一、理想气体状态方程: (平衡态下)

$$pV = \frac{M}{\mu}RT$$
 或 $p = nkT$
 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

二、压强的统计意义:

$$p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon}_{t}$$

$$\overline{\varepsilon}_{t} = \frac{3}{2}kT$$

$$\overline{\varepsilon}_{t} = --$$
平均平动动能

三、能量均分原理:

每个自由度的平均能量为

一个气体分子的平均能量

$$\frac{1}{2}kT$$

$$\overline{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$$

理想气体的内能

$$E = v \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} PV$$

i为理想气体的自由度,常温下

单原子分子
$$i=3$$

双原子分子
$$i=5$$

多原子分子
$$i=6$$

理想气体内能的改变

$$\Delta E = v \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{i}{2} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

四、速率分布函数:

$$1、定义: f(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

$$\int_0^\infty f(v)\mathrm{d}v = 1$$

2、MAXWELL速率分布及相应的三种特征速率:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{\mu v^2}{2kT}} \qquad \bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\overline{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \qquad v_P = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

3、与速率分布有关物理量的统计平均值

$$\overline{\xi} = \int_0^\infty \xi \ f(v) \cdot \mathrm{d}v$$

五、玻尔兹曼分布:

$$\overline{\xi} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} \xi f(v) \cdot dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot dv}$$

重力场中

$$n = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$$

六、平均碰撞频率和平均自由程:

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

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

七、范德瓦尔斯方程:

1mol实际气体的方程

$$(p+\frac{a}{V_m^2})(V_m-b)=RT$$

八、热力学第一定律: $\Delta E = Q + A$

$$\Delta E = Q + A$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p \, \mathrm{d}V \qquad Q = vC(T_2 - T_1) \quad C$$
为气体摩尔热容

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

对四个特殊过程有关计算应熟练掌握!

九、循环:

1、正循环:
$$\eta = \frac{A}{Q_{\text{W}}} = \frac{Q_{\text{W}} - Q_{\text{D}}}{Q_{\text{W}}} = 1 - \frac{Q_{\text{D}}}{Q_{\text{W}}}$$

2、逆循环:

$$e = \frac{Q_{\text{w}}}{A} = \frac{Q_{\text{w}}}{Q_{\text{in}} - Q_{\text{w}}}$$

3、卡诺循环:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$
 $e_C = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

十、熵及其计算:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} (任意可逆过程)$$

【例】容器内某理想气体的温度为0℃,压强 $p=1.00\times10^{-3}$ atm,密度为1.25 g/m^3 。求:

- ①气体分子的方均根速率;
- ②气体的摩尔质量,是何种气体?
- ③气体分子的平均平动动能和转动动能;
- ④单位体积内气体分子的总平动动能;
- ⑤设气体为0.3摩尔,求气体的内能。

解: 先统一单位 T = 273K, p = 101.3p_a, $\rho = 1.25 \times 10^{-3}$ kg·m⁻³

$$1.\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = 493 \text{m/s}$$
 $2.M = \frac{\rho RT}{p} = 0.028 \text{kg/mol}$

$$3.\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2}kT = 5.65 \times 10^{-21} \text{J}, \ \bar{\varepsilon}_r = kT = 3.77 \times 10^{-21} \text{J}$$

【例】容器内某理想气体的温度为0℃,压强 $p=1.00\times10^{-3}$ atm,密度为1.25 g/m^3 。求:

- ①气体分子的方均根速率;
- ②气体的摩尔质量,是何种气体?
- ③气体分子的平均平动动能和转动动能;
- ④单位体积内气体分子的总平动动能;
- ⑤设气体为0.3摩尔,求气体的内能。

$$4.\overline{E} = n\overline{\varepsilon}_t = \frac{p}{kT} \cdot \frac{3}{2}kT = 1.52 \times 10^2 \,\text{J/m}^3$$

$$5.E = v \frac{i}{2}RT = 1.70 \times 10^3 \text{ J}$$

请说明下列各量的物理意义:

1)
$$f(v)dv$$

$$5) \int_{v_1}^{v_2} Nf(v) dv$$

2)
$$Nf(v)dv$$

$$6) \int_0^\infty f(v)dv$$

3)
$$nf(v)dv$$

$$7) \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$

$$4) \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

请说明下列各量的物理意义:

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

—— 分布在速率v附近 $v \sim v + dv$ 速率区间内的分子数占总分子数的比率。

$$Nf(v)dv = dN$$

——分布在速率 v 附近 v~v+d v 速率区间内的分子数。

$$nf(v)dv = \frac{N}{V} \cdot \frac{dN}{N} = \frac{dN}{V}$$

—— 单位体积内分子速率分布在速率 v 附近 $v \sim v + dv$ 速率区间内的分子数。

$$\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv = \int_{N(v_1)}^{N(v_2)} \frac{dN}{N} = \frac{\Delta N}{N}$$

—— 分布在有限速率区间 $v_1 \sim v_2$ 内的分子数占总分子数的比率。

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} Nf(\nu) d\nu = \int_{N(\nu_1)}^{N(\nu_2)} dN \qquad \qquad \frac{\text{分布在有限速率区}}{\text{间 } \nu_1 \sim \nu_2 \text{ 内的分子数}}.$$

$$\int_0^\infty f(v)dv = 1$$
—— 分布在 $0 \sim \infty$ 速率区间内的分子数
占总分子数的比率。(归一化条件)

$$\int_0^\infty v^2 f(v) dv = v^2 \qquad \qquad ----v^2$$
 的平均值。

求: 速率在 $v_1 \sim v_2$ 之间的分子的平均速率。

$$\overline{v}_{v_1 \sim v_2} = \int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv \qquad \overline{v}_{v_1 \sim v_2} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

哪一种解法对?

$$\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv = \int_{v_1}^{v_2} v \frac{dN}{N dv} dv = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v dN}{N} \neq v_{v_1 - v_2};$$

例:已知分子数 N,分子质量 m,分布函数 f(v)

求: 1) 速率在 $U_p \sim \overline{U}$ 间的分子数;

2) 速率在 $v_{\rm p} \sim \infty$ 间所有分子动能之和。

速率在 $v \rightarrow v + dv$ 间的分子数 dN = Nf(v)dv

$$\int_{v_{p}}^{v} Nf(v) dv$$

$$\int_{v_p}^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 Nf(v) dv$$

例.某系统由两种理想气体A、B组成,其分子数分别为 N_{A} 、 N_{B} 。若在某一温度下,A、B两气体各自的速率分布函数为 $f_{A}(v)$ 、 $f_{B}(v)$,则在同一温度下,由A、B气体组成系统的速率分布函数如何确定?

在
$$v \sim v + dv$$
之间
$$dN = dN_A + dN_B = N_A f_A(v) \cdot dv + N_B f_B(v) \cdot dv$$

$$f(v) = \frac{dN}{N \cdot dv} = \frac{N_A f_A(v) + N_B f_B(v)}{N_A + N_B}$$

【例】有N个粒子, 其速率分布函数为:

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv} = \begin{cases} c & (0 < v < v_0) \\ 0 & (v > v_0) \end{cases}$$

①作速率分布曲线;②由 $N和v_0$ 求常数c;③求粒子的

平均速率; ④求粒子的方均根速率。 f(v)

2.由归一化条件

$$\int_0^\infty f(v) \cdot \mathrm{d}v = \int_0^{v_0} c \, \mathrm{d}v = cv_0 = 1,$$

$$c = \frac{1}{v_0}$$

$$3.\overline{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \frac{1}{2} v_0$$

$$3.\overline{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \frac{1}{2} v_0 \qquad 4.\sqrt{\overline{v^2}} = \left[\int_0^\infty v^2 f(v) dv \right]^{1/2} = \frac{v_0}{\sqrt{3}}$$

【例】双原子理想气体的始态压强为1.0×10⁵p_a,体积为1.0×10⁻³m³。先等压加热,使体积增大一倍,再等体放热,使压强降为0.7×10⁵p_a,最后绝热膨胀到初始温度,求:①画出过程曲线;②系统内能的增量;③系统对外界所做的功。

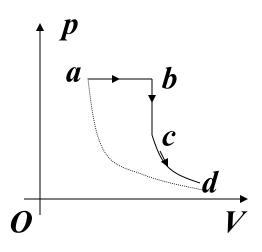
$$2.\Delta E = 0$$

$$3.A = Q = Q_{ab} + Q_{bc}$$

$$= v \frac{7}{2} R(T_b - T_a) + v \frac{5}{2} R(T_c - T_b)$$

$$= \frac{7}{2} (p_b V_b - p_a V_a) + \frac{5}{2} (p_c V_c - p_b V_b)$$

$$= 200 J$$



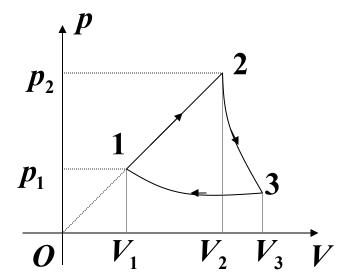
【例】1.0mol双原子理想气体作如图所示的可逆循环,其中1-2为直线,2-3为绝热过程,3-1为等温线。已知 T_2 =2 T_1 , V_3 =8 V_1 ,试求:

①各分过程的功、内能增量和热量; (用 T_1 和R表示)②此循环的效率。

12:
$$\Delta E_1 = \frac{5}{2}RT_1$$
, $A_1 = -\frac{1}{2}RT_1$, $Q_1 = 3RT_1$;

23:
$$\Delta E_2 = -\frac{5}{2}RT_1$$
, $A_2 = -\frac{5}{2}RT_1$, $Q_2 = 0$;

$$31:\Delta E_3=0$$
, $A_3=2.08RT_1$, $Q_3=-2.08RT_1$



$$\eta = 30.7\%$$

【例】一致冷机用理想气体为工作物质进行如图所示的循 环过程,其中ab, cd分别是温度为T, T1的等温过程,bc, da 为等压过程, 试求该致冷机的致冷系数。

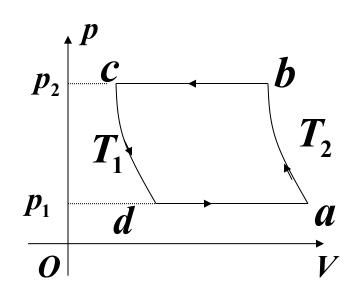
$$e = \frac{Q_{\text{W}}}{A} = \frac{Q_{\text{W}}}{Q_{\text{in}} - Q_{\text{W}}}$$

吸:
$$Q_{cd} = \nu R T_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$$
吸: $Q_{da} = \nu C_p (T_2 - T_1)$

吸:
$$Q_{da} = \nu C_p (T_2 - T_1)$$

放:
$$|Q_{ab}| = \left| \nu R T_2 \ln \frac{p_2}{p_1} \right|$$

放:
$$|Q_{bc}| = |vC_p(T_2 - T_1)|$$



$$e = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

【例】一定量的理想气体从a态出发经如图所示的过程到达b态,试求:

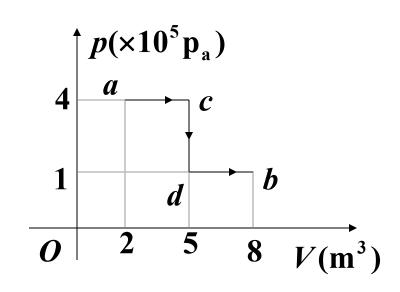
①该过程中气体吸收的净热量; ②1.0mol这种理想气体在该过程中的熵变。

1.从图知
$$T_a = T_b$$
, $\Delta E = 0$
$$Q = A = p_a(V_c - V_a) + p_b(V_b - V_d)$$
$$= 1.5 \times 10^6 \text{ J}$$

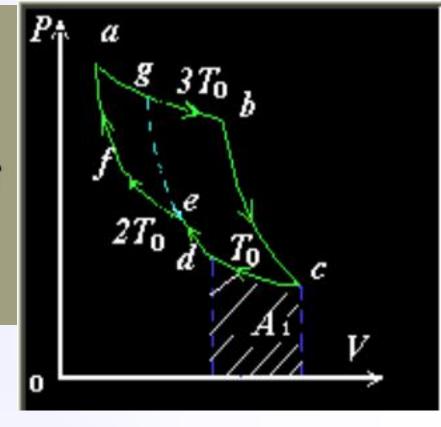
2.构造一个 $a \rightarrow b$ 的可逆等温过程

$$\Delta S = \int_a^b \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{Q}{T} = \nu R \ln \frac{V_b}{V_a}$$

$$= R \ln 4 = 11.6 \text{J/K}$$



如图循环过程 $\alpha b c d e f \alpha r$, $\alpha \rightarrow b$ 、 $c \rightarrow d$ 、 $e \rightarrow f$ 均为等温过程,其相应的温度分别为3T。, T 。, 2T 。 (T 。为已知 $b \rightarrow c$ $d \rightarrow e$, $f \rightarrow \alpha$ 均为绝热过程,已知 $c \rightarrow d$ 过程曲线下的面积为 A_1 ,循环曲线(绿色)包围的面积为 A_2 ,求循环效率.



假设: $A_2=6A_1$, 求: 状态c与状态a之间的熵变 $S_c-S_a=?$

整个循环熵变为零: $Q_{ab}/3T_0-Q_{cd}/T_0-Q_{ef}/2T_0=0$

由第一定律: Q_{ab} - Q_{cd} - Q_{ef} = $6A_1$

由题知: $\mathbf{Q}_{cd} = \mathbf{A}_1$

解得: $Q_{ab}=15A_1$, $S_c-S_a=Q_{ab}/3T_0=5A_1/T_0$

作业:

8.15

8.19

8.28