

大学物理（一）

任课老师：蔡林
cailin@hust.edu.cn

第3节 理想气体的压强和温度

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t$$

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

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

第4节 能量均分定理 理想气体内能

在温度为 T 的平衡态下，物质（气体、液体或固体）分子每个自由度的平均动能都相等，都等于 $\frac{1}{2}kT$

分子的平均总动能： $\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2}kT$

理想气体内能：

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

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

玻尔兹曼能量分布律

E_P 处的分子数密度

$$n = n_0 e^{-E_p / (kT)}$$

E_P 处的压强

$$P = P_0 e^{-mgh / (kT)}$$

2. 理想气体在平衡态下分子按状态的概率分布

分子的运动状态由其位置矢量和速度确定。 (\vec{r}, \vec{v})

下面考虑坐标介于 $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$ 之间,

同时, 速度介于 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 之间的

分子数 $dN_{\vec{r}, \vec{v}}$ 占总分子数 N 的比例 w .

$$(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$$
$$w = \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N}$$

换言之, $dN_{\vec{r}, \vec{v}}$ 表示坐标和速度分别限制在

$$\left\{ \begin{array}{l} x \sim x + dx, \\ y \sim y + dy, \\ z \sim z + dz, \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} v_x \sim v_x + dv_x \\ v_y \sim v_y + dv_y \\ v_z \sim v_z + dv_z \end{array} \right.$$

范围内的分子数。

若只考虑分子沿x方向的运动，则理想气体分子的能量为

$$\varepsilon_{ix} = \frac{1}{2} m v_{ix}^2$$

$$w = \frac{N_i}{N} \propto e^{-\varepsilon_i / (kT)}$$

玻耳兹曼分布律

注意：对理想气体，不计分子所受的重力。

根据玻耳兹曼分布律，分子速度介于 $v_{ix} \sim v_{ix} + dv_x$ 间的概率为

$$w_x = \frac{N_{ix}}{N} \propto e^{-\varepsilon_{ix} / (kT)} = e^{-m v_{ix}^2 / (2kT)}$$

分子速度介于 $v_{ix} \sim v_{ix} + dv_x$ 之间，同时坐标介于 $x_i \sim x_i + dx$ 间的概率还应与所取的速度范围 dv_x 和坐标范围 dx 的大小成正比，

$$w_x = \frac{N_{ix}}{N} \propto e^{-m v_{ix}^2 / (2kT)} dv_x dx$$

类似地，若只考虑分子沿y方向的运动，

分子速度介于 $v_{iy} \sim v_{iy} + dv_y$ 之间，同时坐标介于 $y_i \sim y_i + dy$ 间的概率为

$$w_y = \frac{N_{iy}}{N} \propto e^{-mv_{iy}^2/(2kT)} dv_y dy$$

只考虑分子沿z方向的运动，

分子速度介于 $v_{iz} \sim v_{iz} + dv_z$ 之间，同时坐标介于 $z_i \sim z_i + dz$ 间的概率为

$$w_z = \frac{N_{iz}}{N} \propto e^{-mv_{iz}^2/(2kT)} dv_z dz$$

由此，我们得到 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$, $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$ 内的分子数的比率

$$\begin{aligned} w &= \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = w_x w_y w_z \\ &= A e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz \end{aligned}$$

$$w = \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = A e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

w 表示 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$, $\vec{r} \sim \vec{r} + d\vec{r}$ 内的分子数占总分子数的比例。

对单个分子, w 表示它处于这个状态区间的概率。

上式即是理想气体在平衡态下分子按状态的概率分布。

式中的比例系数 A 由下式决定,

$$\int_N \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = 1 \quad (\text{归一化条件})$$

$$\text{即} \quad A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz = 1$$

式中对所有速度和所有坐标积分。可得,

$$A = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \quad \text{其中, } V \text{ 是系统体积。}$$

于是，理想气体在平衡态下分子按状态的概率分布可写为

$$w = \frac{dN_{\vec{r}, \vec{v}}}{N} = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

3. 理想气体的麦克斯韦速度分布函数

如果我们不管分子在容器中的空间位置如何，而只考虑 N 个分子按速度的分布，这样得到的规律称为**麦克斯韦速度分布律**。将上式对系统占有的总体积积分，得到

$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z$$

式中，

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)}$$

称为麦克斯韦速度分布函数。

麦克斯韦速度分布律

$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z$$

它表示速度介于 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 内的分子数占总分子数的比率；
对每个分子而言，该比值表示其速度处于上述范围内的概率。

根据麦克斯韦速度分布律，可以得到麦克斯韦速率分布律。

如果即不管分子在容器中的空间位置如何，也不论分子速度的方向如何。只考虑 N 个分子按速率的分布，这样得到的规律称为麦克斯韦速率分布律。

考虑到对理想气体的统计假设：分子速度沿各个方向的可能性都一样，或分子速度按方向均匀分布。所以，分子速率介于 v 到 $v+dv$ 范围内的分子数即为分子速度矢量端点位于速度空间内半径为 v 厚度为 dv 的球壳内的分子数。

麦克斯韦速度分布律

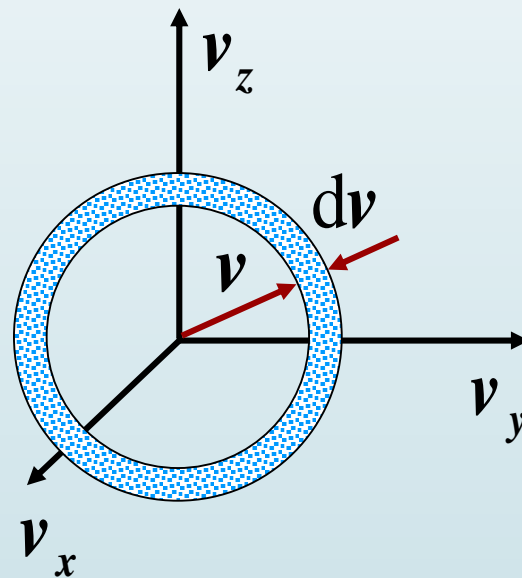
$$\frac{dN_{\vec{v}}}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2kT)} dv_x dv_y dv_z$$

分子速率介于 v 到 $v+dv$ 范围内的分子数即为分子速度矢量端点位于速度空间半径为 v 厚度为 dv 的球壳内的分子数。

将上式中的 $dv_x dv_y dv_z$ 代之以 $4\pi v^2 dv$ ，则

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

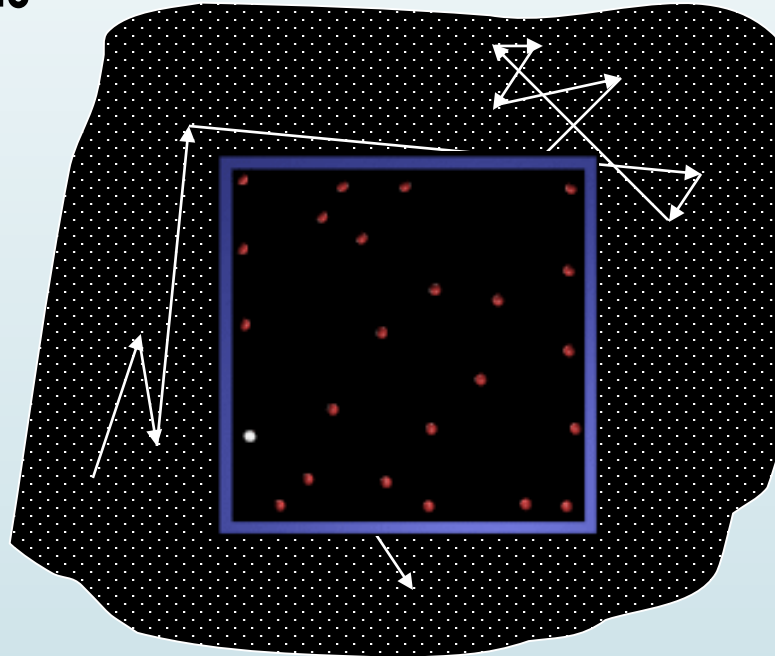
此即麦克斯韦速率分布律。



六. 偏离平衡态

平均自由程 $\bar{\lambda}$

一个分子在连续两次碰撞之间经历的自由通过的平均路程。



气体分子自由程是不断变化的

平均碰撞频率 \bar{Z}

一个分子单位时间里受到的平均碰撞次数。

可以证明：

平均自由程：	$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$	}	d ：	分子有效直径
			n ：	分子数密度
			\bar{v} ：	平均速率
平均碰撞频率：	$\bar{Z} = \sqrt{2}n\pi d^2 \bar{v}$		P ：	压强
			T ：	温度



$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

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

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

标准状态下： $\bar{Z} \sim 6.5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\bar{\lambda} \sim 6.9 \times 10^{-7} \text{ m}$

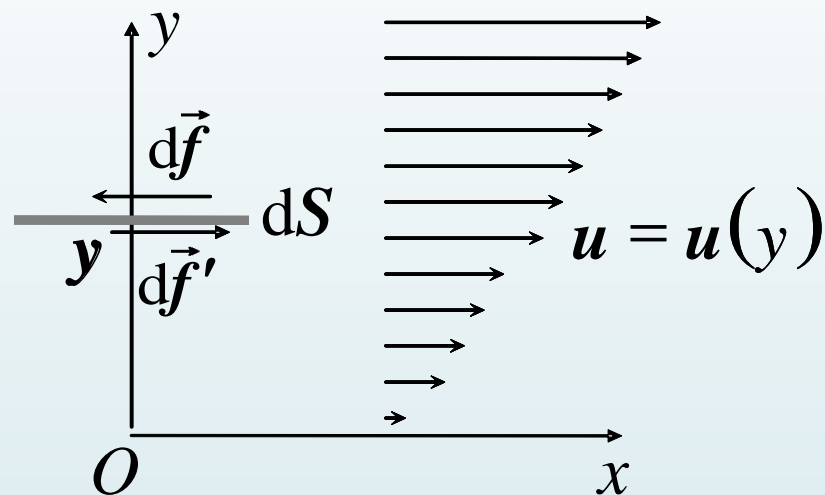
由此可以看到：

气体分子永不停息地运动着，平均来讲，分子每行进千万分之一米左右这样短的路程，就要同其它分子发生碰撞。在一秒钟内，一个分子和其它分子的平均碰撞次数竟可达到几十亿次之多！这表明气体分子的运动是永不停息的、极其不规则的。

1. 内摩擦（粘滞现象）

$$\text{粘滞力 } df = -\eta \left(\frac{du}{dy} \right) dS$$

$\eta > 0$ ，叫**粘滞系数**或**粘度**



由气体动理论可得：

$$\eta = \frac{1}{3} nm \bar{v} \bar{\lambda}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

2. 热传导

对于处于非平衡态的系统，不能用温度来描述它的状态；如果系统整体上处于非平衡态，但各个微小局部和平衡态差别不大，在这种情况下也往往以不同的温度来描述各个局部的状态。

$$dQ = -\kappa \frac{dT}{dy} dS dt$$

$\kappa > 0$ ，称为**热导率**

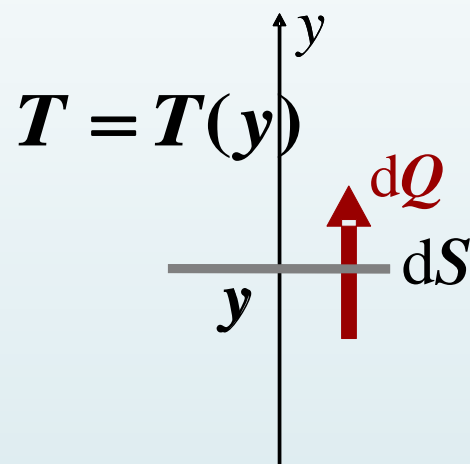
可以证明：

$$\kappa = \frac{1}{3} nm \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{M}$$

M ：气体摩尔质量

$C_{V,M}$ ：气体的摩尔定容热容。

即：1摩尔的气体在体积保持不变时，温度升高1K所吸收的热量。



$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

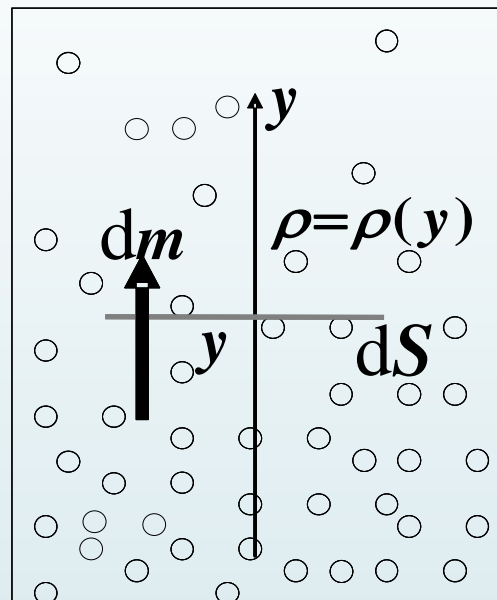
3. 气体的扩散

$$dm = -D \frac{d\rho}{dy} dS dt$$

D 为扩散系数

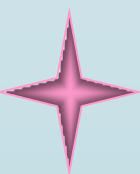
根据气体动理论可导出：

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$$



$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$



- 第1节 热力学第一定律
- 第2节 理想气体的热容量
- 第3节 热力学第一定律对理想气体的应用
- 第4节 循环过程 卡诺循环
- 第5节 热力学第二定律
- 第6节 熵
- 第7节 热力学第二定律的统计意义
熵的统计表述
- 第8节 与熵有关的几个问题的讨论

一、热力学第一定律

问题： 如何改变系统的状态？

(P, V, T)

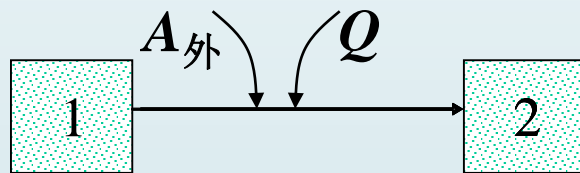


做功、传热。

从能量的观点看，**做功、传热**都是系统与外界交换能量。

在系统从初态1演化到末态2的过程中，

若记 { 外界对系统做功为 $A_{\text{外}}$
外界传给系统的热量为 Q
系统初末两态的内能差为 $\Delta E = E_2 - E_1$



则 ΔE , $A_{\text{外}}$, Q 三者的关系为：

$$\Delta E = A_{\text{外}} + Q$$

能量
守恒

ΔE , $A_{\text{外}}$, Q 三者的关系:



$$\Delta E = A_{\text{外}} + Q$$

显然, 外界对系统的功 $A_{\text{外}}$ 与系统对外界的功 A 等值反号:

$$A_{\text{外}} = -A$$

所以 $\Delta E = -A + Q$

$$Q = \Delta E + A$$

——热力学第一定律

系统内能的增量

系统吸收的热量

系统对外做的功





$$Q = \Delta E + A$$

——热力学第一定律

对于无限小过程，有：

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$$

——热力学第一定律
之微分形式

正负号约定：

$Q > 0$, 系统从外界吸热； $Q < 0$, 系统向外界放热.

$A > 0$, 系统对外做正功； $A < 0$, 系统对外做负功.


定律适用范围：任何热力学系统的任何热力学过程.

（对准静态过程可计算 Q 、 A ）

另：需注意定律的微分形式的写法.

热力学第一定律的物理意义？

热力学第一定律的物理意义:


$$Q = \Delta E + A$$

- 1) 外界对系统所传递的热量 Q :
 - 一部分用于系统对外做功;
 - 一部分使系统内能增加。
- 2) 热力学第一定律是能量转换和守恒定律在热现象中的具体体现。

机、电、化学...

广义地: $Q = \Delta E + W$

所有功

问: 经一循环过程 ($E_2 - E_1 = 0$) 不要任何能量 ($\Delta Q = 0$) 供给而不断地对外做功, 行吗?

或用较少的能量供给, 做较多的功, 行吗?

- 3) 热力学第一定律亦可表述为:

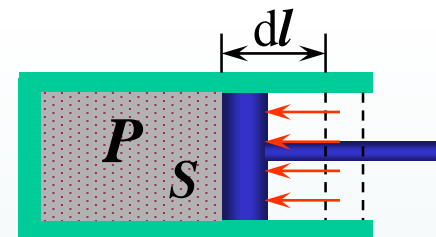
第一类永动机是不可能制造的!

1774年法国科学院宣布: 不再接受有关永动机的设计。
做功和传热都能改变系统的状态。有何不同之处呢?

讨论：



$$Q = \Delta E + A$$



(1) 做功和传热对改变系统内能的**效果**是一样的。

例：气缸内的气体可通过 $\begin{cases} \text{活塞} \text{做功} \\ \text{缸壁} \text{传热} \end{cases}$ 改变其状态

(2) 做功和传热虽然在改变内能的效果上一样，
但有**本质**的区别：

- 做功：**通过物体宏观位移来完成，是系统外物体的有规则运动与系统内分子无规则运动之间的转换
- 传热：**通过分子间的相互作用来完成，是系统内、外分子无规则运动之间的转换



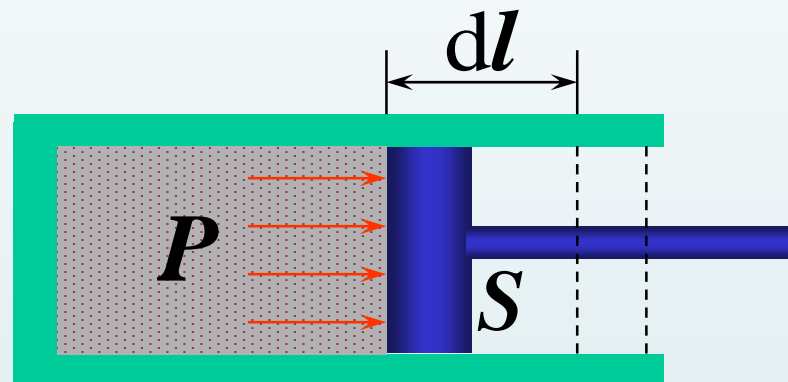
$$Q = \Delta E + A$$

二、功与热量的表达式

下面就**准静态过程**讨论功和热量的具体表达式。

1. 功的表达式

当气体推动活塞向外缓慢地移动一段微小位移 dl 时,气体对外界做的元功为



$$\delta A = PSdl = PdV \text{ —— 体积功}$$

$$\delta A = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

若系统的体积由 V_1 变化到 V_2 ,系统对外做功为:

$$A = \int \delta A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$



那么, 对于边界形状**不规则**的系统呢?
因此:

上式就是准静态过程中“体积功”的一般计算式。



$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

说明：

(1) 系统在准静态过程所做的功反映在 P - V 图上，就是过程曲线下的面积

{ 系统对外界做功：系统做正功 $A > 0$
外界对系统做功：系统做负功 $A < 0$

(2) 功不仅与初、末态有关，还与过程有关

——是过程量

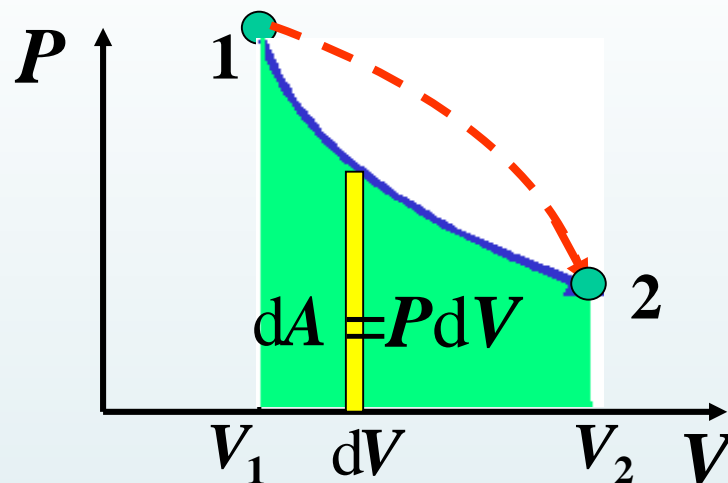
不存在函数 f 使得 $A=f(P,V,T)$

$dA \longrightarrow$ 微小量 dA 不是状态参量的全微分

为明确起见，通常将 dA 改写成 $d\mathcal{A}$ 。



$$dQ = dE + dA$$

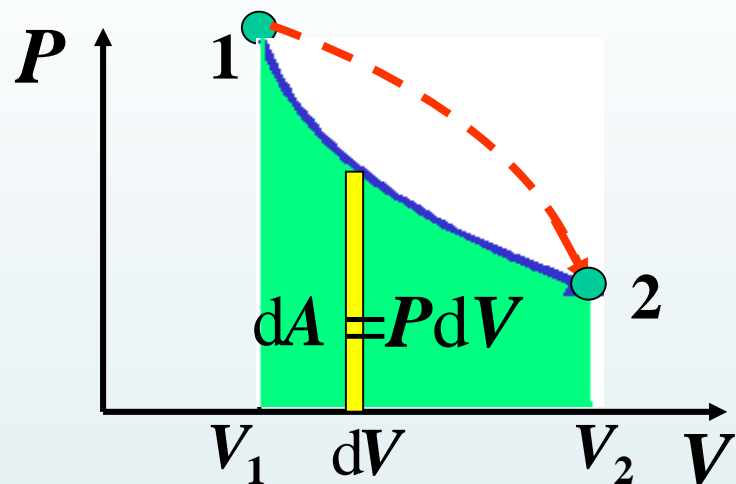


功是过程量。

$dA \longrightarrow$ 微小量

dA 不是状态参量的全微分

为明确起见，通常将 dA 改写成 δA 。



$$\delta Q = dE + \delta A$$

对给定的初、末态, $\Delta E = E_2 - E_1$ 是定值。

$$Q = \Delta E + A$$

结合上图，根据热力学第一定律及“功是过程量”可知，
热量与过程有关，“热量也必定是过程量”。

$dQ \longrightarrow$ 微小量


dQ 不是状态参量的全微分，

通常改写为 δQ

内能 E 是状态量，
 dE 是状态参量的全微分。

比如： $E = \frac{i}{2} \nu R T$ $dE = \frac{i}{2} \nu R dT$

例. 一定质量的理想气体从状态 (P_1, V_1) 等温地经过准静态过程变化到状态 (P_2, V_2) 。
求系统对外做的功。


$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

解: 由理想气体状态方程

$$PV = \nu RT = C$$

$$A = \int P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V} dV = C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 > V_1$ $A > 0$ 系统对外做功

$V_2 < V_1$ $A < 0$ 外界对系统做功

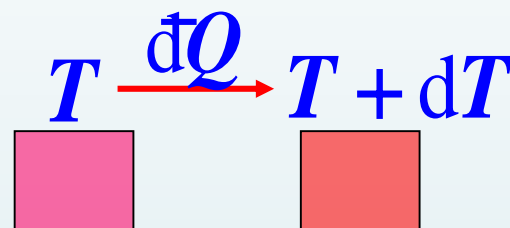
2. 热量的表达式 热容量



$$Q = \Delta E + A$$

物体的温度升高1K所需要吸收的热量，称为该物体的**热容量** C ，单位为J/K。

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

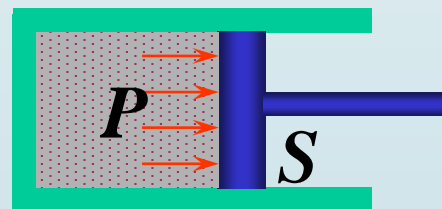


系统吸收的热量

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = C dT \\ Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT \end{array} \right.$$

热容量与系统的质量（**摩尔数**）及经历的过程有关：

定压摩尔热容 $C_{P,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$



定容摩尔热容 $C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$



$$\delta Q = dE + \delta A$$

$$\delta A = PdV$$

三、理想气体的热容量

理想气体的内能公式

$$E = \frac{i}{2} \nu RT$$



$$dE = \frac{i}{2} \nu R dT$$

设 ν 摩尔理想气体，经一微小准静态过程后，温度改变 dT 、并且系统做功 δA ，则：

$$\begin{aligned} \delta Q = dE + \delta A &= dE + PdV \\ &= \frac{i}{2} \nu R dT + PdV \end{aligned}$$

1. 定容摩尔热容:



$$\delta Q = dE + \delta A = dE + PdV$$

体积不变 $dV=0$ $\delta Q = dE = \frac{i}{2} \nu R dT$

$$C_{V,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{dE}{dT} \right) = \frac{i}{2} R$$

定容过程吸热: $\delta Q = \nu C_{V,m} dT$



$$dE = \frac{i}{2} \nu R dT$$

2. 定压摩尔热容:



$$PV = \nu RT$$

定压 $P = \text{常量}$ $\delta Q = dE + PdV$

$$C_{P,m} = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \frac{dE + PdV}{\nu dT} \quad \left\{ \begin{array}{l} dE = \frac{i}{2} \nu R dT \\ PdV = \nu R dT \end{array} \right.$$

$$\therefore C_{P,m} = \frac{i}{2} R + R = C_{V,m} + R \quad \text{故} \quad C_{p,m} > C_{V,m}$$



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

$$C_{P,m} = \frac{i+2}{2} R$$

单原子分子

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{P,m} = \frac{5}{2} R = 20.78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

双原子分子 (刚性)

$$C_{V,m} = \frac{5}{2} R = 20.78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$C_{P,m} = \frac{7}{2} R = 29.09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

摩尔热容比: $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$

小结

热力学第一定律:



$$Q = \Delta E + A$$

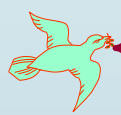
$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$$

(微分形式)

对理想气体:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathrm{d}A = P \mathrm{d}V \rightarrow A = \int_{V_1}^{V_2} P \mathrm{d}V \\ \mathrm{d}E = \frac{i}{2} \nu R \mathrm{d}T \rightarrow \Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T \\ \mathrm{d}Q = C \mathrm{d}T \rightarrow Q = \int_{T_1}^{T_2} C \mathrm{d}T \end{array} \right.$$

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}$$


$$\left\{ \begin{array}{l} C_{V,m} = \frac{i}{2} R \\ C_{P,m} = C_{V,m} + R \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \nu C_{V,m} \\ C = \nu C_{P,m} \end{array} \right.$$

...

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$$

四、热力学第一定律对理想气体的应用

$$PV = \nu RT$$

1. 等容过程

特征: $dV=0$ $dA=0$

过程方程: $V = C_1$ 或 $\frac{P}{T} = C_2$

过程中吸热: $dQ = dE$

$$Q = \Delta E$$

内能增量: $\Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$

则: $Q = \Delta E = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$

或: $Q = \int dQ = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$

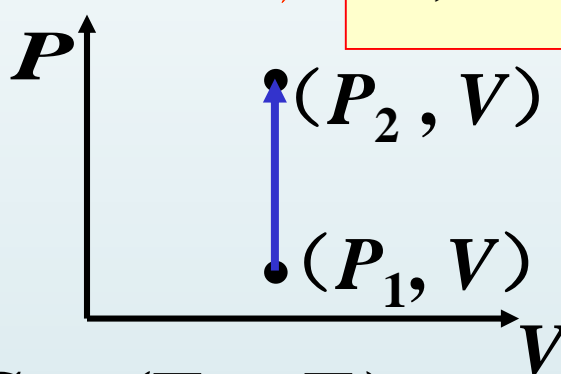
对外做功: $A = 0$



$$Q = \Delta E + A$$



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



可见: 等容过程中系统吸的热量全部用来增加内能。



2. 等压过程

设 ν 摩尔理想气体经历等压过程

特征: $dP = 0$

过程方程: $P = C_1$ 或 $\frac{V}{T} = C_2$

过程中吸热:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{P,m} dT = \frac{i+2}{2} R \nu (T_2 - T_1)$$

对外做功:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$$

内能增量:

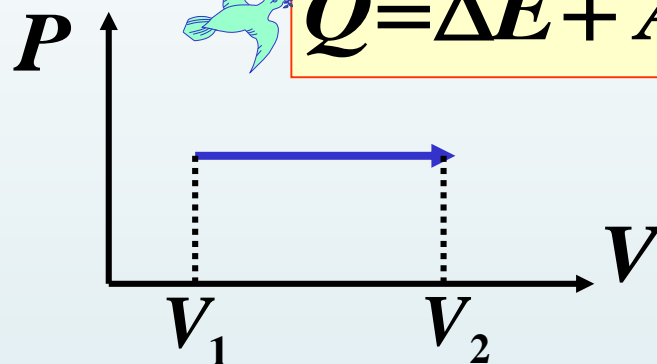
$$\Delta E = Q - A = \frac{i}{2} \nu R (T_2 - T_1) = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$



$$C_{P,m} = \frac{i+2}{2} R$$



$$Q = \Delta E + A$$



$$Q = \frac{i+2}{2} R \nu (T_2 - T_1)$$

$$A = \nu R (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$



$$Q = \Delta E + A$$



可见：

- (1) 在等容和等压两个等值过程中，均有 $\Delta E = C_{V,m} \nu (T_2 - T_1)$ ，是因为 ΔE 与过程无关。
- (2) 等压过程中，系统吸的热量一部分用来增加内能，一部分用来对外做功。

3. 等温过程



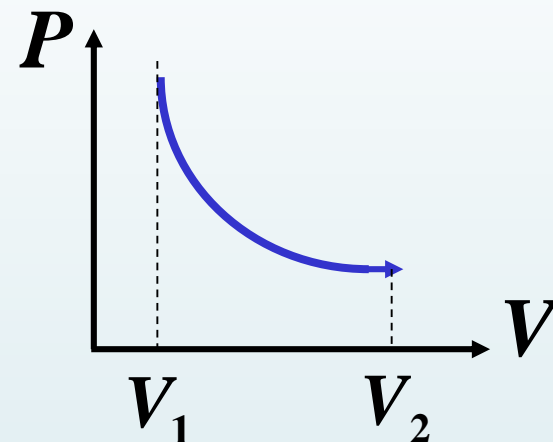
$$Q = \Delta E + A$$

特征: $dT = 0$

过程方程: $T = C_1$ 或 $PV = C_2$

内能增量: $\Delta E = 0$

过程中吸热: $Q = A$



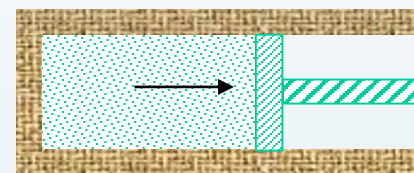
$$\begin{aligned} Q = A &= \int_{V_1}^{V_2} P dV \\ &= \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{1}{V} \nu RT \right) dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$$\because P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \therefore A = \nu RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

可见: 系统吸收的热量全部用来对外做功。

4. 绝热过程 —— 系统与外界无热交换的过程

绝热过程: $\left\{ \begin{array}{l} \text{准静态绝热过程} \\ \text{非准静态绝热过程} \end{array} \right.$



缓慢膨胀

1) 准静态绝热过程

特征: $\mathrm{d}Q = 0$ $\mathrm{d}E + \mathrm{d}A = 0$ $\mathrm{d}A = -\mathrm{d}E$

内能增量: $\Delta E = \frac{i}{2} \nu R \Delta T = \nu C_{V,m} \Delta T$

对外做功: $A = -\Delta E = -\nu C_{V,m} \Delta T$

吸热: $Q = 0$

结论: 当气体绝热膨胀对外做功时, 气体内能减少。



$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}A$$



$$\delta Q = dE + \delta A$$

2) 理想气体准静态绝热过程的过程方程

$$\delta Q = 0$$

$$\therefore dE + \delta A = 0$$

$$dE = \frac{i}{2} \nu R dT = \nu C_V dT \quad \delta A = P dV$$

$$\therefore \nu C_V dT + P dV = 0 \quad (1)$$

在过程中任一时刻理想气体的状态满足： $PV = \nu RT$

$$\text{于是有 } P dV + V dP = \nu R dT \quad (2)$$

从(1), (2)中消去 dT ，得：

$$(C_V + R) P dV + C_V V dP = 0$$

$$\text{即 } \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$\text{积分可得 } \ln P + \gamma \ln V = \text{常量} \quad \text{或} \quad PV^\gamma = C_1$$

$$C_V + R = C_P$$



$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$



$$PV = \nu RT$$

理想气体准静态绝热过程的过程方程：

同理还可得：

$$\left. \begin{aligned} PV^\gamma &= C_1 \\ V^{\gamma-1}T &= C_2 \\ P^{\gamma-1}T^{-\gamma} &= C_3 \end{aligned} \right\} \text{过程方程}$$

$$\left\{ \begin{aligned} P_1 V_1^\gamma &= P_2 V_2^\gamma \\ V_1^{\gamma-1} T_1 &= V_2^{\gamma-1} T_2 \\ P_1^{\gamma-1} T_1^{-\gamma} &= P_2^{\gamma-1} T_2^{-\gamma} \end{aligned} \right.$$

3) 等温线与绝热线的比较

考虑从 V_1 膨胀到 V_2 的准静态过程:

等温过程: 温度 T 不变

绝热过程: $Q = \Delta E + A = 0$

$$A = -\Delta E = -\nu C_{V,m} \Delta T$$

所以, 温度降低。


体积膨胀到 V_2 时, 考虑状态方程:

$$PV = \nu RT \quad P = nkT$$

系统经绝热过程到 V_2 时的温度比经等温过程的小, 故 P 也小。所以可如图所示划绝热线。

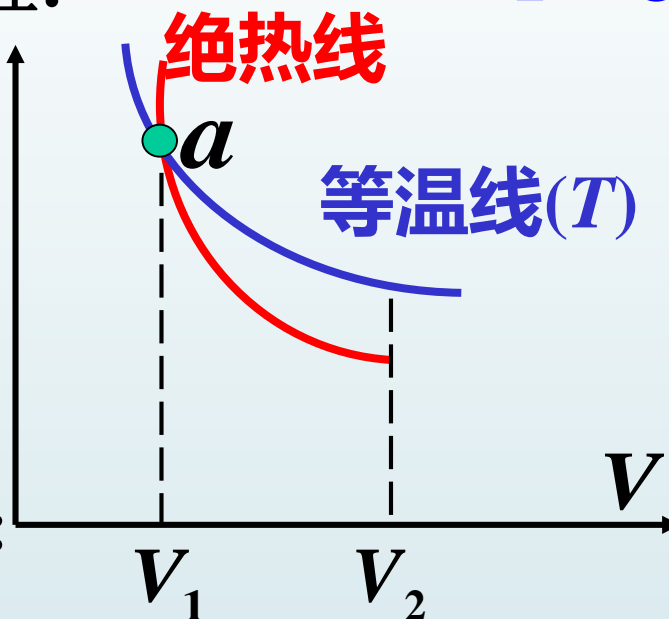
由上图知, 从相同的初态 a 作同样的体积膨胀时, 绝热过程的压强比等温过程的压强减少得多些。

(即: **系统作等温膨胀所做的功比绝热膨胀的功要多**)

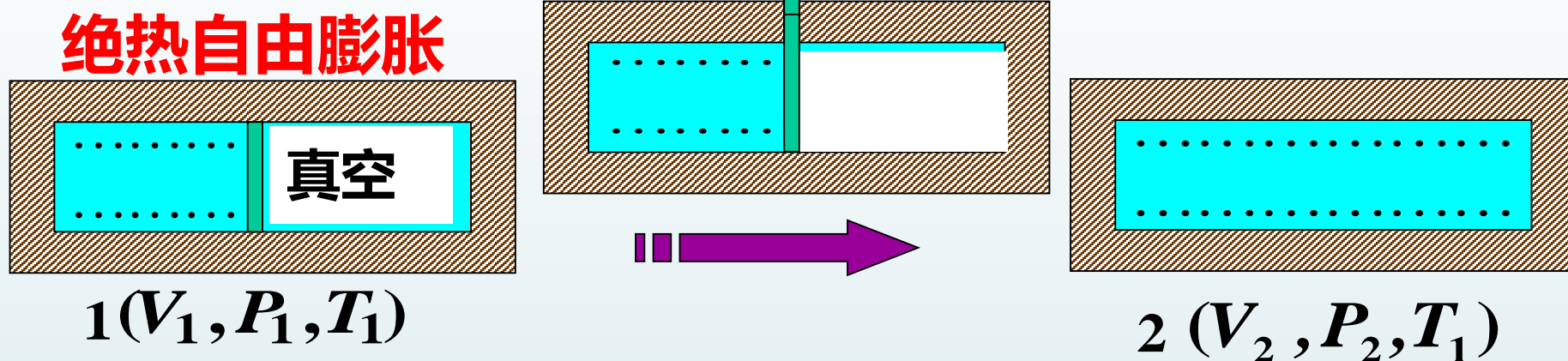

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma$$

$$PV^\gamma = C_1$$

$$T = C$$



4) 非准静态绝热过程



自由膨胀过程中每个时刻都不是平衡态，
但过程中：

$$A=0 \quad Q=0 \quad \therefore \Delta E = 0 \quad \text{则} \quad \Delta T = 0 \quad T_2 = T_1$$

$$\left. \begin{array}{l} P_1 V_1 = \nu R T_1 \\ P_2 V_2 = \nu R T_1 \end{array} \right\} P_1 V_1 = P_2 V_2 \xrightarrow{V_2 = 2V_1} P_2 = \frac{1}{2} P_1$$

注意：（1）尽管 $T_2 = T_1$ ，但此过程不是等温过程。

（2）由于是非准静态过程，所以绝热过程方程不适用。

例：一定量的理想气体，分别经历 abc ， def 过程。
这两过程是吸热还是放热？



$$Q = \Delta E + A$$

解： abc 过程

$$Q = \Delta E + A$$

ac 过程：(+) 0 (+)

abc 过程：(+) 0 (+)

\therefore 在 abc 过程

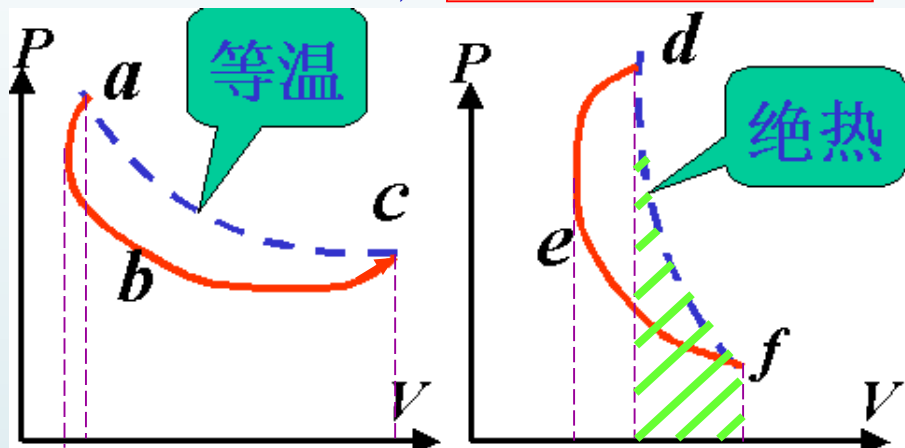
$Q > 0$ ，系统吸热。

def 过程： $Q = \Delta E + A$

df 过程： 0 (-) (+) $|\Delta E| = A$

def 过程： (-) 不变 变小

$\therefore Q < 0$ 系统放热。



A. 吸热

B. 放热

C. 不吸不放

D. 无法确定

5. 多方过程

理想气体在等温过程中进行着完全的功、热之间的转换，这时满足过程方程：

$$PV = \text{常量}$$

而在绝热过程中,气体与外界完全没有热交换，过程方程为：

$$PV^\gamma = \text{常量}$$

实际上：在压缩或膨胀时,气体所经历的过程常常是一个介于等温和绝热之间的过程, 过程方程常写为：

$$PV^n = \text{常量}$$

这种过程称为多方过程，其中的常数 n 称为多方指数。



$$PV = \nu RT$$

多方过程: $PV^n = \text{常量}$

$n=0$ ——等压过程

$n=1$ ——等温过程

$n=\gamma$ ——绝热过程 $(\gamma = \frac{C_P}{C_V})$

$n=\infty$ ——等容过程


若 $n=\infty$, 只有 $V=1$ 时过程方程才成立, 所以是 $V=1$ 的等容过程。

其实:

$$PV^n = C \rightarrow V = \left(\frac{C}{P}\right)^{\frac{1}{n}} \xrightarrow{n=\infty} 1$$

注意: 常数 n 取以上4种情况以外的其它值时为**多方过程**。

例：一理想气体在某过程中压强与体积满足关系
 $PV^2 = \text{常量}$ 。求此过程中气体的摩尔热容量 C_n 。

解： $C_n = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT}$ $dQ = dE + PdV$  $PV = \nu RT$

$$\because dE = \frac{i}{2} \nu R dT \quad \therefore dQ = \frac{i}{2} \nu R dT + PdV$$

对过程方程求微分, 得 $V^2 dP + 2PV dV = 0$

化简 $V dP + 2P dV = 0$

再对状态方程求微分, 得 $P dV + V dP = \nu R dT$

以上两式相减, 得 $P dV = -\nu R dT$

故: $dQ = (\frac{i}{2} - 1) \nu R dT$

代入第一个式子, 得: $C_n = (\frac{i}{2} - 1) R$