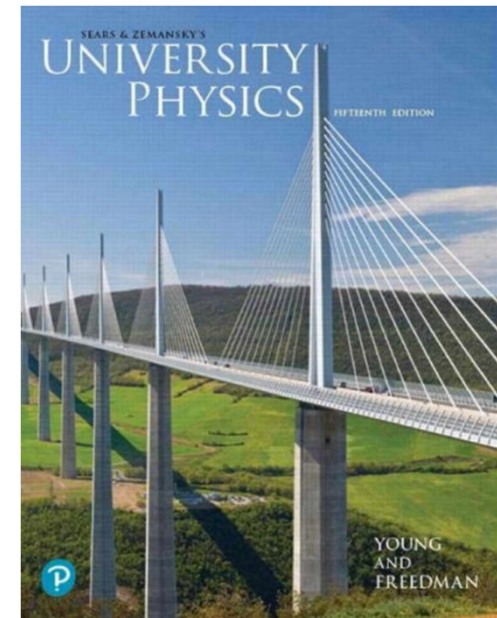


普通物理I PHYS1181

第18讲

热学性质 Thermal Properties of Matter



本章主要内容

A. 热力学基本概念

Fundamentals of thermodynamics

B. 状态方程

Equations of state;

C. 分子特性

Molecular properties of matter;

D. 理想气体分子动力学

Kinetic-molecular model of an ideal gas;

E. 麦克斯维尔-玻尔兹曼速率分布

Maxwell-Boltzmann distribution of velocity

F. 能量均分定理和热容

Equipartition theorem and heat capacities;

A. 热力学基本概念

热力学系统分类

根据系统与amp;环境关系，可以分类如下：

- 孤立系统：与外界无任何相互作用的系统
- 封闭系统：与外界无质量相互作用的系统
- 开放系统：与外界有质量相互作用的系统
- 绝热系统：与外界无热相互作用的系统

包括能量
的交流

NVT , NVE , (N 粒子数, V 体积, E 能量)

以下属于上述哪类系统？ 宇宙、密闭的气缸、保温杯里的热水、。。。

热力学平衡态

在**不受外界条件影响**下，系统的**各种宏观性质（宏观物理量）不随时间变化，且有确定的值**时，我们称系统处于热力学平衡状态，简称**平衡态 (equilibrium)**。

系统处于热力学平衡态的**必要条件**：

- **力学平衡条件**：系统内部以及系统内部与外界外力平衡；通常情况下，力学平衡表现为压强处处相同。

- **热平衡条件**：系统各部分冷热程度必须一致，否则有热量的流动。

- **质量平衡条件**：

化学平衡：正与逆反应的效果相互抵消，即可逆反应且正逆反应达到平衡。

相平衡：系统内性质相同并与其它区域有明显分界的部分，称为相，对于多相系统，各相物质保持不变。

思考：怎样理解“热力学平衡态是一种动态平衡”？

状态参量

用来描述系统平衡态的几个相互独立的宏观物理量，称为状态参量。状态参量的个数由系统的复杂程度决定。

例如： i. 化学纯气体系统： P 不变时，增加 T ， V 增加；

V 不变时，增加 T ， P 增加。

故仅需两个参量即可，如 P （力学参量）和 V （几何参量）

ii. 混合气体系统：除 P 和 V ，需增加一表明组分质量或摩尔数的参量，即一化学参量

iii. 电磁场中的系统：另外增加一电磁参量，如 E, B, P 或 M 等

热力学过程

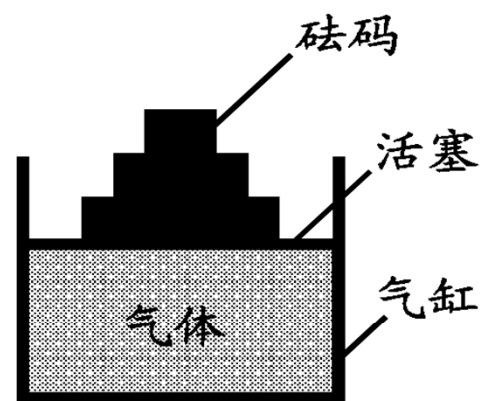
从一个热力学状态变化到另一个的过程，称为热力学过程

问题3 分析一个系统所经历的热力学过程。

i. 保持外界（砝码）不变，封闭系统处于某种平衡态，可由 (P_0, V_0, T_0) 描述。

ii. 去掉一砝码，外界条件改变，活塞上升一高度，系统达到一新平衡态，可用 (P_1, V_1, T_0) 描述，经历的时间为迟豫时间；

$(P_0, V_0, T_0) \Rightarrow (P_1, V_1, T_0)$ 转化过程中，系统处于连续变化的非平衡态，其中 P 和 V 都在变化。



准静态过程

iii.若砝码变为一堆沙子（二者质量相同），每拿走一粒沙子，即系统经历的每个过程都与平衡态偏离很小，这样的过程所经历的状态可近似看作为平衡态。

这样系统 $(P_0, V_0, T_0) \Rightarrow \dots \Rightarrow (P_1, V_1, T_0)$ 由这一系列近似为平衡态组成的热力学过程，称为准静态过程。

由于准静态过程经历的每一个状态都可视为平衡态，因此可用热力学坐标系中的一条曲线表示，曲线每一个点表示该系统的一个平衡态。

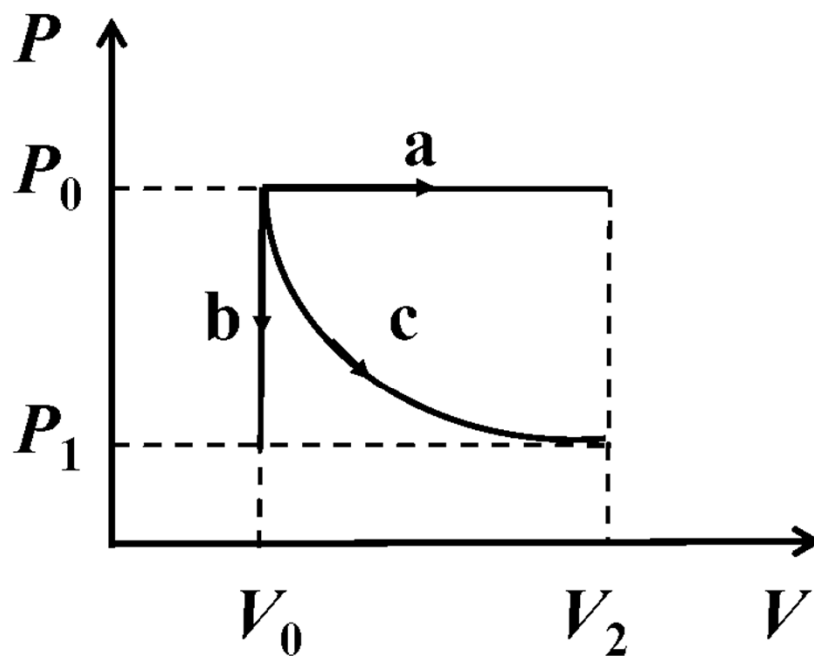
热力学过程的图像描述

例如：在 P - V 热力学坐标系中：

a. 系统经历的过程为等压过程；

b. 系统经历的过程为等容过程；

c. 系统经历的过程为一般过程，包括等温过程、绝热过程等，可用多方方程描述。



B. 状态方程(Equation of States)

处于平衡态的热力学系统，其热力学参量（如压强、体积、温度）之间所满足的函数关系,称为系统的**状态方程**。

例如化学纯的气体、液体、固体的温度 T 都可分别由各自的压强 p 及体积 V 来表示

$$T = T(p, V) \quad \text{或} \quad f(T, p, V) = 0$$

理想气体的状态方程:

在气体压强趋于零，其温度不太高也不太低的情况下，不同种类气体在状态方程上的差异可趋于消失，气体所遵从的规律也趋于简单，这种压强趋于零的极限状态下的气体称为**理想气体**。

理想气体的状态方程

状态方程常是一些由理论和实验相结合的方法定出的半经验公式。理想气体状态方程基于：玻意耳定律 ($p \sim V$)、查理 (Charles) 定律 ($p \sim T$) 及盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 定律 ($V \sim T$)。有：

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = nR \quad \text{即} \quad pV = nRT$$

式中： n 为气体摩尔数，

$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，称为普适气体常数。

❖ 由理想气体状态方程

$$pV = nRT = \frac{nN_A RT}{N_A} = NkT$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常数， k 为波尔兹曼常数

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

奥地利物理学家玻尔兹曼(Boltzmann)于1872年引入的，用来描述一个分子或一个粒子行为的普通常量。但其重要性却远超出气体范畴，而可用于一切与热相联系的物理系统；

理想气体定律的延伸

Ideal-gas
equation:

$$pV = nRT$$

Gas pressure \rightarrow p \leftarrow Absolute temperature of gas T
Gas volume \rightarrow V \leftarrow Gas constant R
Number of moles of gas n

M 为摩尔质量， m 为质量， ρ 为密度。

$$pV = \frac{m_{\text{total}}}{M}RT$$

$$\rho = m_{\text{total}}/V$$



$$\rho = \frac{pM}{RT}$$

例题

求地球的大气层气压随高度的变化。假设在所有海拔高度， $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $g=9.8\text{ m/s}^2$ 。

气体状态方程讨论

1. 考虑到分子固有体积修正及分子间吸引力修正后得到的真实气体状态方程（范德瓦斯气体状态方程）：

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

2. 荷兰物理学家卡默林·昂内斯（Onnes, 1850-1926）在研究永久性气体（指氢、氦等沸点很低的气体）的液化时，于1901年提出了描述真实气体的另一物态方程——昂内斯方程。

$$pV = A + \frac{B_n}{V} + \frac{C_n}{V^2} + \dots$$

理想气体是一级近似下的昂内斯方程 $A = nRT$

范氏方程可写成昂内斯方程形式 $pV = nRT + \frac{n^2 RTb - n^2 a}{V} + \frac{n^3 RTb^2}{V^2} + \dots$

C. 分子热运动

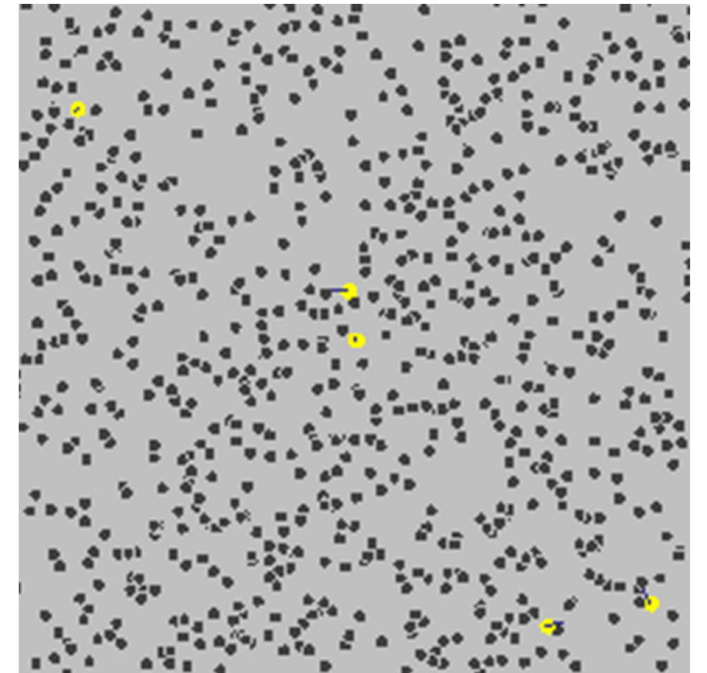
分子的热运动及其实验事实

■ 布朗运动

由于花粉微粒受到周围分子碰撞不平衡而引起的，从而为分子无规则运动的假设提供了十分有力的实验依据。

与物体冷热直接相关的大量分子无规则运动，称为分子的热运动。

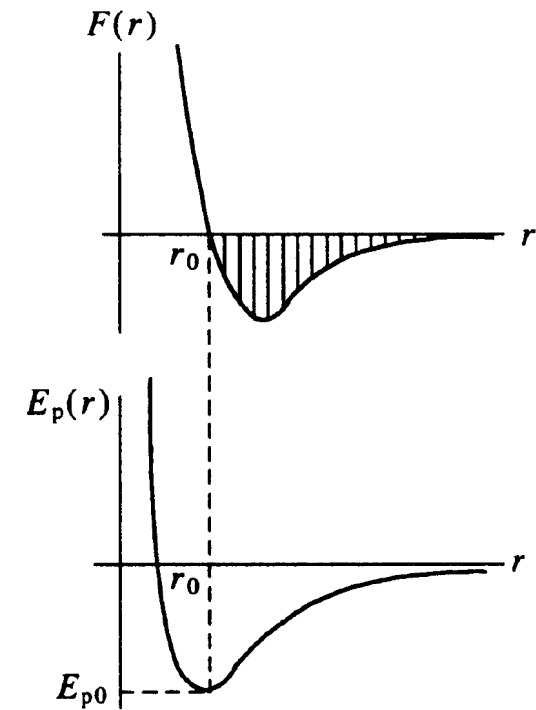
一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现。



分子间相互作用

分子在远离时相互吸引，在靠近时急剧排斥。由于分子力是一种保守力（因其起源为电磁相互作用），所以可以定义**分子作用力势能**，其图像和分子间相互作用力的关系如右图。类比弹簧。

液体和固体中分子的振动就是利用分子力这一特性来解释。



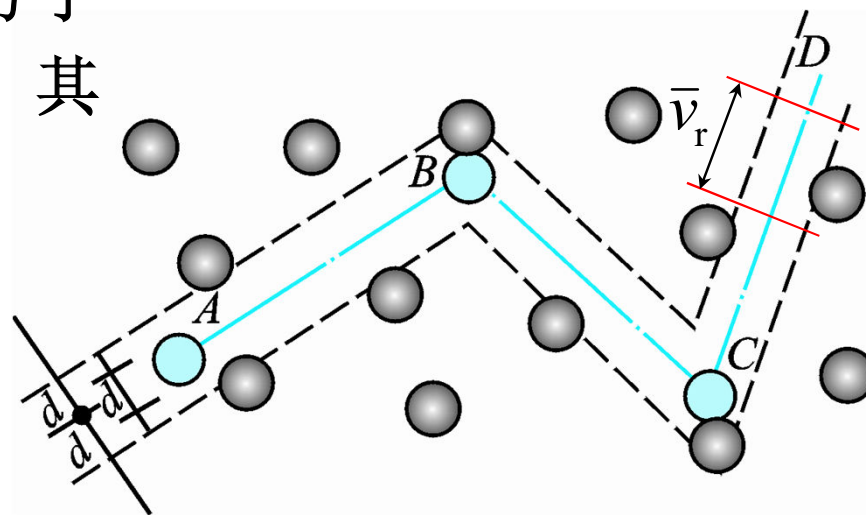
宏观物体内分子的热运动与分子间的相互作用力，是决定物体各种宏观性质的两个**基本因素**。

在**气体**情况下，分子热运动占据主导因素，而在**固体、液体**中分子之间的相互作用力成为主导因素。

平均碰撞频率： 单个分子在单位时间内与其它分子的平均碰撞次数

设分子直径均为 d ，某分子以平均相对速率 \bar{v}_r 运动，其他分子不动。

$$\bar{Z} = \pi d^2 \bar{v}_r n$$



可以证明： $\bar{v}_r = \sqrt{2}\bar{v}$ (\bar{v} 为分子的平均速率)

平均碰撞频率： $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$

热运动的特征

平均自由程公式

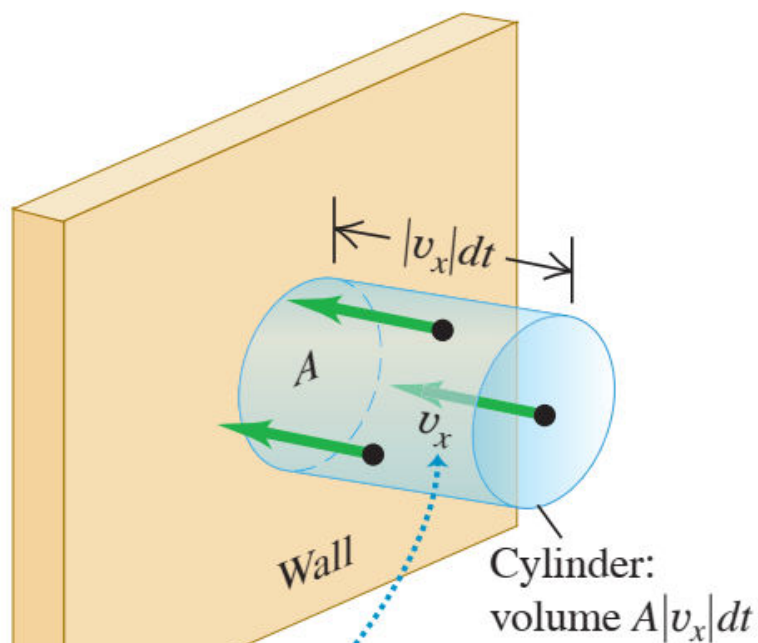
▶ 平均自由程 ($\bar{\lambda}$) 进一步可求出气体中单个分子连续两次同其它分子碰撞之间平均通过的距离

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

例1. 试估算在标准状况下，氮气内大量分子的热运动情况。

D. 理想气体分子动力学

1. 气体分子碰撞墙壁和气压的关系



All molecules are assumed to have the same magnitude $|v_x|$ of x -velocity.

- dt 时间内撞入A截面的分子数目：
(只撞一次，← 气体足够稀薄)

$$\frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right) (A |v_x| dt)$$

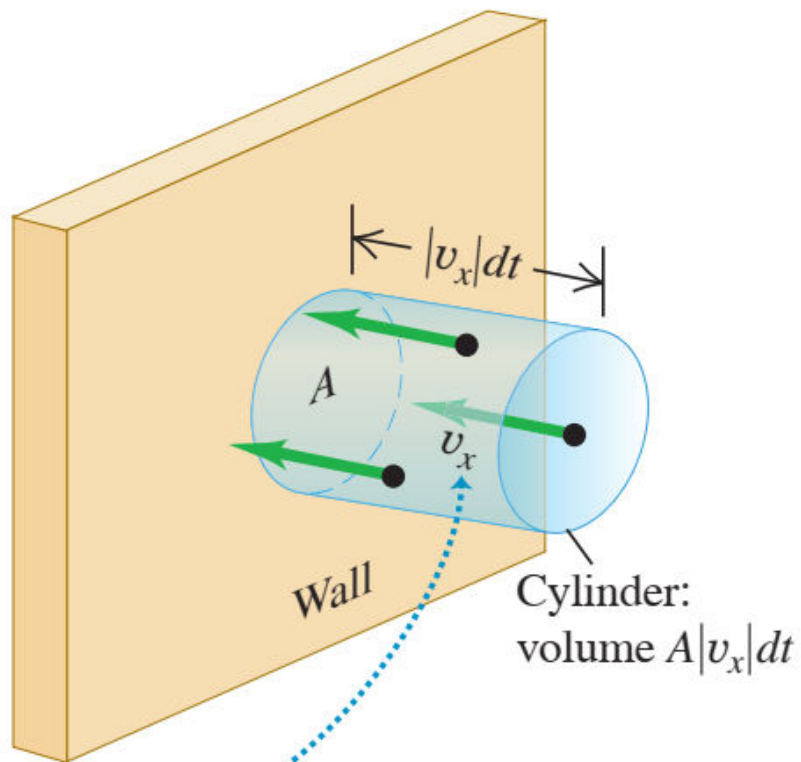
- dt 时间气体的动量改变：

$$dP_x = \frac{1}{2} \left(\frac{N}{V} \right) (A |v_x| dt) (2m |v_x|) = \frac{NA m v_x^2 dt}{V}$$

- 动量改变 = 冲量： $dP = F dt$

$$\frac{F}{A} = \frac{N m v_x^2}{V} = p$$

分子运动学模型—理想气体



All molecules are assumed to have the same magnitude $|v_x|$ of x -velocity.

- 单个分子: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

- 所有分子的统计平均:

$$(v^2)_{\text{av}} = (v_x^2)_{\text{av}} + (v_y^2)_{\text{av}} + (v_z^2)_{\text{av}}$$

$$(v_x^2)_{\text{av}} = \frac{1}{3}(v^2)_{\text{av}}$$

- 理想气体的动力学方程:

(稀薄, 分子为无相互作用质点)

$$pV = \frac{1}{3}Nm(v^2)_{\text{av}} = \frac{2}{3}N \left[\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} \right]$$

$$pV = nRT$$

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3nRT}{2N}$$

分子运动学模型—理想气体

$$\frac{1}{2} m (v^2)_{\text{av}} = \frac{3nRT}{2N}$$

- 等式左边是translational kinetic energy，分子处理成质点，无转动。
- n: 摩尔数量； N: 分子数量
- $N/n = 1 \text{ mole}$ 对应的分子数： Avogadro's number N_A

$$N_A = 6.02214129(27) \times 10^{23} \text{ molecules/mol}$$

- R: 理想气体常数 gas constant $8.31446261815324 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

分子运动学模型—理想气体

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3nRT}{2N}$$

Boltzmann constant 玻尔兹曼常数

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.022 \times 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/molecule} \cdot \text{K}$$

Average translational kinetic energy of a gas molecule:

$$\frac{1}{2}m(v^2)_{\text{av}} = \frac{3}{2}kT$$

Mass of a molecule

Absolute temperature of gas

Average value of the square of molecular speeds

Boltzmann constant

例题： 1. 常温常压下，一摩尔理想气体体积是多少？

2. 常温常压下，氧分子的平均动能和平均速度是多少？

分子的平均自由程

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

3. 试估算在标准状况下，氮气内大量分子的热运动情况。

E.麦克斯维尔-玻尔兹曼速率分布

单个分子速率不可预知，大量分子的速率分布是遵循统计规律，是确定的，这个规律称为麦克斯维尔-玻尔兹曼速率分布律。（1859年）

分子速率分布函数

设有 $N=100$ 个分子，速率范围： $0 \rightarrow 300 \text{ ms}^{-1}$

$$\Delta v \quad 0 \rightarrow 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad 100 \rightarrow 200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad 200 \rightarrow 300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Delta N \quad 20 \quad 50 \quad 30$$

$$\frac{\Delta N}{N} \quad 0.2 \quad 0.5 \quad 0.3$$

速率分布函数

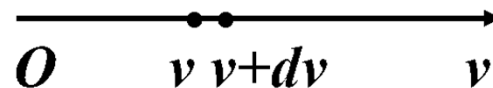
令 N 表示一定量气体处于平衡态时的气体分子数， $dN(v)$ 表示速率分布在某一区间 $v \sim v+dv$ 内的分子数，则

$$P(v \sim v + dv) = \frac{dN(v)}{N} \quad \text{这里 } P \text{ 代表几率，非压强}$$

表示速率分布在一定区间内的分子数占总分子数的比率。

注意： i. $\frac{dN(v)}{N}$ 是 v 的函数

ii. $\frac{dN(v)}{N}$ 与 dv 成正比

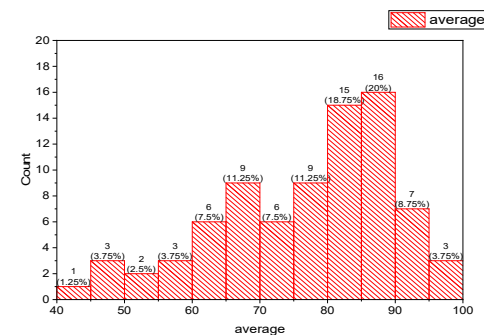
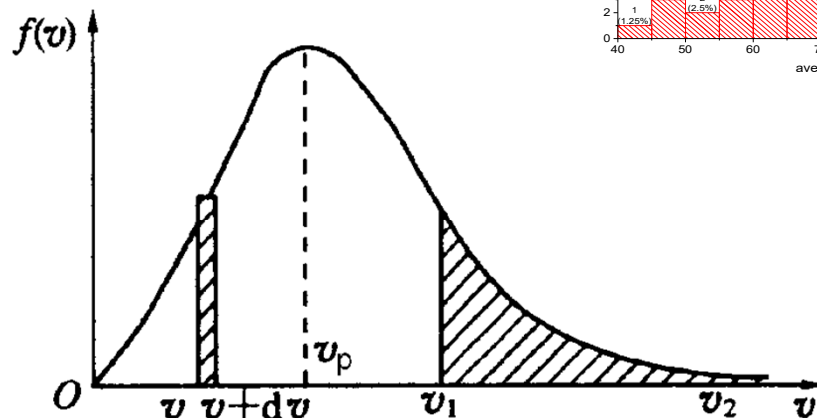


速率分布函数

可得

$$P(v \sim v + dv) = \frac{dN(v)}{N} = f(v)dv$$

或 $f(v) = \frac{dN(v)}{Ndv}$



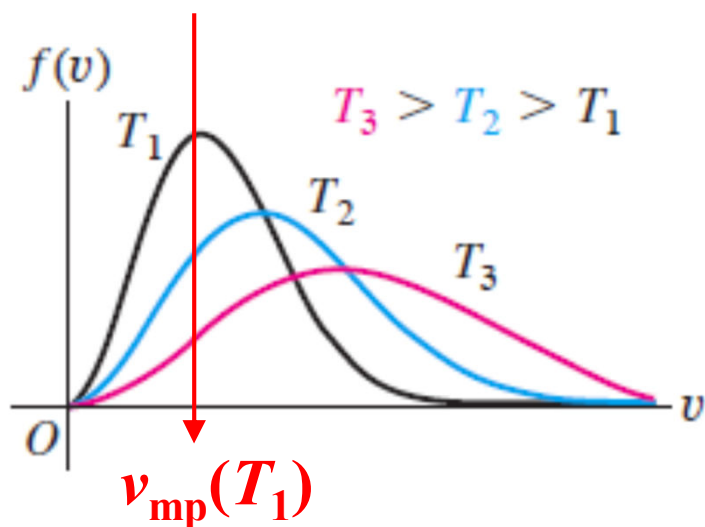
表示速率分布在 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率，称为气体分子的速率分布函数，或气体分子速率的概率密度函数。

麦克斯韦尔-玻尔兹曼速率分布公式

Maxwell-Boltzmann distribution function

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$

Mass of a gas molecule m , Molecular speed v , Mass of a gas molecule m , Molecular speed v , Boltzmann constant k , Absolute temperature of gas T .



最概然速率

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

平均速率

$$v_{av} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

均方根速率

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

最概然速率的求解

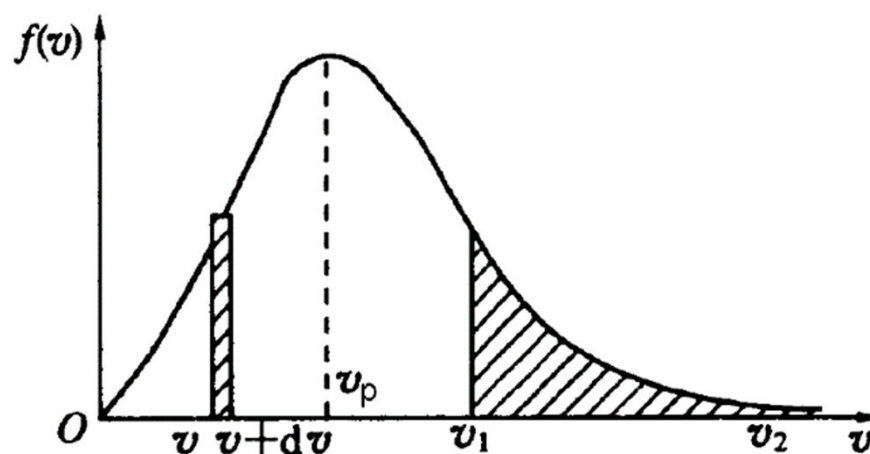
- 由麦克斯韦速率分布律可看出，速率 v 太大和太小， $f(v)$ 都很小，故有一速率 v_p ，此时分子出现的概率最大，称为分子运动的最概然速率（或最可几速率）

最概然速率 v_p ，可由下面求出

$$\text{令 } \frac{df(v)}{dv} = 0$$

可求得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$



平均速率和均方根速率的求解

- 可求 \bar{v} , $\overline{v^2}$, 即

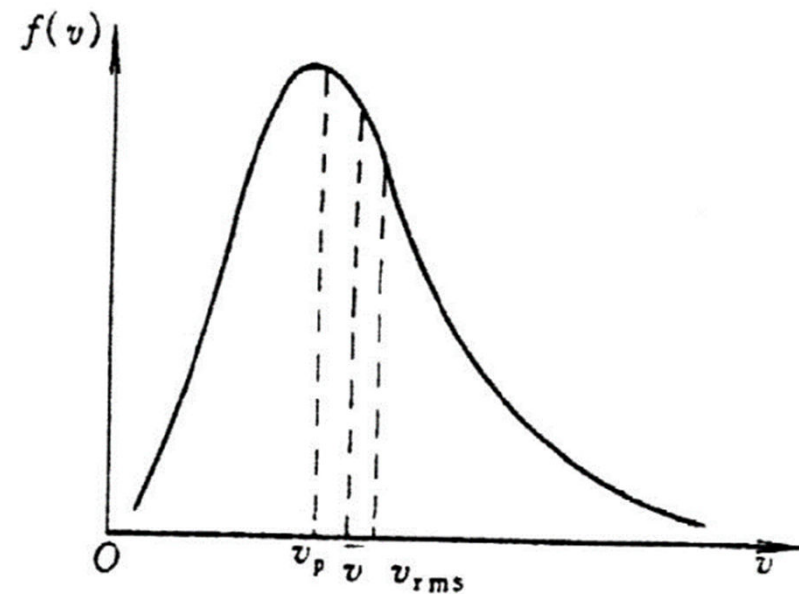
$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad \text{----- 平均速率}$$

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$$

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

对理想气体, 我们有:

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$



速率分布函数的实验测量

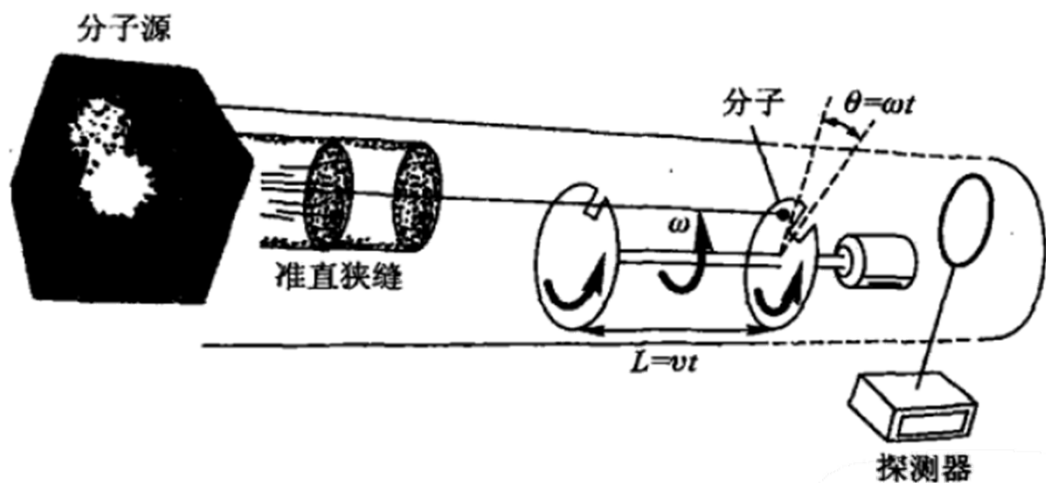
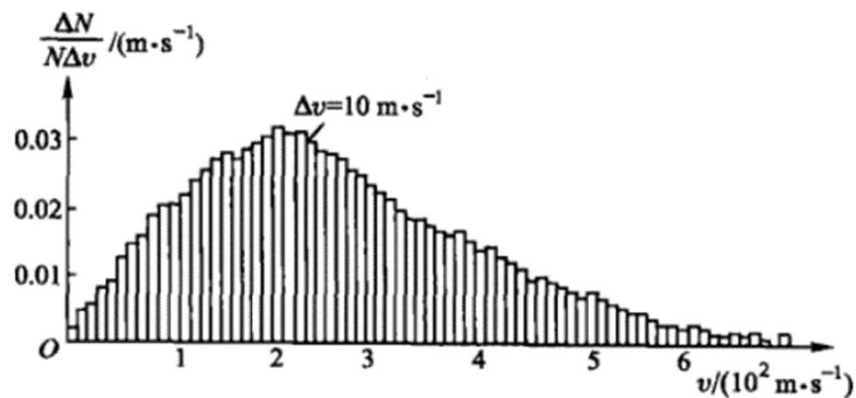
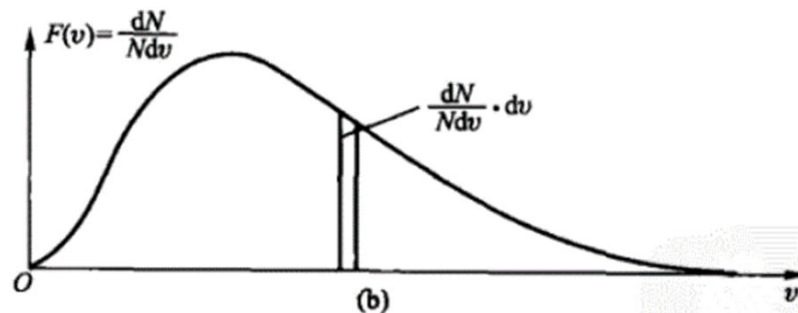


图 2.4 分子射线束实验

Stern, 1920



(a)



(b)

图 2.5 分子束分布曲线

F. 能量均分定理和热容

Equipartition theorem and heat capacities;

能量按自由度均分定理

由理想气体分子的平均动能为：

$$\overline{\varepsilon_k^t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{3}{2} kT$$

可得

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

即分子的平均平动动能 $3kT/2$ 均匀的分配给了每一个平动自由度上，将这个结论推广到分子的转动与振动中，可得出一个普遍定理：

能量按自由度均分定理：在温度为T的平衡状态下，系统中分子的每个自由度都有相等的平均动能，其大小为 $kT/2$ ，简称**能量均分定理**。

单原子理想气体等容热容

$$k = R/N_A$$

C_V : 摩尔等容热容 $\rightarrow dQ = nC_V dT$

$$dQ = dU = (3/2)nRdT$$

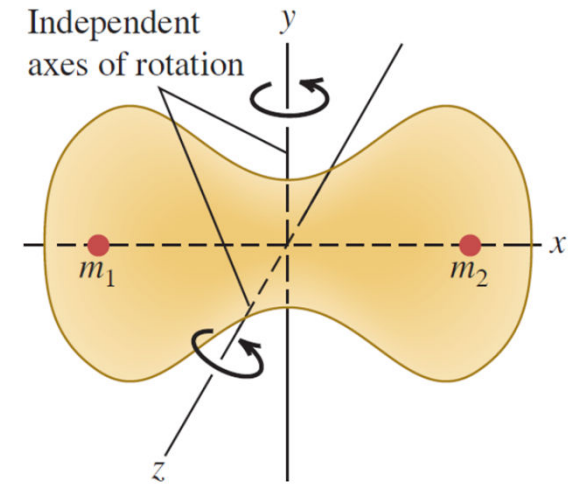
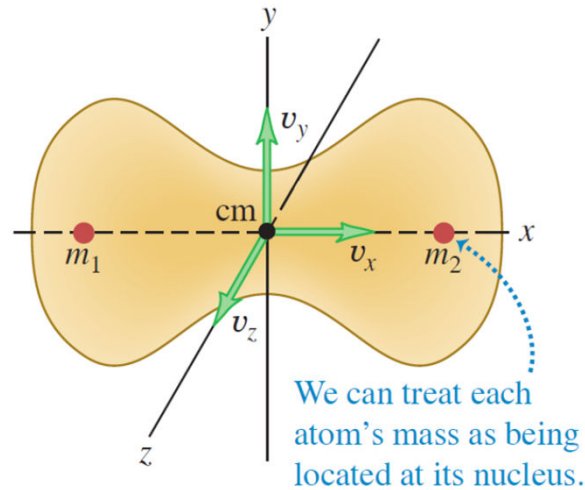
$\rightarrow nC_V dT = \frac{3}{2}nR dT$

Molar heat capacity at constant volume, ideal gas of point particles $C_V = \frac{3}{2}R$ Gas constant

$$C_V = \frac{3}{2}(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 12.47 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

双原子分子的等容热容

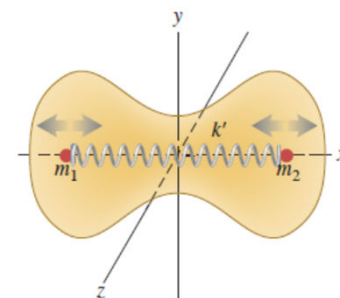
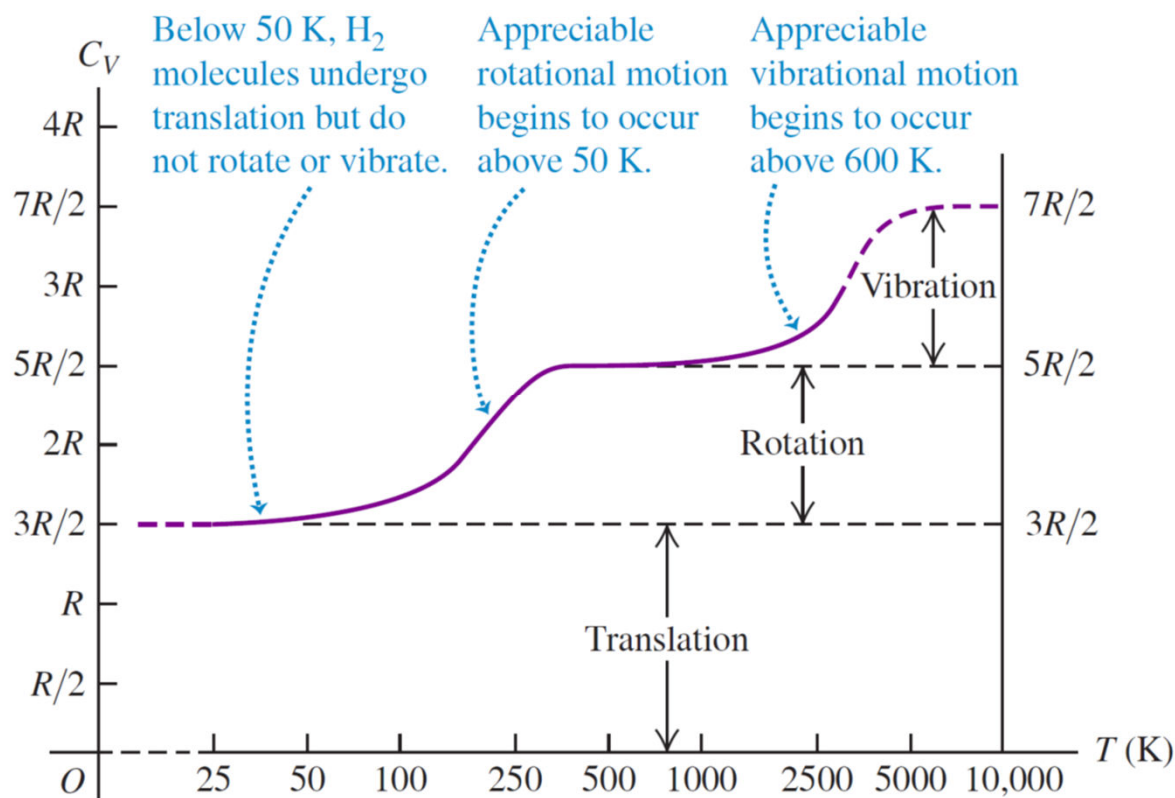
- 双原子分子的平均动能除了3个平动自由度的能量，还有2个转动自由度的能量。
- 按照能量均分定理，5个自由度内能为 $(5/2)nRT$ 。 n 为摩尔数。



Molar heat capacity at constant volume, ideal diatomic gas $C_V = \frac{5}{2}R$ Gas constant

何时考虑振动自由度?

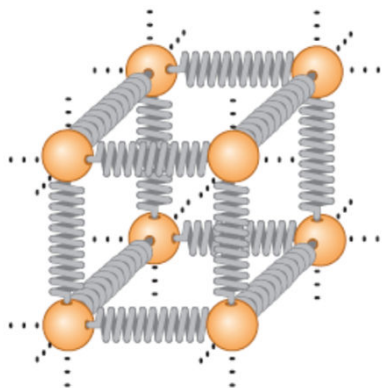
以氢分子为例



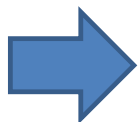
总结:

- 常温常压下, 双原子分子只有平动和转动的自由度;
 $C_v = (5/2)RT$
- 极低温下, 双原子分子只有平动的自由度;
 $C_v = (3/2)RT$
- 极高温下, 双原子分子有平动、转动和振动所有自由度。
 $C_v = (7/2)RT$

固体的热容



- 固体中原子没有平动和转动的自由度，只有3个方向的振动自由度；
- 每个振动自由度对应应有振动动能和振动势能，每个原子的平均动能和平均势能均为 $kT/2$ 。



$$E_{\text{total}} = 3NkT = 3nRT$$

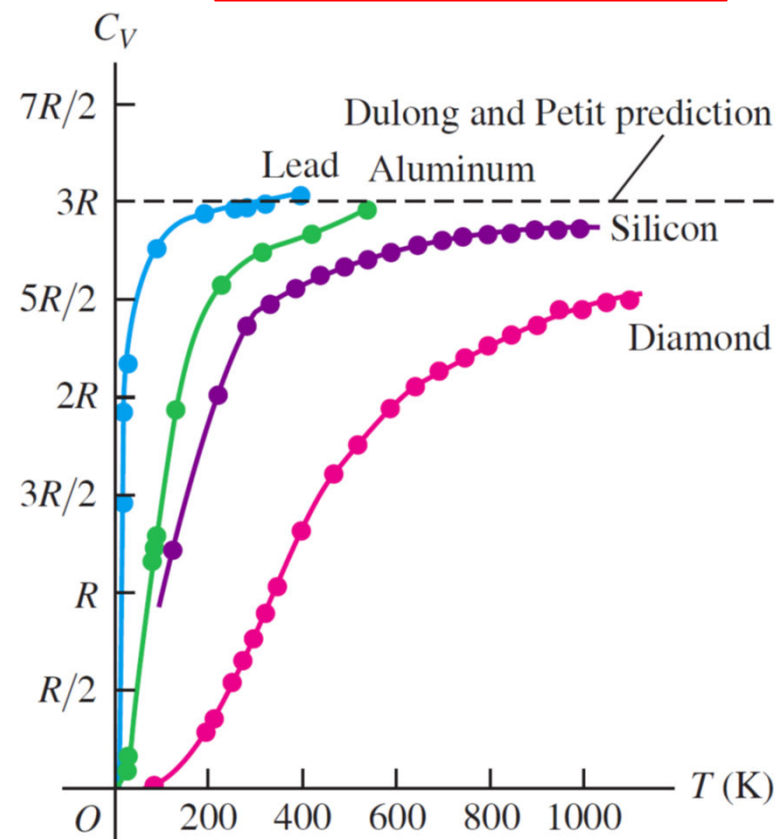
Molar heat capacity of an ideal monatomic solid (rule of Dulong and Petit)

$$C_V = 3R$$

Gas constant

$$C_V = (3)(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) = 24.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

与气体一样，固体热容同样与温度有关。



能量按自由度均分定理

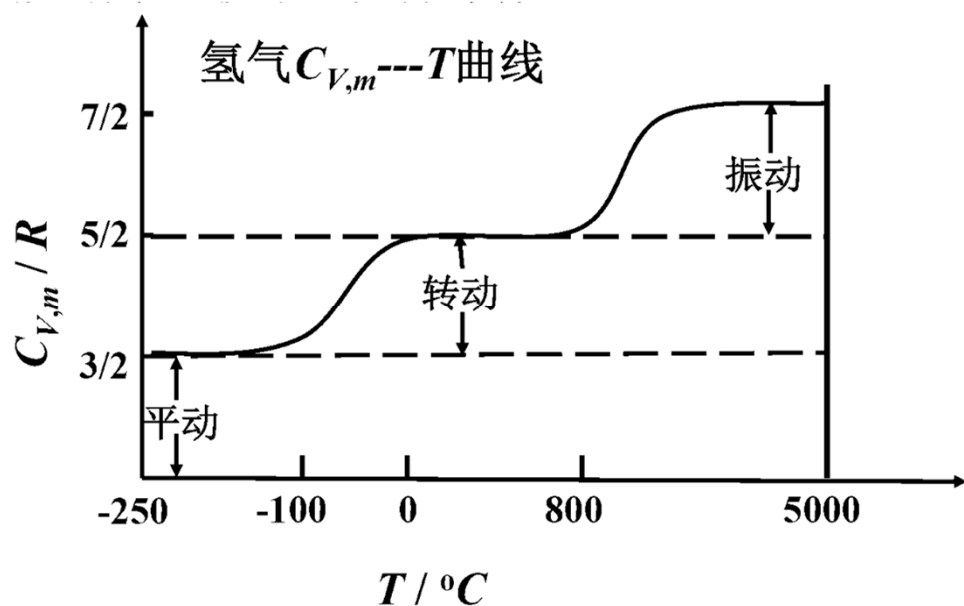
因此，若一个分子有 t 个平动自由度， r 个转动自由度， s 个振动自由度，则分子

$$\left. \begin{array}{l} \text{平均平动动能:} \quad \frac{t}{2} kT \\ \text{平均转动动能:} \quad \frac{r}{2} kT \\ \text{平均振动动能:} \quad s kT \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{平均总动能:} \\ \frac{1}{2} (t + r + 2s) kT \end{array}$$

❖ 能量均分定理是关于分子热运动的统计规律

- i. 单个分子在任一瞬间各种形式的动能和总能量，以及某种形式动能在自由度上的分配并不一定服从能量均分定理；
- ii. 对大量分子整体而言，满足以上统计规律，动能按自由度均分是依靠分子间的碰撞实现的：

*氢气实验热容量 (自由度的冻结)



- i. $T < -183^\circ\text{C}, C_{V,m} \approx \frac{3}{2}R$
- ii. $0 < T < 800^\circ\text{C}, C_{V,m} \approx \frac{5}{2}R$
- iii. $T > 2500^\circ\text{C}, C_{V,m} \approx \frac{7}{2}R$ 与理论值接近

在低温时只有平动，常温开始时有转动，高温时才有振动，经典理论无法解释。
必须考虑原子分子等微观运动遵从的量子力学规律，反映了经典概念只有在一定限度内才能适用。

HOMEWORK

1. 氮分子的有效直径为 $3.8 \times 10^{-10} \text{m}$, 求它在标准状态下的平均自由程和连续两次碰撞间的平均时间间隔。
2. 一篮球充气后, 其中有氮气 8.5g , 温度为 17°C , 在空中以 65 km/h 做高速飞行。
求: (1) 一个氮分子(设为刚性分子)的热运动平均平动动能、平均转动动能和平均总动能;
(2) 球内氮气的内能;
(3) 球内氮气的轨道动能。
3. 温度为 27°C 时, 1 mol 氦气、氢气和氧气各有多少内能? 1g 的这些气体各有多少内能?
4. A container with rigid walls holds n moles of a monatomic ideal gas. In terms of n , how many moles of the gas must be removed from the container to double the pressure while also doubling the rms speed of the gas atoms?