

热学基础知识与温度

原子质量单位(1/12的12C): 1u = 1.6605655 x 10^-27 kg
通常条件(室温, 1atm)下: 气体分子数密度数量级: 10^19/cm^3, 液体: 10^22 ~ 10^23/cm^3
分子作用力半经验公式: f = A/r^12 - B/r^6 (s>t)
平衡距离 r_0 = (B/A)^(1/6) 分子间相互作用势能 E_p = A/r^12 - B/r^6

热阱深度 E_b: 将处于平衡距离的两分子拆散所需的最小能量(结合能). 分子的有效直径: 气体分子能够靠近的最近距离. Sutherland 分子力模型: E_p = 0 (r < d); -A/r^6 (r > d).
碰壁数(单位时间内碰撞单位器壁面积分子数): Gamma approx 1/4 n v_bar (平均速度为本 n v_bar) 气压 p = 1/3 n m v_bar^2
平均速率 v_bar approx sqrt(3p/rho) = sqrt(3p/mu) (p: 密度, mu: 气体摩尔质量)

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) Z approx n v_bar pi d^2 (若考虑其它分子都在做热运动, 精确公式 Z = sqrt(2) n v_bar pi d^2)
平均自由程(单个分子连续两次同其它分子碰撞时所通过的平均距离) lambda = v_bar / Z = 1 / (sqrt(2) n pi d^2)

孤立系统: 与外界无相互作用 ② 封闭系统: 与外界无质量相互作用 ③ 开放系统: 与外界有质量相互作用(包括能量交换) ④ 绝热系统: 与外界无热相互作用. 证明: 热平衡的两系统有共同的状态函数[考虑系统A和B都与C热平衡, 则A与B也处于热平衡. 设A, B, C均为系统, 平衡态只需两个状态参量(x, y), 则当A, C热平衡时 f_{AC}(x_A, y_A; x_C, y_C) = 0 同理 f_{BC}(x_B, y_B; x_C, y_C) = 0 ② 以及 f_{AB}(x_A, y_A; x_B, y_B) = 0 ③ 由①②可分别求出 y_C = g_{AC}(x_A, y_A, x_C), y_C = g_{BC}(x_B, y_B, x_C), 即: g_{AC}(x_A, y_A, x_C) = g_{BC}(x_B, y_B, x_C). 与③式相比, ④式成立应与 x_C 无关, 故可消去. ④式化为 psi_A(x_A, y_A) = psi_B(x_B, y_B) = psi_C(x_C, y_C) ⑤]

定容气体温度计: T(p) = 273.16 p/p_0 (273.16K 为水的三相点温度, p_0 为气体在冰的三相点温度时的压强) 定压气体温度计: T(V) = 273.16 V/V_0 (V_0 为气体在冰的三相点温度时的体积) t_F = [5/9 t_C + 32] F (冰点: 0, 15K) 普适气体常数 R = 8.31 J mol^-1 K^-1 玻尔兹曼常数 k = R/N_A = 1.380662 x 10^-23 J K^-1 (pV = DRT = NkT)

道尔顿分压定律: 混合气体压强 = 各组分分压之和 sum p_i V = sum n_i RT -> pV = (sum n_i) RT (mu: 平均摩尔质量)

抽气速率 u, 容器容积 V, 问需多长时间才能使容器中气压由 p_0 降至 p? [设温度恒定. 在 t 到 t+dt 时刻内容器气体压强由 p 变到 p+dp, 排出气体为 u dt. 则 pV = (p+dp)(V+u dt), 略去高次无穷小量: u dt = -pV dp/p -> t = V/p_0 ln(p_0/p) 引力 < 斥力

Van der Waals 气体状态方程: (p + a/v^2)(v-b) = DRT 1 mol: (p + a/v^2)(v-b) = RT (v 为 1 mol 气体本体积) (固定 T 令 p -> infinity 得: b 为 1 mol 非理想气体在不能继续压缩的极限情况下所占体积) (A, B, C 及 A', B', C' 分别为 Onnes 方程: pV = A + B/v + C/v^2 + D/v^3 + ... 称为第一, 第二, 第三 Virial 系数) 或: pV = A' + B'p + C'p^2 + D'p^3 + ...

P = RT/(v-b) - a/v^2 = RT/(v(1-b/v)) - a/v^2 = RT/v [1 + b/v + (b^2/v^2) + ...] - a/v^2 -> pV = RT + bRT/v - a + b^2RT/v^2 + b^3RT/v^3 + ... (以上是将范氏方程写成昂内斯方程的形式) 玻意耳温度 T_B = a/bR (范氏气体与理想气体转变温度) 两组 virial 系数关系: B = A'B', C = A^2C' + A'B'^2, D = A^3D' + 3A^2B'C' + A'B'^3, 等体压缩系数: K = -1/(p alpha_T) 等压膨胀系数/体膨胀系数: alpha = 1/v (dv/dT)_p 等温压缩系数 beta = -1/v (dp/dv)_T [简单固液: dv = alpha v dT - beta v dp]

① dv=0 -> dp = (alpha/beta) dT (alpha approx 10^-5 Pa^-1 K^-1 很大, 很小的温度变化要维持体积不变, 要求有很大的压强变化. ② 若 alpha, beta 可视为常数, V = V_0 [1 + alpha(T-T_0) - beta(p-p_0)] (近似) (dv/dv)_T (dv/dT)_p (dp/dp)_v = -1 [PBK = alpha]

热力学第一定律 热功当量: 1 cal = 4.1855 J 任何物体在等容过程中吸收的热量 = 内能增量 C_v = (du/dT)_v 焓: H = U + pV, C_p = (dH/dT)_p 任何物体在等压过程中吸收的热量 = 焓的增量 焦耳定律: 理想气体内能仅是温度的函数. 对理想气体: C_v = du/dT, C_p = dH/dT -> C_v = C_p + DR Mayer 公式: C_{p,m} - C_{v,m} = R 理想气体热力学第一定律微分表达式 dQ = C_v dT + p dV = C_p dT - V dp Poisson 方程: pV^gamma = C_1, TV^{gamma-1} = C_2, p^{1-gamma} T^gamma = C_3 (其中 gamma = C_p/C_v = C_{p,m}/C_{v,m} 为热容比/泊松比) C_v = DR/(gamma-1), C_p = gamma/(gamma-1) DR 洛夏德实验(简谐振动测 gamma):

瓶中气体达到平衡时(x=0)压强为 p_0, 则 (x>0) p = p_0 + mg/A. 因振动很快, 可认为是绝热过程, (p_0 + mg/A) V^gamma = p'(V + Ax)^gamma -> p' = (p_0 + mg/A) (1 - gamma Ax/V)^{-1/gamma} 则 p' = (p_0 + mg/A) (1 - gamma Ax/V)^{-1/gamma} 则小球

受到的不平衡力 F = [p' - (p_0 + mg/A)] A = -gamma p_0 mg/A x 说明 F 是一种弹性恢复力, 弹性系数 k = gamma (p_0 + mg/A) A^2, 振动周期 T = 2pi sqrt(m/k) = 2pi sqrt(mV / (gamma (p_0 + mg/A) A^2)) -> gamma = (4pi^2 mV) / ((p_0 + mg/A) A^2 T^2) (gamma -> n)

多方过程: pV^n = C_1, TV^{n-1} = C_2, p^{1-n} T^n = C_3. 多方过程摩尔热容 C_{n,m} = (gamma-n) C_{v,m}. 当 n > gamma 时: C_{n,m} > 0, delta T > 0 时吸热; 当 gamma < n < gamma 时: C_{n,m} < 0, delta T > 0 时放热. (多方热容) ① 气体压缩升温放热, 膨胀降温吸热. ② 绝热节流过程: 绝热条件下, 高压气体经过多孔塞节流到低压一侧的稳定流动过程. 焦耳-汤姆孙效应. 节流膨胀过程是一个等焓过程. 焦耳-汤姆孙系数 alpha_i = (du/dp)_H (p-T 图上等焓线斜率). alpha_i > 0 正效应(降温); alpha_i < 0 负效应(升温) ① 节流过程不是沿等焓曲线进行 ② 节流过程是非准静态过程, 在热力学坐标系里只能用虚线表示. ③ 节流过程一定沿压强减小方向进行(从右向左). ④ 由一系列等焓曲线最高点(反转点, alpha_i = 0) 连成反转曲线. ⑤ 反转曲线与 T 轴交点为最大反转温度 T_{max}. ⑥ 若气体节流前温度高于 T_{max}, 不论节流后压强降至多少, 也不降温.

对 alpha_i 的讨论 对实际气体: dH = (du/dT)_p dT + (du/dp)_T dp + (du/dp)_T dp. 由 dH=0 得 alpha_i = (du/dp)_H = -(du/dT)_p / (du/dp)_T = -1/c_p [(du/dp)_T + (du/dv)_T (dv/dp)_T] 对理想气体 alpha_i = 0 U = E_k + E_p -> (du/dp)_T = (du/dT)_T + (du/dv)_T (dv/dp)_T. 压强较小时(制冷区, gamma > gamma): (du/dp)_T < 0; 压强较大时(制热区, gamma < gamma): (du/dp)_T > 0. 考虑 1 mol Van der Waals 气体: (p + a/v^2)(v-b) = RT -> pV = RT + bp - a/v (忽略 a/v^2) 压强较小时(b approx 0): (du/dp)_T < 0; 压强较大时(a approx 0): (du/dp)_T > 0. -> 反转曲线内侧 alpha_i > 0, 外侧 alpha_i < 0.

实际气体的反转曲线方程与最大反转温度 alpha_i = -1/c_p [(du/dp)_T + (du/dv)_T (dv/dp)_T]. 利用 (du/dv)_T = T(du/dT)_v - p, alpha_i = -1/c_p [T(du/dT)_v (dv/dp)_T + V + p(du/dp)_T]. 对 1 mol van der Waals 气体 p = RT/(v-b) - a/v^2. 代入上式 alpha_i = (RTb/v^2 - 2av/(v-b)^2) / (c_p [2av/(v-b)^2 - RT]). alpha_i = 0 -> T = 2av/(v-b)^2 (反转曲线) 进一步与范氏方程联立消去 v, 最大反转温度(临界温度) T_{max} = 270/8Rb. P = a/b^2 (1 - sqrt(bRT/2a)) (3 sqrt(bRT/2a) - 1) u-b approx v, T_{max} = 270/8Rb

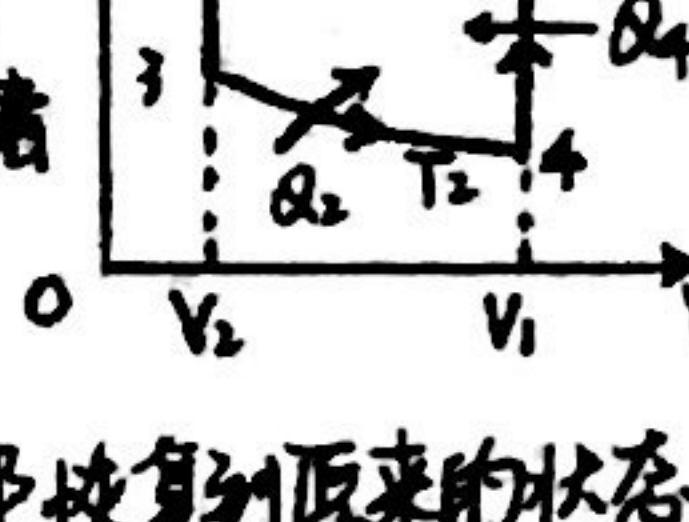
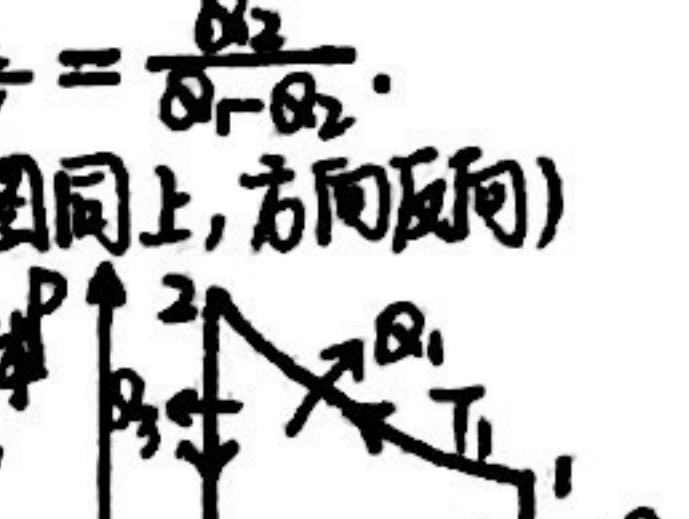
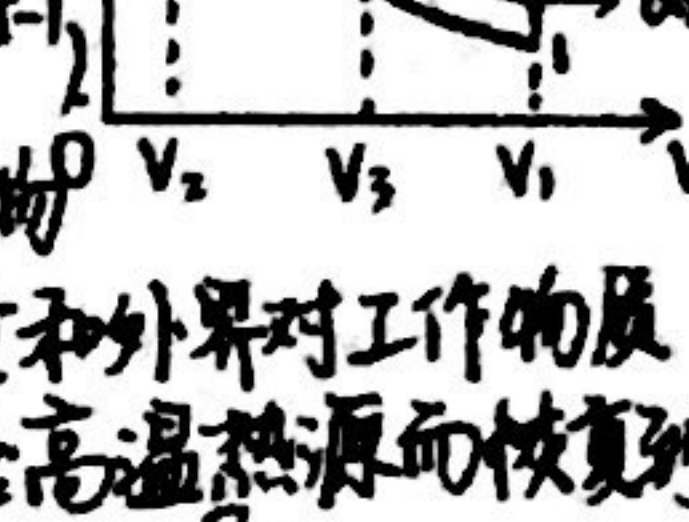
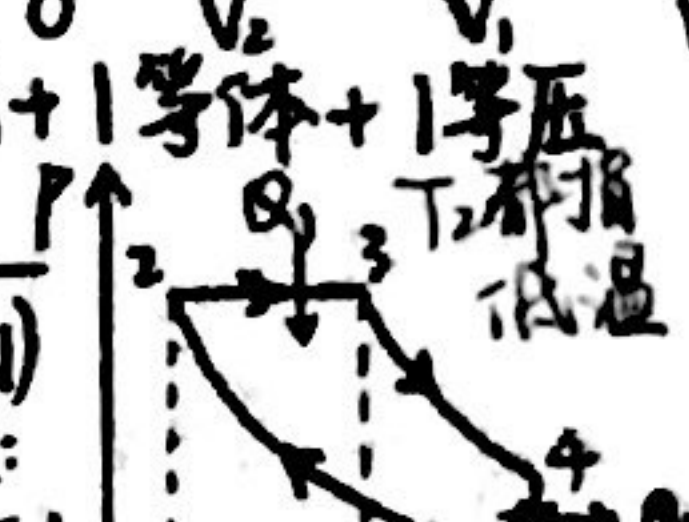
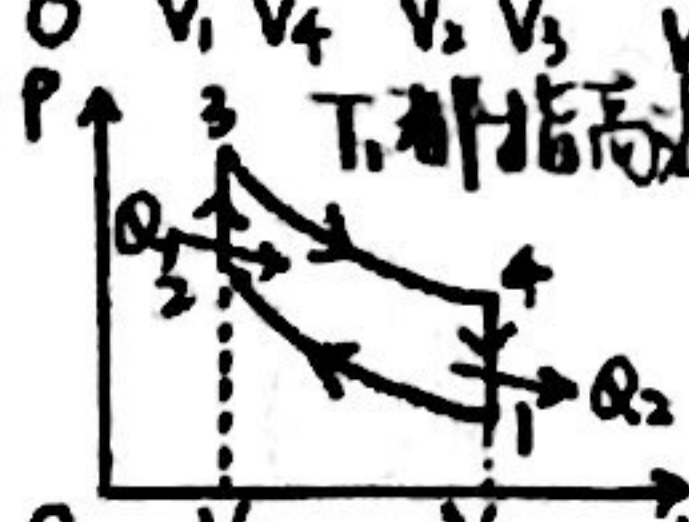
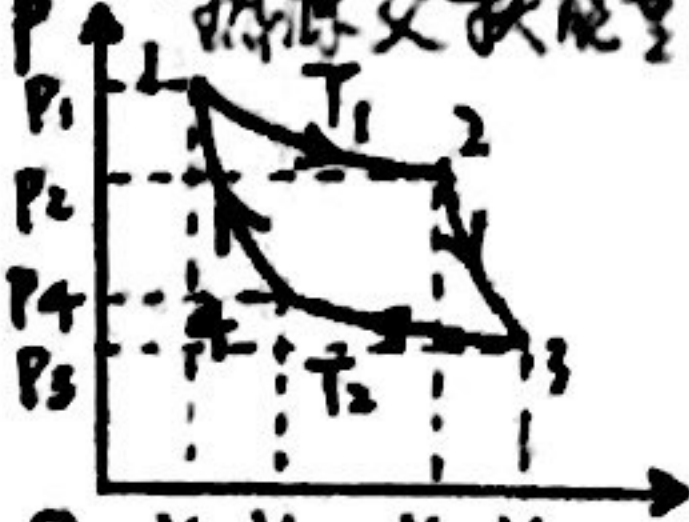
正循环(顺时针)热机: 工作物质从高温热源吸收热量, 内能增加, 通过对外做功使内能减小, 再通过向低温热源放热, 系统内能进一步减小而回到原来的状态. 热机效率 eta = W/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1. 理想气体卡诺循环 只与两热源温度有关. eta = 1 - T_2/T_1 = (ln V_3/V_4) / (ln V_2/V_1) = 1 - T_2/T_1 (绝热: T_1 T_2 = (V_2/V_1)^{gamma-1} = (V_4/V_3)^{gamma-1} -> V_2/V_4 = V_1/V_3) 奥托循环 2 绝热 + 2 等体 (求 Q_1, Q_2 即可知 eta) eta = 1 - T_4/T_1 = 1 - (V_2/V_1)^{gamma-1} (绝热: T_1 V_1^{gamma-1} = T_2 V_2^{gamma-1}, T_2 V_2^{gamma-1} = T_3 V_3^{gamma-1}, T_3 V_3^{gamma-1} = T_4 V_4^{gamma-1}) 狄塞尔循环 2 绝热 + 1 等体 + 1 等压 eta = 1 - T_4/T_1 = 1 - (V_2/V_1)^{gamma-1} / (gamma (V_2/V_1)^{gamma-1} (V_3/V_2)^{gamma-1} - 1) (1-2 绝热: T_2 = T_1 (V_2/V_1)^{gamma-1}; 2-3 等压: T_3 = T_2 V_2/V_3; 3-4 绝热: T_4 = T_3 (V_3/V_4)^{gamma-1})

逆循环(逆时针)制冷机: 工作物质将从低温热源吸收的热量和外界对工作物质做功一起以热量的形式传递给高温热源而恢复到初始状态. 制冷系数 epsilon = Q_2/W = Q_2/(Q_1 - Q_2). 可逆卡诺制冷机 epsilon = T_2/(T_1 - T_2) (图同上, 方向反向) 逆向斯特林循环 2 等温 + 2 等体 epsilon = Q_2/(Q_1 - Q_2) = T_2/(T_1 - T_2) (Q_3 = Q_4, 即 2 -> 3 释放热量通过回热器收集储存, 在 4 -> 1 中再利用).

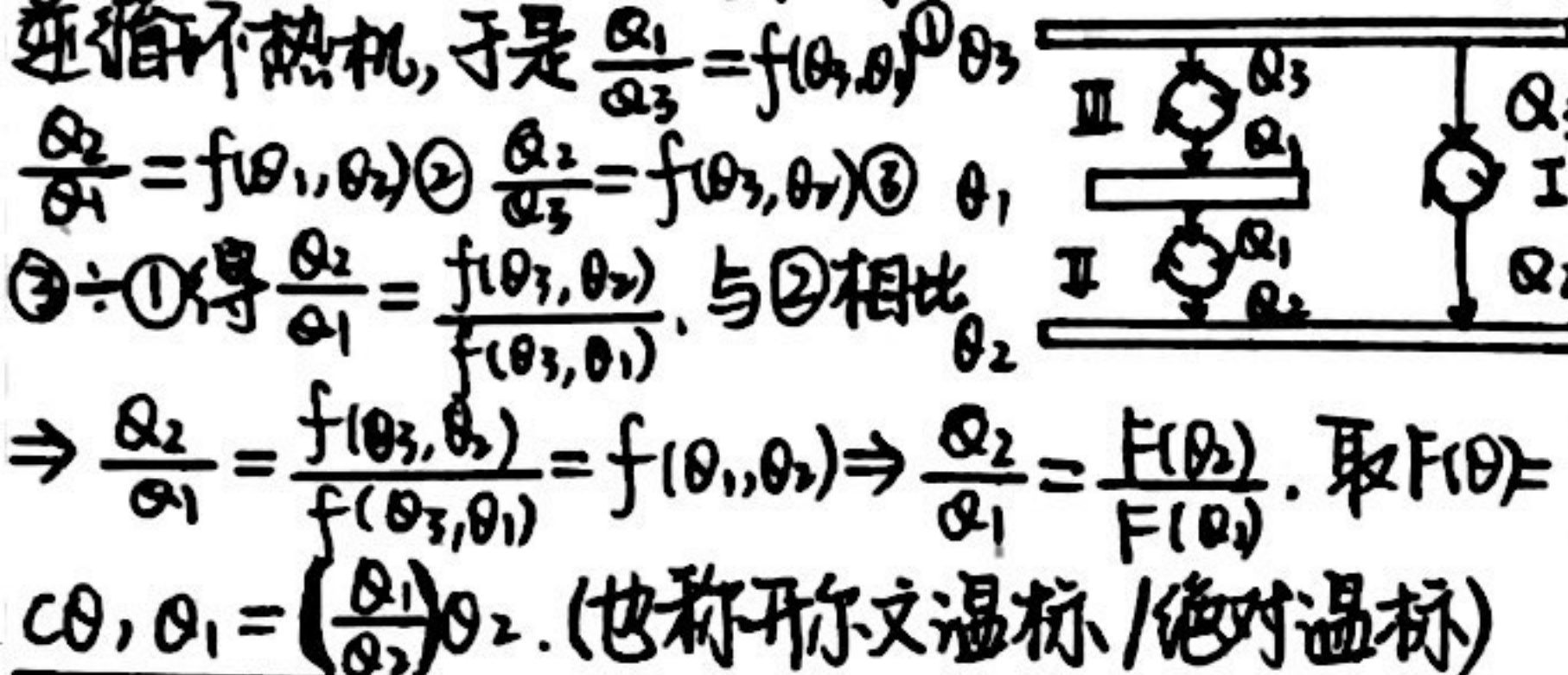
热力学第二定律与摘 可逆过程(R): 系统和外界都恢复到原来的状态. 可逆 -> 准静态(力/热/相/化学平衡), 不包含摩擦, 磁滞, 电阻等耗散效应. ① 非平衡态到平衡态的过程是不可逆的. ② 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的. ③ 四种不可逆因素: 功自发地转化为热/系统内各部分之间压强差/温度差/化学组成差异不是无穷小. 温度处处相同恒定不变的热源. ① 开尔文表述: 不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用功而不引起其他变化. ② 克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化. 卡诺定理: ① 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ② 在相同的高温热源和相

热力学第二定律与摘 可逆过程(R): 系统和外界都恢复到原来的状态. 可逆 -> 准静态(力/热/相/化学平衡), 不包含摩擦, 磁滞, 电阻等耗散效应. ① 非平衡态到平衡态的过程是不可逆的. ② 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的. ③ 四种不可逆因素: 功自发地转化为热/系统内各部分之间压强差/温度差/化学组成差异不是无穷小. 温度处处相同恒定不变的热源. ① 开尔文表述: 不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用功而不引起其他变化. ② 克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化. 卡诺定理: ① 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ② 在相同的高温热源和相

热力学第二定律与摘 可逆过程(R): 系统和外界都恢复到原来的状态. 可逆 -> 准静态(力/热/相/化学平衡), 不包含摩擦, 磁滞, 电阻等耗散效应. ① 非平衡态到平衡态的过程是不可逆的. ② 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的. ③ 四种不可逆因素: 功自发地转化为热/系统内各部分之间压强差/温度差/化学组成差异不是无穷小. 温度处处相同恒定不变的热源. ① 开尔文表述: 不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用功而不引起其他变化. ② 克劳修斯表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化. 卡诺定理: ① 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ② 在相同的高温热源和相



同的低温热源间工作的一切可逆热机效率都相等,而与工作物质无关。[可逆热机:由无摩擦准静态过程组成的可逆循环热机]设由热力学温标表示的两个热源的温分别为 θ_1 及 θ_2 ,在这两个热源间工作的可逆卡诺热机所吸、放的热量大小分别为 Q_1 及 Q_2 ,则 $\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$ 设计如图三个可逆循环热机,于是 $\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$ ① $\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_2, \theta_3)$ ② $\frac{Q_3}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_3)$ ③ $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_3} \cdot \frac{Q_3}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \cdot f(\theta_2, \theta_3) = f(\theta_1, \theta_3)$ 与③相比 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_1, \theta_2)}{f(\theta_1, \theta_3)}$ 取 $F(\theta) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_1, \theta)}{f(\theta_1, \theta_3)}$ 则 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)}$ 取 $F(\theta) = \frac{1}{\theta}$ 则 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_1}{\theta_2}$ (也称开尔文温标/绝对温标)



一般P-V系统(不一定是理想气体的)U-V关系

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

对范德瓦耳本,求 $C_p - C_v$? [循环关系定理 $\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -1/\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$ 又 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V - v_b}{UR}$, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{UR}{(V - v_b)^2} + \frac{2U^2 a}{V^3}$ $\Rightarrow C_p - C_v = \frac{V - v_b}{V^3} \cdot \frac{2U^2 a}{V^3}$]

热温比:系统从热源吸收的热量Q同热源温度T之比。

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$ (一个任意热力学系统在只和两个热源接触进行热交换的循环过程中,系统循环一周的热温比之和不可能大于零) $\oint_C \frac{dQ}{T} \leq 0$

熵定义式: $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$ 或 $dS = \frac{dQ}{T}$

热力学基本方程 $TdS = dU + PdV$ (包含热一+热二,仅适用于可逆变化过程)若系统的状态经历一可逆微小变化,它与恒温热源T交换热量dQ,则该系统熵变 $dS = \frac{dQ}{T}$

可逆过程 $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ (对任一可逆过程L, $C_L = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L$) 求熵差积分路径可逆!

理想气体的熵: $S = \nu \int_{T_0}^T C_{v,m} \frac{dT}{T} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0$

$$C_{v,m} = \text{const} \quad \nu C_{v,m} \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 =$$

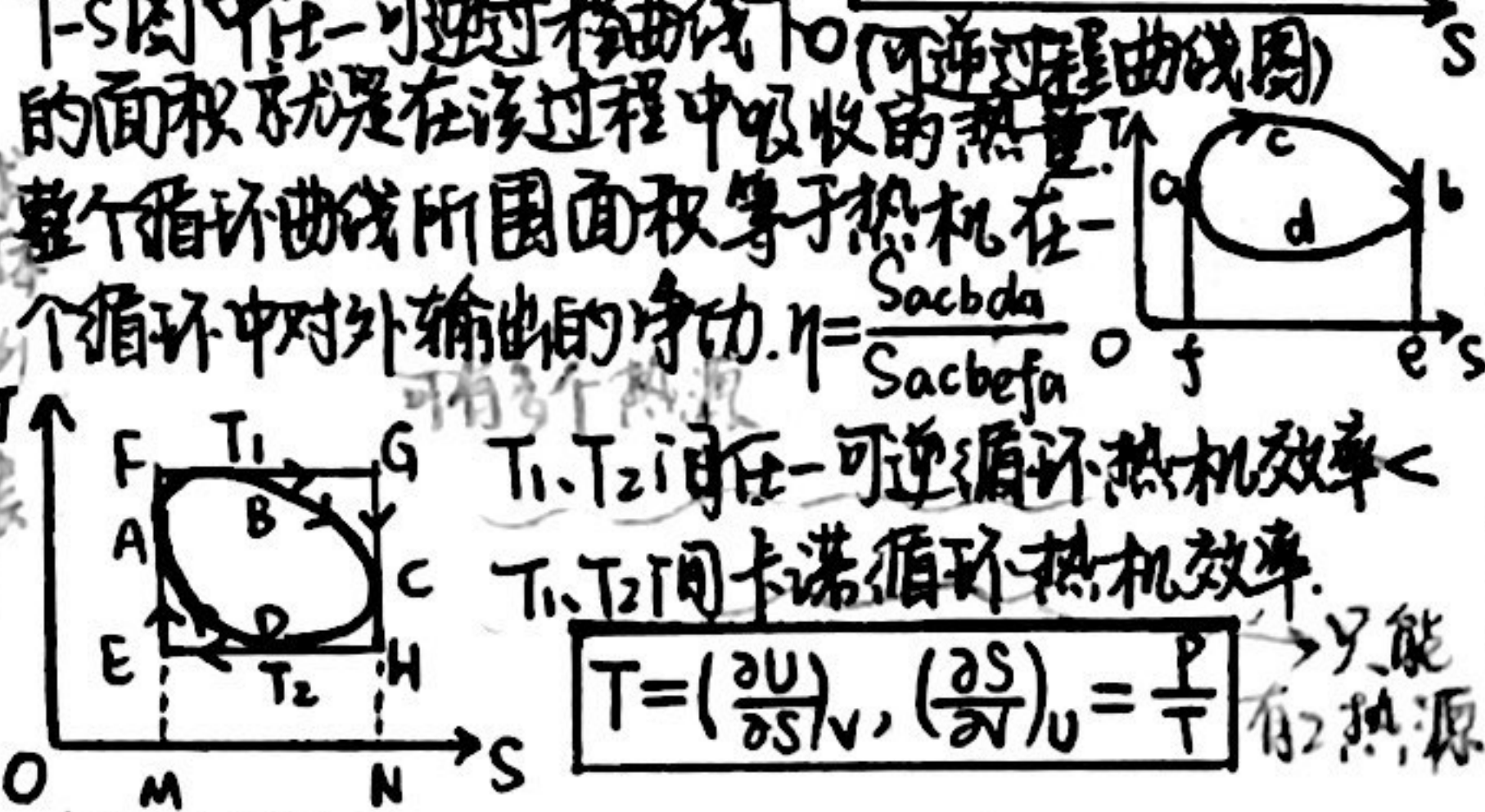
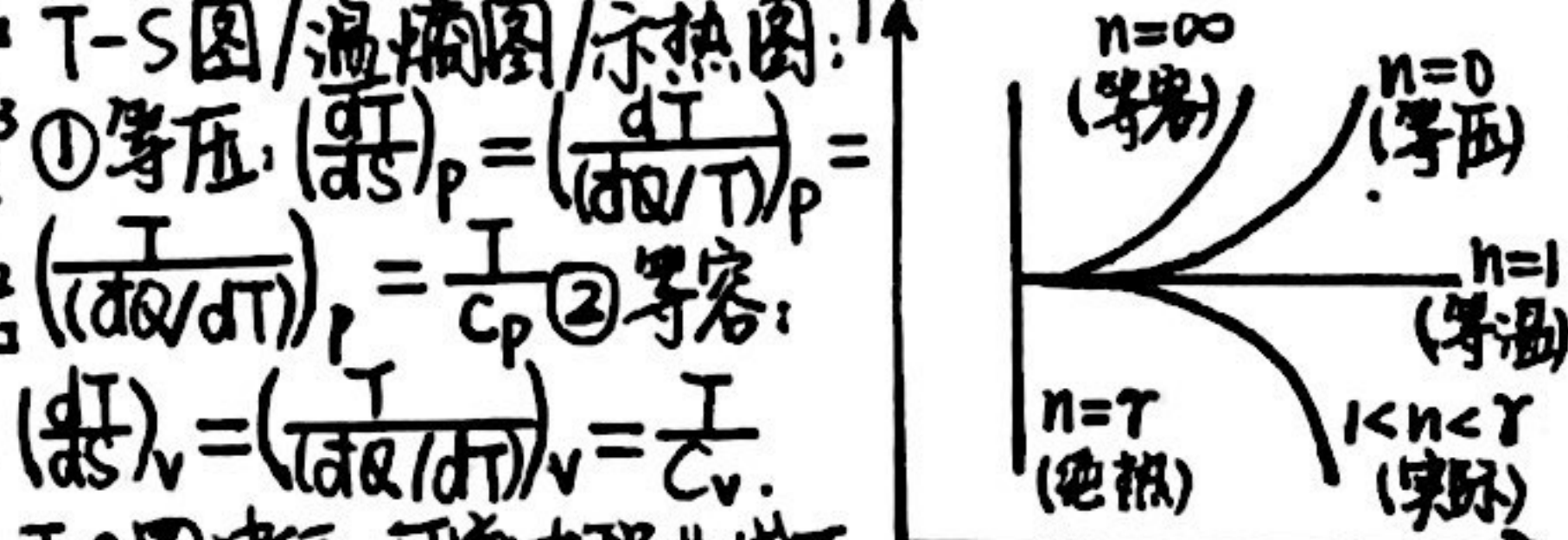
$$\nu C_{v,m} \ln T + \nu R \ln V + S_1 \quad (\text{其中 } S_1 = S_0 - \nu C_{v,m} \ln T_0 - \nu R \ln V_0)$$

$$\nu C_{p,m} \ln T - \nu R \ln p + S_2 \quad (\text{其中 } S_2 = S_0 - \nu C_{p,m} \ln T_0 + \nu R \ln p_0)$$

$$\nu C_{v,m} \ln T + \nu R \ln p + S_3 \quad (\text{其中 } S_3 = S_0 - \nu C_{v,m} \ln p_0 - \nu R \ln V_0)$$

热二数学表达式: $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$ 或 $dS \geq \frac{dQ}{T}$ (T为热源温度而非系统本身温度) (提示:绝热过程 $dQ=0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$) 可推广到孤立系统。

熵增加原理:孤立系统内发生的一切实际过程都是使系统熵增加的过程。(与热相联系的自发过程) [理想气体等容升压过程系统与外界环境总熵变为0(系统和外界构成绝热系统,因为经历的过程可逆,所以大系统的熵不变)]



玻尔兹曼关系: $S = k \ln W$ (W为系统宏观状态所对应的微观状态数) 一个微观状态需 $6N$ 参量来确定。

麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

理想气体微观模型: ①分子本身的大小比起它们之间距离可以忽略不计 ②除碰撞瞬间外分子间相互作用力可以忽略 ③分子间的碰撞为弹性碰撞

理想气体压强: $P = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$ n : 分子数密度 $\bar{\epsilon}_k$: 分子热运动平均平动动能

温度的统计解释: $T = \frac{2}{3k} \bar{\epsilon}_k$ k : 玻尔兹曼常数 m : 分子质量 μ : 摩尔质量

平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$ (对定摩尔质量的理想气体,其分子热运动平均速率完全由其温度决定;一定温度下,气体摩尔质量越小,其平均速率越大,可推知气体分子中速率大的分子越多) 若不是全空间 $\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv$ 表示 $v_1 \sim v_2$ 速率区间内分子平均速率

麦克斯韦速度分布函数: 不同假数: 先求每个分量冲 $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT}$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} \quad x! = \Gamma(x+1) = \int_0^{+\infty} t^x e^{-t} dt$$

二维情形: $f(\vec{v}) = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} \quad (x > -1)$

需求积分 $\int_{v_1}^{v_2} \int_{u_1}^{u_2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2)/kT} d\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x\right) d\left(\sqrt{\frac{m}{2kT}} v_y\right)$ 设 $\xi = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x$, 则为 $\int_{\xi_1}^{\xi_2} e^{-\xi^2} d\xi - \int_{\xi_1}^{\xi_2} e^{-\xi^2} d\xi$

Gauss积分: $I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-\lambda x} dx$ $I_0 = \frac{1}{\lambda}$, $I_1 = \frac{1}{\lambda^2}$

$$I_n = \frac{n-1}{\lambda} I_{n-2} \quad I_2 = \frac{1}{\lambda^3}$$

$$I_3 = \frac{2}{\lambda^4}, \quad I_4 = \frac{3}{\lambda^5}$$

$$I_5 = \frac{15}{\lambda^6}, \quad I_7 = \frac{105}{\lambda^8}$$

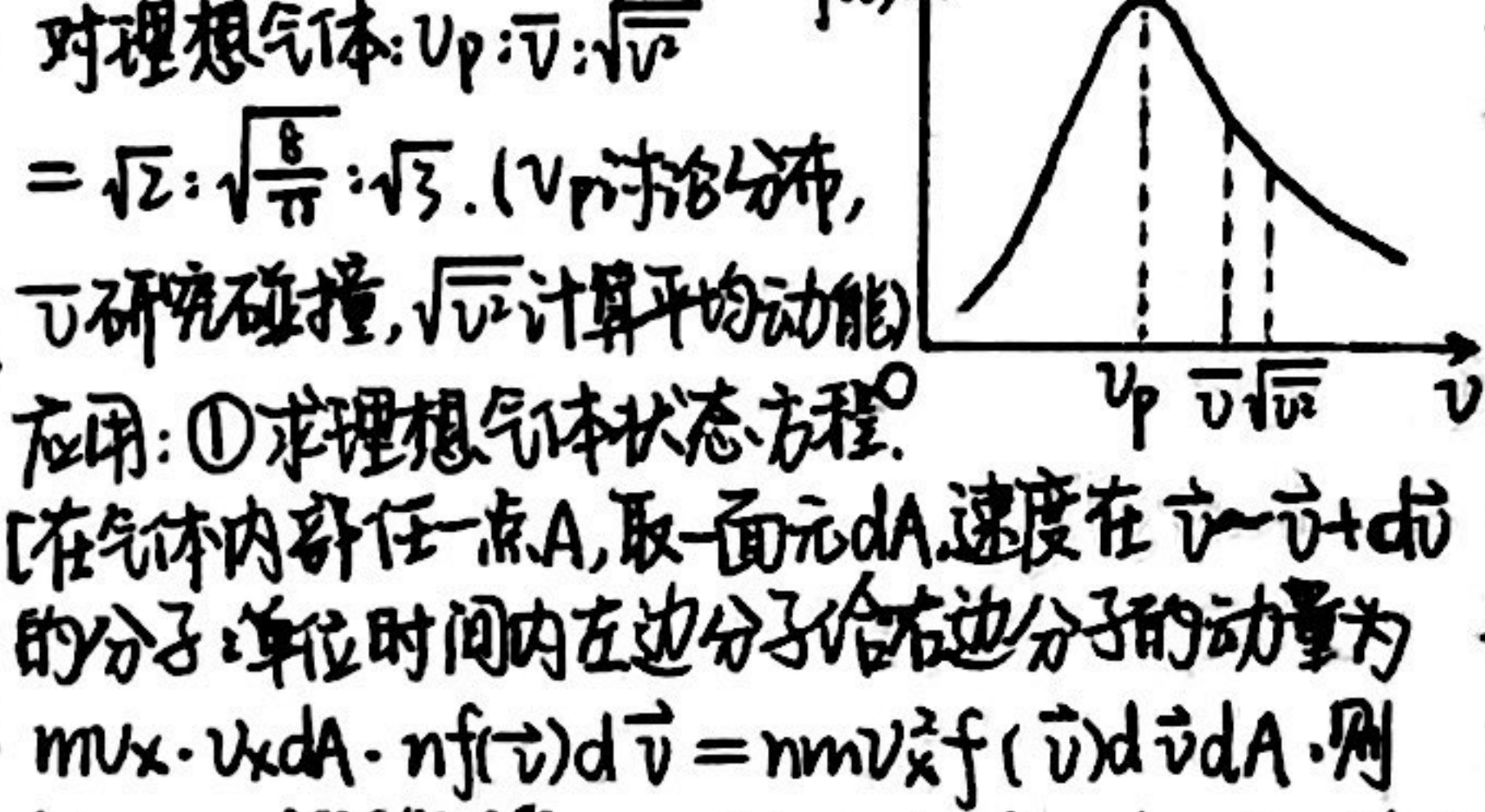
麦克斯韦速率分布函数: $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$

二维情形: $f(v) = \frac{m}{kT} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$

最概然/最可几速率: $\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$

平均速率 $\bar{v} = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ μ : 摩尔质量

方向根速率 $\bar{v}_x = \int_0^{+\infty} v_x f(v) dv = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$



对理想气体: $v_p : \bar{v} : \bar{v}_x = 1 : \sqrt{3} : \sqrt{5}$ (v_p 为治分布, \bar{v} 研究碰撞, \bar{v}_x 计算平均动能)

应用: ①求理想气体状态方程 [在气体内部任一点A,取一面元dA,速度在 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 的分子:单位时间内左边分子给右边分子的动量为 $m v_x \cdot v_x dA \cdot n f(\vec{v}) d\vec{v} = n m v_x^2 f(\vec{v}) d\vec{v} dA$ 单位时间内通过面元的净x方向总动量为 $K_{左 \rightarrow 右} + K_{右 \rightarrow 左}$ 单位时间内左边分子通过面元对右边分子的净作用力 $dF = K_{左 \rightarrow 右} + K_{右 \rightarrow 左} = \int_{v_x > 0} n m v_x^2 f(\vec{v}) d\vec{v} dA - \int_{v_x < 0} n m v_x^2 f(\vec{v}) d\vec{v} dA = n m \int_{v_x > 0} v_x^2 f(\vec{v}) d\vec{v} dA$ 故 $p = nKT$, 即 $pV = nVKT = NKT = \frac{N}{N_A} N_A K T = \nu RT$]

②求碰撞数与泻流. [在容器内壁取一面元dA,取向为x轴正方向,则单位时间内同面元碰撞且速度分量在 $v_x \sim v_x + dv_x$ 的分子数为 $f(\vec{v}) d\vec{v} \cdot n \cdot v_x dA = n v_x f(\vec{v}) d\vec{v} dA$, 则 $\Delta N = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} n v_x f(\vec{v}) d\vec{v} dA = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} dA \Rightarrow \Gamma = \frac{\Delta N}{\Delta A} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$ (平均速率)]

若在容器壁上开一小孔dA,且dA非常小,以至于从小孔跑出来的分子数非常少,对气体平衡态影响很小,可忽略.这样的容器壁小孔漏气现象称为泻流.

泻流条件: 小孔截面线度 \leq 气体分子平均自由程 λ 而 λ 约 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ cm. 泻流出的分子运动情况与容器内情况相同,单位时间内泻流出分子数 $\Delta N = \frac{1}{4} n \bar{v} dA = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} dA \Rightarrow \Delta N \sim \sqrt{T}, m \downarrow, \Delta N \uparrow$

玻尔兹曼分子按能量分布定律/M-B分布律: $f_{MB}(\vec{r}, \vec{v}) = f(x, y, z; v_x, v_y, v_z) = \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_{tot}}{kT}}$

玻尔兹曼分子数密度分布律: $n(\vec{r}) = n_0 e^{-\epsilon_{tot}/kT}$ (在保守力场中运动的任何物质颗粒系统)

重力场中微粒按高度分布: 取 $z=0$ 处单位体积内分子数为 n_0 ,则 $n = n_0 e^{-mgy/kT}$. 将气体看作理想气体, $p = nKT = n_0 kT e^{-mgy/kT} = p_0 e^{-mgy/kT}$ (p_0 : $z=0$ 气压, μ : 气体摩尔质量) $z = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{p_0}{p}$ (高度相差不大时 $p_0 \approx 1.013 \times 10^5$ Pa)

②超速离心机分离大分子/微粒的原理: 离心势能 $\epsilon_p(r) = -\int^r m\omega^2 r' dr = -\frac{1}{2} m\omega^2 r^2$. 故 $n(r) = n_0 e^{m\omega^2 r^2/2kT}$ (n_0 为 $r=0$ 处分子数密度)

单原子分子(自由质点): 3个自由度,如He, Ar等.

双原子分子: 6个自由度(3平动+2转动+1振动).

多原子分子最多有 $3N$ 个自由度(3平动+3转动+(3N-6)振动). (当分子受到某种限制时,其自由度将减少).

CO_2 气体分子是线型对称分子(3平动+2转动+1振动)

能量均分定理: 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 $\frac{kT}{2}$. (来源于分子之间的频繁碰撞,以及能量可以在分子之间和分子不同形式、不同自由度的动能之间相互转移)

若温度为T的平衡态理想气体分子有 t 个平动自由度+ r 个转动自由度+ s 个振动自由度,则每个分子平均热运动能量 $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)kT$

单原子分子($t=3, r=s=0$): $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$.

双原子分子($t=3, r=2, s=1$): $\bar{\epsilon} = \frac{7}{2}kT$.

(不仅适用于理想气体,也适用于液体和固体.气体靠分子间大量无规则的碰撞来实现;液体固体靠分子间强相互作用来实现)

理想气体(平衡态)内能 $U = N\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)\nu RT$

$$C_v = \frac{1}{2}(t+r+2s)\nu R$$

单原子分子: $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$

双原子分子(H_2): ① $T < -183^\circ C$: $C_{v,m} \approx \frac{3}{2}R$ (平动). ② $0 < T < 800^\circ C$: $C_{v,m} \approx \frac{5}{2}R$ (平动+转动). ③ $T > 2000^\circ C$: $C_{v,m} \approx \frac{7}{2}R$ (平动+转动+振动).

量子理论: 振动能跳跃式变化,转动能取值不连续,不能用能量均分定理.

室温 $T \sim 300$ K: 单U = $\frac{3}{2}\nu RT$ 双U = $\frac{5}{2}\nu RT$ 多U = $3\nu RT$

要使物体温度从 T_1 变为 T_2 ($T_1 \ll T_2$) 过程准静态,需要本任一瞬时物体中各部分温度差均在非常小范围内. 可采用一系列温度彼此相差 ΔT 的绝热热源依次接触. 等温热传导是准静态过程,只有无耗散的准静态过程才是可逆过程(耗散: 功自发转化为热的现象. 摩擦, 粘性力, 阻力, 电阻, 硅钢片磁滞) 已知物理量!