

## 第十一周

### 第11章 气体动理论

§ 11.4, § 11.5, § 11.6, § 11.7(一般了解), § 11.8(一般了解)

### 第12章 热力学基础

§ 12.1, § 12.2, § 12.3

作业: P178 11-13, 11-15, 11-16

11-20, 11-21

## § 11.5 等温气压公式 玻尔兹曼分布律

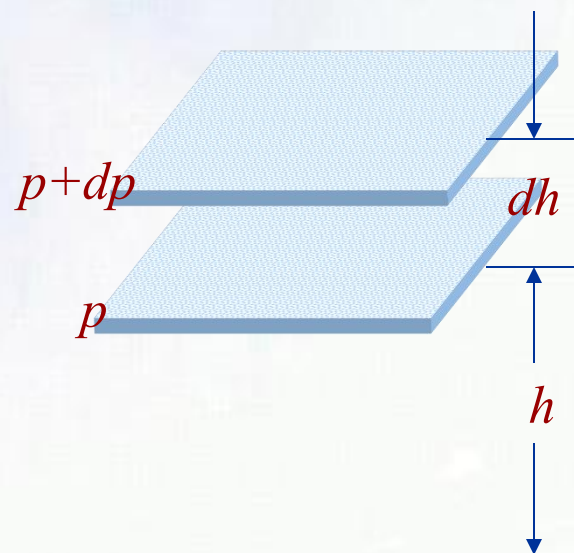
气体在外力场（重力场）作用下的分布？

### 一、等温气压公式 气体分子按势能的分布

考虑重力场中单位横截面的气柱，设 $h$ 处压强为 $p$ ， $h+dh$ 处压强为 $p+dp$ ，则：

$$dp = -\rho g dh$$

若气体视为理想气体，则：



$$\rho = \frac{p\mu}{RT} \quad (pV = \frac{M}{\mu}RT) \quad \text{代入上式:}$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{RT} dh$$

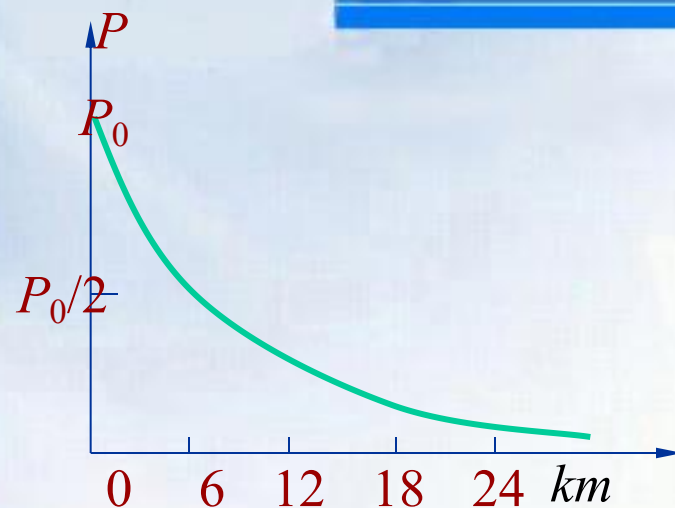
设  $g$  和  $T$  均匀，则有等温气压公式：

$$p = p_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

式中  $p_0$  为  $h=0$  处的压强。若取空气的摩尔质量为  $\mu=29 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ， $T=298\text{k}$ ， $g=9.8\text{m/s}^2$ ，压强与高度的关系见下图：

将  $p=nkT$  代入，分子密度按高度的分布为：

$$n = \frac{p_0}{kT} e^{-\frac{\mu gh}{RT}} = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$



$n$  为高度为  $h$  处的分子数密度， $n_0$  为  $h=0$  处的数密度， $\varepsilon_p$  为分子的重力势能。

## 二、玻尔兹曼分布

麦克斯韦分布：在平衡态下，忽略分子间的相互作用及外力场，给出气体分子数按速率（**动能**）分布的规律。

玻尔兹曼分布：在平衡态下，考虑外力场（保守外立场）对分子位置分布的影响，给出分子数按能量（**动能+势能**）分布的规律。

在麦克斯韦速率分布中，有一因子： $e^{-mv^2/2kT}$

即： $e^{-\varepsilon_K / kT}$

假如气体分子有势能： $\varepsilon_p = \varepsilon_p(x, y, z)$

气体分子有总能量： $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_k$

**玻耳兹曼推广：**分子状态由速度矢量和位置矢量共同描述，气体分子速度在区间  $v_x \sim v_x + dv_x$   
 $v_y \sim v_y + dv_y$   $v_z \sim v_z + dv_z$ ；位置在区间  $x \sim x + dx$   
 $y \sim y + dy$   $z \sim z + dz$  的分子数目为：

$$dN_{\mathbf{v},r} = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$n_0$  为  $\varepsilon_p = 0$  时的分子数密度,

$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$  称为玻尔兹曼因子。

玻耳兹曼统计：温度  $T$  的平衡状态下，任何系统的微观粒子按状态的分布，即在某一状态区间的粒子数与该状态区间的粒子的能量  $\varepsilon$  有关，

而且与  $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$  成正比。

上式对所有可能的速度积分，即得数密度按势能分布公式：

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$



$$\begin{aligned} dN' &= n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} dv_x dv_y dv_z \right] e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dx dy dz \\ &= n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \right] e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dx dy dz \\ &= n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dx dy dz = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dx dy dz \end{aligned}$$

$$n = \frac{dN'}{dx dy dz} = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}$$

同理若对整个空间积分，可得Maxwell速率分布律。

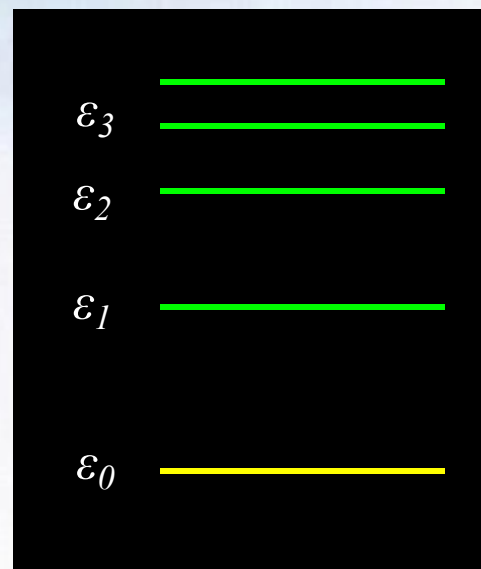
### 三、能量量子化与玻尔兹曼分布

量子物理理论可知，粒子只能分布在一系列不连续的能量值上，称为能级。

设系统有  $N$  个分子，对应能级  $\varepsilon_0 \sim N_0, \varepsilon_1 \sim N_1 \dots \varepsilon_i \sim N_i$ ，则当  $N$ 、 $V$ 、 $U$ (内能) 一定时，分子按能量的分布为：

$$N_i = A e^{-\varepsilon_i / kT}$$

$A$  与  $N$ 、 $V$ 、 $T$  有关。





## § 11.6 气体分子的平均自由程

### 一、分子碰撞频率

在研究分子碰撞规律时，可把气体分子看作无吸引力、有效直径为 $d$ 的刚性球。

按照分子热运动的经典图象，由于碰撞，气体分子运动的径迹是一条迂回曲折的路线，每个分子在任意两次碰撞之间所行自由路程的长短、所经历的时间都是随机的。

**平均碰撞频率**定义为“一个分子单位时间内与其它分子的**平均碰撞次数**  $\bar{z}$ 。”

## 二、平均自由程

在热平衡状态下，一个气体分子在任意连续两次碰撞之间所经过的直线路程，称为自由程。由于分子运动的无序性，分子各段自由程长度不同。

在一定的条件下，一个气体分子在连续两次碰撞之间可能通过的各段自由程的平均值，称为平均自由程：

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v} \cdot \Delta t}{\bar{z} \cdot \Delta t} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}$$

碰撞频率与平均自由程的计算：

设分子A以相对平均速率 $\bar{v}_r$ 运动，其它分子可设为静止。运动方向上，以 $d$ 为半径的圆柱体内的分子都将与分子A碰撞，该圆柱体的横截面积 $\sigma$ 就叫碰撞截面 $\sigma = \pi d^2$ 。

单位时间内分子A走 $\bar{v}_r$ ，相应圆柱体体积为 $\bar{v}_r \sigma$

则： $\bar{Z} = n \bar{v}_r \sigma$

统计理论可计算：

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

平均自由程 $\bar{\lambda}$ ：

分子的碰撞和自由程示意图

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

对空气分子:  $d \sim 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$

标准状态下:  $\bar{Z} \sim 6.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ,  $\bar{\lambda} \sim 6.9 \times 10^{-8} \text{ m}$

特例: 如果气体容器线度小于平均自由程计算值时, 实际平均自由程就是容器线度的大小。

## 问题1:

恒压下，加热理想气体，则气体分子的平均自由程和平均碰撞频率将如何随温度的变化而变化？怎样理解？

解：  $\therefore \quad \bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v}$

将  $P = nkT$  及  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m \cdot \pi}}$  代入得：

$$\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \cdot \frac{P}{kT} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \propto \frac{P}{\sqrt{T}} \quad \text{若 } P \text{ 不变则 } \bar{Z} \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$$

即，恒压下，加热理想气体( $T$ 增高)，由上式知气体分子的平均碰撞频率减小。



理解：由于  $\bar{Z} \propto n\bar{v}$        $P$ 不变时  $n \propto \frac{1}{T}$      $\bar{v} \propto \sqrt{T}$

加热时， $T$ 增加则 $n$ 减小，使分子碰撞机会减少；而 $\bar{v}$ 增大会使分子碰撞机会增加；但由于 $n$ 减小比 $\bar{v}$ 增大得更快，所以 $\bar{Z}$ 将减小。

气体分子的平均自由程为：
$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \propto \frac{T}{P}$$

当 $P$ 不变加热时， $T$ 增加则 $\bar{\lambda}$ 增大。上面已经分析了在 $P$ 不变时对气体加热，则气体分子平均碰撞频率将减小，同时 $\bar{v}$ 增大，那么这时气体分子平均自由程增大就很显然了。  

$$\bar{\lambda} = \bar{v} / \bar{Z}$$



## 问题2:

从一容器中向外抽气，使其中分子的平均自由程理论值大于容器的最大线度时，其中气体分子与分子之间是否就不发生碰撞了？

**解**：设容器线度为  $l$ ，分子平均自由程的理论值为  $\bar{\lambda}_{\text{理论}}$

当  $\bar{\lambda}_{\text{理论}} > l$  时，这表明，平均来说，分子尚未与其他分子碰撞，就要与器壁碰撞，因而从这个含义来说，

实际上  $l$  就等于分子平均自由程  $\bar{\lambda}$ ，即  $\bar{\lambda} = l$ 。

但这并不是说分子与分子之间就不发生碰撞了。

## 思考练习:

1. 一定质量的理想气体，保持体积不变，当温度升高时，则分子的平均碰撞频率和平均自由程的变化情况为：

- A  $\bar{z}$  增加， $\bar{\lambda}$  不变  
 B  $\bar{z}$  增加， $\bar{\lambda}$  增加  
 C  $\bar{z}$  增加， $\bar{\lambda}$  减少  
 D  $\bar{z}$  减少， $\bar{\lambda}$  增加

答案

A

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

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

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m \cdot \pi}}$$

2. 在恒定不变的压强下, 气体分子的平均碰撞频率 $\bar{Z}$ 和气体温度  $T$  的关系

A 与  $T$  无关

B 与  $\sqrt{T}$  成正比

C 与  $\sqrt{T}$  成反比

D 与  $T$  成正比

E 与  $T$  成反比

答案

C

$$\therefore \quad \bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 n \bar{v}$$

$$P = nkT \quad \text{及} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{m \cdot \pi}}$$

$$\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \cdot \frac{P}{kT} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \propto \frac{P}{\sqrt{T}}$$

$$\text{若 } P \text{ 不变则} \quad \bar{Z} \propto \frac{1}{\sqrt{T}}$$

**例题一：**1909年，比林(M.J. Perrin) 曾通过测定悬浮在水中的球形藤黄粒子按高度分布的情况来计算阿伏伽德罗常数。在常温下 ( $t=27^{\circ}\text{C}$ )，实验得到高度相差为  $H=30\mu\text{m}$  的两层粒子数密度之比  $\beta=2.08$ 。粒子的密度  $\rho=1.19\times 10^3\text{kg/m}^3$ ，水的密度  $\rho_0=1.00\times 10^3\text{kg/m}^3$ ，粒子的体积  $V=3.99\times 10^{-20}\text{m}^3$ 。试由此估算阿伏伽德罗常数  $N_A$ 。

**解：**液体中的藤黄粒子所受的合力大小为：

$$F = -\rho gV + \rho_0 gV = (\rho_0 - \rho)gV$$

取竖直向上为z轴的正方向，以 $z=0$ 处为势能零点，则粒子在高度 $z$ 处的势能为：

$$\varepsilon_p = (\rho - \rho_0)Vgz$$

根据玻尔兹曼分布率，可得高度为 $z$ 处的粒子数密度为：

$$n = n_0 e^{-(\rho - \rho_0)Vgz/kT}$$

同理，高度为 $z+H$ 处的粒子数密度为：

$$n_H = n_0 e^{-(\rho - \rho_0)Vg(z+H)/kT}$$

以上两式相除，有

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{n}{n_H} = e^{[-(\rho - \rho_0)Vgz + (\rho - \rho_0)Vg(z+H)]/kT} \\ &= e^{(\rho - \rho_0)VgH/kT}\end{aligned}$$

将  $k = R/N_a$  代入上式并整理有：



$$N_A = \frac{RT \ln \beta}{(\rho - \rho_0) V g H} = 8.19 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})$$

此值给出了阿伏伽德罗常数的数量级。

**例题二：**在大气下部（对流层），温度是不均匀的，且压强随高度增加而减小( $dp = -\rho g dy$ )。证明若温度变化可由 $T = T_0 - \alpha y$ 近似地表示 ( $T_0$ 是地球的表面温度， $T$ 是离地面高度为 $y$ 处的温度)，那么压强为

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Mg}{R\alpha} \ln \frac{T_0}{T_0 - \alpha y}$$

$p_0$ 为地面压强， $M$ 是摩尔质量，系数 $\alpha$ 称为温度递减率，随大气状况变化，平均值约为 $0.6 \text{ } ^\circ\text{C}/100\text{m}$ 。



解：由  $pV = \frac{m}{M}RT$  得密度表达式为： $\rho = \frac{M}{RT} p$

因为： $\frac{dp}{dy} = -\rho g = -\frac{M}{RT} gp = -\frac{Mg}{R(T_0 - \alpha y)} p$

移项得： $-\frac{dp}{p} = \frac{Mg}{R(T_0 - \alpha y)} dy$

将上式两边积分后得： $-\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{Mg}{R} \int_0^y \frac{dy}{(T_0 - \alpha y)}$

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Mg}{R\alpha} \ln \frac{T_0}{T_0 - \alpha y}$$

## 第十二章 热力学基础

**热力学研究对象：**研究与热运动有关过程中的能量转化关系和过程进行的方向。

**研究方法：**采用宏观描述方法，**即从实验确定的基本定律出发**，用逻辑推理的方法来研究系统的**宏观热学规律**。

从实验和实践中总结出热力学第一定律和第二定律，其推理过程将引出可逆过程、熵、内能等概念。

## § 12.1 准静态过程

**热力学过程：**系统从一个平衡态过渡到另一个平衡态所经过的历程。

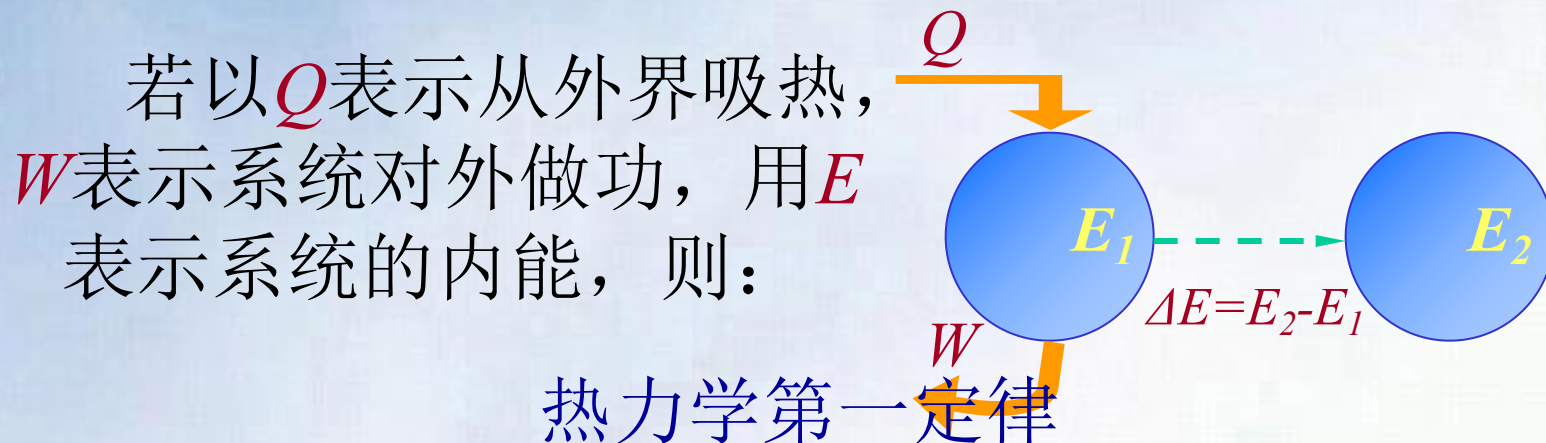
**准静态过程：**如果热力学系统经历某一过程，该过程进行得**足够缓慢**，且系统连续经过的每个**中间态都可近似地视为平衡态**，即过程经历的时间大于弛豫时间，则该过程为准静态过程（quasi-steady process）。在  $p$ - $V$  图中用连续曲线表示。

**弛豫时间：**旧平衡态破坏到新平衡态建立所需的时间。

## § 12.1 热力学第一定律

### 一、热力学第一定律

改变热力学系统的状态可通过做功和传热，其结果使系统内能发生变化。



（first law of thermodynamics）的数学表达式为：

$$Q = E_2 - E_1 + W = \Delta E + W$$

**意义：**系统从外界吸收的热量，一部分使系统的内能 (internal energy) 发生变化，一部分用于系统对外做功。

如果初、末两态无限接近，即过程为一无限小过程，则热力学第一定律可表述为：

$$dQ = dE + dW$$

$W$ 、 $Q$ 的正负约定：

系统对外界做功  $W > 0$ ，      系统从外界吸热  $Q > 0$ ，  
外界对系统做功  $W < 0$ ，      系统向外界放热  $Q < 0$ 。



**问题：**热力学第一定律  $Q=E_2-E_1+W$  适用于下列哪个条件？

- A.** 要求系统初末状态为平衡态，中间态不一定是平衡态，定律适用于任何过程。
- B.** 只适用微小变化的任何过程，初末状态为平衡态。
- C.** 只适用微小变化的准静态过程。
- D.** 只适用系统从体积  $V_1$  变化到  $V_2$  的准静态过程。

答案

**A**



## 二、功的计算

在热力学中，系统体积变化时压力做功有特别重要的意义。

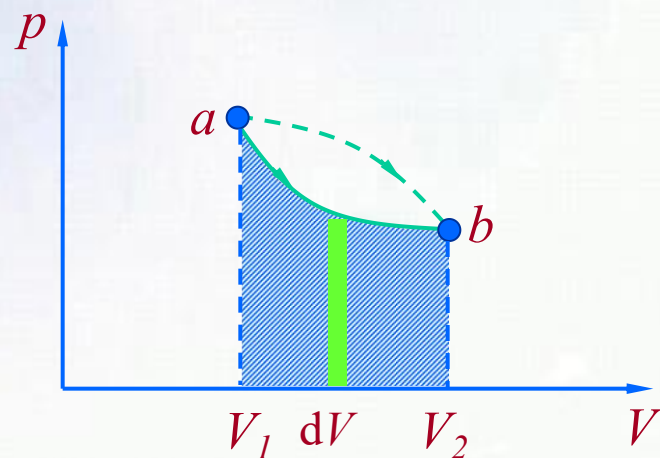
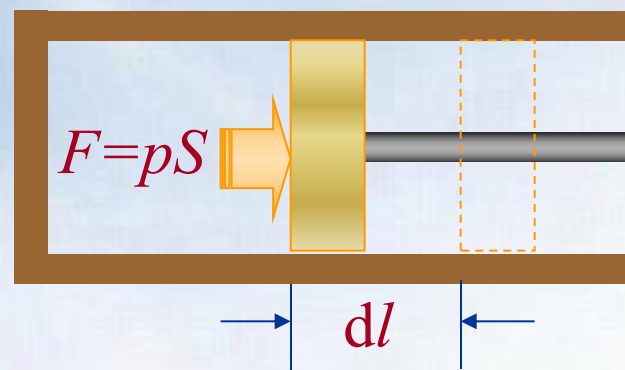
当气体作准静态压缩或膨胀时，若活塞与汽缸无摩擦，外界的压强  $p_e$  必等于此时气体的压强  $p$ ，否则系统在有限压差作用下将失去平衡，变为非静态过程。若有摩擦力存在，虽然也可使过程进行的“无限缓慢”，但  $p_e$  不等于  $p$ 。为简化问题，只考虑无摩擦准静态过程的功。当活塞面积  $S$ ，移动微小位移  $dl$  时，气体对外界所作的元功为：

$$dW = Fdl = pSdl = pdV$$

式中 $V$ 是系统的体积。若系统体积由 $V_1$ 变为 $V_2$ ，系统对外界做功为：

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

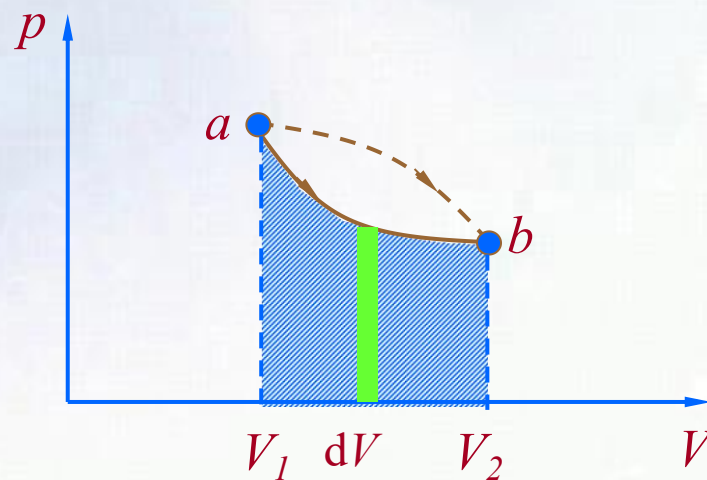
由积分意义可知，用上式求出功的大小等于 $p$ — $V$ 图过程曲线 $p = p(V)$ 下的面积（如图所示）。



比较 $ab$ 两种路径下的面积可知，功的数值不仅与初态和末态有关，而且还依赖于所经历的中间状态，**功与过程的路径有关，功是过程量。**

由于内能是态函数，从第一定律可知，热量也是过程量。

$$Q = \Delta E + W$$



## § 12. 2&3 热容量及等体等压过程

### 一、等体过程 定体摩尔热容

**等体过程 (isochoric process)** ( $dV=0$ )

过程方程:  $V = \text{常量}$ , 功:  $W = 0$

内能和热量: 由第一定律可得:  $Q_V = \Delta E$

分子动理论中的理想气体内能公式:

$$E = \nu \frac{i}{2} RT \quad \nu \text{ 为物质的量, 单位摩尔}$$

$$Q_V = \Delta E = \nu \frac{i}{2} R \Delta T$$

等体过程系统吸收的热量全部转变为内能的增量。

在 $p$ - $V$ 图上，每一个等体过程对应一条垂直于 $V$ 轴的直线。

理想气体的等  
体过程示意图



## 热容:

一个系统温度升高 $dT$ 时，如果它吸收的热量为 $dQ$ ，则系统的热容量定义为：

$$C = dQ/dT$$

比热容： $c = C/M$       摩尔热容： $C_m = C/\nu$

因热量与过程有关，故同一系统，在不同过程中的热容量有不同的值。有实际意义的是使热传递过程在一定条件下进行，因而对应不同过程就有常用的定体热容量与定压热容量。



**定义：**定体摩尔热容为1mol物质，在体积保持不变，温度升高1K所吸收的热量：

$$C_V = \frac{dQ_V}{\nu dT}$$

对于理想气体  $dQ_V = \nu \frac{i}{2} R dT$  则：

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

理想气体的定体摩尔热容仅与分子的自由度有关。

等体过程吸收的热量 $dQ_V$ 可表示为:

$$dQ_V = dE = \nu C_V dT$$

$$Q_V = \Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT$$

由于内能仅为温度的函数，因而不论什么过程，只要温度的增量为 $dT$ ，内能的增量一定为：

$$dE = \nu C_V dT$$

## 二、等压过程 定压摩尔热容

## 等压过程(isobaric process) ( $dp=0$ )

过程方程:  $p = \nu RT/V = \text{常量}$

功:  $dW = pdV = \nu R dT$

热量:  $dQ = \nu C_p dT$

内能:  $dE = dQ - dW = \nu C_p dT - \nu R dT$

在  $p$ - $V$  图上, 每一个等压过程对应一条垂直于  $p$  轴的直线。请看下面的动画演示。

理想气体的等  
压过程示意图

**定义：**定压摩尔热容为1mol物质，在压强保持不变，温度升高1K所吸收的热量。

$$C_p = \frac{dQ}{\nu dT}$$

对于理想气体，由 $dE$ 有：

$$C_p = C_V + R$$

——迈耶（Mayer）公式

与等体过程相比，**1mol**理想气体温度同样升高1K，等压过程将比等体过程多吸收**8.31J**的热量。

定义：摩尔热容比

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} = 1 + \frac{2}{i}$$

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

### 三、经典热容理论的适用范围

$C_p$ 、 $C_V$ 、 $\gamma$ 三者按气体分子动理论只与  $i$  有关，与温度无关。与实际气体实验相比：

- (1) 常温下，单、双原子与经典理论大致一致；
- (2) 多原子分子气体经典热容公式不适用；
- (3) 温度升高时， $C_p$ 、 $C_V$  与温度有关。

原因：忽略了分子振动及微观粒子能量量子化。



## § 12.3 理想气体的等温过程和绝热过程

### 一、等温过程

**等温过程** (isothermal process) ( $dT=0$ )

过程方程:  $pV = \nu RT = \text{常量}$  内能:  $\Delta E=0$

功和热量: 由第一定律可得  $Q_T = W$

$$\begin{aligned} Q_T = W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV \\ &= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

等温过程特点：气体从外界吸收热量全部用来对外做功。等温过程的摩尔热容为无限大。

在 $p$ - $V$ 图上，每一个等温过程对应一条双曲线。



等温过程

## 二、绝热过程

绝热过程 (adiabatic process) 特点：系统与外界无热量交换，气体以系统内能减少为代价对外做功。

准静态过程中气体对外界所作的功为：

$$dW = pdV$$

理想气体的内能只是温度的函数：

$$dE = \nu C_V dT$$

式中 $C_V$ 为定体摩尔热容量，由热力学第一定律，考虑到 $dQ=0$ ，有 $dE+dW=0$ ，即：

$$\nu C_V dT + p dV = 0$$

对理想气体状态方程微分，可得：

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

联立以上两式，消去 $dT$ ，得到：

$$(C_V + R) p dV + C_V V dp = 0$$

定义：  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  有：

$$V dp + \gamma p dV = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

对于理想气体， $\gamma$ 为常数，将上式积分，得到：

$$pV^\gamma = c_1 \quad (1)$$

这就是准静态绝热过程的过程方程，称为泊松公式。利用理想气体状态方程和(1)式，还可以将泊松公式表示成用 $(V, T)$ 或 $(p, T)$ 作为变量的形式：

$$TV^{\gamma-1} = c_2 \quad (2)$$

$$p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = c_3 \quad (3)$$

绝热过程 $dQ=0$ ，因而摩尔热容为零。

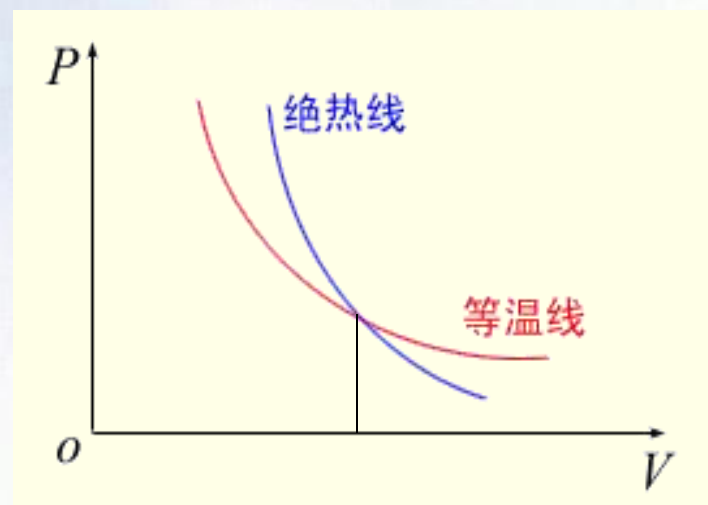


### 三、等温线与绝热线的比较

等温方程:  $pV = c \quad \frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}$

绝热方程:  $pV^\gamma = c \quad \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$

根据泊松公式, 在  $p$ - $V$  图上可画出理想气体绝热过程所对应的曲线, 称为绝热线。因为  $\gamma > 1$ , 所以绝热线比等温线更陡。



在等温和绝热膨胀相同体积的过程中，等温过程压强降低的唯一因素是 $n$ 减小，而绝热过程不但有 $n$ 减小，还伴有温度下降。绝热过程压强降低更大。  
 $p = nkT$   $n=N/V$ 为粒子数密度

绝热过程功的计算：除了借助第一定律计算功外，对于准静态绝热过程还可利用泊松公式计算：

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{p_1 V_1^\gamma}{1-\gamma} \left[ \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right] \\ &= \frac{1}{1-\gamma} \left[ \frac{p_2 V_2^\gamma}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{p_1 V_1^\gamma}{V_1^{\gamma-1}} \right] = \frac{1}{1-\gamma} [p_2 V_2 - p_1 V_1] \end{aligned}$$

## 四、多方过程 \*

实际上，气体所进行的过程，常常既不是等温，又不是绝热的，而是介于两者之间，可表示为：

$$pV^n = \text{常量}$$

式中 $n$ 为多方指数。凡满足上式的过程称为多方过程。

$n = 1$  —— 等温过程

$n = \gamma$  —— 绝热过程

$n = 0$  —— 等压过程

$n = \infty$  —— 等容过程

一般情况  $1 < n < \gamma$ ，多方过程可近似代表气体内进行的实际过程（热工设备中的气体，大气）。

多方过程的功：

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1^n}{V^n} dV = \frac{1}{1-n} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

可以证明，多方过程的摩尔热容：

$$C_n = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V$$

气体在多方过程中从外界吸的热量：

$$Q = \nu C_n (T_2 - T_1) = \left( \nu C_V - \frac{\nu R}{n-1} \right) (T_2 - T_1)$$

当  $1 < n < \gamma$  时,  $C_n < 0$ 。说明气体在多方过程中对外界所作的功大于它从外界吸收的热量, 多作的功是由于消耗了本身的内能。故虽然吸热, 但温度反而下降, 产生负热容。  $Q = \Delta E + W$



## 练习题:

1. 一定量的理想气体，分别从同一状态开始，经历等压、等体、等温过程。若气体在上述过程中吸收的热量相同，则气体对外做功最大的过程是：

- A 等温过程
- B 等压过程
- C 等体过程
- D 不能确定

$$Q = \Delta E + W$$

$$\text{等温: } W = Q$$

$$\text{等压: } W = Q - \Delta E < Q$$

$$\text{等体: } W = 0$$

答案

A

2. 摩尔数相同的三种理想气体He、N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>，若从同一初态，经等压加热，且在加热过程中三种气体吸收的热量相等，则体积增量最大的气体是：

A CO<sub>2</sub>

B N<sub>2</sub>

C He

$$C_p = (1 + i/2)R, \quad dQ = \nu C_p dT$$

$$pV = \nu RT, \quad pdV = \nu R dT$$

$dQ$ 相同时：

$C_p$ 小，则 $dT$ 大，则 $dV$ 大；

He的 $C_p$ 最小。

答案

C

3. 一定量的理想气体分别经历等压、等体和绝热过程后，气体的内能增量均为  $\Delta E$ ，则在上述三个过程应是：

- A 温度变化相同，吸热也相同
- B 温度变化相同，但吸热不相同
- C 温度变化不相同，但吸热相同
- D 温度变化不相同，吸热也不相同

答案

B

$$\Delta E = \nu \frac{i}{2} R(T_2 - T_1), \text{ 等压: } Q = \nu C_p(T_2 - T_1)$$

$$\text{等体: } Q = \nu C_V(T_2 - T_1), \text{ 绝热: } Q = 0$$

4. 已知 $1\text{mol}$ 单原子分子理想气体的A、B两状态的压强和体积，但不知A到B的变化过程。此时可求出的是：

- A 气体膨胀对外所作的功
- B 气体内能的增量
- C 气体膨胀时放出或吸收的热量

答案

B

内能是态函数；功、热量是过程量。