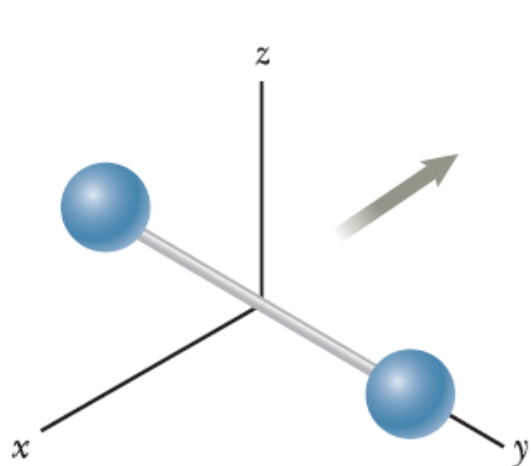
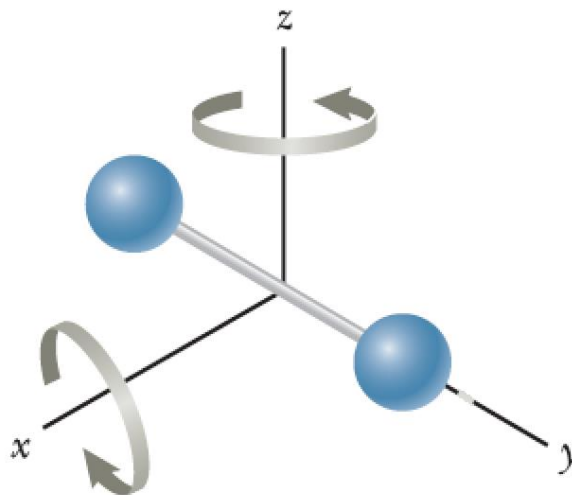


双原子分子



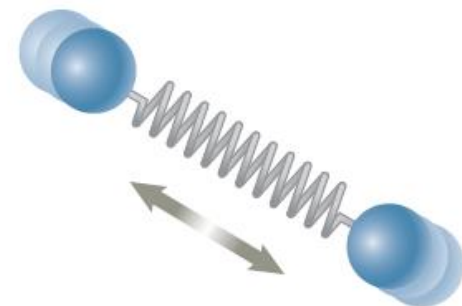
三个平动自由度

$t=3$



两个转动自由度

$r=2$



一个振动自由度（如
弹簧一样，包含两个平方模式）

$s=1$

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}I_1\omega^2 + \frac{1}{2}I_2\omega^2 + \frac{1}{2}\mu(\dot{\vec{r}}_1 - \dot{\vec{r}}_2)^2 + \frac{1}{2}k(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)^2$$

能量均分定理

单原子分子
He、Ar、Ne、Xe



平动: t
转动: r
振动: s

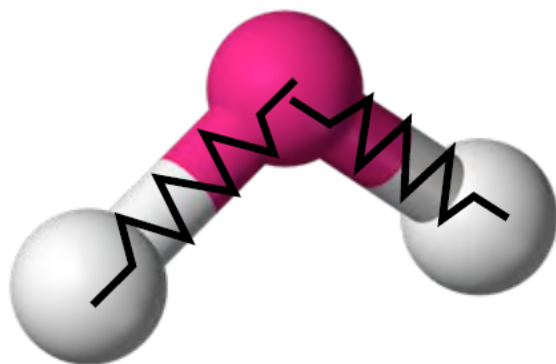
总自由度: $t + r + s$

双原子分子
H₂、O₂、N₂



$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{t + r + s}{2} kT$$

三原子分子
H₂O、CO₂、SO₂



$$\overline{\varepsilon_p} = \frac{s}{2} kT$$

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_k} + \overline{\varepsilon_p} = \frac{t + r + \boxed{2s}}{2} kT$$

振动除动能外，还有势能

能均分定理：在热平衡状态下，物质（气体、液体和固体）分子的每一个自由度都具有相同的平均动能： $kT/2$ 。

理想气体的内能和热容

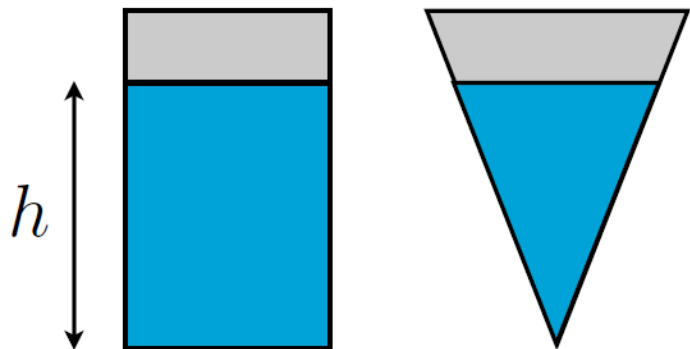
总内能 = 分子动能（平动、转动、振动） + 分子内部势能 + ~~分子间势能~~

理想气体

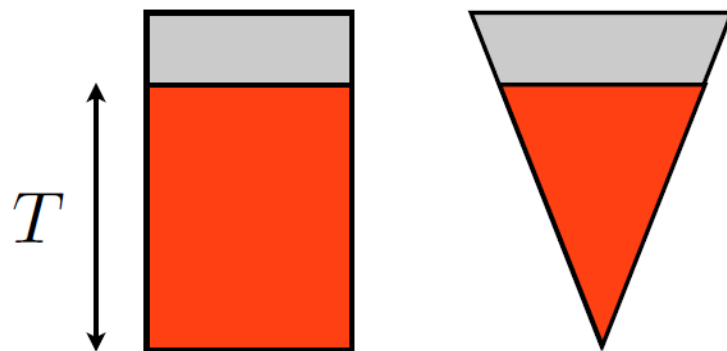
一个分子的内能: $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k + \bar{\varepsilon}_p = \frac{t + r + 2s}{2} kT$

1 mol 理想气体的内能: $U = \frac{t + r + 2s}{2} N_A kT = \frac{t + r + 2s}{2} RT$

水的容量



热量的容量



理想气体的热容

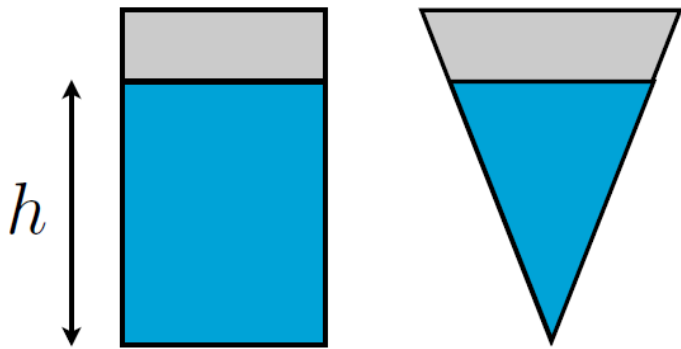
$$dQ = dU + dW = dU + \cancel{PdV}$$

1 mol 理想气体的内能: $U = \frac{t + r + 2s}{2} N_A k T$

定容热容: $C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{t + r + 2s}{2} N_A k = \frac{t + r + 2s}{2} R$

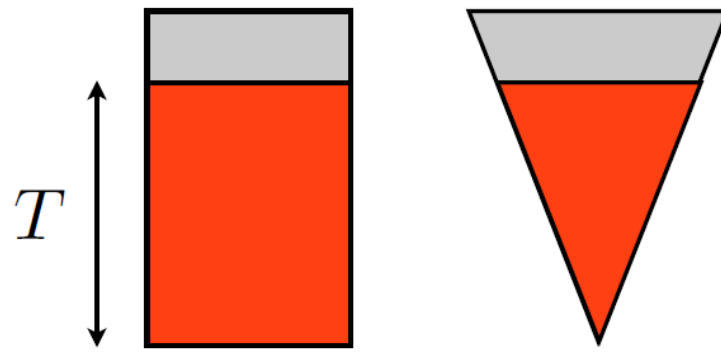
$$dm = C(h)dh$$

水的容量



$$dQ = C(T)dT$$

热量的容量



理想气体的热容

单原子分子



平动: 3
转动: 0
振动: 0

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

双原子分子

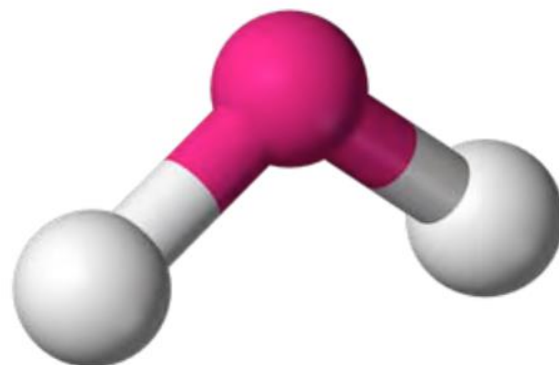


平动: 3
转动: 2
振动: 1

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad \text{刚性双原子 } t=3, r=2, s=0, C_V = \frac{5}{2}R$$

$$\text{非刚性双原子, } t=3, r=2, s=1, C_V = \frac{7}{2}R$$

三原子分子



平动: 3
转动: 3
振动: 3

刚性三原子 $t=3, r=3, s=0$,

$$C_V = 3N_A k$$

$$C_V = 3R$$

气体的定容
摩尔比热容

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{3}{2}R \\ &= \frac{3}{2}(8.314J / mol \cdot K) \\ &= 12.47J / mol \cdot K \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{5}{2}R \\ &= \frac{5}{2}(8.314J / mol \cdot K) \\ &= 20.79J / mol \cdot K \end{aligned}$$

Molar Specific Heat ^a (J/mol · K)				
Gas	C _P	C _V	C _P – C _V	γ = C _P /C _V
Monatomic Gases				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
Ar	20.8	12.5	8.33	1.67
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64
Kr	20.8	12.3	8.49	1.69
Diatomic Gases				
H ₂	28.8	20.4	8.33	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.33	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl ₂	34.7	25.7	8.96	1.35
Polyatomic Gases				
CO ₂	37.0	28.5	8.50	1.30
SO ₂	40.4	31.4	9.00	1.29
H ₂ O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH ₄	35.5	27.1	8.41	1.31

理想气体的热容

双原子分子

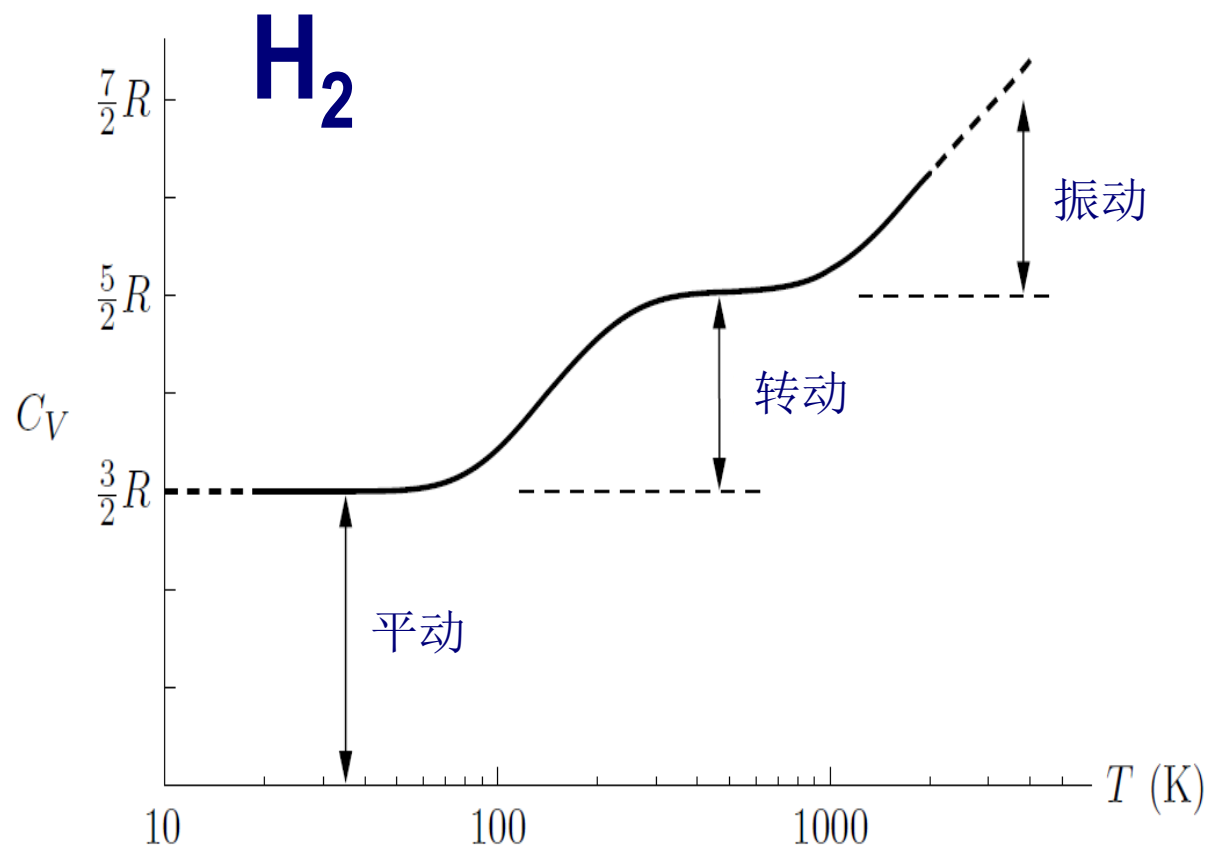


平动: 3
转动: 2
振动: 1

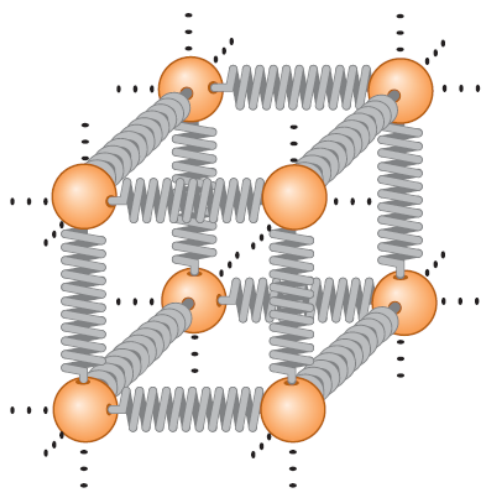
$$C_V = \frac{7}{2} N_A k$$

经典物理的失败

较低温度下，
仅部分自由度激发



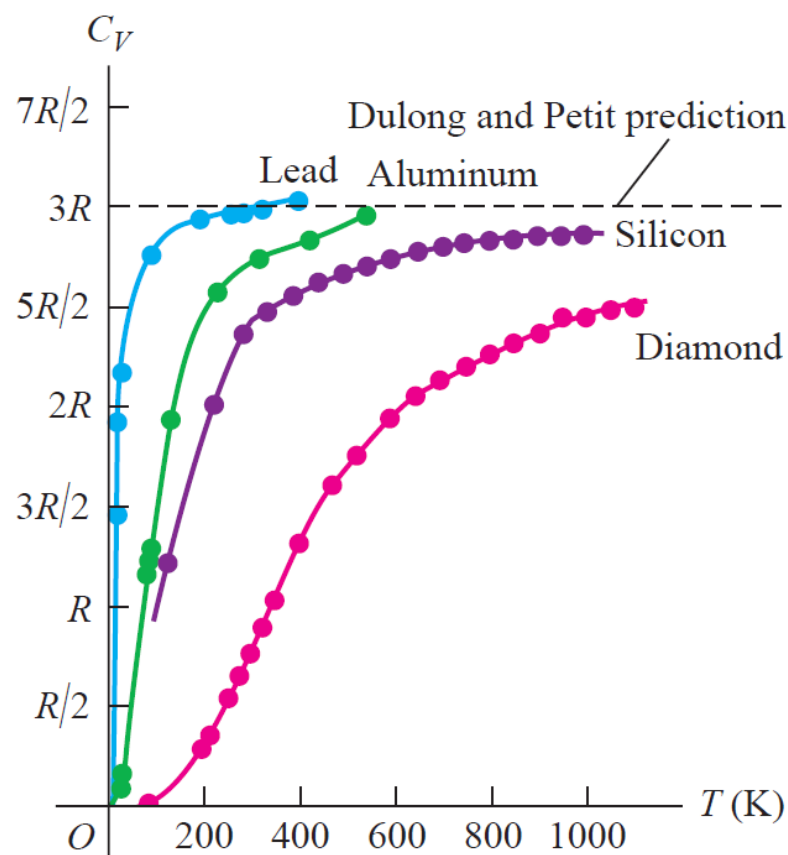
固体的热容



平动: $t = 0$
转动: $r = 0$
振动: $s = 3$

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k + \bar{\varepsilon}_p = \frac{t + r + 2s}{2} kT$$

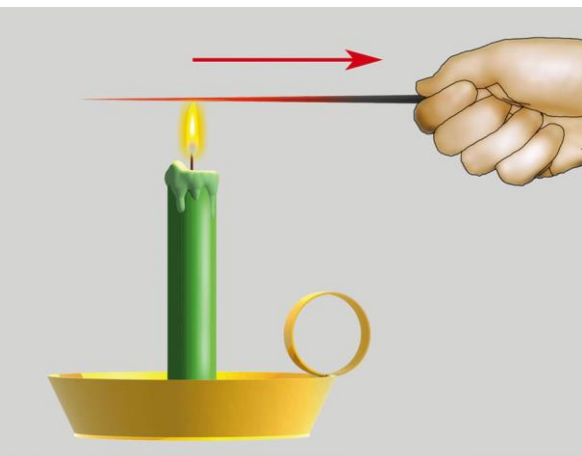
$$C_V = 3N_A k = 3R$$



能均分定理：在热平衡状态下，物质（气体、液体和固体）分子的每一个自由度都具有相同的平均动能： $kT/2$ 。

第三章 近平衡态的运输过程

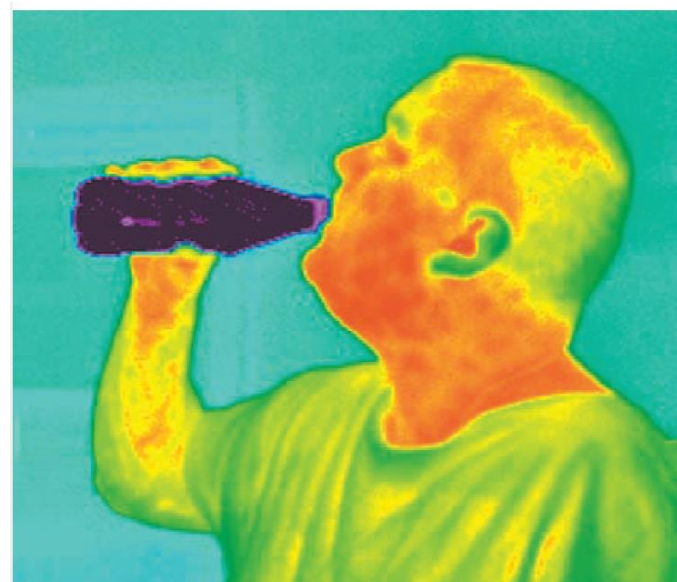
热的运输形式



传导



对流



辐射

热传导

传导中的热流量

$$\Phi = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$$

温度梯度

$$= \kappa A \frac{T_H - T_C}{L}$$

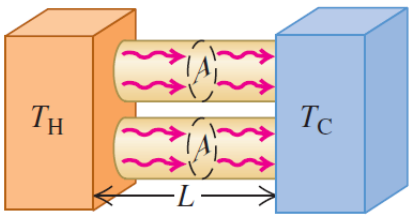
热导率

$$= -\kappa A \frac{dT}{dx}$$

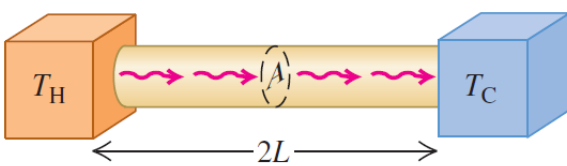
温度梯度

面积

截面面积加倍，传导的热流量加倍



传导长度加倍，传导的热流量减半



Metals

材料热导率 κ (W/m·K)

Aluminum	205.0
Brass	109.0
Copper	385.0

Lead	34.7
Mercury	8.3
Silver	406.0
Steel	50.2

Solids (representative values)	
Brick, insulating	0.15
Brick, red	0.6
Concrete	0.8
Cork	0.04
Felt	0.04
Fiberglass	0.04
Glass	0.8
Ice	1.6
Rock wool	0.04
Styrofoam	0.027
Wood	0.12–0.04

Gases	
Air	0.024
Argon	0.016
Helium	0.14
Hydrogen	0.14
Oxygen	0.023

爱斯基摩人的冰屋



对流



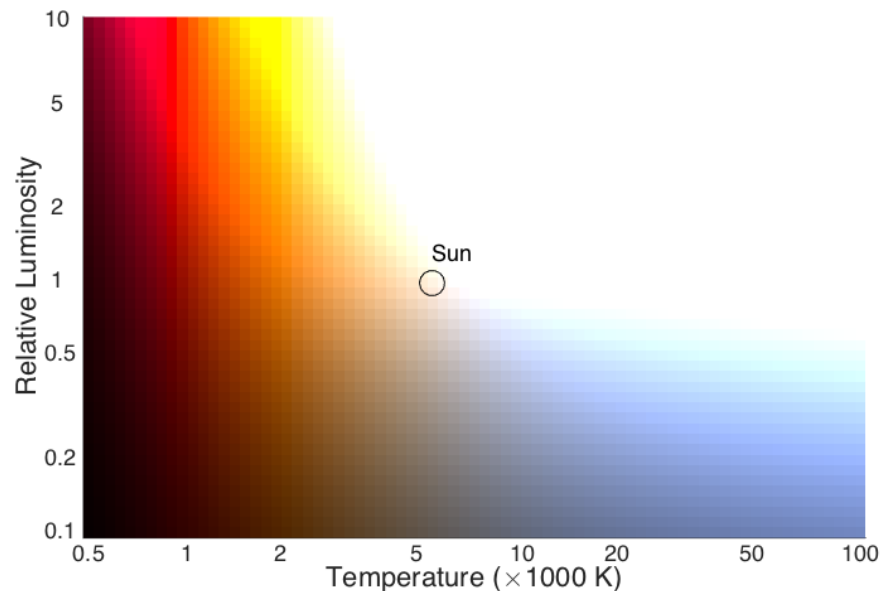
对流

流体通过质量的运动将热量由一个地方带到另外一个地方

如血液通过对流热量带往全身

对流是一个非常复杂的过程，如天气过程等。

辐射



辐射

辐射是热量通过电磁波，如红外，可见光
紫外光传输

~20℃，能量由红外线传播

温度上升，波长变短。

~ 800℃，发出可见光(红热)（即使
大部分热量仍由红外光传递）

~ 3000℃，发出足够的可见光（白热）

由表面辐射的热流正比于表面积，
并正比于温度的四次方。

$$H = Ae\sigma T^4$$

Stefan-Boltzmann law

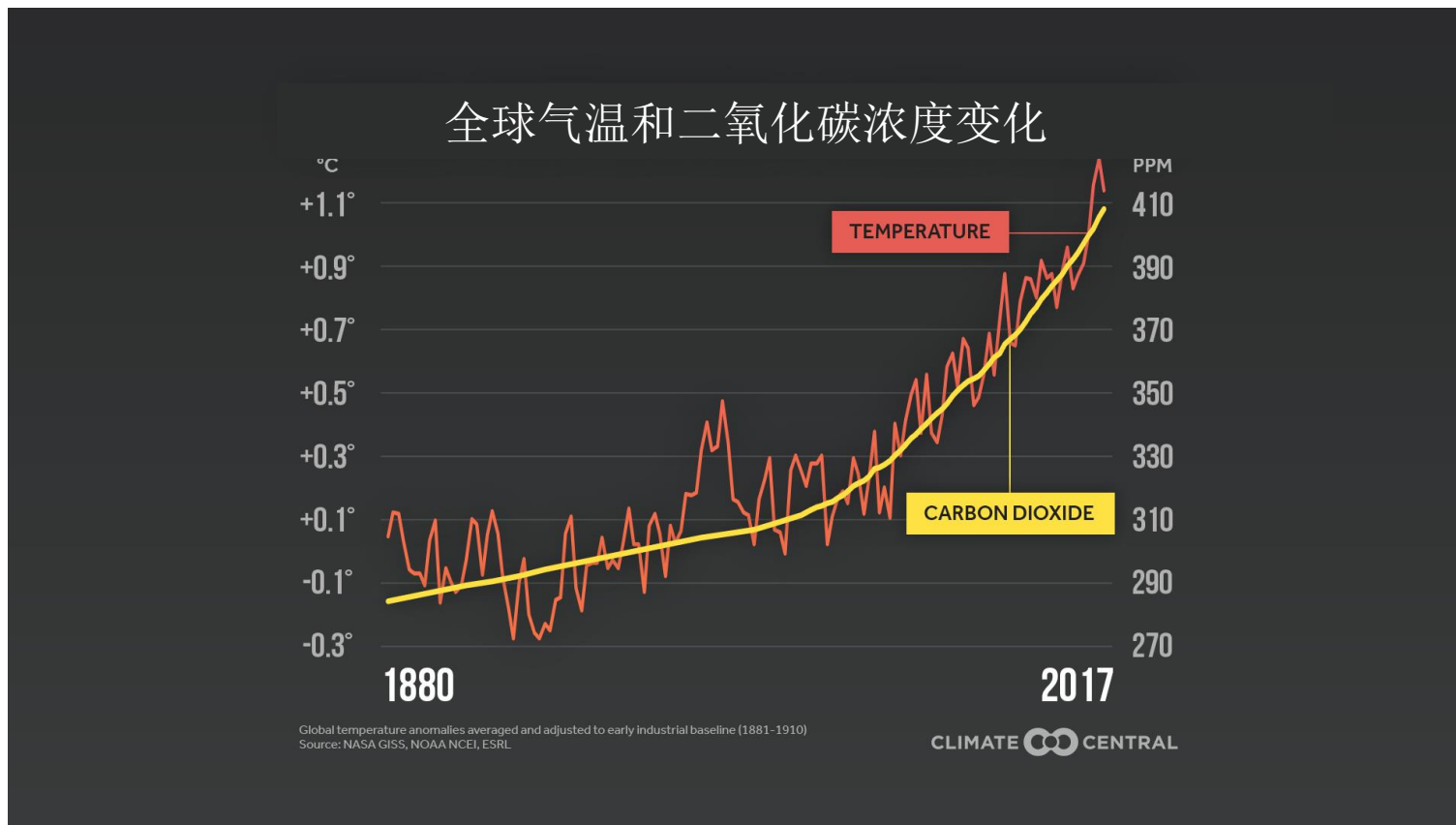
σ : Stefan-Boltzmann 常数 $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5.670373(21) \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$

e: 辐射系数

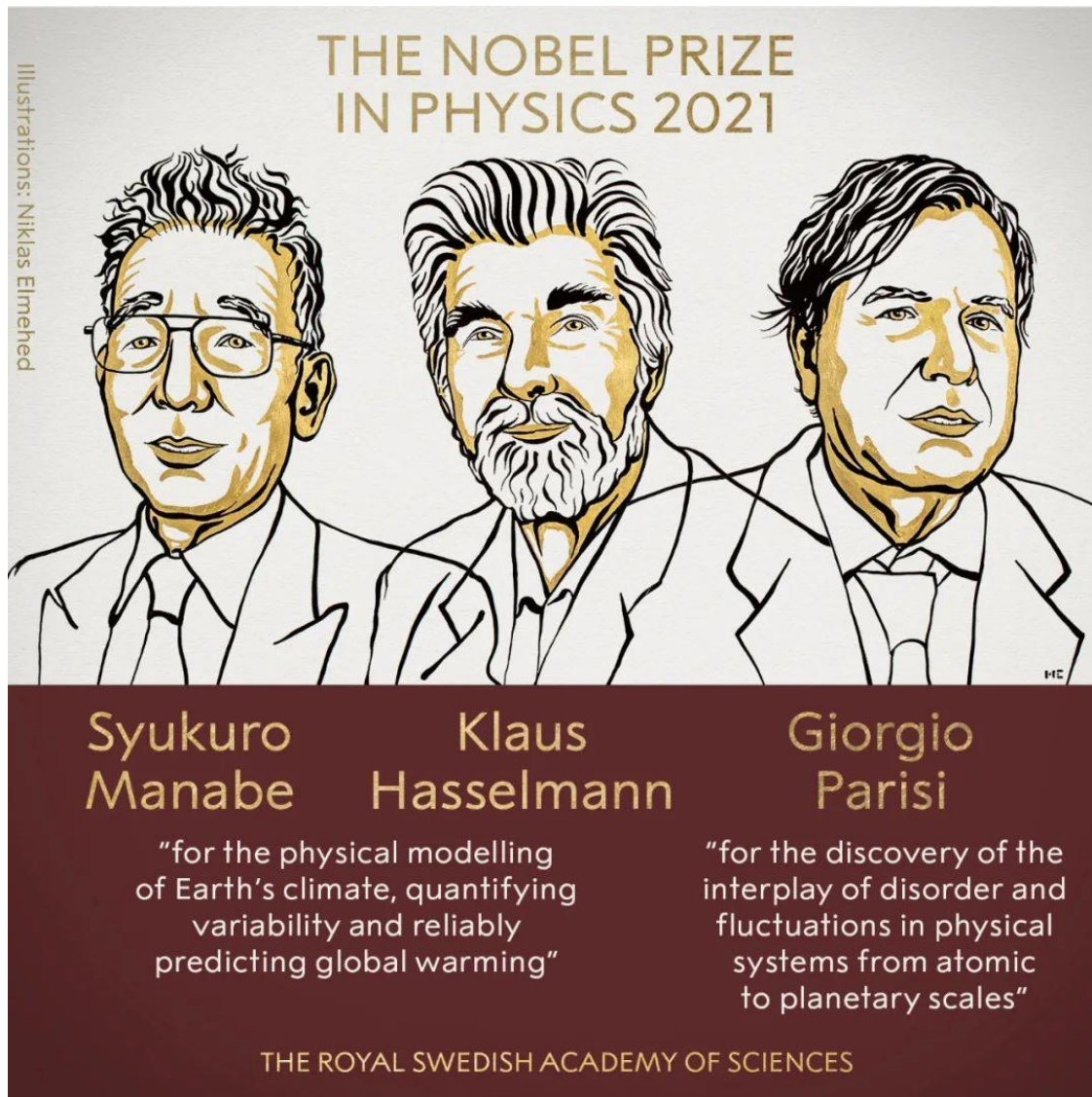
辐射与温室效应

温室效应（**greenhouse effect**）亦称花房效应。大气通过对辐射的选择吸收而防止地表热能耗散的效应。在晴空地区，大部分太阳短波辐射（太阳表面温度**5800 K**）可以透过大气而被地表所吸收，但地表发射的大部分长波辐射(平均地面温度 **287 K (18 °C)**)却被大气吸收，而又有一部分由大气以长波形式发射回地面。

若无大气层，地球表面温度应为 **-18°C**

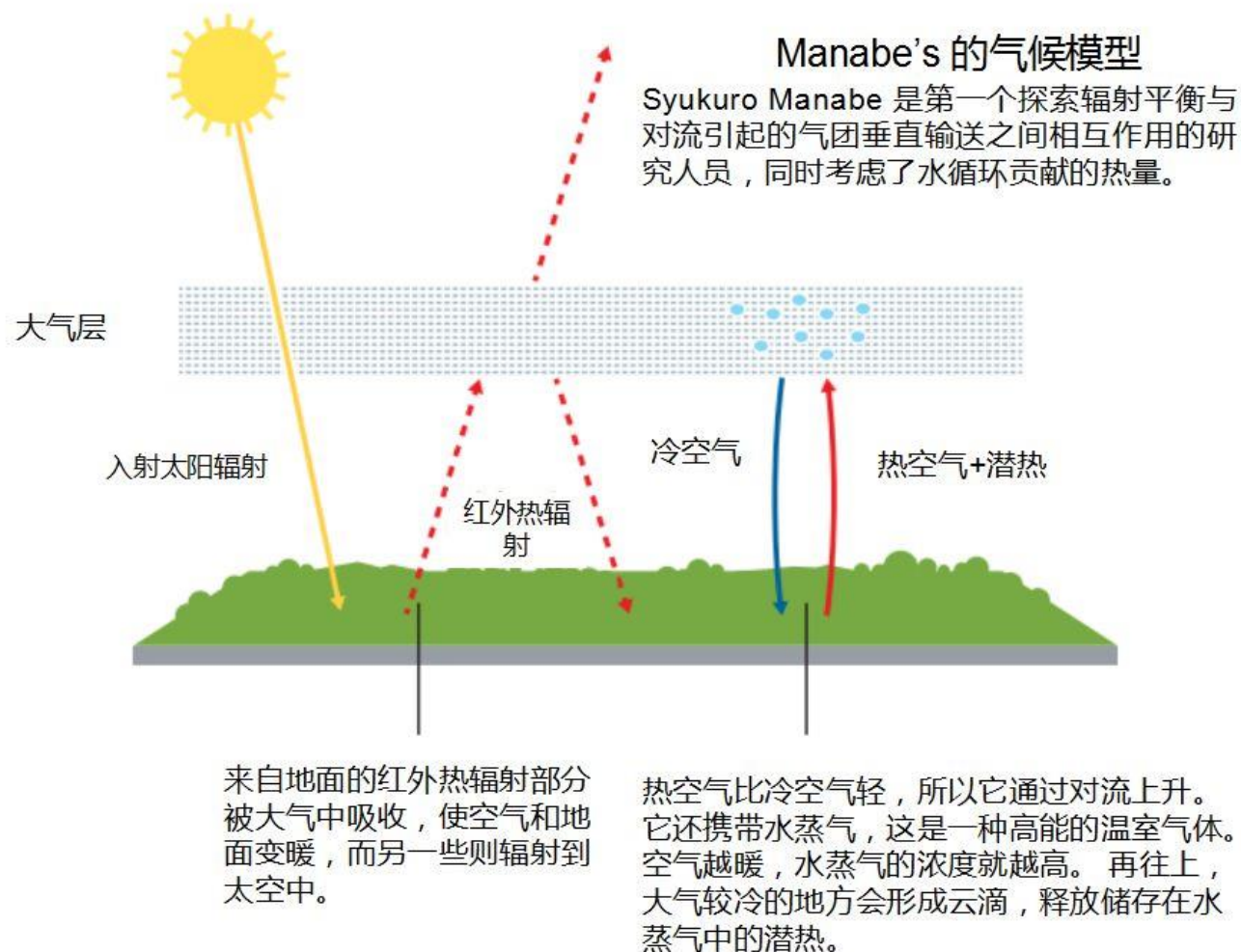


2021 年诺贝尔物理学奖

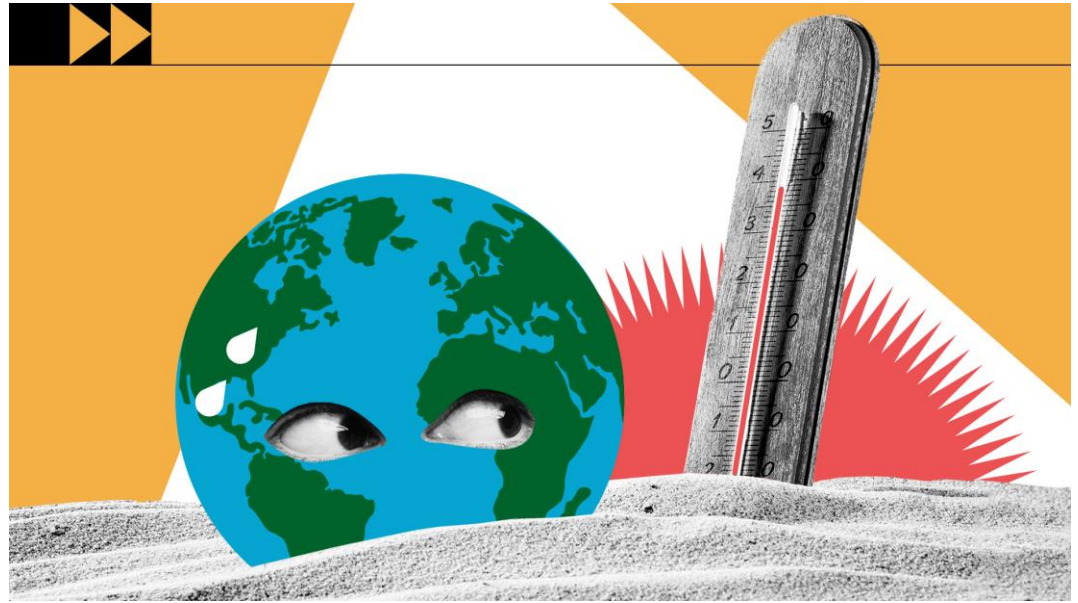


地球气候是一个对人类至关重要的复杂系统。真锅淑郎展示了大气中二氧化碳含量的增加如何导致地球表面温度升高。在1960年代，他领导了地球气候物理模型的开发，并且是第一个探索辐射平衡与气团垂直输送之间相互作用的人。他的工作为当前气候模型的发展奠定了基础。

2021 年诺贝尔物理学奖



气候变化与全球行动



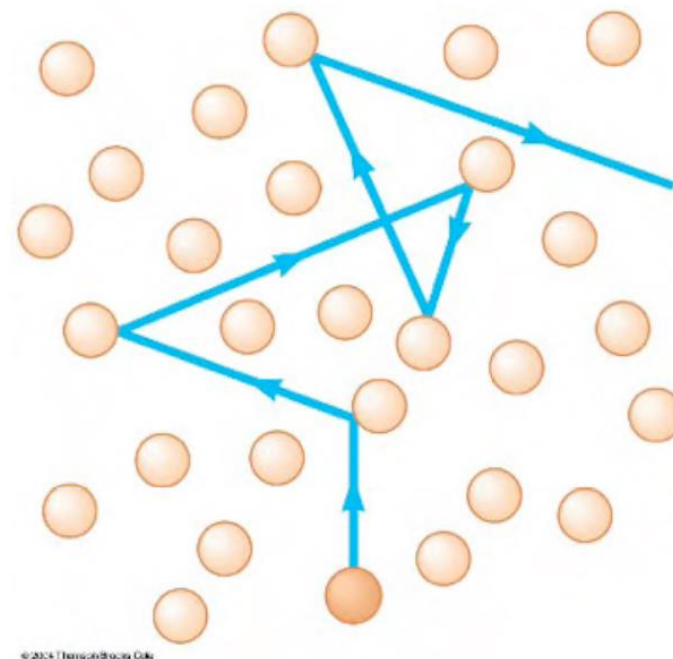
气体分子的碰撞频率和平均自由程

$$v_{\text{rms}}(N_2) = 493 \text{ m/s}$$

$$v_{\text{rms}}(O_2) = 461 \text{ m/s}$$

$$v_{\text{rms}}(H_2) = 1845 \text{ m/s}$$

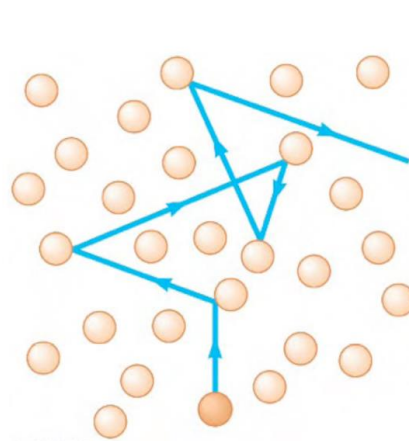
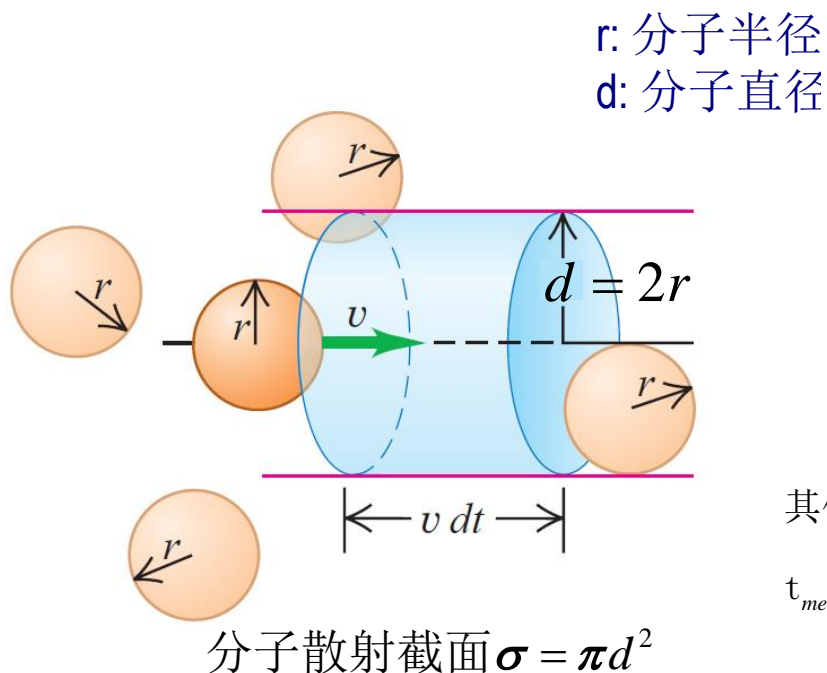
空气中声速：332 m/s



© 2014 Thomson Brooks Cole

砸碎一瓶香水，是先听见声音还是先闻到气味？

气体分子的碰撞频率和平均自由程



其他分子动，乘以 $\sqrt{2}$ ，则平均碰撞时间：

$$t_{mean} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma v n}$$

平均自由程（相邻两次碰撞走过的路程）： $\lambda = v t_{mean} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$
 平均自由程和分子速度无关，
 和散射截面及分子密度反比

其他分子不动

圆柱体积： $\pi d^2 v dt = \sigma v dt$

单位体积内分子束 $N/V = n$ (分子数密度)

因此 dt 时间内遇到： $(\sigma v dt) \cdot n$ 个分子

单位时间内遇到： $\sigma v n$ 个分子

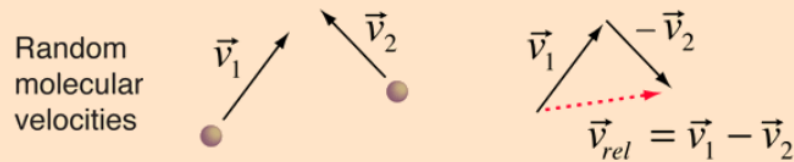
$$p = nkT$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}$$

平均自由程
 和温度、压强
 的关系

Average Relative Velocity

In order to calculate the [mean free path](#) for a molecule of a gas, it is necessary to assess the average relative velocity of the molecules involved rather than just the average velocity of any given molecule. The relative velocity of any two molecules can be expressed in terms of their vector velocities.



The magnitude of the relative velocity can be expressed as the square root of the [scalar product](#) of the velocity with itself.

$$v_{rel} = \sqrt{\vec{v}_{rel} \cdot \vec{v}_{rel}}$$

This expression can be expanded as follows.

$$v_{rel} = \sqrt{(\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)}$$

$$v_{rel} = \sqrt{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1 - 2\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 + \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_2}$$

Taking the average of the terms leads to

$$\overline{v_{rel}} = \sqrt{\overline{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1} - 2\underbrace{\overline{\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2}}_{=0} + \overline{\vec{v}_2 \cdot \vec{v}_2}}$$

$$\overline{v_{rel}} = \sqrt{\overline{v_1^2} + \overline{v_2^2}}$$

since \vec{v}_1 and \vec{v}_2 are random and uncorrelated.

Since the same average velocity would be associated with each molecule, this becomes

Average relative velocity

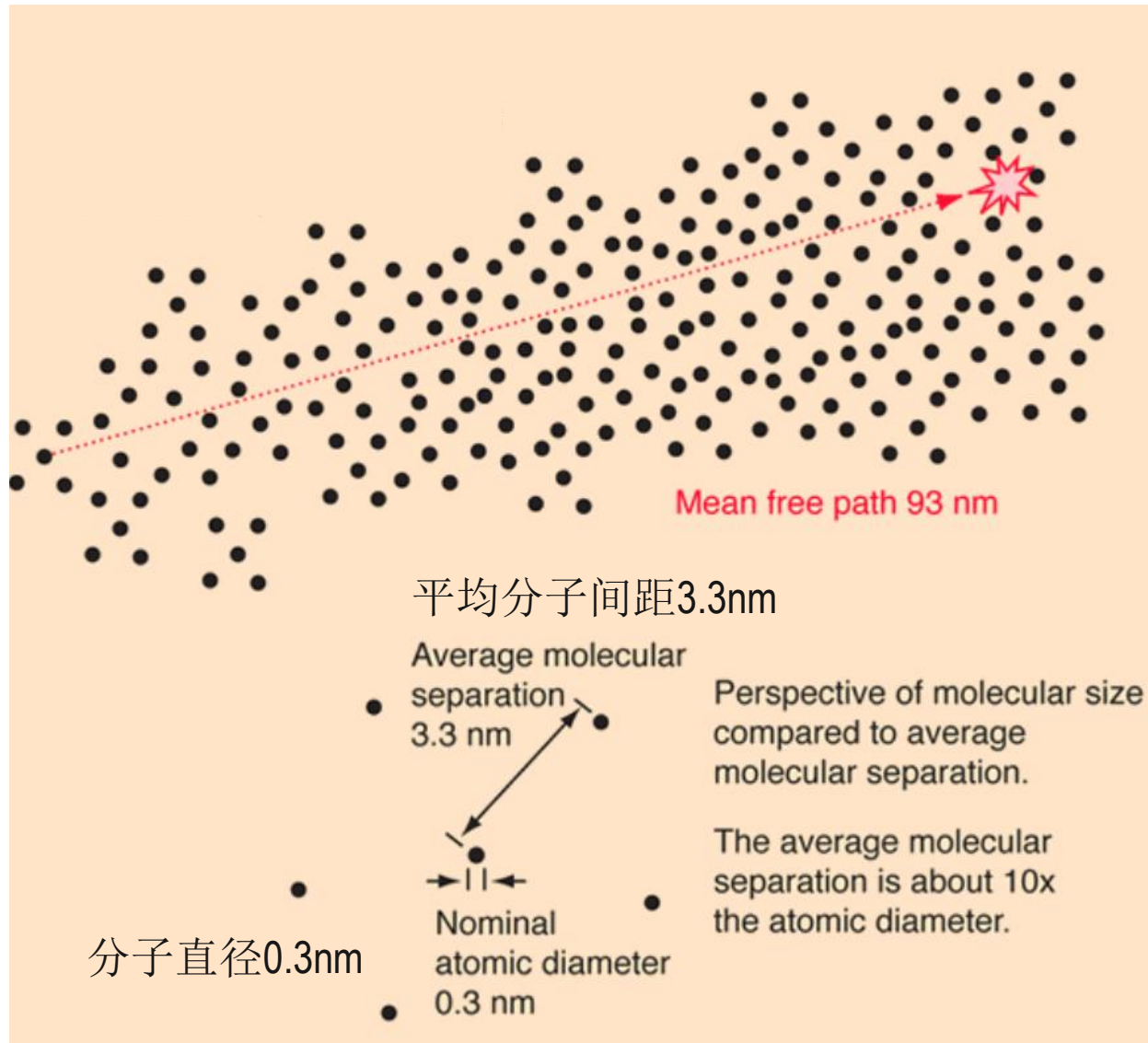
$$\overline{v_{rel}} = \sqrt{2} \, \overline{v}$$

气体分子的碰撞频率和平均自由程

气体	$\bar{\lambda}$ (nm)	r (nm)
H ₂	1123	0.27
N ₂	599	0.37
O ₂	547	0.36
He	179.8	0.22
Ar	666	0.32

碰撞频率：
$$Z = \frac{v}{\lambda}$$

气体分子的碰撞频率和平均自由程



一个0.3nm直径分子，在
1个标准大气压，
0℃

平均自由程 28倍于分
子的平均间距

气体分子的碰撞频率和平均自由程

随机行走(Random Walk)

N次碰撞之后： $l = \sqrt{N} \bar{\lambda}$

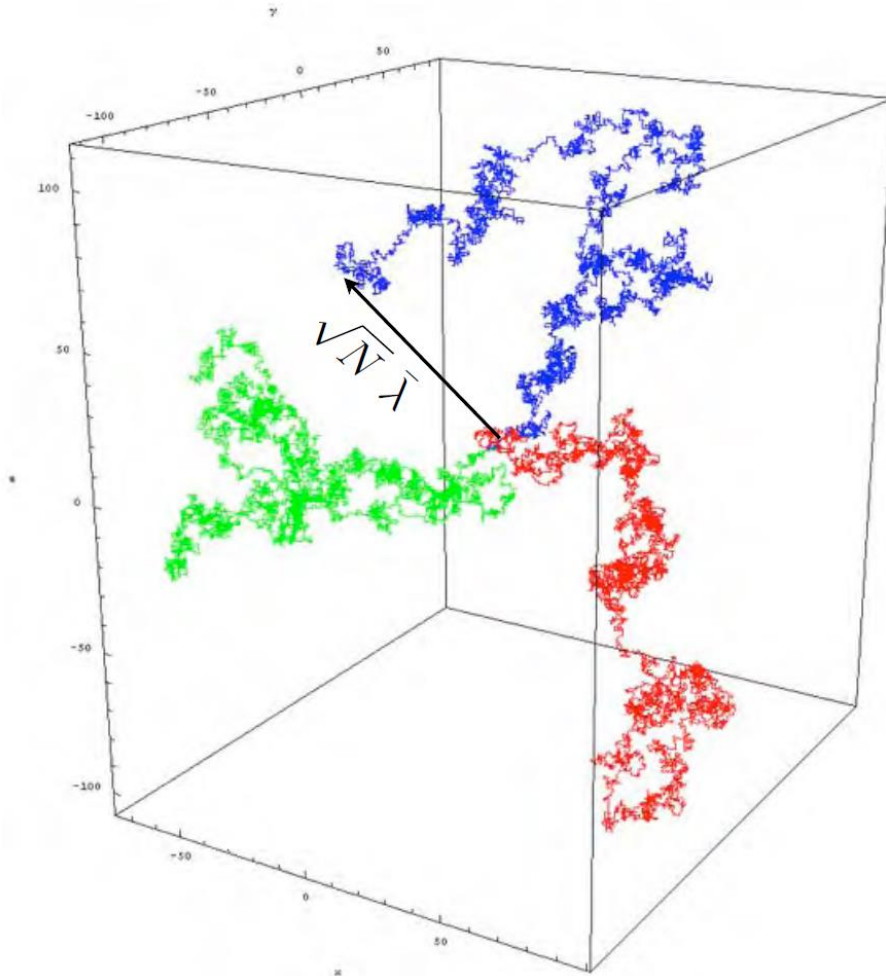
$$v_{\text{effective}} = \frac{\sqrt{N} \bar{\lambda}}{N \bar{\lambda} / \bar{v}} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{N}}$$

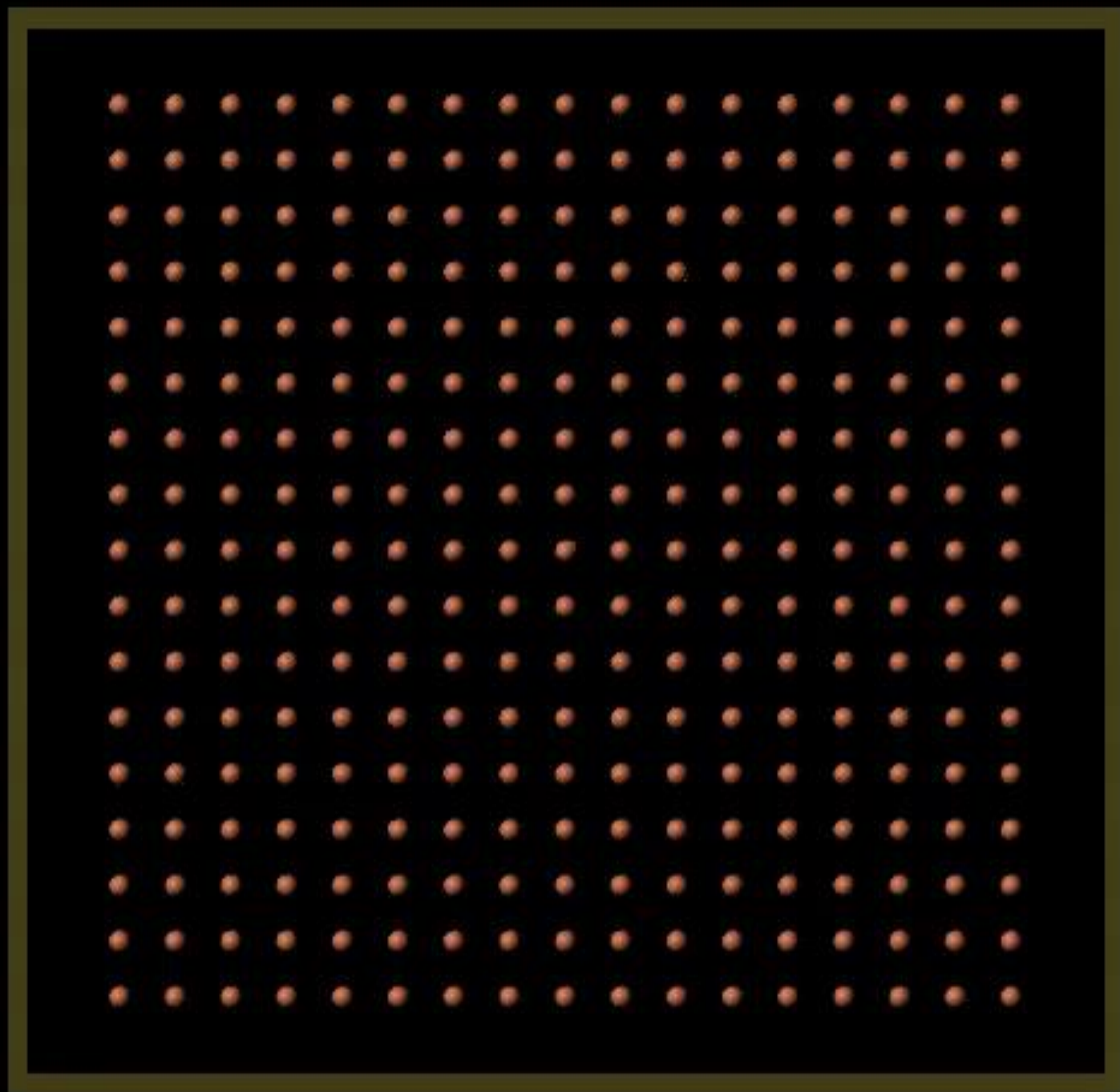
$$\bar{\lambda} \sim 600 \text{ nm}$$

$$\bar{v} \sim 400 \text{ m/s}$$

$$\sqrt{N} \bar{\lambda} \sim 1 \text{ m} \Rightarrow \sqrt{N} \sim 10^5$$

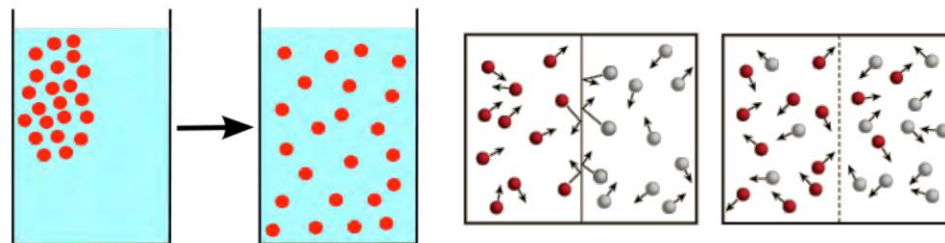
$$v_{\text{effective}} \sim 0.04 \text{ m/s}$$



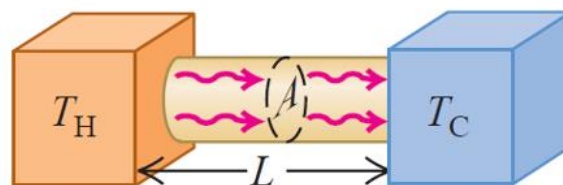


扩散，热传导及黏性

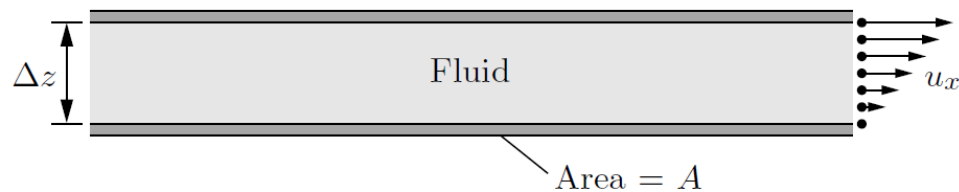
质量的传输： 扩散



能量的传输： 热传导



动量的传输： 流体的黏性



第四章 热力学第一定律

物体变热（温度 T 上升）



热量传递

内能 U 与温度 T 相关联
如理想气体 $U \propto T$



做功

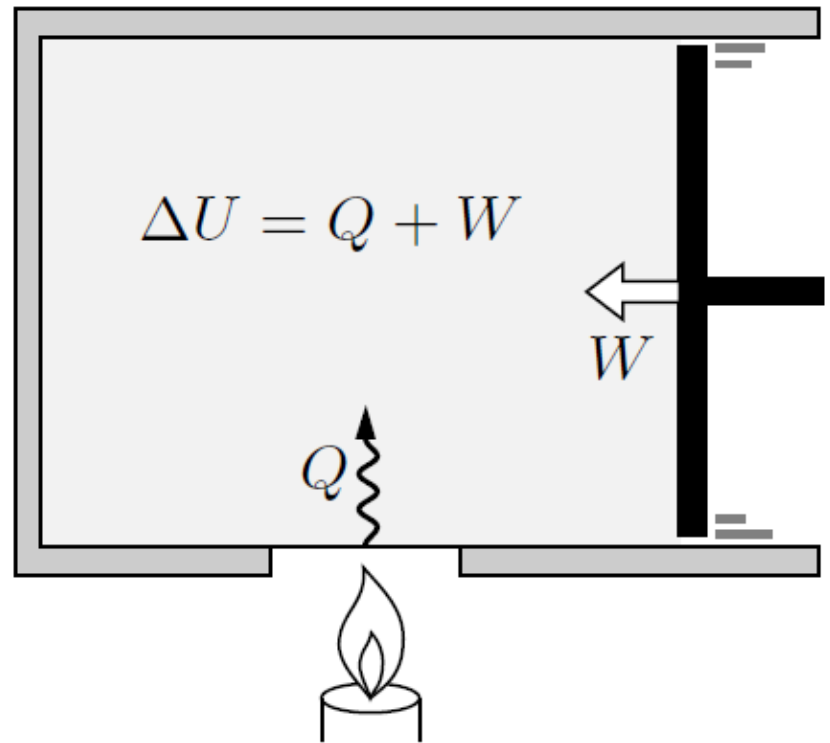
热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W$$

系统内能的改变等于外界对系统所做的功以及外界传递给系统的热量之和。

做功：

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r}$$



热量Q单位

1 cal (卡路里): 1g的水在标准大气压下由14.5° C升高至15.5° C

$$1\text{cal}=4.186\text{J}$$

热量是由于物体间温度差异造成的能量的转移

食物中的热量 (大卡) 千卡: $1000\text{ cal}=4186\text{J}$

人体每天需要摄入的热量?
2000 千卡

慢走(一小时4公里)255千卡
慢跑(一小时9公里)655千卡
游泳(一小时3公里)550千卡
睡眠一小时: 60 千卡
安静坐着一小时: 84千卡



139 千卡

热容

热容：

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{U - W}{\Delta T}$$

一个系统升高或降低单位温度时所吸收或者放出的热量

比热容：单位质量的物体的热容。

$$c \equiv \frac{C}{m}$$

因此c和材料的种类相关。

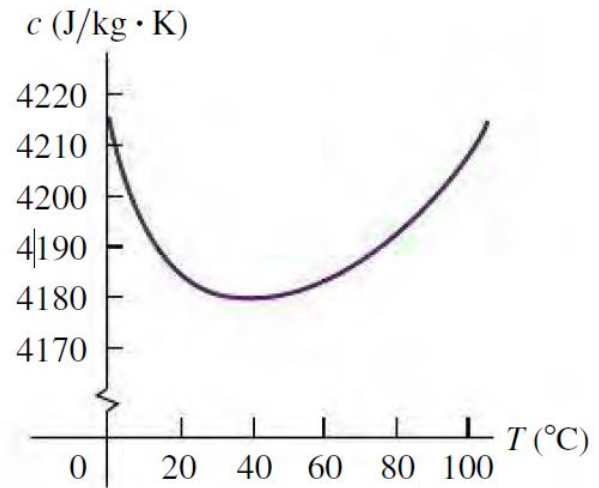
不同的热力学过程下会有不同的热容.(涉及到是否做功)

比热容

无限小的温度 dT 变化需要热量 dQ 。比热容 c 单位质量的物体的热容:

$$dQ = mcdT$$

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$



水的质量比热容:

$$4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K} \quad 1 \text{ cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}^{\circ}$$

水在 $0\text{-}100^{\circ}\text{C}$ 之间的比热容
会随温度有少量变化

水和金属的比热容

烧水时，是铝锅先烫还是水先沸腾？



1公斤水温度升高 1°C ，需要4190J热量。

1公斤铝升高 1°C ，需要910J热量。

注意：这是在压力不变的情况下（定压比热容）

比热容

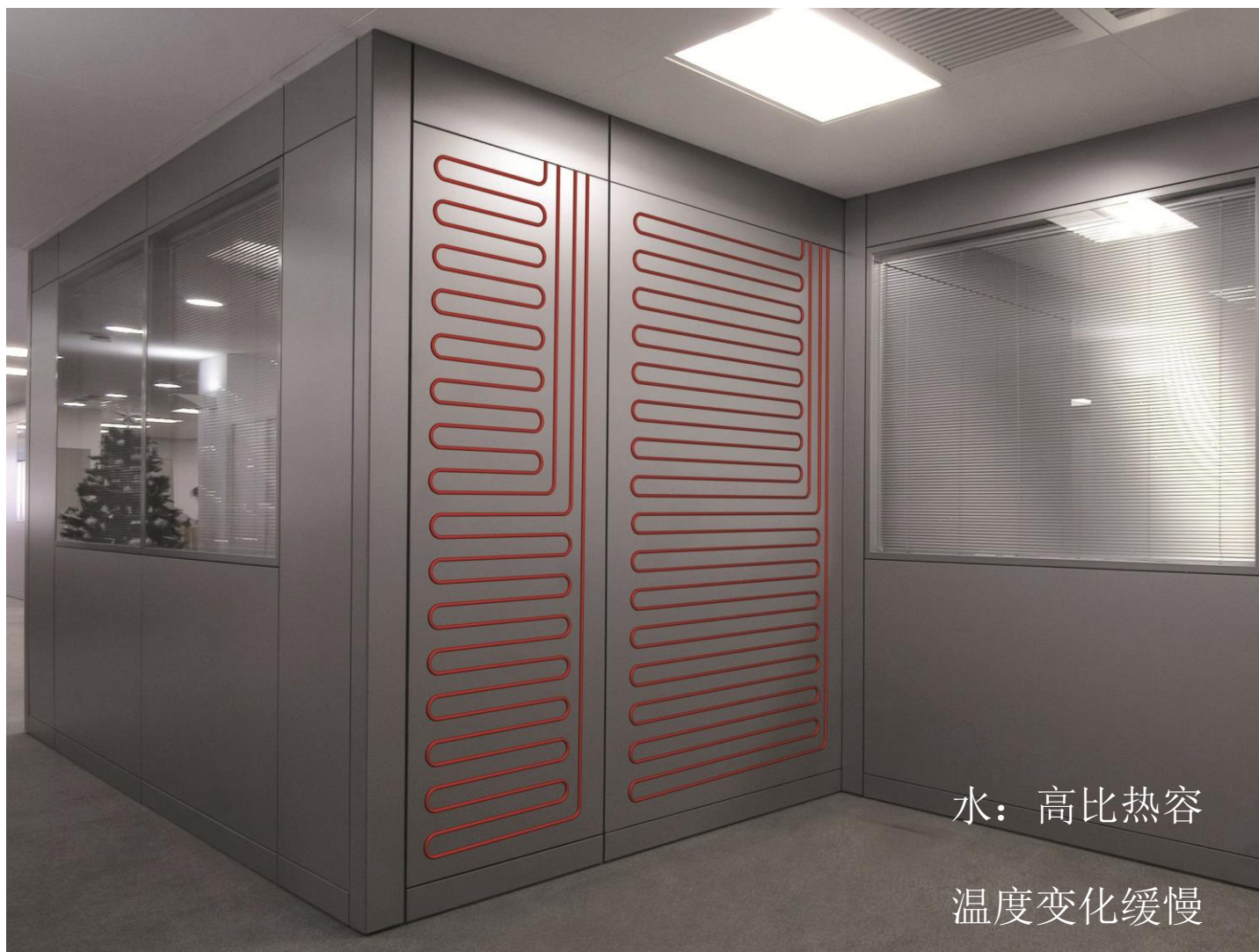
例题1：一个体重80kg的人，其发烧时体温由37°C升高到39°C。假设身体主要由水构成。在此过程中需要吸收多少热量？

$$Q = mc \Delta T = (80 \text{ kg})(4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(2.0 \text{ K}) = 6.7 \times 10^5 \text{ J}$$

更精确，人体的比热容为：3480 J/kg · K

人体含有83%的水分，其他的蛋白质、矿物质和脂肪的比热容更低。

实验室精密温度控制-水冷辐射面板



比热容

例题2： 如果你设计一个电子元器件，由23mg的硅元素组成。
电流穿过时其能量的增加为 $7.4 \text{ mW} = 7.4 \times 10^{-3} \text{ J/s}$.

如果你设计时不允许任何热流出器件外，那器件的升温速率是多少？硅的比热容是 $705 \text{ J} / \text{kg} \cdot \text{K}$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dQ/dt}{mc} = \frac{7.4 \times 10^{-3} \text{ J/s}}{(23 \times 10^{-6} \text{ kg})(705 \text{ J/kg} \cdot \text{K})} = 0.46 \text{ K/s}$$

芯片温度

