数}$$

$$(2) \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN}{N} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} dN}{N} \quad \text{表示在 } v_1-v_2 \text{ 速率区间内的分子数占总分子数的比率}$$

$$(3) \int_{v_1}^{v_2} Nvf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} v dN \quad \text{表示在 } v_1-v_2 \text{ 速率区间内所有分子速率的总和}$$

$$(4) \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2}m_0v^2 Nf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2}m_0v^2 dN = \int_{v_1}^{v_2} E_k dN \quad \text{表示在 } v_1-v_2 \text{ 速率区间内所有分子平动动能的总和}$$

1.6 理想气体分子速率和速度的统计分布律

- 麦克斯韦速率分布律（看函数）

推算平均速率、方均根速率、最概然速率（查表求微分或积分）

注意：只要最概然速率 v_p 相同， $f(v)$ 就一定相同，与气体种类无关

注意：最概然速率对应的动能不是最概然动能！

1.7 微观态和统计力学的基本原理

- 微观态

组成系统的所有微观粒子的运动状态（如能量）的可能组合称为系统的微观状态，简称微观态

（注意：会列表！！列出所有可能情况）

- 等概率原理

对于处于平衡态的孤立系统，其各个可能的微观态出现的概率都相等。

注：这是（平衡态）统计力学的（唯一）基本假设、第一性原理

- 最概然分布

系统在平衡态时微观状态数最多（平衡态对应的微观分布可以认为就是最概然分布）

1.8 理想气体分子能量的统计分布律

- MB 分布（麦克斯韦——玻尔兹曼分布）

平均粒子数按能量的分布

$$f_{MB} = A e^{-E_i/k_B T}$$

确定 A: $N = \int n(E) dE$

- 玻尔兹曼因子 $e^{-\frac{E}{kT}}$

- 热激活过程

许多物理化学过程都与温度相关，表现出“热激活行为”

1.9 再论微观态

- 微观态与热力学概率

热力学概率：对应于系统的一个给定宏观态的微观态的数目 W

（注：这是一个非归一化的“概率”）

数学上，降低大数大小的方式是采用对数： $\ln W$

$$\ln n! \approx n \ln n - n. \text{ (Stirling 公式近似)}$$

- 熵的统计力学定义

$$S = k \ln W \text{ (玻尔兹曼关系)}$$

- 温度的统计力学定义

$$1/T = dS/dE$$

统计力学意义上有负温度，实际上比正温度更高

- 熵增加原理

在绝热或孤立系统中发生的变化永远不会导致熵的减少

第二章 热力学基础

热力学：研究热力学系统的状态演化的规律

研究方法：通过观察和实验归纳出有关热现象的规律

2.1 热力学定律

- 热力学四条定律的实质

热力学第零定律：实际上是热平衡定律【定义温度 T 】

热力学第一定律：实际上是包括热现象在内的能量守恒与转化定律，指明了热力学过程中热功转化之间的数量关系【定义内能 E 】

热力学第二定律：指明了热力学过程进行的方向和条件，(从统计力学的观点)实际上是熵增加原理【定义熵 S 】

热力学第三定律：指明了热力学过程的起点：绝对零度不能达到【定义了它们之间的起点关系】

• 热力学中的常见术语

绝热壁与导热壁：绝热壁不允许它两边的物体发生任何形式的热交换，反之称为导热壁

孤立系/系统：与周围环境没有任何相互作用

封闭系：与周围环境（外界）没有物质交换，但可以有能量交换

开放系/系统：与外界既有物质交换（粒子数可变）也有能量交换

2.2 热力学第一定律

• 热力学过程

系统从一个平衡态过渡到另一个平衡态所经过的变化历程

如果过程中任一中间状态都可看作是平衡状态，这个过程叫做准静态过程（或平衡过程）——准静态做功、准静态传热

• 内能变化只与始末状态有关，与中间过程无关

改变系统状态(内能)的途径：做功（宏观功）和传热（微观功）

做功：外界有序能量与系统分子无序能量间的转换

传热：外界无序能量与系统分子无序能量间的转换

• 热力学第一定律

$$Q = \Delta E + A$$

外界对系统传递的热量，一部分使系统内能增加，一部分用于系统对外做功

指出第一类永动机永远不能制造

亥姆霍兹表述：第一类永动机永远不能制造

• 等体过程 摩尔定体热容： $C_{v,m} = \frac{i}{2}R$

• 等压过程 摩尔定压热容： $C_{p,m} = C_{v,m} + R$

• 比热容比 定压热容/定体热容

• 等温过程 气体从外界吸热全部转化为对外做功，而气体的内能不变

• 绝热过程 $pV^\gamma = C_1$ 其中绝热线比等温线更陡

• 热力学第一定律的微观解读

热量流入系统->统计分布变化

外界对系统做功->能级变化

2.3 热力学第二定律

• 热机、热机效率

热机：把热转换为功的机器

热机效率：

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

制冷机：利用外界做功获得低温的机器

$$\omega = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

- 理想热机：卡诺热机

由两个等温过程和两个绝热过程组成的准静态循环过程

- 热力学第二定律的多种表述

开尔文表述：不可能制成一种循环动作的热机，只从一个热源吸收热量，使之全部变为有用的功，而不产生其它影响。

（否定了第二类永动机）

克劳修斯表述：热量不能自动地从低温物体传向高温物体

例：在 $p - V$ 图上两绝热线不相交

- 可逆过程与不可逆过程

能恢复且让周围的一切也恢复原状

功转化为热的过程是不可逆的

热量由高温物体传向低温物体的过程是不可逆的

一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆过程，只有无摩擦的准静态过程才是可逆过程

- 卡诺定理

在同样高低温热源（高温热源 T_1 和低温热源 T_2 ）之间工作的一切可逆机效率相同，与工作物质无关

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

在同样高低温热源之间工作的一切不可逆机效率，不可能高于可逆机

- 熵的热力学定义

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\partial Q}{T}_{\text{可逆}}$$

要设计可逆膨胀来计算熵变

可逆过程是研究平衡态性质的手段

可逆过程可以作为某些实际过程的近似

- 熵是分子热运动无序性或混乱性的量度。系统某一状态的熵值越大，它所对应的宏观状态越无序。

可逆的绝热过程是等熵过程。

- 熵增加原理 $dS \geq 0$

热力学基本方程： $dE = TdS - pdV$ “假想的可逆过程”

2.4 再论熵

熵是半守恒，净熵增是热量转移的“驱动力”

- 熵增与系统内部的平衡

热平衡：微观： $1/T = dS/dE$ 宏观：由热力学基本方程推知 $T_1 = T_2$ 时，系统平衡

力学平衡：熵与压强

平衡后压强相等 p

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

- 熵的吉布斯表达式

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i$$

- 信息与熵和能量

表述正确的概率越大，则表述的信息量越小

一个表述的信息量定义为 $H = -c \log P$ ，其中 P 是表述正确的概率， c 是一个正的常数

信息熵：平均信息量

麦克斯韦妖实际上是一个计算设备

第三章 非平衡过程与输运现象

• 弛豫：在均匀且恒定的外部条件下，当热力学系统对于平衡态稍有偏离时，粒子。

间的相互作用（碰撞）使之向平衡态趋近的现象称为弛豫现象

• 输运：孤立系统中系统从非平衡态过渡到平衡态

3.1 气体的输运现象和宏观规律

当气体各层流速不均匀时发生的黏性现象

当气体温度不均匀时发生的热传导现象

当气体密度不均匀时发生的扩散现象

• 黏性现象

流动中的气体，如果各气层的流速不相等，那么相邻的两个气层之间的接触面上，形成一对阻碍两气层相对运动的等值而反向的摩擦力，叫做黏性力，也称为内摩擦力。 η 称为黏度（黏性系数）。黏性现象的微观本质是分子定向动量的净迁移。

$$F = \pm \eta \frac{du}{dy} \Delta s$$

• 热传导现象

$$H = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa \frac{dT}{dx} \Delta S$$

κ 称为热传导系数（热导率）。热传导现象的微观本质是分子热运动能量的定向迁移。

• 扩散现象

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \frac{d\rho}{dx} \Delta S$$

D 称为扩散系数。气体扩散现象的微观本质是质量的定向迁移

• 气体扩散速率不但与气体平均速率有关，还与粒子碰撞频率有关

• 输运表示净迁移，是在无规则热运动基础上叠加的(平均)定向运动

3.2 气体分子碰撞和平均自由程

平均碰撞频率 \bar{Z} ：单位时间（1s）内一个分子和其它分子碰撞的平均次数

平均自由程 $\bar{\lambda}$ ：每两次连续碰撞间一个分子自由运动的平均路程

平均碰撞频率公式：

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

但当容器的线度极小时，实际分子的平均自由程就是容器的线度

3.3 气体中输运现象的微观解释

考虑在 Δt 时间内穿过 x_0 处的截面 ΔS 的平均粒子数

$$N = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t$$

导出热传导系数、黏度、扩散系数的关系式

η	κ	D
$\propto p^0$	$\propto p^0$	$\propto p^{-1}$
$\propto T^{1/2}$	$\propto T^{1/2}$	$\propto T^{3/2}$
$\propto m_0^{1/2} d^{-2}$	$\propto m_0^{-1/2} d^{-2}$	$\propto m_0^{-1/2} d^{-2}$