

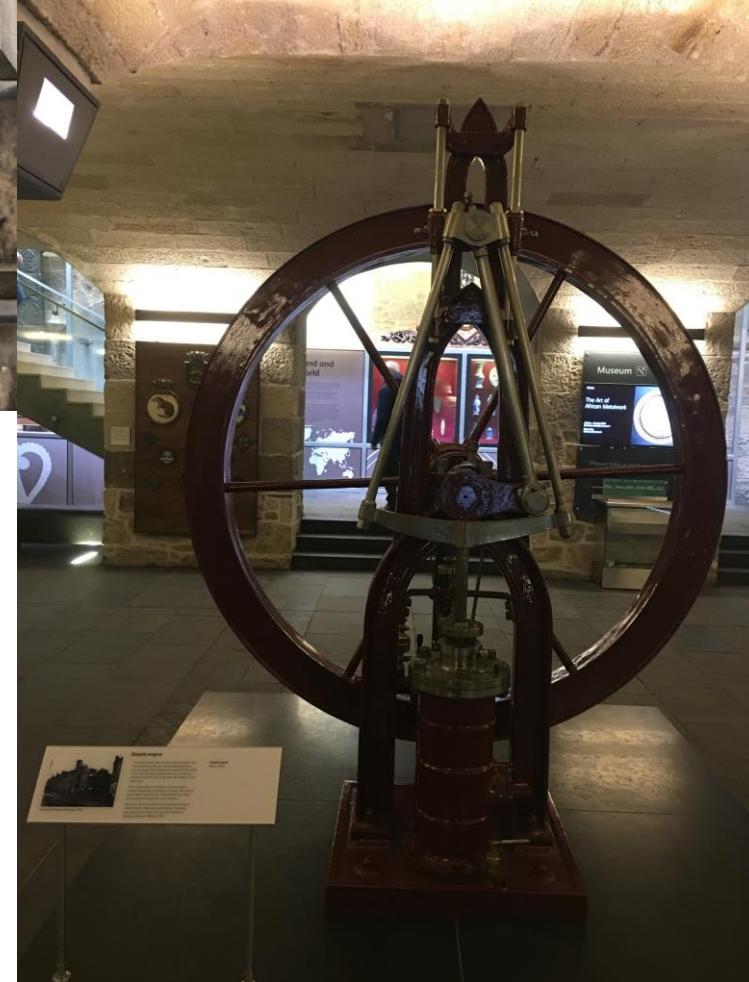
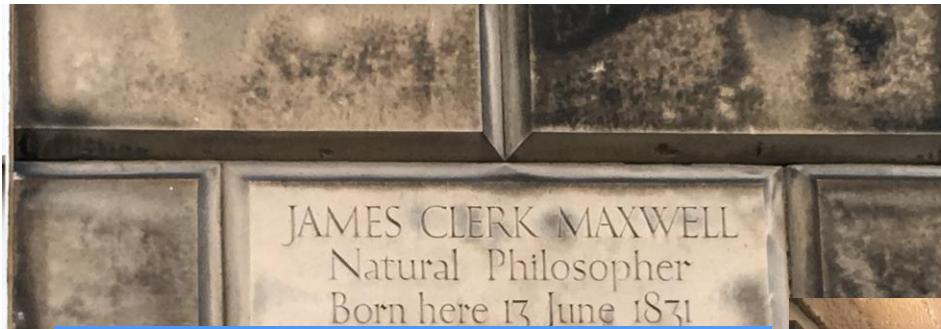
热力学

第十二章：气体动理论（微观）

第十三章：热力学基础（宏观）

17-19世纪—热力学（统计力学）的建立

- 罗伯特·波义耳 Robert Boyle (1627-1691, 英国)
 - 波义耳定律的发现代表了热力学的建立: Boyle's law, 1662
- 詹姆斯·瓦特 James Watt (1736-1819, 英国)
 - 蒸汽机, 1776
- 詹姆斯·焦耳 James Joule (1818 – 1889, 英国)
 - 热力学第一定律, 1840
- 詹姆斯·麦克斯韦 James Maxwell (1831-1879, 英国)
- 威廉·汤姆森 William Thomson (1824 – 1907, 英国, 开尔文男爵 Lord (Baron) Kelvin)
 - 热力学第二定律 (1851)
- 路德维希·玻尔兹曼 Ludwig Boltzmann (1844-1906, 奥地利)
 - 玻尔兹曼分布, Boltzmann Distribution, 1872



17世纪—热力学的建立

- 罗伯特·波义耳 Robert Boyle (1627-1691, 英国)
- 波义耳定律的发现代表了热力学的建立： Boyle's law, 1662

1642-1727

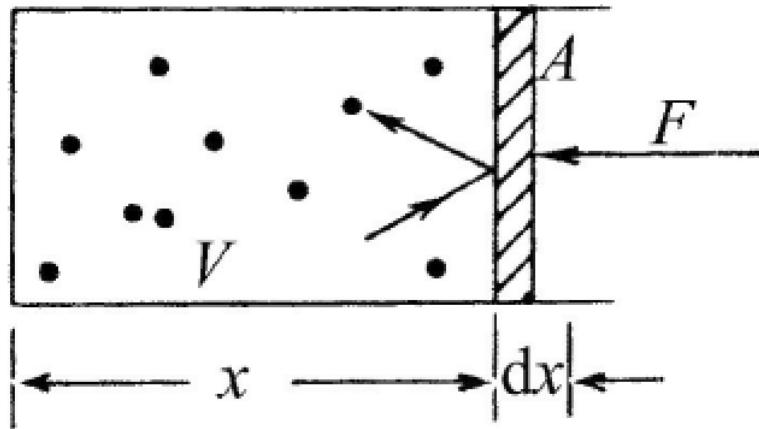


1627-1691



当牛顿在剑桥研究物体运动的时候，波义耳在离他不远的地方，一个叫牛津的地方研究物质的性质。牛顿研究的对象是行星，波义耳研究的对象更加简单，就是空气。

波义耳在1662年根据实验结果提出：“在密闭容器中的定量气体，在恒温下，气体的压强和体积成反比关系。



波义耳的第一篇文章发表在英国皇家学会的《哲学汇刊》(Philosophical Transactions) 上，题目为“*The Experimental History of Cold*”。后来这成为代表“热”力学领域的第一个研究工作。

热是什么？

- 17世纪笛卡儿、波义耳、胡克、牛顿等科学家都认为热是运动的一种形式，但缺乏前有力的证据。
- 18世纪热质说盛行，即人们普遍认为热是一种物质，此说法对不少热现象曾给出令人“满意”的解释，但是它无法圆满解释摩擦生热这一自然现象。
- 19世纪，在完善了能量守恒等理论后，物理学家才能确定：热是一种运动的形式。

热力学

研究对象

热现象：与温度有关的物理性质的变化。

热运动：构成宏观物体的大量微观粒子的永不休止的无规则运动。

研究对象特征

单个分子：无序、具有偶然性、遵循力学规律。

整体（大量分子）：服从统计规律。

研究方法

1 热力学——宏观描述

2 气体动理论——微观描述

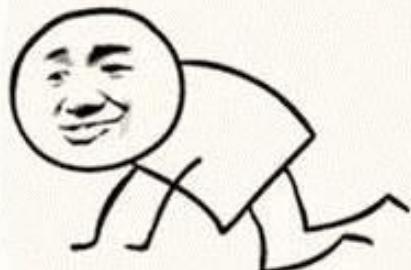
微观量: 描述个别分子运动状态的物理量(不可直接测量), 如分子的 m , \vec{v} 等.

宏观量: 表示大量分子集体特征的物理量(可直接测量), 如 p , V , T 等.



向统计力学低头

Statistical
Mechanics



12-1 平衡态 理想气体物态方程

一 气体的物态参量(宏观量)

1 压强 p : 力学描述

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

标准大气压: 45°纬度海平面处, 0°C 时的大气压

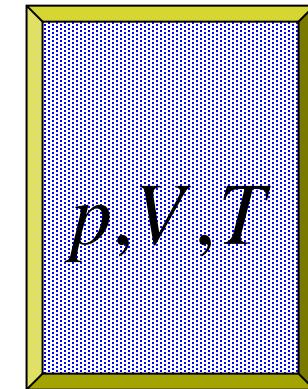
$$1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

2 体积 V : 几何描述

单位: $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$

3 温度 T : 热学描述

单位: K(开尔文).



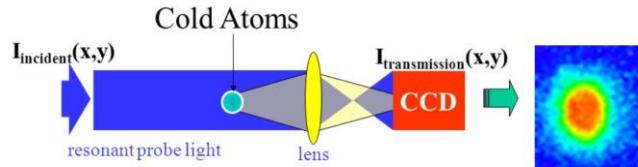
$$T = 273.15 + t$$

温度的单位和标准

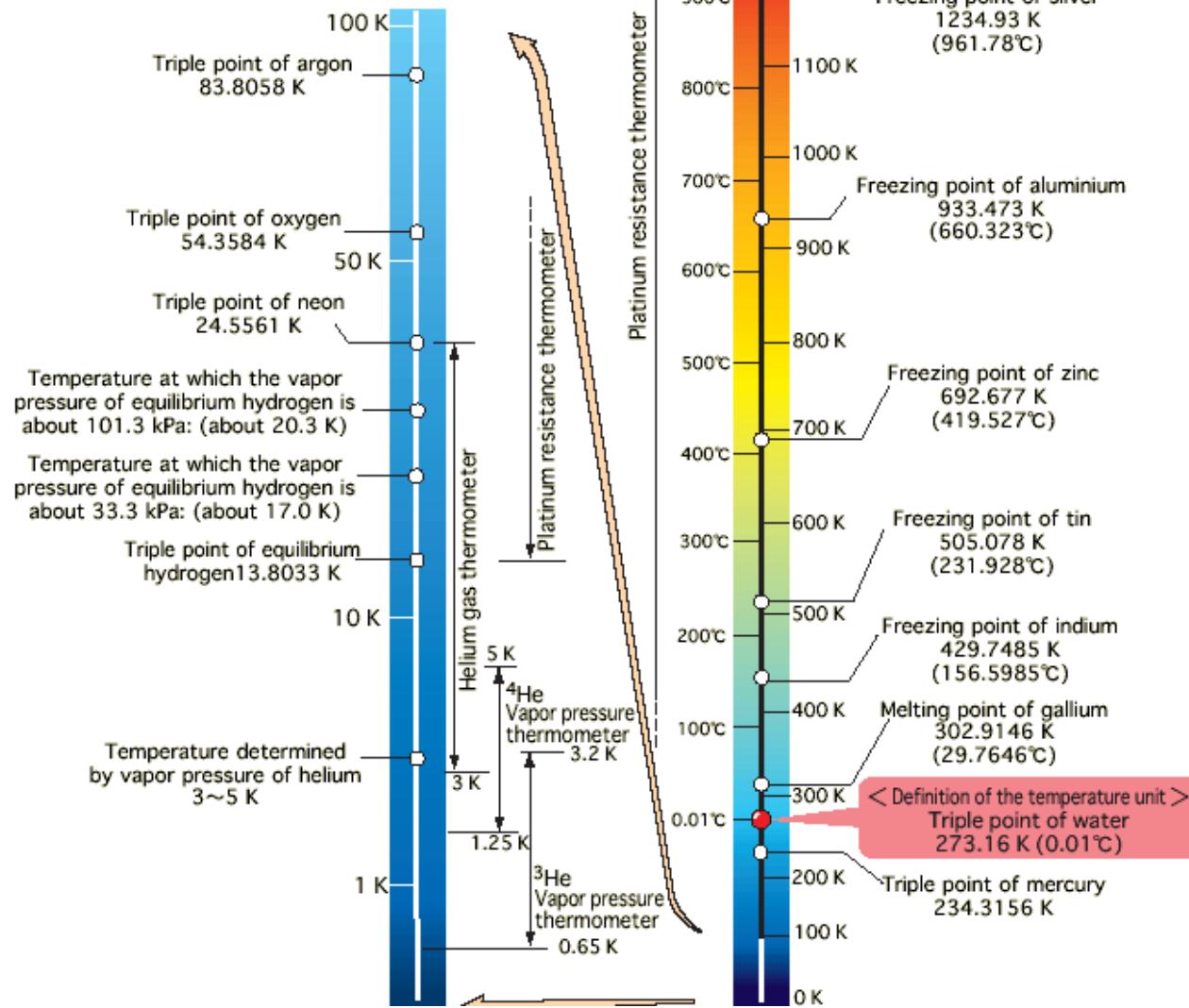
温度单位——开尔文 (K): 由**玻尔兹曼常数** $k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, ($\text{J} = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$) 及质量单位 kg、长度单位 m 和时间单位 s 定义。

曾经: 水的三相点的热力学温度为273.15 K

质量单位——千克(kg): 1千克为普朗克常数为 $6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ，即 $6.62607015 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 时的质量。

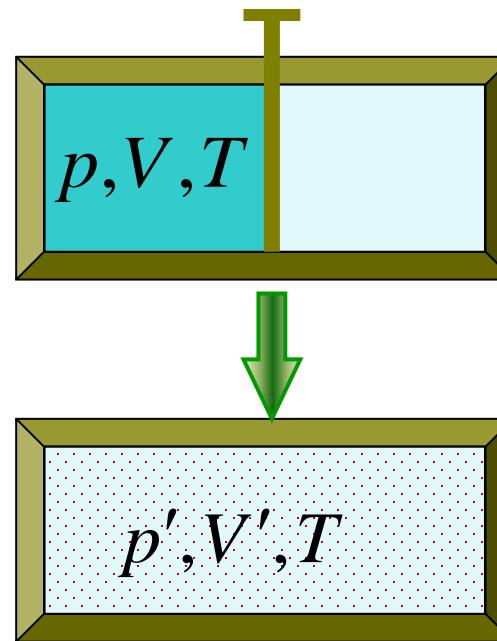
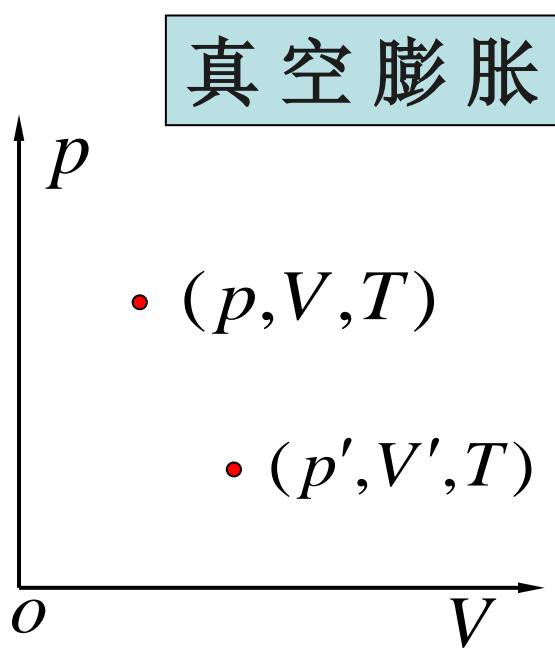


温度标尺



二 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宏观性质不随时间变化的状态称为平衡态。



- (1) 单一性 (p, T 处处相等)； (2) 物态的稳定性——与时间无关；
- (3) 自发过程的终点； (4) 热动平衡(有别于力平衡)

三 理想气体物态方程

理想气体宏观定义：遵守三个实验定律的气体
(波义耳、盖吕萨克、查理定律)

物态方程：理想气体平衡态宏观参量间的函数关系

对一定质量的同种气体

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

理想气体物态
方程一

$$pV = \nu RT = \frac{m'}{M} RT$$

摩尔气体常量

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

m' 系统总质量, M 摩尔质量, m 单个分子质量

$$m' = Nm \quad M = N_A m$$

理想气体物态 方程一

$$pV = \nu RT = \frac{m'}{M} RT$$

$$m' = Nm \quad M = N_A m$$

理想气体物态 方程二

$$p = nkT$$

$$k = R / N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

k 称为玻耳兹曼常量

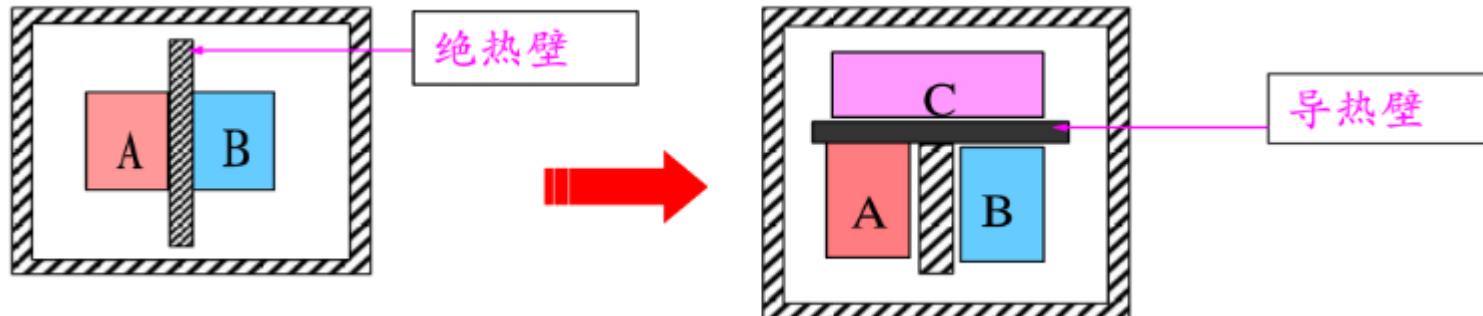
$n = N/V$, 为气体分子数密度

四 热力学第零定律

如果物体 A 和 B 分别与物体 C 处于热平衡的状态，那么 A 和 B 之间也处于热平衡。



1930福勒R.H.Fowler



温度

决定一个热力学系统是否与其他系统处于热平衡的宏观性质。一切互为热平衡的系统都具有相同的温度。

12-2 物质的微观模型 统计规律性

一 分子的线度和分子力

分子有单原子分子、双原子分子、多原子分子和千万个原子构成的高分子

不同结构的分子其尺度不一样

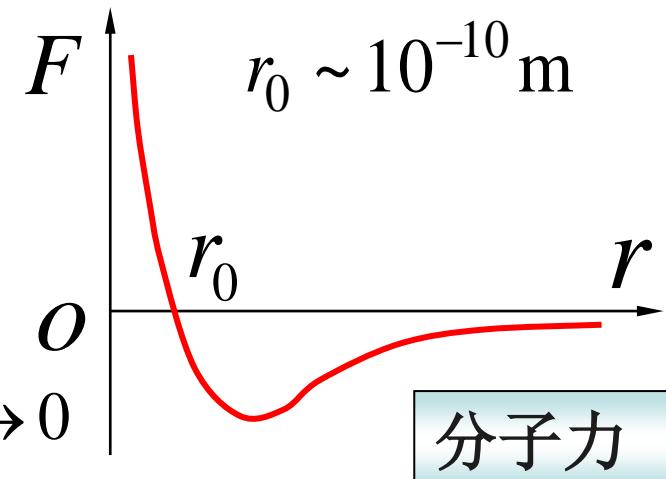
例 标准状态氧分子

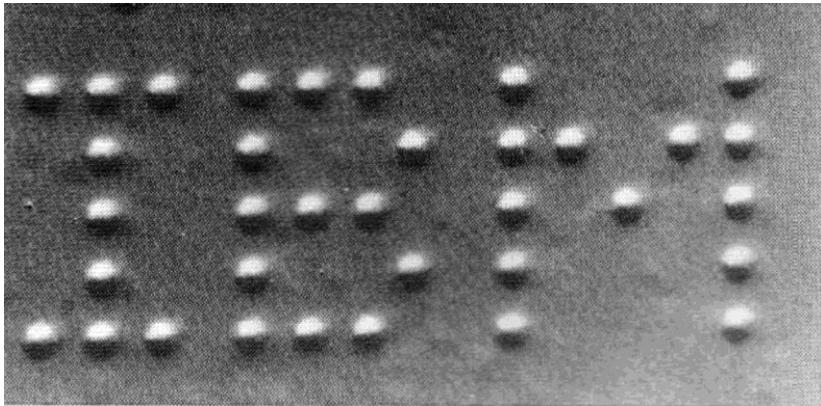
直径 $d \approx 3 \times 10^{-10} \text{ m}$

$$\frac{\text{分子间距}}{\text{分子线度}} \approx 10$$

二 分子力

当 $r < r_0$ 时，分子力主要表现为斥力；当 $r > r_0$ 时，分子力主要表现为引力。 $r \rightarrow 10^{-9} \text{ m}$ 时 $F \rightarrow 0$





利用扫描隧道显微镜技术把一个个原子排列成 IBM 字母的照片.

对由大量分子组成的热力学系统进行微观研究时，必须用统计的方法.

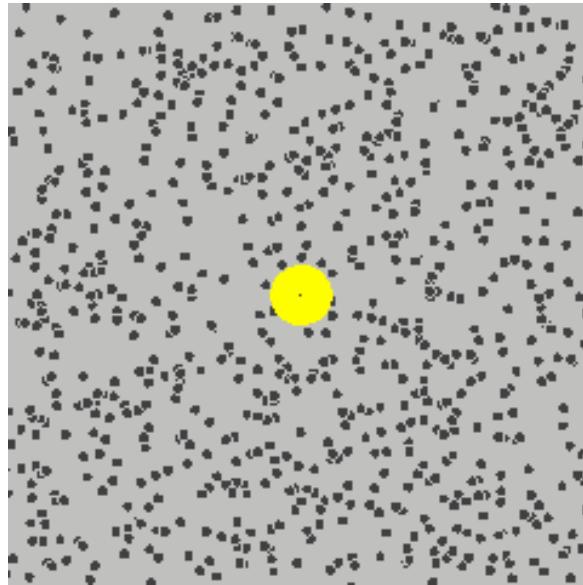
三 分子热运动的无序性及统计规律

热运动：大量实验事实表明分子都在作永不停止的无规运动 .

例 常温和常压下的氧分子

$$\bar{v} \simeq 450 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$
$$\bar{\lambda} \sim 10^{-7} \text{ m} \quad \bar{z} \sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

布朗运动



布朗运动是植物学家布朗于1827年发现的。当他研究微生物时，他注意到植物花粉的细小微粒在他正在用显微镜观察的液体中到处游来游去，这时，他很明智地领悟到这些东西不是生物，而是在水中沿四周运动的微小的尘粒。为了证明这个现象和生命无关，布朗取了一块从地下挖出的年代久远的石英岩，石英岩内含有一些水。这种水必然已贮存了数百万年以上，但是，在这样的水中布朗也看到了同样的运动。通过布朗运动现象可以间接证明水分子的无规则运动。

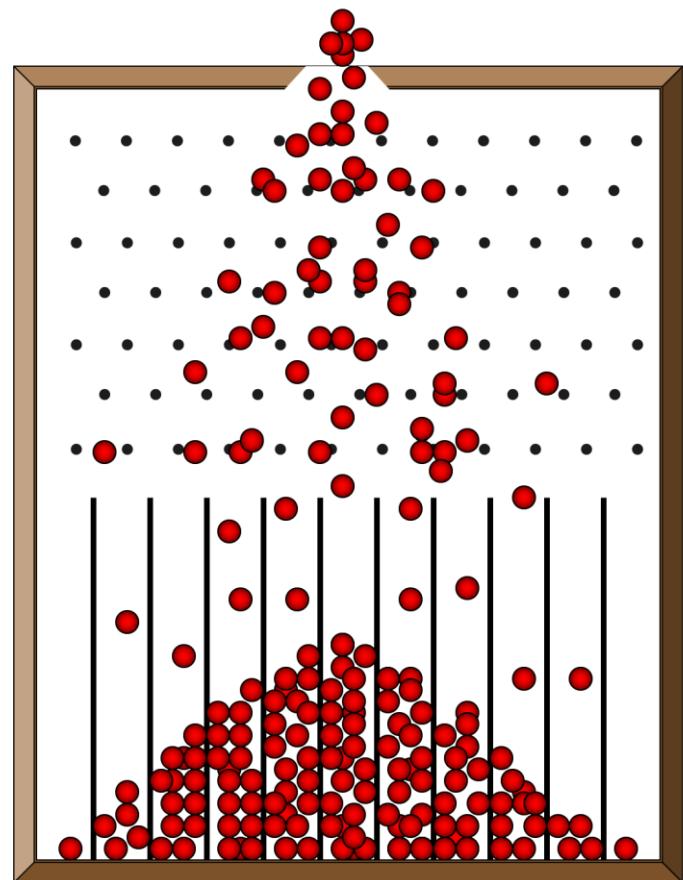
气体系统的特点：大量，杂乱无章（布朗运动），
无法建立动力学方程

实验发现，大量分子运动符合统计规律

伽尔顿板实验

统计规律：当小球数 N 足够大时小球的分布具有统计规律。

小球在伽尔顿板中的分布规律

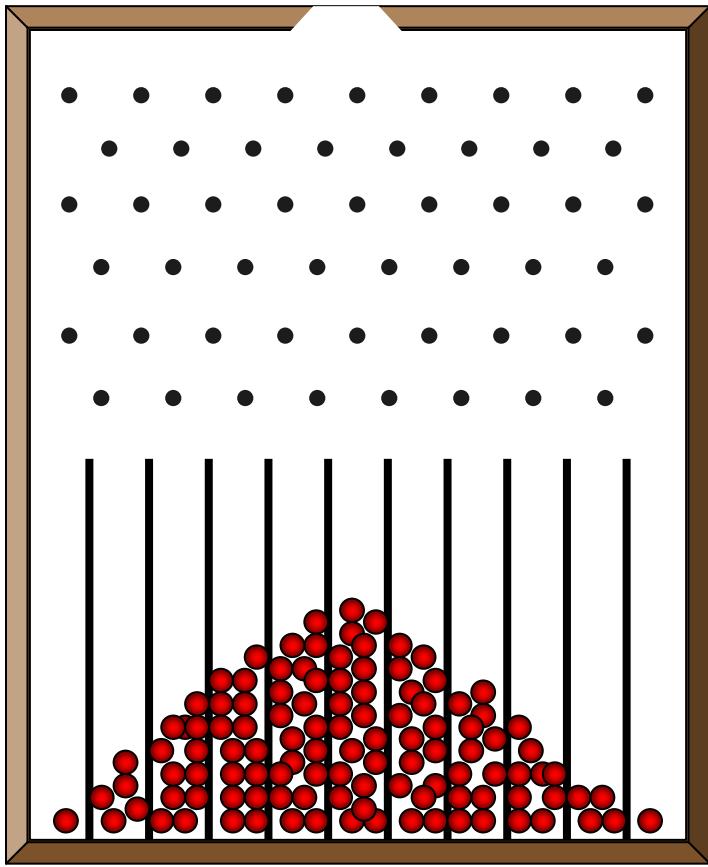


单个粒子遵循牛顿定律；

大量粒子遵从统计规律 — 牛顿运动定律无法说明

统计规律特点：

- (1) 对大量偶然事件有效, 对少量事件不适用。
- (2) 是与单个粒子遵循的动力学规律有本质区别的新规律.
- (3) 与系统所处宏观条件有关.
- (4) 存在起伏(涨落)



归一化条件

设 N_i 为第 i 格中的粒子数

粒子总数 $N = \sum_i N_i$

$$\omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

概率 粒子在第 i 格中出现
的可能性大小

$$\sum_i \omega_i = \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$$

概率（几率）的基本性质

一、概率的概念

1.随机现象

现象发展演化的结果不能事先预言，结局不是唯一的，这样的现象称为随机现象。

2.随机事件

随机现象可以出现多种不同的结果，这些结果中的每一个称为一个随机事件。

3.统计规律性

在一定条件下，就大量随机事件的整体而言，具有较稳定的特性，存在着必然的、确定的规律，这就是统计规律性。

统计规律性包容着单个随机事件的偶然性，统计规律必然伴随有涨落现象。

概率的基本性质

$$\omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}$$

(1) $0 \leq \omega_i \leq 1$ 0为不可能事件; 1为必然事件;

(2) A,B为互斥事件,不可能同时出现,则出现A或B的总概率:

$$\omega = \omega_A + \omega_B \quad \text{--- 概率叠加原理}$$

(3) 归一化条件: 对所有可能发生的事件的概率之和必为1.

$$\sum_{i=1}^n \omega_i = \sum_{i=1}^n \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \frac{\sum N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1 \quad \text{或} \quad \int d\omega = 1$$

(4) J,K为相容事件(可同时出现), 则同时发生J和K的概率.

$$\omega = \omega_K \cdot \omega_J \quad \text{--- 概率乘法定理}$$

统计平均

系统的宏观量是在测量时间内，系统所有微观状态中相应的微观量的统计平均值。

统计平均值

对物理量M进行N次测量，其统计平均值为

$$\bar{A} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{A_1 N_1 + A_2 N_2 + \cdots + A_n N_n}{N_1 + N_2 + \cdots + N_n}$$

$$= A_1 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N} + A_2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_2}{N} + \dots + A_n \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N}$$

$$N = N_1 + N_2 + \cdots + N_n$$

$$\omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \text{ (即 } A_i \text{ 出现的概率)}$$

$$\text{所以 } \bar{A} = A_1 \omega_1 + A_2 \omega_2 + \cdots + A_n \omega_n = \sum_{i=1}^n A_i \omega_i$$