

# 一、气体分子运动论

## 热学系统

1. 孤立系统：没有物质交换，没有能量交换
2. 封闭系统：没有物质交换，有能量交换
3. 开放系统：有物质交换，有能量交换
4. 绝热系统：与外界没有热量交换

## 状态参数

### 1. 体积 $V$

气体分子无规则热运动所能达到的空间，通常为容器的体积，并非气体的体积。单位 $\text{m}^3$ 。

### 2. 压强 $p$

气体作用于容器壁单位面积上的正压力，是大量分子与容器壁发生碰撞而形成的宏观结果。单位 $\text{Pa}$ 。

### 3. 温度 $T$

气体在宏观上表示物体的冷热程度，与分子热运动的剧烈程度有密切关系，是大量分子平均平动动能的标志。单位 $\text{K}$ 。

气体的三个状态参量：体积、压强、温度为宏观量，反映了大量分子运动的统计学规律。

## 热力学第零定律

定义-273.15°C为热力学温度的零度。

**热力学温度**用 $T$ 表示，并规定  $T = 273 + t$ ，单位为 $\text{K}$ (开尔文)，其中 $t$ 为摄氏温度。

# 理想气体状态方程

对于一定质量( $v$  mol)的理想气体，其物态方程为：

$$pV = vRT$$

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

## 三个重要常数

### 1. 玻尔兹曼常数

这个常数在**能量均分定理**中将会用到，是有关于温度及能量的一个物理常数，用 $k$ 表示。

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

### 2. 阿伏伽德罗常数

气体的体积(假设温度与压强一定)与所含分子或原子数量成正比，而与该气体的性质无关

这个常数表示了每摩尔气体所含有的分子数量，用 $N_A$ 表示。

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

### 3. 普适气体常数

各种真实气体在压力趋近于零时都趋近于理想气体。

——— 《科普中国 百度百科》

理论上，**每摩尔的理想气体**，其压强与体积的乘积与温度的比值为常数，用 $R$ 表示。

$$\frac{pV}{T} = R$$

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

可见

$$R = kN_A$$

## 自由度

自由度属于**统计学**概念，是指当以**样本的统计量**来估计**总体的参数**时，样本中**独立**或能**自由变化**的数据的个数，称为该统计量的**自由度**。

在热力学中，可以理解为

- 样本的统计量：微观粒子的**动能和势能**
- 总体的参数：**温度**
- 自由变化的数据：x轴平动、y轴平动、z轴平动、x轴转动、y轴转动、z轴转动、振动等

主要考虑以下3种情况：

- 单原子分子：x轴平动、y轴平动、z轴平动，自由度  $i = 3$
- 刚性双原子分子：x轴平动、y轴平动、z轴平动、1轴转动、2轴转动，自由度  $i = 5$
- 多分子：x轴平动、y轴平动、z轴平动、x轴转动、y轴转动、z轴转动，自由度  $i = 6$

## 能量均分定理

气体处于**平衡态**时，分子任何一个**自由度**的**平均能量**都相等，均为  $\frac{kT}{2}$ 。

分子做永不停息的无规则运动。

—————不知道谁说的

当系统达到**热平衡**的时候，系统内能的增量会均等地分配到微观粒子的各种可能的运动中去。

—————尼斯湖水怪

## 二、热力学基础

---

### (一) 功、内能、热量 ★★

---

理想气体状态方程： $pV = \nu RT$

#### 1. 气体的功

气体体积由 $V_1$ 变到 $V_2$ 时气体对外做功： $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

$V_2 > V_1, W > 0$ , 表示气体对外做正功

$V_2 < V_1, W < 0$ , 表示气体对外做负功

#### 2. 内能 $E$

内能 $E$ 是状态的**单值函数**，由 $(p, V, T)$ 决定（ $p$ 、 $V$ 、 $T$ 中只有两个独立变量），其增量只与始末状态有关，与过程无关。

对于**理想气体**， $E = E(T)$ 是温度的**单值函数**。

#### 3. 热量与热功当量

##### 热传递

当系统与外界温度不同时，就会通过分子间的相互作用而发生能量传递，这种过程成为“热传递”。

条件： $T_{\text{内}} \neq T_{\text{外}}$

##### 热量 $Q$

热量是系统与外界热能转换的量度，热量是过程量。

$Q > 0$ , 表示系统从外界吸热

$Q < 0$ , 表示系统向外界放热

##### 热功当量

功与热量具有**等效性**，传递的热量和所做的功总有一定的比例关系：

$$1\text{卡热量} = 4.18\text{焦耳的功}$$

卡路里（简称卡），其定义为在1个大气压下，将1克水提升1摄氏度所需要的热量。

改变内能的方法：**做功**和**热传递**



## (二) 热力学第一定律 ★★

外界对系统**做功**和传递给系统的**热量**之和等于系统**内能的增量**，记作：

$$\Delta E_{int} = Q + W$$

该写法与我们教科书上不一样，书上写作  $Q = \Delta E + W$ ，该处W的方向是系统向外界做功，而维基百科上的W方向是外界对系统做功。

———尼斯湖水怪

其微分形式：

$$dE = \delta Q + \delta W$$

### 细节扩充：

- (1)内能是**状态量**，功和热量是**过程量**。
- (2)热力学第一定律适用于**任何**系统的**任何**过程。
- (3)热力学第一定律对**各种**形态的物质系统都适用，只要求**始末**二态为**平衡态**，中间过程可以是平衡过程，也可以是非平衡过程。
- (4)功与热之间的转换**不是直接**的，总是通过物质系统来完成。
- (5)否认了第一类永动机。

## 课本记法

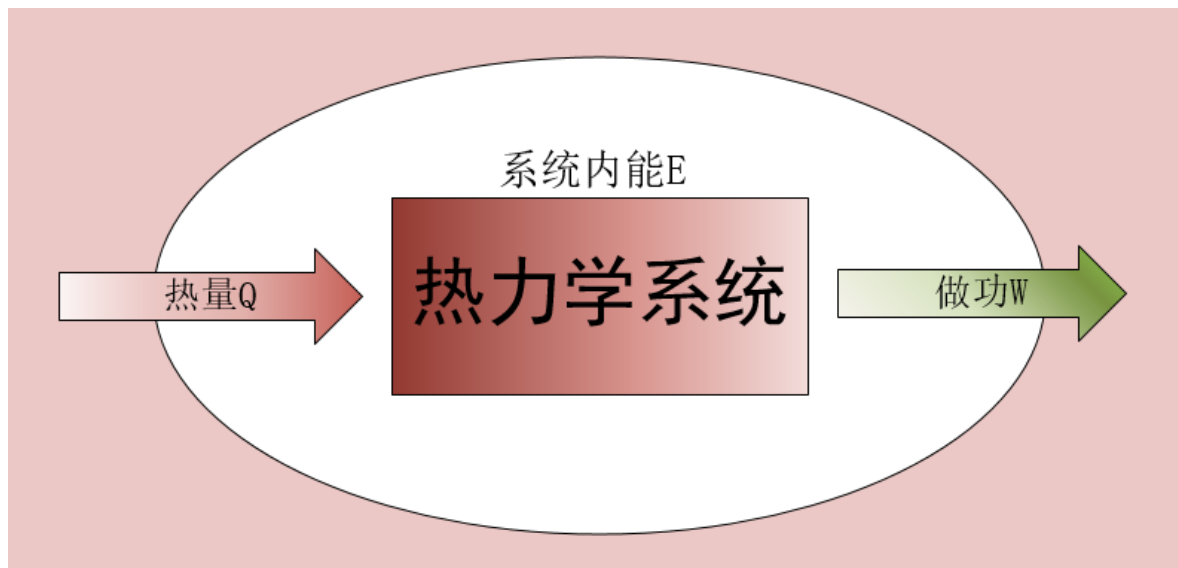
热力学第一定律的另一种形式：

系统接收的**热量**一部分转化为系统**内能**，另一部分对外**做功**。

$$Q = \Delta E + W$$

为了很好得描述热机的工作原理，通常使用的是这个公式。

————尼斯湖水怪



### (三) 热力学过程 ★★★★★

热力学过程分四种：

1. 等体过程
2. 等温过程
3. 等压过程
4. 绝热过程

### 气体热容

摩尔热容：若1 mol物质温度升高  $dT$  时，吸收热量  $dQ$ ，则摩尔热量为

$$C_m = \frac{dQ}{dT} \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

**热容**的概念与初中物理的**比热容**相区分，比热容  $C = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$ ，其中m为某物质的质量。

比热容是个与物质质量无关，只由物质本身决定的量，是个**强度量**。

热容是个和物质质量的多少有关的量，是个**广延量**。

在这里  $C_m$  只由气体本身性质决定，若有  $\mu$  mol 的该气体，则

$$Q = \int \mu C_m dT$$

气体的热容是由气体本身性质决定，而气体相对固体是比较不稳定的，其 **温度、体积、压强** 的改变将会导致其热容的变化，这才有了下面对于**定体热容**和**定压热容**的定义。

## 定体热容和定压热容

在等体过程中，气体的热容保持不变，是个常量。

因此定义等体热容

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT}$$

理想气体的  $C_{V,m}$  是这么来的：

根据气体分子运动论中的**能量均分定理**，可知 1 mol 的理想气体的内能为温度T的单值函数

$$E(T) = \frac{i}{2} RT$$

故根据等体热容的定义

$$C_{V,m} = \frac{dQ_V}{dT} = \frac{i}{2} R$$

在等压过程中，定义等压热容

$$C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT}$$

**理想气体的  $C_{V,m}$  和  $C_{p,m}$  是常数**

## 迈耶公式

理想气体的定压热容和定容热容之间是有关系的

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

且该表达式对**非理想气体**仍然成立，其中R为普适气体常数。

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

该公式由下推得：

首先通过定义，对于 1 mol 的**理想气体**

$$C_{p,m} = \frac{dQ_p}{dT}$$

根据[热力学第一定律](#)

$$Q_p = E + W$$

故

$$C_{p,m} = \frac{dE}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

我们知道在等体过程中  $Q = \Delta E$ ，故  $\frac{dE}{dT}$  即为**定体热容**  $C_{V,m}$

并且，由**理想气体**的状态方程

$$pV = \mu RT$$

对于每 1 mol 的气体有  $p \frac{dV}{dT} = R$ ，故原式可以化成

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

即为最终的**迈耶公式**

## 等体过程

保持容器的**容积**不变，这意味着  $dV = 0$ ，从而  $W = \int p dV = 0$ ，由[热力学第一定律](#)可得



$$Q = \Delta E$$

即系统接收的**热量**完全转换为系统的**内能**，对外**不做功**

有  $\frac{p}{T} = \frac{\mu R}{V} = \text{const}$ ，即**温度与压强成正比例关系**

此时状态如下

$$\begin{cases} Q = \mu C_{V,m}(T_2 - T_1) \\ \Delta E = \mu C_{V,m}(T_2 - T_1) \\ W = 0 \end{cases}$$

## 等压过程

保持气体**压强**不变

此时系统接收的**热量**，一部分转换为系统的**内能**，一部分对外**做功**

有  $\frac{V}{T} = \frac{\mu R}{p} = \text{const}$ ，即**温度与容器容积成正比例关系**

此时状态如下

$$\begin{cases} Q = \mu C_{p,m}(T_2 - T_1) \\ \Delta E = \mu C_{V,m}(T_2 - T_1) \\ W = \mu R(T_2 - T_1) \end{cases}$$

此处系统对外做功 $W$ 还可以这么计算：

由于气体**压强**恒定，根据气体做功的表达式，有

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$$

实际上，根据理想气体的状态方程  $\mu RT = pV$ ，所以它们是一回事儿。

## 等温过程

保持气体**温度**不变，这意味着  $dT = 0$ ，从而  $\Delta E = 0$ ，由[热力学第一定律](#)可得

$$Q = \Delta E$$

由于内能为温度的单值函数，因此若气体温度不变，系统内能也不会改变。

————尼斯湖水怪

此时系统接收的热量，完全用于对外做功，系统内能保持不变

有  $pV = \mu RT = \text{const}$ ，即压强与气体容积成反比例关系

此时状态如下

$$\begin{cases} Q = \mu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta E = 0 \\ W = \mu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{cases}$$

当改变容器容积，气体压强也会随之改变，根据气体对外做功的表达式，可推得

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mu RT}{V} dV = \mu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

又因

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

故又有

$$W = \mu RT \ln p_1 p_2$$

## 绝热过程

系统与外界不交换热量，这意味着  $Q = 0$ ，由[热力学第一定律](#)可得

$$W = -\Delta E$$

此时状态如下

$$\begin{cases} Q = 0 \\ \Delta E = \mu C_{V,m}(T_2 - T_1) \\ W = -\mu C_{V,m}(T_2 - T_1) \end{cases}$$

此处推导绝热过程的状态方程：

首先  $Q = 0$ ，由热力学第一定律得

$$\begin{aligned} \Delta E + W &= Q = 0 \\ \mu C_{V,m} dT + p dV &= 0 \end{aligned}$$

由于在这个过程中气体**压强**、容器**容积**和气体**温度**是我们需要研究的变量

所以，我们对气体状态方程  $pV = \mu RT$  微分，得到

$$p dV + V dp = \mu R dT$$

联立两式

$$\begin{cases} \mu C_{V,m} dT + p dV = 0 \\ p dV + V dp = \mu R dT \end{cases}$$

消去  $dT$  得到

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} p dV + V dp = 0$$

其中  $\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$  即为**热容比**，又称**绝热指数**，记作  $\gamma$

将其变形，得

$$\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p}$$

解得

$$pV^\gamma = \text{const}$$

这就是绝热过程的**状态方程**

通过**理想气体状态方程**将其变形，这个状态方程一共有三种形式：

1.  $pV^\gamma = C_1$
2.  $TV^{\gamma-1} = C_2$

$$3. p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C_3$$

此外，该过程中做功表达式也有另一种形式：

联立以下表达式(该状态下满足  $W = -\Delta E$ )

$$\begin{cases} \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \\ C_{p,m} = C_{V,m} + R \\ W = -\mu C_{V,m} (T_2 - T_1) \end{cases}$$

得

$$W = -\frac{\mu R (T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

又根据物态方程  $pV = \mu RT$ ，得

$$W = -\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

特别需要注意的是，绝热过程中**初态**( $p_1, V_1, T_1$ )和**末态**( $p_2, V_2, T_2$ )的三个状态变量都是不一样的。

———尼斯湖水怪

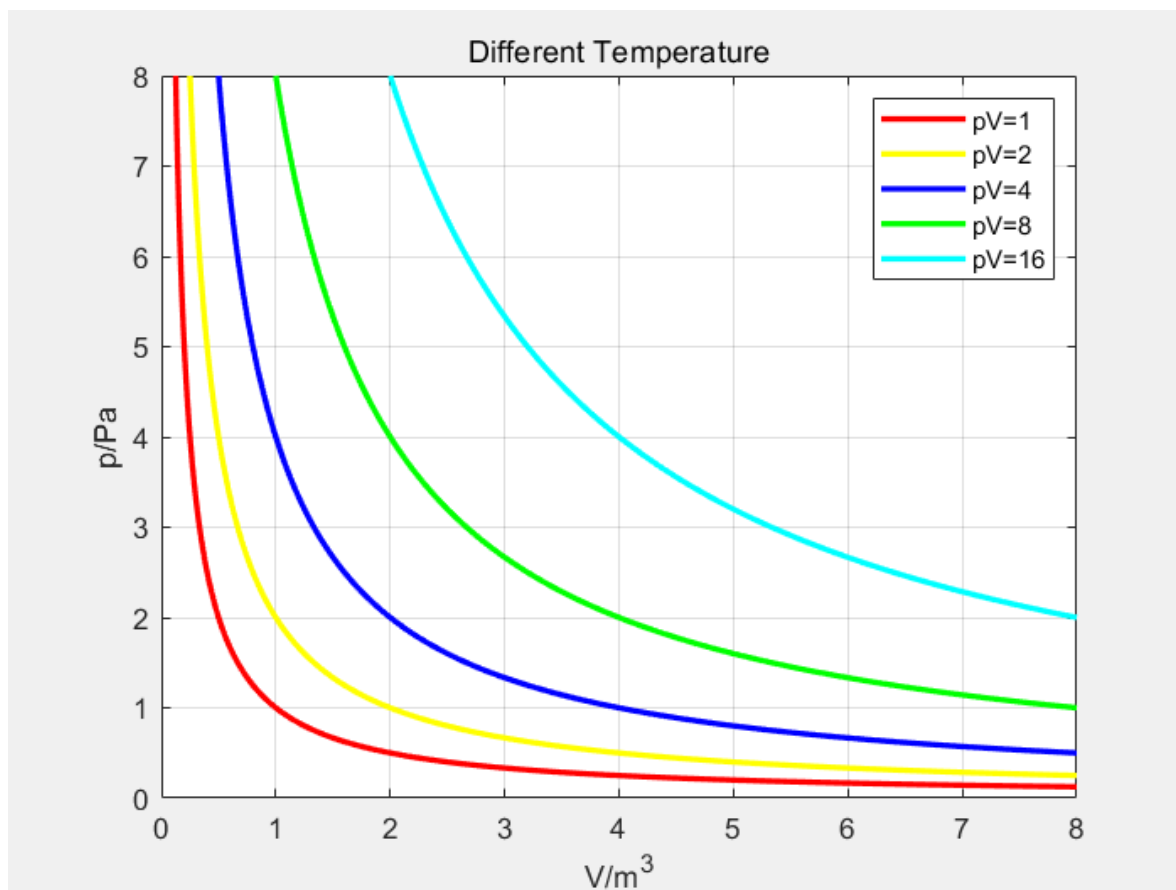
## (四) 压强-容积图像专题解析

本专题将深入理解**压强-容积**图像，从多个角度研究其几何意义。

p-V图，即纵坐标为压强  $p$ ，横坐标为容积  $V$  的图像。

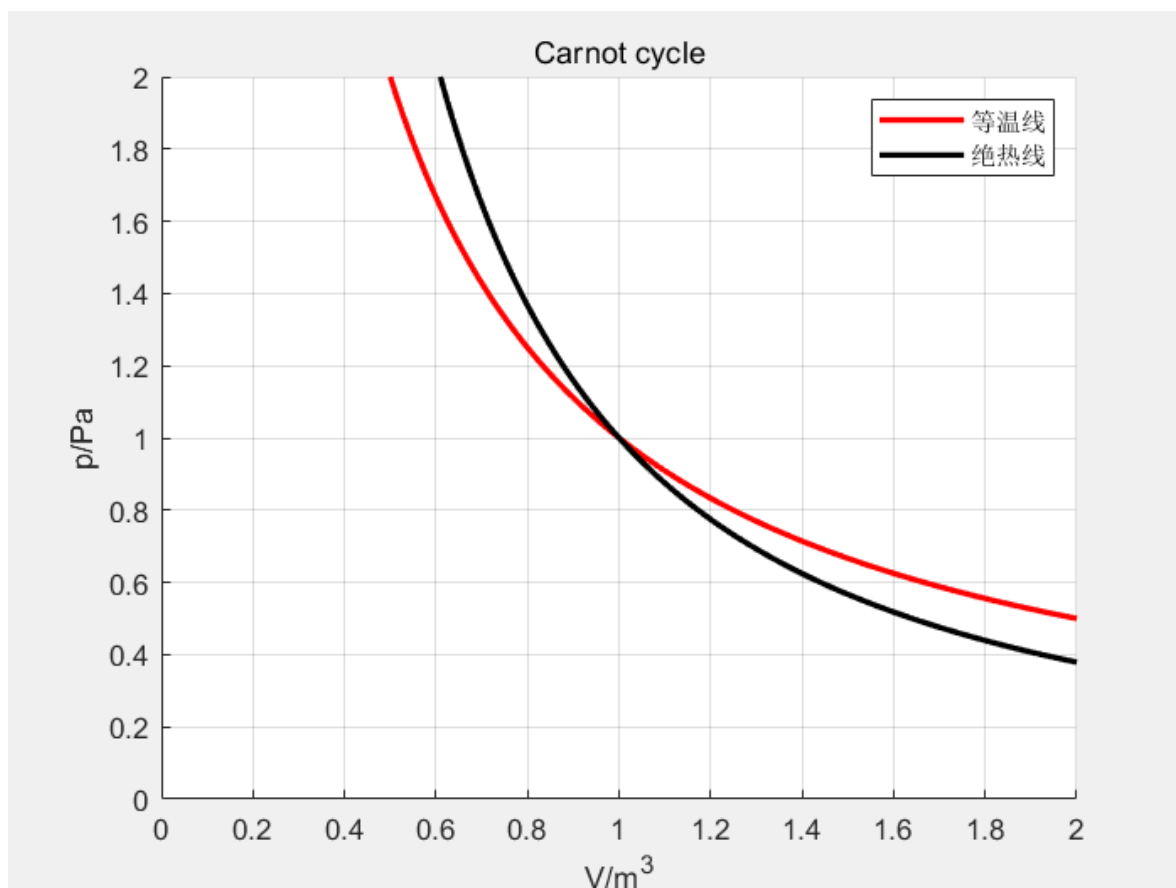
从**量纲**可以推得，p-V图中**面积**的单位为**焦耳**。

### 等温线



如图所示，每一根曲线都是不同**温度**下的**等温线**，可以清楚地看到：温度**越高**，等温线离**原点**越远。

## 绝热线



如图所示，当**温度**一定，每一根线都是不同**热容比**下的**绝热线**，所有绝热线相交于一点，这个点和**温度**有关。

## (五) 热机与循环过程

### 循环过程

一个系统经过一系列变化最后回到初始状态的整个过程，称为循环过程，简称循环。

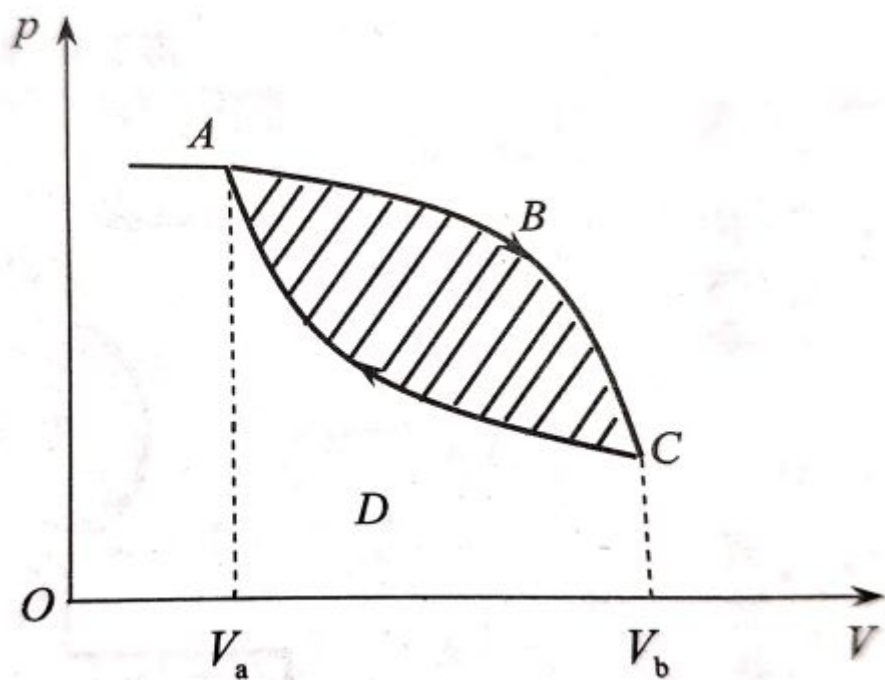
#### 1. 工作物质

在循环中被用来吸收热量并对外做功的物质，称为工作物质。

#### 2. 循环特征

$\Delta E = 0$ ， $Q = W$  即热量完全转化为功

净功： $W = W_{ABC} + W_{CDA}$ ，即曲线围成的阴影部分面积



气体做功的积分表达式

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

当 $p$ 不为0时改变 $V$ 会做功，当 $V$ 不动时改变 $p$ 不会做功。

等压过程会做功，等体过程不做功。

# 正循环和逆循环

正循环：沿顺时针方向进行的循环称为正循环， $W > 0$  吸热做功，对应热机。

逆循环：沿逆时针方向进行的循环称为逆循环， $W < 0$  放热，外界对系统做功，对应制冷机。

## 热机效率

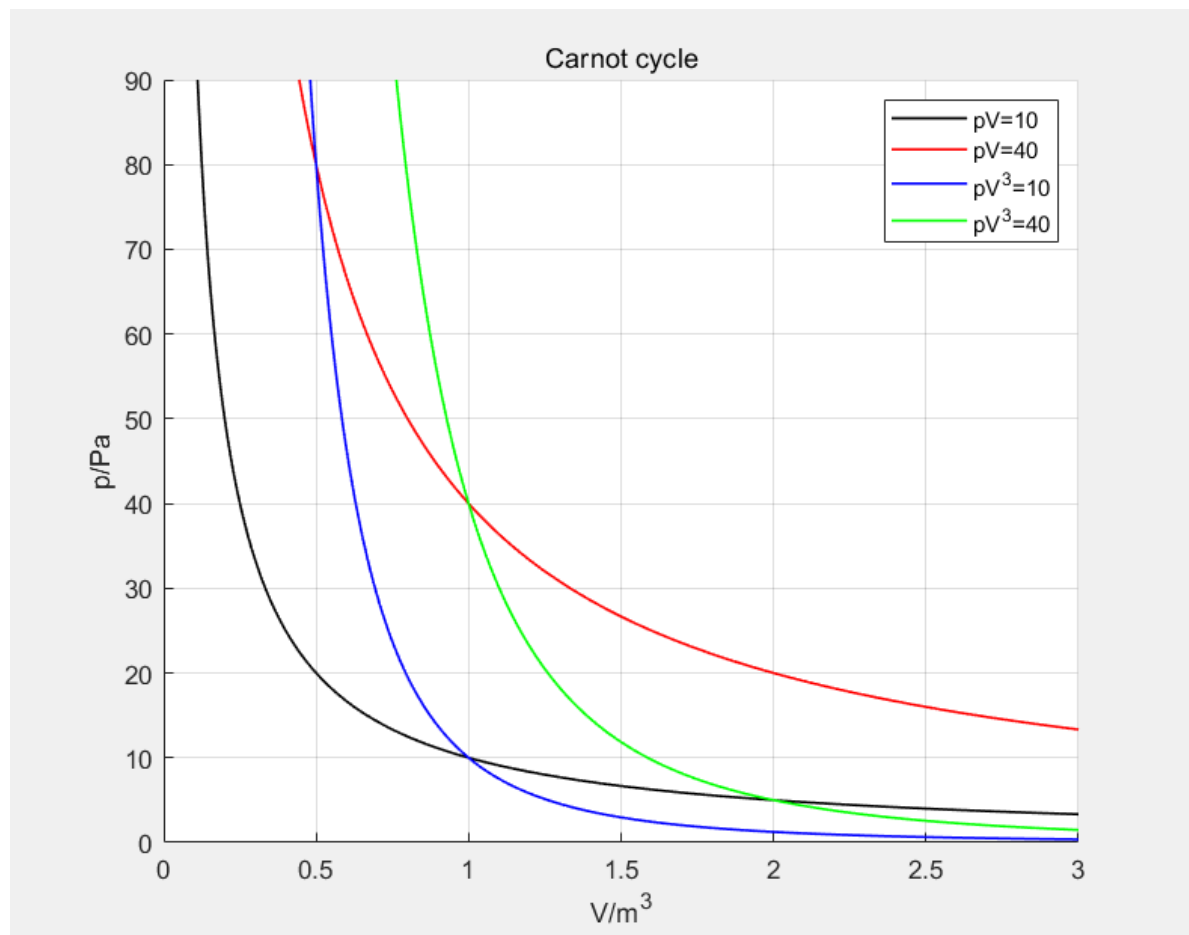
$$\eta = \frac{W}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}}$$

## 制冷机效率

$$\eta = \frac{Q_{in}}{W} = \frac{Q_{in}}{Q_{out} - Q_{in}}$$

# 卡诺循环

卡诺循环由两个**等温过程**和两个**绝热过程**组成。



如上图所示

其中国“黑”、“红”所对应的是两条不同温度下的**等温线**，“蓝”、“绿”对应的是两条不同温度下的**绝热线**，它们共同围成了一块区域，卡诺热机中气体的**状态**就是沿着这块区域的边按**顺时针**方向变化的。

过程曲线	红线	绿线	黑线	蓝线
过程名	等温过程	绝热过程	等温过程	绝热过程
气体压强 $p$	减小	减小	增大	增大
气体体积 $V$	增大	增大	减小	减小
气体温度 $T$	不变	降低	不变	升高
$Q$	吸热	0	放热	0
$E$	不变	减小	不变	增大
$W$	对外做功	对外做功	对内做功	对内做功

卡诺循环中的**高温热源**和**低温热源**是理想热源，它们是能够吸收或放出无限**热量**而又不会改变自身**温度**的“仓库”（换句话说，其热容  $C = \frac{dQ}{dT}$  无穷大），所以被称为**热库**。

一般的物质吸放热会使得其温度发生变化，而热库的温度始终保持恒定。

—————尼斯湖水怪