

### 绪 论 、热学的研究对象

热 学: 研究物体的热性质及热运动的规律 热运动: 物体中分子或原子无规则的运动 热现象:由于物体温度的变化而引起物体性质、 热现象的例子: 热胀冷缩、相变

形态的变化

二、热学的研究方法

1、宏观法 热力学 最基本的实验规律

➡ 逻辑推理(运用数学)

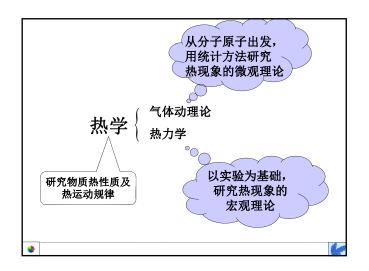
缺点:未揭示微观本质 优点:可靠、普遍

2、微观法 统计物理学 物质的微观结构 + 统计方法

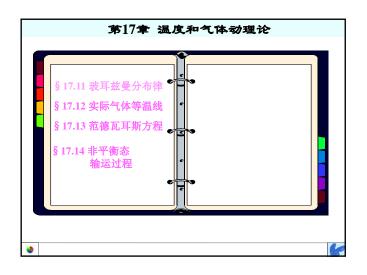
优点:揭示了热现象的微观本质

缺点:可靠性、普遍性差

宏观法与微观法相辅相成







## § 17.1~17.4 热运动描述 理想气体模型和状态方程

### 、状态参量

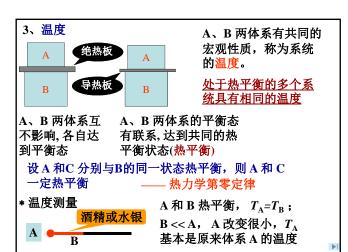
— 对应热力学系统的两种描述方法

1、宏观状态参量

从整体上描述系统的状态量,一般可以直接测量

- 1) 广延量:可以累加,如 $M \times V \times E$ 等。
- 2) 强度量:不可累加,如P、T、 $\rho$ 等。
- 2、微观状态参量 描述系统内微观粒子的物理量 如: 分子质量m、直径 d、速度 v、动量 p、 能量 $\epsilon$ 等

微观状态参量与宏观状态参量有一定的内在联系 例如: 压强 ← 大量分子对器壁的冲力的平均效果



处在相互热平衡状态的系统拥有某一共同的宏观 物理性质,这个性质称为温度.

温标: 温度的数值表示方法。

华氏温标: 1714年荷兰华伦海特建立,以水结冰的 温度为32°F,水沸腾的温度为212°F

摄氏温标 t: 1742年瑞典天文学家摄尔修斯建立,以冰 的熔点定为0°C,水的沸点定为100°C

热力学温标 7: 与工作物质无关的温标,由英国的 开尔文建立,与摄氏温度的关系为

T = t + 273.15

单位为开(K), 称为热力学温度.

二、平衡态 准静态过程 1、热力学系统与外界 热力学系统: 在给定的范围内,由大量的微观粒 子所组成的宏观物体 热力学研究的对象 1) 它包含极大量的分子、原子 2) 阿佛加德罗常数 N<sub>A</sub> =N<sub>0</sub>=6.02 ×10<sup>23</sup> /mol 对所研究的热力学系统能够发生相互 外界: 作用的其它物体 例: 若汽缸内气体为系统, 其它为外界

小颗粒的布朗运动

2、平衡态定义 —— 在不受外界影响的条件下,系统 的宏观性质不随时间改变的状态 说明:

1) 平衡态是一个理想化模型 主要研究平衡态的热学规律



2) 动态平衡 微观上 无规则的热运动 但是, 宏观量不随时间改变

粒子数是宏观量

3、涨落

- 处在平衡态的系统的宏观量,如压强P,不随 时间改变,但不能保证任何时刻大量分子撞击器壁 的情况完全一样,这称为涨落现象,分子数越多, 涨落就越小

布朗运动是可观测的涨落现象之一

4、 准静态过程

当热力学系统在外界影响下,从一个状态到另一 个状态的变化过程,称为热力学过程,简称过程。

热力学过程

准静态过程

非静态过程

准静态过程:系统从一平衡态到另一平衡态,如果过 程中所有中间态都可以近似地看作平衡态的过程。 非静态过程:系统从一平衡态到另一平衡态,过程中 所有中间态为非平衡态的过程。

例: 气体 等温 膨胀

.



气体 自由 膨胀



1927年, R.Brown

小颗粒的运动剧 烈程度与温度有关

用显微镜观察到悬浮

在水中的花粉在作永

不停顿的无规运动

### 三、理想气体的状态方程

理想气体: 严格遵守玻意耳定律的气体

1、玻意耳—马略特定律

pV = C 等温

2、查理定律

等容

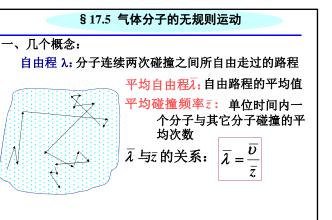
3、盖吕萨克定律

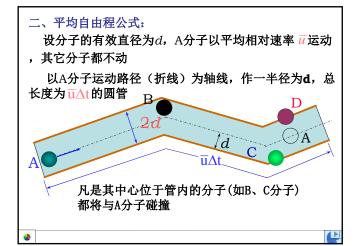
 $\frac{v}{T} = C$  等压

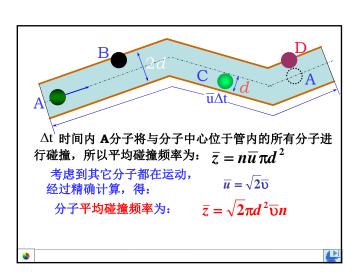
理想气体的状态方程:  $pV = \frac{m}{\mu}RT$   $R = 8.31J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 

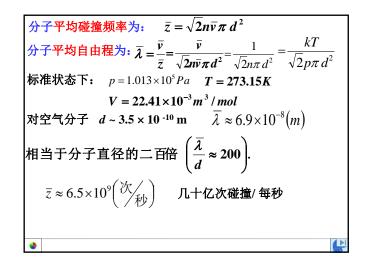
注意: 1) 方程中三个变量 P、V、T, 只有两个 是相互独立的

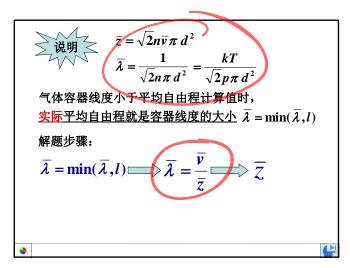
2) 方程只适用于平衡态











### § 17.6~17.7 理想气体的压强 温度的微观意义

### 、理想气体模型的基本微观假设

- 1、对单个分子的力学性质的假设
  - 1) 分子的线度<<分子间的平均距离,可忽略不计
- 2) 分子之间除碰撞的瞬间外,无相互作用力 (忽略重力、粘滞阻力等)
- 3) 完全弹性碰撞
- 4) 服从牛顿力学

—— 理想气体分子像一个个极小的彼此间无相 互作用的遵守经典力学规律的弹性质点

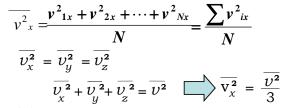
- 2、对大量分子组成的气体系统的统计性假设:
- 1) 分子的速度各不相同,而且通过碰撞不断变化
- 2) 平衡态时分子按位置的分布是均匀的, 即分子数密度到处一样,不受重力影响

$$n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}$$
 其中 $dV$ ----体积元(宏观小,微观大)

3) 平衡态时分子的速度按方向的分布是均匀的

$$\overline{v}_{x} = \frac{v_{1x} + v_{2x} + \dots + v_{Nx}}{\overline{v}_{x} = \overline{v}_{y} = \overline{v}_{z} = \mathbf{0}} = \frac{\sum v_{ix}}{N}$$

y



处于热动平衡下的理想气体,朝各个方向运动分 子没有哪一个方向占优势

分子朝各个方向运动的几率相等

# 二、压强公式的推导

i分子与器壁A碰撞一次获得的 动量增量

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

i分子一次碰撞给予器壁A的冲量



 $2mv_{ix}$ 单位时间的碰撞次数: $v_{ix}$  $2l_1$ z

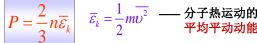
$$\frac{v_{ix}}{2l_1} 2mv_{ix} = \frac{mv_{ix}^2}{l_1} = i分子给器壁A的冲力$$

i分子给器壁A的冲力  $\frac{mv_{ix}^2}{l_1}$ N个分子的平均冲力: $\overline{F} = \sum_{i=1}^{N} m v_{ix}^2 / l_1$ N个分子给予器壁A的压强:  $P = \frac{\overline{F}}{S} = \sum_{i} \frac{m v_{ix}^{2}}{l_{1}} \div l_{2} l_{3}$ 

$$P = \frac{F}{S} = \sum_{i} \frac{m v_{ix}}{l_{1}} \div l_{2} l_{3}$$

$$= \frac{N}{l_{1} l_{2} l_{3}} \frac{\sum_{i=1}^{N} m v_{ix}^{2}}{N} = n \ m \ \overline{v_{x}^{2}}$$
(n: 分子数密度)

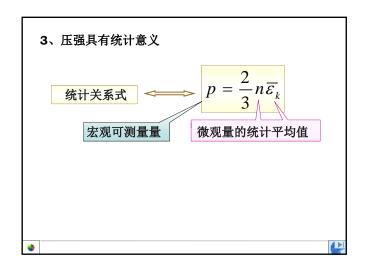
 $P = nm\overline{v_x^2}$  由统计假设:  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{v^2}{3}$  $P = mn\frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{2}{3} n(\frac{1}{2} m \overline{v^2})$   $P = \frac{2}{3} n\overline{\varepsilon_k}$   $\overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} m\overline{v^2} - \text{分子热运动的}$ 平均平动动能

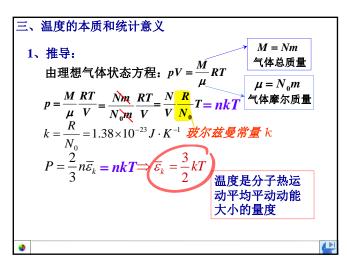


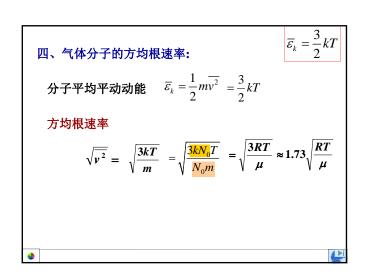
1、公式反映了宏观量P与微观量 $\bar{\epsilon}_k$ 的对应关系

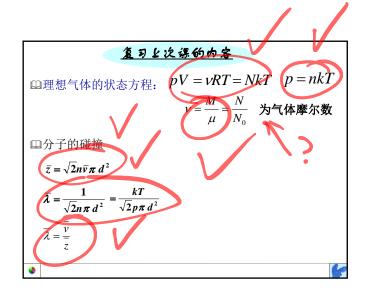
说明 2、压强的微观本质:

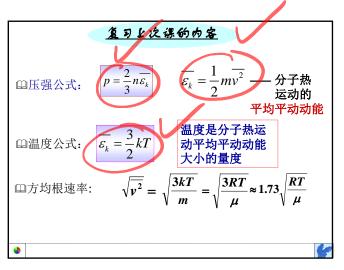
大量分子单位时间内对器壁单位面积 的平均冲力

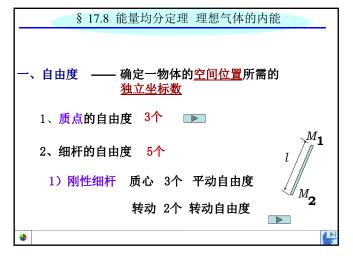


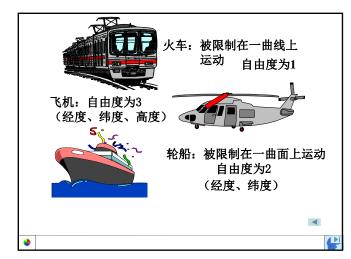


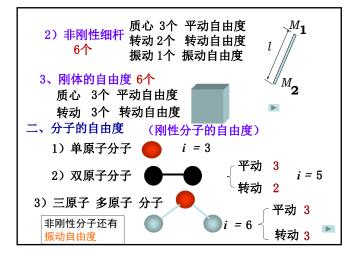


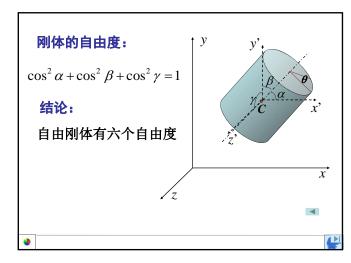




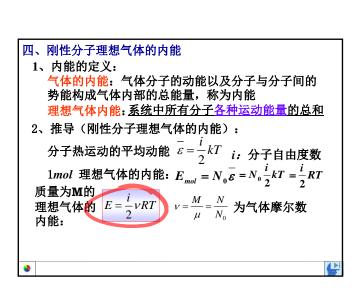








# 三、能量按自由度均分原理 1、推导: 分子平动: t=3 $\overline{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$ 即: $\frac{1}{2}m(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2}kT$ $\because \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ $\because \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT$ 各平动自由度具有相等的平动动能 2、能量按自由度均分原理 —— 温度为T的平衡态下,气体分子每个自由度的平均动能都为 $\frac{1}{2}kT$ 如: 总自由度数为i的分子,其平均总动能为 $\frac{i}{2}kT$



刚性分子理想气体的内能:  $E = \frac{i}{2} \nu RT$ 

设平动自由度t, 则其总自由度: i = t + r转动自由度r,

单原子分子:  $E = \frac{3}{2}vRT$  刚性双原子分子:  $E = \frac{5}{2}vRT$  刚性多原子分子: E = 3vRT



- 1) 内能 是<u>气体状态</u>的单值函数 理想气体: *E* = *E* (*T* )
- 2)在实际上当T=0时, $E\neq 0$ 量子力学可以证明,仍有零点能存在

VSOK Me

02.

例2、一绝热容器被中间的隔板分成相等的两半,一半装有 氦气,温度为250K;另一半装有氧气,温度为310K。二 者压强相等。求去掉隔板两种气体混合后的温度。

解:混合前,对He气:

He
$$\mathcal{L}$$
:  $\mathfrak{MO}_2$ 

$$P_1V_1 = v_1RT_1$$
  $P_2V_2 = v_2RT_2$ 

曲于:  $P_1V_1 = P_2V_2$ 

所以有:
$$v_1T_1=v_2T_2$$

混合前的总内能为:

$$E_0 = E_1 + E_2 = \frac{3}{2}v_1RT_1 + \frac{5}{2}v_2RT_2 = \frac{8}{2}v_1RT_1$$

•

He Hz MHS

例1、三个容器内分别储有1mol氦气,1mol氢气和1mol 氨气。将它们均视为刚性分子的理想气体。若它们的温 度都升高1K,则三种气体的内能的增加值分别是多少?

解: 
$$E_{mol} = \frac{i}{2}RT$$
  $\Delta E = \frac{i}{2}R\Delta T$ 
 $H_e: i = 3$   $\Delta E = \frac{3}{2}R\Delta T = 12.5(J)$ 

$$H_2: i = 5$$
  $\Delta E = \frac{5}{2}R\Delta T = 20.8(J)$ 

$$NH_3 : i = 6$$
  $\Delta E = \frac{6}{2}R\Delta T = 24.9(J)$ 

3 45 2 2 PT , WPT

例之,一绝热容器被中间的隔板分成相等的两半,一半装有 氦气,温度为250K,另一半装有氧气,温度为310K。二 者压强相等。求去掉隔板两种气体混合后的温度。

混合后,气体的温度变为T,总内能为:

$$E = \frac{3}{2}v_1RT + \frac{5}{2}v_2RT = (\frac{3}{2} + \frac{5T_1}{2T_2})v_1RT$$

由于混合前后总内能相等,即 $E_0=E$ ,所以有:

$$\frac{8}{2}v_1RT_1 = (\frac{3}{2} + \frac{5T_1}{2T_2})v_1RT$$

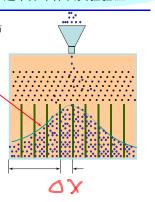
$$\Rightarrow T = \frac{8T_1}{3 + 5T_1/T_2} = 284K$$

•

§ 17.9~17.10 麦克斯韦速率分布律及实验验证
 一、粒子数按空间位置 X 分布
 粒子数按空间位置 x 分布曲线

ΔN: N个粒子中落在 x-x+Δx区间的粒子数

 $\frac{\Delta N}{N}$ :落在 x---x+ $\Delta x$ 区间 的粒子数占总粒子数 的百分比(几率)



 $\frac{\Delta x \to 0}{N}$   $\Delta x \to dx$   $\Delta N \to dN$  粒子落入x附近dx区间的几率

 $\frac{dN}{N} = f(x) \cdot dx$ 

 $f(x) = \frac{dN}{N \cdot dx}$ : 按空间位置x 分布函数

意义: x 附近单位空间的粒子数占总粒子数的百分比

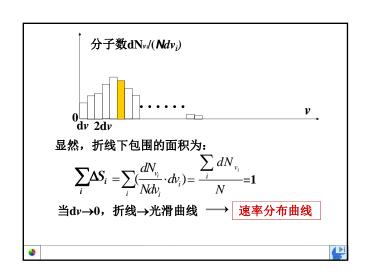


 $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1$  归一化

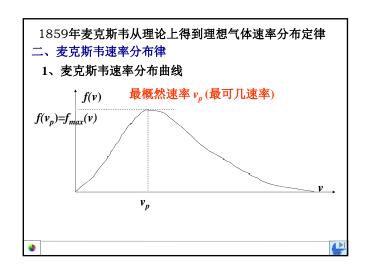
粒子落入x附近单位区间的几率---概率密度

4

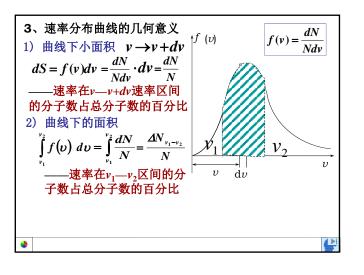
単个分子速率不可预知, 随机的 大量分子的速率分布是确定的,遵循统计规律 ——理想气体平衡状态满足麦克斯韦速率分布律 1)速率分布的描述: 1、将速率空间分为无数等间隔速率区间 υ→υ+dυ 2、其中任意速率区间中的分子数为 dN。 3、dN。/N 应与υ和dυ的大小有关

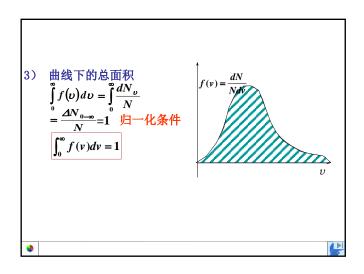


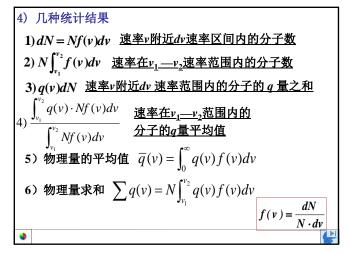
取:  $\frac{dN_v}{N} = f(v)dv$  或:  $f(v) = \frac{dN_v}{Ndv}$  f(v) — 速率分布函数  $\int_0^\infty f(v)dv = 1$  f(v)的物理意义: 速率v附近单位速率区间内分子数占总分子数的百分比 Nf(v) — 速率v附近单位速率区间的分子数 Nf(v)dv — 速率v附近dv速率区间内的分子数 2) 速率分布曲线: 以速率v 为横轴, f(v)为纵轴, 绘出的曲线



2、麦克斯韦分子速率分布律  $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2$  m = 分子质量 T = - 热力学温度  $v \to 0 \quad f(v) \to 0$   $v \to \infty \quad f(v) \to 0$   $v = v_p \quad f(v)$   $v = v_p \quad f(v)$  df(v) dv v = 0  $v = v_p$  df(v)  $v = v_p$  dv







4、三种速率 
$$\overline{v} = \frac{\sum_{i=1}^{N} v_i}{N} = \int_0^\infty v dN = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$
2)方均根速率 
$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

$$\overline{q}(v) = \int_0^\infty q(v) f(v) dv$$

