

热学概论

1、研究对象

由大量微观粒子构成的宏观体系

$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ ：阿佛加得罗常数

2、研究内容

研究热现象、热运动的规律及其微观本质

3、研究方法

(1) 热力学方法：宏观理论，四个实验定律

优点：普遍性和可靠性

缺点：无法阐明热运动的微观本质

(2) 统计物理方法：微观理论，微观结构，模型，统计原理

优点：能够阐明热运动的微观本质

缺点：近似性

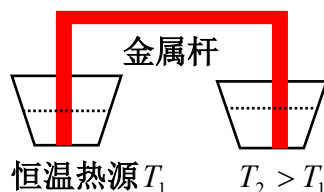
4、平衡态

在不受外界影响的条件下，系统宏观性质不随时间变化的状态称为平衡态

判断平衡态的两个条件：

(1) 系统宏观性质不随时间变化

(2) 系统不受外界影响：系统与外界没有物质或能量交换



注意：(1) 理想概念

(2) 宏观：宏观性质不随时间变化，没有宏观的物理和化学过程，和外界没有物质和能量交换

微观：动态平衡

5、宏观体系状态的描述方法

(1) 宏观描述：用宏观物理量对体系的状态加以描述

理想气体平衡态：P、V、T

$PV = \nu RT$ ——理想气体状态方程

ν ：摩尔数，SI：R=8.31(J mol⁻¹K⁻¹)：普适气体恒量

(2) 微观描述

分子：速度 $\vec{v}$ 、动量 $\vec{P} = m\vec{v}$ 、平动动能 $\epsilon_K = \frac{1}{2}mv^2$

描述分子运动状态的物理量：微观量

通过对每个分子运动状态的说明从而对整个体系状态加以描述的方法：微观描述

体系的宏观量由某些微观量的统计平均值决定

气体分子运动论

第1节 分子运动论的基本观点

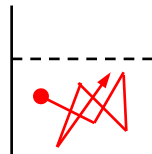
一、宏观物体是由大量微观粒子（原子、分子）组成的
分子与分子之间有空隙

二、物体的分子在永不停息地作无规则热运动
布朗运动

布朗运动是分子无规则热运动的反映

分子无规则热运动与温度有关

无规则 ≠ 无规律



三、分子之间有相互作用力

分子之间有吸引力 }
分子之间有排斥力 } → 分子力 }
分子热运动 } 矛盾

物态由这一矛盾决定

第2节 统计规律及其特征

在相同的实验条件下，总是给出相同的实验结果

确定性现象，动力规律

在相同的实验条件下，可以产生多种不同的实验结果

每一种实验结果以确定的概率出现：随机现象，统计规律

统计规律的特征：

(1) 研究每一种实验结果出现的概率是多少

(2) 大量随机现象集体表现出来的规律

(3) 存在起伏或涨落

统计平均值

设 X 是某个物理量， N 次观测，每次的观测值 $x_1, x_2, \dots, x_N$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

第3节 理想气体的压强与温度

一、理想气体微观模型

1、单个分子可视为质点并遵守力学规律

2、分子与分子之间，分子与器壁之间的碰撞是完全弹性的

3、除碰撞瞬间，分子作自由运动

历史上，有人试图把热学归纳于力学

二、统计假设（刻画大量分子无规则热运动这一特征）

在没有外力场的条件下，假设

1、容器中任一位置处，单位体积内的分子数不比其它位置占优势

2、分子沿任一方向的运动不比其它方向占优势

根据统计假设：

1、气体分子数密度处处相同， $n = \frac{N}{V} = \frac{dN}{dV}$

dV ：宏观无限小，微观足够大

2、 $\vec{v}_i = v_{ix}\vec{i} + v_{iy}\vec{j} + v_{iz}\vec{k}$ ， $i = 1, 2, \dots, N$

分子平均速度

$$\begin{aligned}\bar{\vec{v}} &= \frac{1}{N} \sum \vec{v}_i = \left(\frac{1}{N} \sum v_{ix}\right)\vec{i} + \left(\frac{1}{N} \sum v_{iy}\right)\vec{j} + \left(\frac{1}{N} \sum v_{iz}\right)\vec{k} \\ &= \bar{v}_x\vec{i} + \bar{v}_y\vec{j} + \bar{v}_z\vec{k}\end{aligned}$$

$$\bar{\vec{v}} = 0, \quad \bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$$

分子速率平方的平均值

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \frac{1}{N} \sum v_i^2 = \frac{1}{N} \sum (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) \\ &= \frac{1}{N} \sum v_{ix}^2 + \frac{1}{N} \sum v_{iy}^2 + \frac{1}{N} \sum v_{iz}^2 = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}\end{aligned}$$

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

三、理想气体压强

N 个同种理想气体分子

分子质量 m

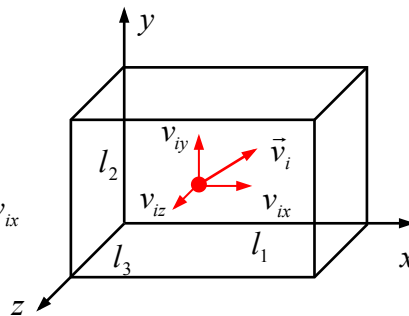
分子 i $\vec{v}_i = v_{ix}\vec{i} + v_{iy}\vec{j} + v_{iz}\vec{k}$

分子 i 与右侧面的一次碰撞

碰撞前： mv_{ix} ，碰撞后： $-mv_{ix}$

动量增量， $-2mv_{ix}$

给予右侧面的冲量： $2mv_{ix}$



分子 i 接连两次与右侧面碰撞的时间间隔 $\frac{2l_1}{v_{ix}}$

单位时间内，分子 i 与右侧面碰撞的次数： $\frac{v_{ix}}{2l_1}$

分子 i 给予右侧面的冲量： $2mv_{ix} \frac{v_{ix}}{2l_1} = \frac{mv_{ix}^2}{l_1}$

所有分子给予右侧面的冲量： $\sum \frac{mv_{ix}^2}{l_1}$

气体对右侧面的压力 $F = \sum \frac{mv_{ix}^2}{l_1}$

$$\begin{aligned}\text{压强 } P &= \frac{F}{S} = \frac{1}{l_2 l_3} \sum \frac{mv_{ix}^2}{l_1} = \frac{m}{l_1 l_2 l_3} \sum v_{ix}^2 = \frac{Nm}{V} \left(\frac{1}{N} \sum v_{ix}^2 \right) \\ &= nm \overline{v_x^2} = nm \frac{1}{3} \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_K}\end{aligned}$$

$$\overline{\varepsilon_K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} : \text{分子的平均平动动能}$$

$$\boxed{P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_K}} \text{ —— 理想气体压强公式}$$

- 说明：
- (1) 与容器形状无关
 - (2) 考虑到分子之间的碰撞仍然成立
 - (3) 对混合理想气体也成立， $n = n_1 + n_2 + \dots$
 - (4) 压强是大量气体分子对器壁碰撞的平均结果

四、温度

$$PV = \nu RT, \quad P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_K}, \quad \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_K} V = \nu RT, \quad \frac{2}{3} N \overline{\varepsilon_K} = \nu RT$$

$$\overline{\varepsilon_K} = \frac{3}{2} \frac{\nu R}{N} T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$$k \equiv \frac{R}{N_A} = \frac{8.31}{6.02 \times 10^{23}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} : \text{玻耳兹曼常数}$$

$$\overline{\varepsilon_K} = \frac{3}{2} kT \text{ —— 理想气体温度公式}$$

说明：

- (1) $\overline{\varepsilon_K} \propto T$ ，与气体种类无关

$$T \text{ 相同, } \overline{\varepsilon_{K_{O_2}}} = \overline{\varepsilon_{K_{H_2}}} = \overline{\varepsilon_{K_{He}}} = \dots = \frac{3}{2} kT$$

- (2) 温度是分子平均平动动能的量度
是表征大量分子无规则热运动剧烈程度的物理量

- (3) 如果 $T=0$, $\overline{\varepsilon_K}=0$, 所有分子停止运动
“绝对零度是不可到达的”

$T \neq 0$, $\overline{\varepsilon_K} \neq 0$, 分子将永不停息地作无规则热运动

- (4) 方均根速率

$$\overline{\varepsilon_K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT, \quad \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

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

m : 气体分子质量

μ : 气体分子的摩尔质量

$$\text{方均根速率 } \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

$T(273K)$	H_2	O_2	N_2	空气
$\sqrt{\overline{v^2}} \text{ (m/s)}$	1830	461	493	485

(5) 压强的另一个公式

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_K} = \frac{2}{3} n \cdot \frac{3}{2} kT = nkT$$

$P = nkT$ —— 理想气体状态方程

比 $PV = \nu RT$ 适用范围广泛

例：推导道尔顿分压定律：混合气体压强等于各种气体分压强之和

解： T 相同， $\overline{\varepsilon_{K1}} = \overline{\varepsilon_{K2}} = \cdots = \overline{\varepsilon_K}$

总分子数密度 $n = n_1 + n_2 + \cdots$

$$P = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_K} = \frac{2}{3} (n_1 + n_2 + \cdots) \cdot \overline{\varepsilon_K} = \frac{2}{3} n_1 \overline{\varepsilon_K} + \frac{2}{3} n_2 \overline{\varepsilon_K} + \cdots$$

$$P = P_1 + P_2 + \cdots$$