

§6 理想气体系统

§6.1 气体分子的无规则运动

物质由分子组成 \Rightarrow 体积太小 \Rightarrow 研究整个系统

利 悬浮在液体中的小颗粒, 可以观察到布朗运动

在碰撞中, 分子间仍然按动量守恒定律和能量守恒定律。

§6.2 理想气体系统状态描述

§6.2.1 平衡态

平衡态: 气体系统的宏观性质不随时间改变的状态

非平衡态: 描述平衡态, 非平衡时性质在不断变化。

§6.2.2 理想气体模型

~~气体系统~~

理想气体的微观模型: 不考虑气体分子的内部结构且忽略气体分子的大小。气体分子除了与其它分子碰撞的瞬间及与器壁碰撞的瞬间外都是自由运动: 分子碰撞是完全弹性碰撞。

§6.2.3 理想气体状态方程

对气体系统的实验表明: $pV = C_1$ (玻意耳-马略特定律)

质量一定时常量 C_1 与温度有关, 不同质量 C_1 也不同。

压强与气体温度呈线性关系: $p = p_0(1 + \beta t)$ 其中 t 为温度, 指 0°C 时的压强, β 是气体的膨胀系数。

对于理想气体, β 与气体种类及温度范围无关且 $\beta = \frac{1}{273}$

如果温度采用热力学标度: $\frac{p}{T} = C_2 \Rightarrow$ 质量体积固定 $p \propto T$

$V = V_0(1 + \alpha_V t)$ 其中 V_0 是 0°C 时的体积, α_V 是压强不变时的体积膨胀系数。

实验: 0°C 时各气体的 $\frac{1}{273}$

温度采用热力学标度 $\frac{p}{T} = C_2 \Rightarrow$ 压强不变质量不变 $V \propto T$

同温同压下, 温度, 压强不变时 $\frac{V}{n} = C_4 \Rightarrow V \propto n$

克拉珀龙给出: $pV = \frac{m}{M}RT = \nu RT$, p : 压强, V : 体积, T : 热力学温度, ν : 物质的量

热力学温度. K, 规定水的三相点的温度为 273.16K

摄氏温度指 0K. $T(K) = 273.15 + t(^{\circ}C)$

理想气体状态方程中, R 是一个常数. $R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \approx 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$.

§ 6.2.4 混合气体状态方程

设有 n 种气体, 第 i 种质量为 m_i , 摩尔质量 M_i , 摩尔数 ν_i . 分压强 p_i 有.

$$p = \sum_{i=1}^n p_i, p_i V = \frac{m_i}{M_i} RT = \nu_i RT.$$

$$\text{求和: } \sum_{i=1}^n p_i V = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} RT$$

§ 6.2.5 理想气体状态变化.

$(p_1, V_1, T_1) \Rightarrow (p_2, V_2, T_2)$ 都有

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{m}{M} R = \nu R$$

§ 6.2.6 理想气体的其它形式

$$pV = \frac{N}{N_A} RT = NkT$$

§ 6.2.7 实际气体系统

对于 1mol 的实际气体系统平衡态时.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT, \text{ 其中 } a, b \text{ 都是常量.}$$

对质量 m , 摩尔质量 M 的实际气体.

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V^2}\right)\left(V - \frac{m}{M} b\right) = \frac{m}{M} RT$$

§ 6.3 理想气体系统状态量的微观机制

§ 6.3.1 理想分子的运动服从统计性规律

$$\text{粒子数设为 } N, \text{ 为了求得 } \bar{A} = \frac{\sum_i N_i A_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i A_i}{N}$$

$$\bar{v} = \frac{\sum_i N_i v_i}{N} \Rightarrow \text{平均动能: } \bar{\epsilon}_v = \frac{1}{2} m_0 \bar{v}^2 = \frac{\frac{1}{2} m_0 \sum_i N_i v_i^2}{N}$$

§6.3.2 理想气体系统的压强

速度 v_i 的一组分子在一段时间 dt 内对面积 dA 的总冲量

$$2m v_{ix} N_i v_{ix} dt dA / V = 2 N_i m_0 v_{ix}^2 dA / V = 2 n_i m_0 v_{ix}^2 dt dA$$

因此在 dt 时间内该面积 dA 受到的冲量为

$$dI = \sum_i \frac{N_i}{V} m_0 v_{ix}^2 dt dA = \sum_i n_i m_0 v_{ix}^2 dt dA$$

$$dF = \frac{dI}{dt} = \sum_i \frac{N_i}{V} m_0 v_{ix}^2 dA = \sum_i n_i m_0 v_{ix}^2 dA$$

而压强 $\therefore P = \frac{dF}{dA} = \sum_i \frac{N_i}{V} m_0 v_{ix}^2 = m_0 \sum_i n_i v_{ix}^2$

则有: $p = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2}$

最后: $p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_t$

§6.3.3 混合气体系统压强

$$p = \frac{2}{3} (n_1 \bar{\epsilon}_{t1} + \dots + n_k \bar{\epsilon}_{tk}) = p_1 + \dots + p_k$$

§6.3.4 理想气体的温度

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_t = nkT, \quad \bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT$$

$$\Rightarrow \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad T \text{ 量越大速度越小}$$

§6.3.5 能量均分定理

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} kT, \text{ 其中 } \frac{1}{2} m_0 \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m_0 \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m_0 \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

对于不同分子: 如果某气体分子有 t 个平动自由度, r 个转动自由度

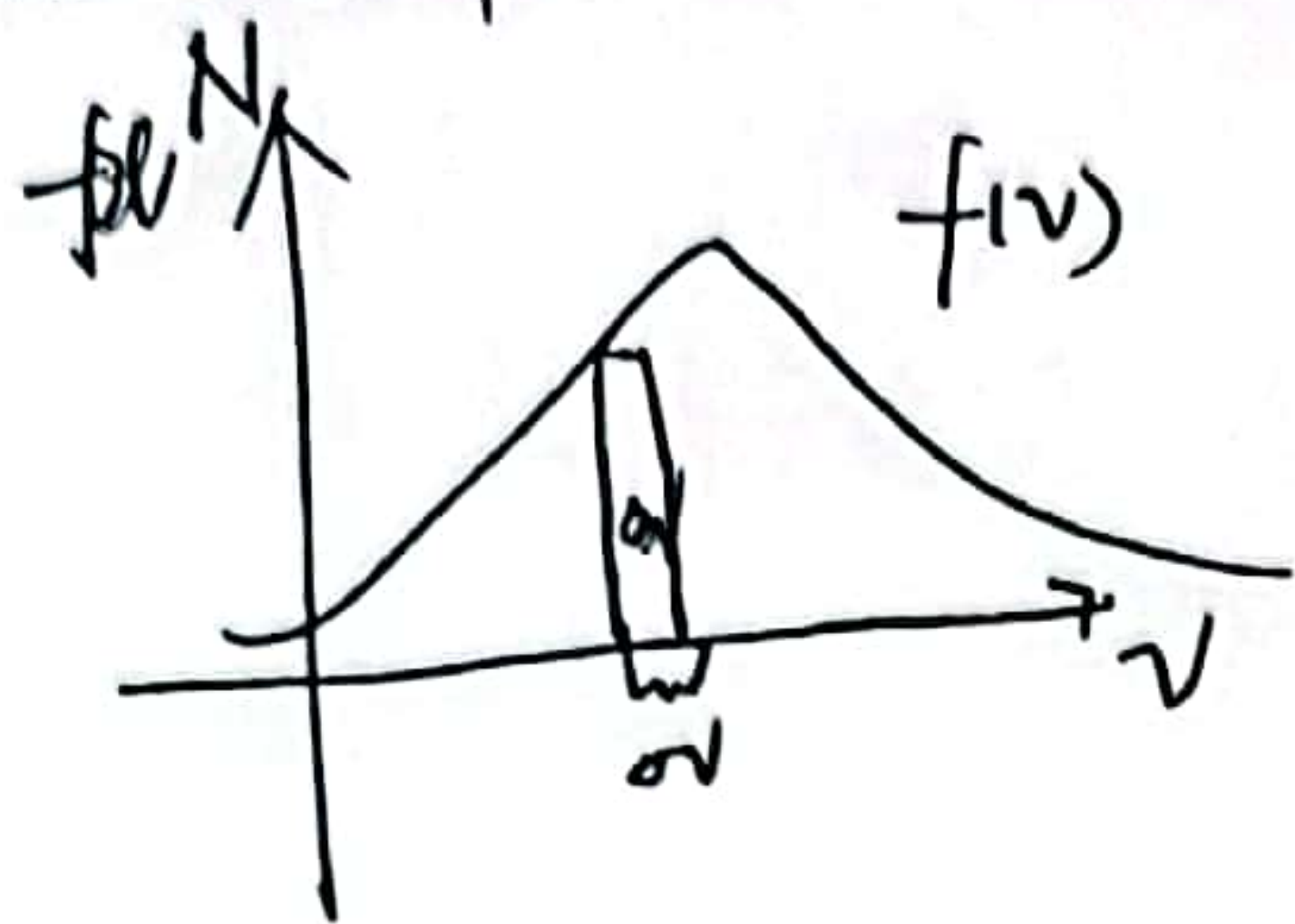
s 个振动自由度, 则平均动能 $\bar{\epsilon}_t = t kT / 2$ ~~$\bar{\epsilon}_t = r kT / 2$~~

$\bar{\epsilon}_r$ 均转动动能 $\bar{\epsilon}_s = s kT / 2$

$$\text{总动能 } \bar{\epsilon}_k = \bar{\epsilon}_t + \bar{\epsilon}_r + \bar{\epsilon}_s = \frac{1}{2} (t + r + s) kT = \frac{1}{2} i' kT, \quad i' = t + r + s$$

§6.4 气体系统中粒子的分布规律

§6.4.1 气体粒子的分布



$$\Rightarrow \frac{\Delta N}{N} = f(v) \cdot \Delta v \Rightarrow \frac{\Delta N}{N \Delta v} = f(v), \text{ 当 } \Delta v \rightarrow 0 \text{ 时}$$

~~有~~ $\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta v} = \frac{dN}{N dv} = f(v)$, 有 $\int_0^\infty f(v) dv = 1$

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

§6.4.2 麦克斯韦速率分布

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right)$$

$$\frac{dN}{N} = f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2kT}\right) dv$$

最概然速率: $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$, $f(v_p) = \left(\frac{8m_0}{\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-1}$

理想时

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

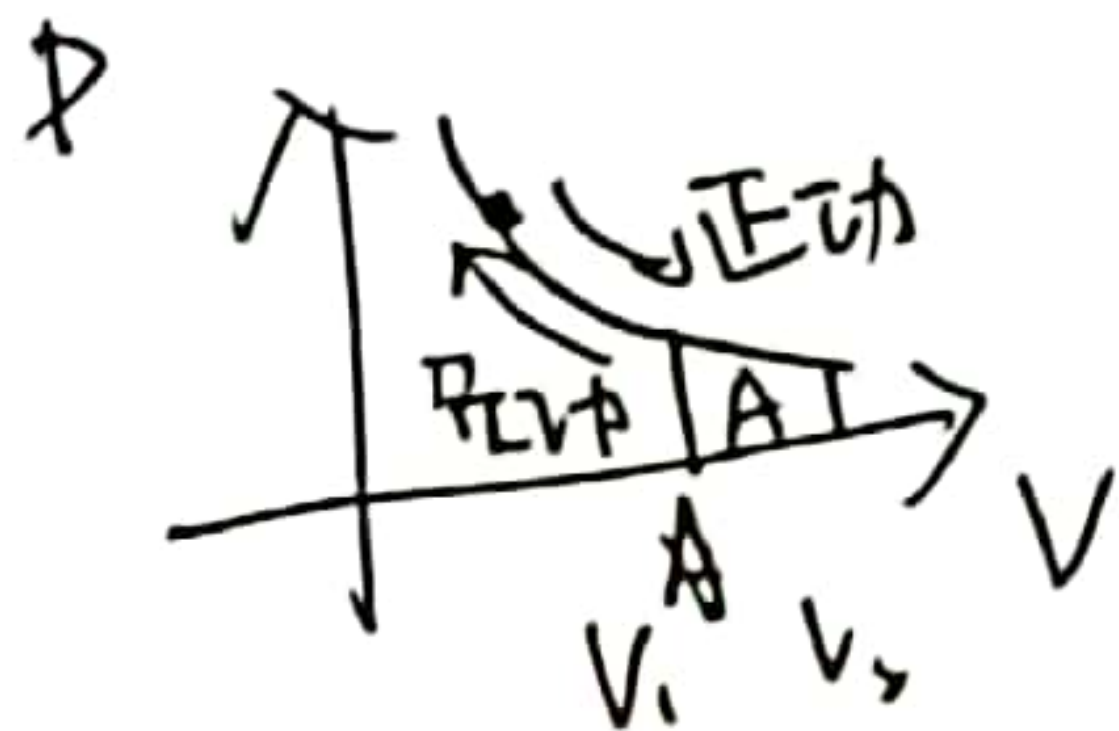
$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m_0}$$

§6.5 热力学第一定律

热力学过程: 热力学系统宏观状态参量随外界作用而变化的过程

§6.5.1 气体系统准静态过程的做功

气体做功为 $A = \int_{v_1}^{v_2} p(v) dv$



§6.5.2 气体系统准静态过程中的热量传递

向系统传递的热量与气体所经过的气体过程有关

§6.5.3 热力学系统的内能

对热力学系统做功可以改变热力学系统的宏观状态。

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

§6.5.4 热力学第一定律

热力学第一定律微分形式 $dE = dA' + dQ$

§6.5.5 理想气体系统的内能

$$E = N\bar{\epsilon} = N\bar{\epsilon}_{trk} + N\bar{\epsilon}_{sk} + N\bar{\epsilon}_{sp}$$

由能量均分定理:

$$\bar{\epsilon}_{trk} = \frac{t}{2} kT, \quad \bar{\epsilon}_{sk} = \frac{r}{2} kT, \quad \bar{\epsilon}_{sp} = \frac{s}{2} kT$$

§6.5.6 热力学系统的热容和摩尔热容

1. 热容: $C_x = \frac{Q_x}{\Delta T} = \frac{Q_x}{T_2 - T_1}$

单位质量的平均热容定义为平均比热容

$$\bar{C}_{x,m} = \frac{\bar{C}_x}{m} = \frac{Q_x}{m\Delta T}$$

单位摩尔 (1mol) 的平均热容和摩尔热容

$$\bar{C}_{x,m} = \frac{\bar{C}_x}{\nu} = \frac{Q_x}{\nu\Delta T}$$

热容是与过程有关的量

在 $T \sim T + \Delta T$ 内

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_x}{\Delta T} =$$

$$C_{x,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_x}{\Delta T \cdot \text{mol}}$$

$$E_{x,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_x}{\Delta T \cdot \nu \Delta T}$$

2. 理想气体系统定体摩尔热容

体积不变时, 气体系统不做功

$$C_{v,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_v}{\Delta T} = \frac{1}{\nu} \frac{dE}{dT}$$

其内能为 $E = \frac{i}{2} N k T = \frac{i}{2} \nu R T = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R T$

$$C_{v,m} = \frac{1}{\nu} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{\nu} \frac{d}{dT} \left(\frac{i}{2} \nu R T \right) = \frac{i}{2} R \Rightarrow \text{与系统温度无关 与气体分子种类有关}$$

$\Delta E = \nu C_{v,m} (T_2 - T_1)$ 通过始末温度确定系统内能的增量可以表示

3. 理想气体系统定压摩尔热容

p 不变时由 $pV = \nu R T$ 有 $p dV = \nu R dT$

则气体做功: $dA_p = p dV = \nu R dT$

$$C_{p,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q_p}{\Delta T} = \frac{1}{\nu} \frac{dA_p}{dT} + \frac{1}{\nu} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{\nu} (\nu R + \frac{i}{2} \nu R) = (\frac{i}{2} + 1) R = R + C_{v,m}$$

4. 比热容比

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{C_{v,m} + R}{C_{v,m}} = \frac{\frac{i}{2} R + R}{\frac{i}{2} R} = \frac{i+2}{i}$$

§6.5.7. 理想气体绝热自由膨胀

$$P_2 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} P_1$$

§6.6. 理想气体系统的准静态过程

§6.6.1 理想气体系统的准静态等体过程

体积不变, 由理想气体系统状态方程有:

$$p = \frac{\nu R}{V} T = \frac{\nu R}{V_0} T = \alpha T, p = \alpha T \Rightarrow \alpha \text{ 常量 } p \text{ 与 } T \text{ 有关}$$

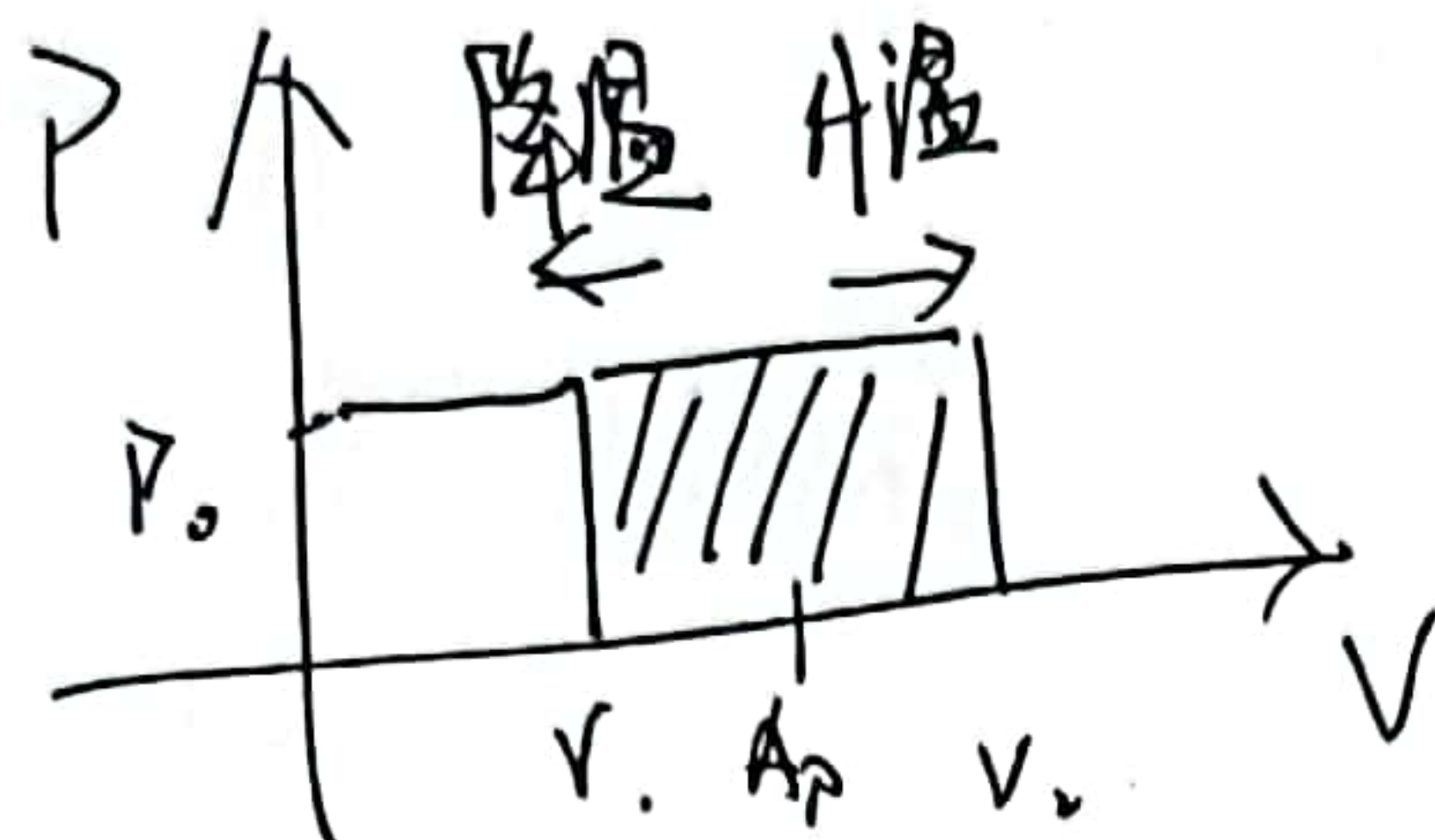
根据由热力学第一定律:

$$dQ_v = dE + dA_v = dE = \nu C_{v,m} dT = \frac{i}{2} \nu R dT$$

等体时热容: $C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \nu C_{v,m} = \frac{5}{2} \nu R$.

§6.6.2 理想气体系统的准静态等压过程
压强不变.

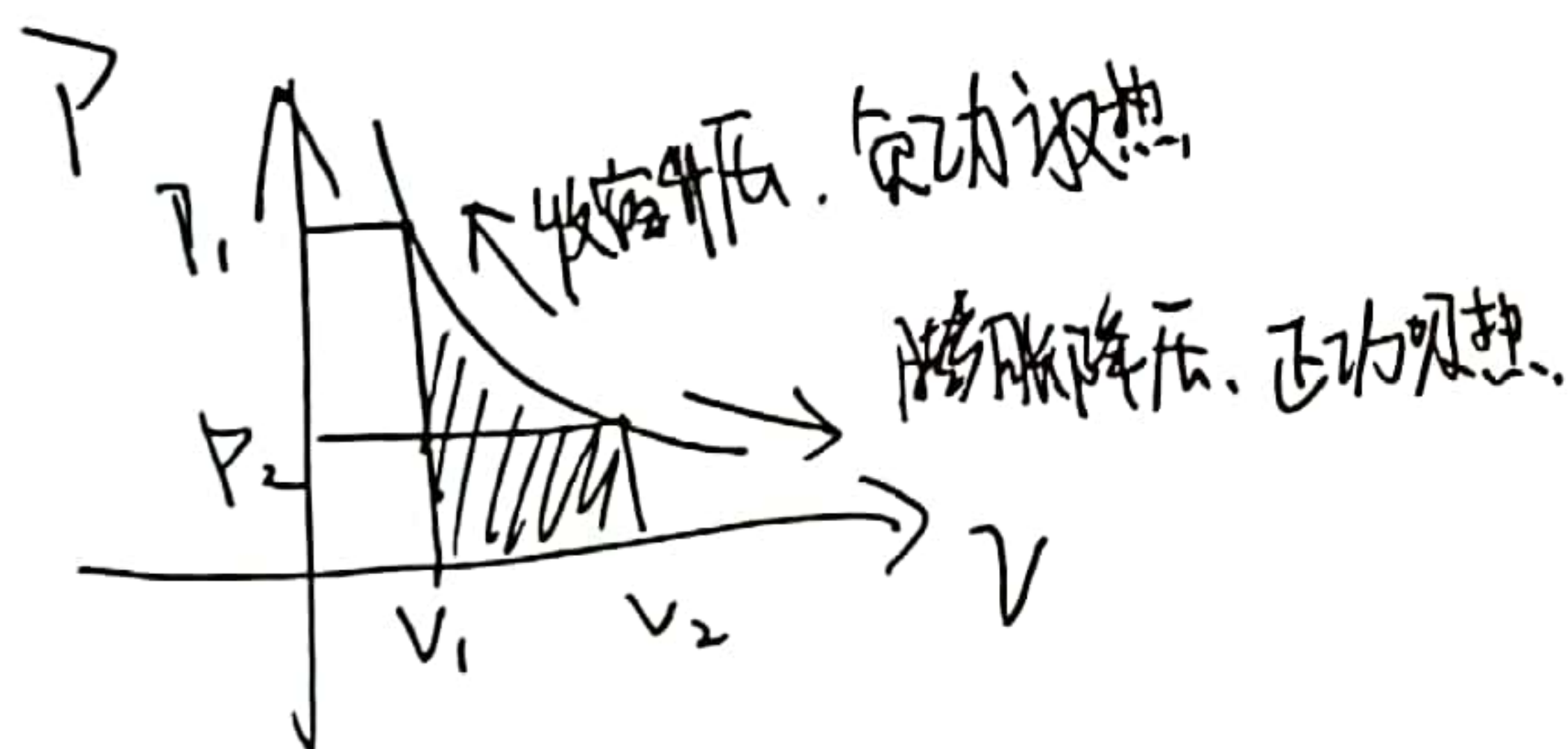
$$V = \frac{\nu R}{P} T = \alpha_2 T, \text{ 体积与温度相关}$$



§6.6.3 理想气体系统的准静态等温过程.

$$PV = \nu RT = \alpha_3$$

$$P = \frac{\alpha_3}{V}$$



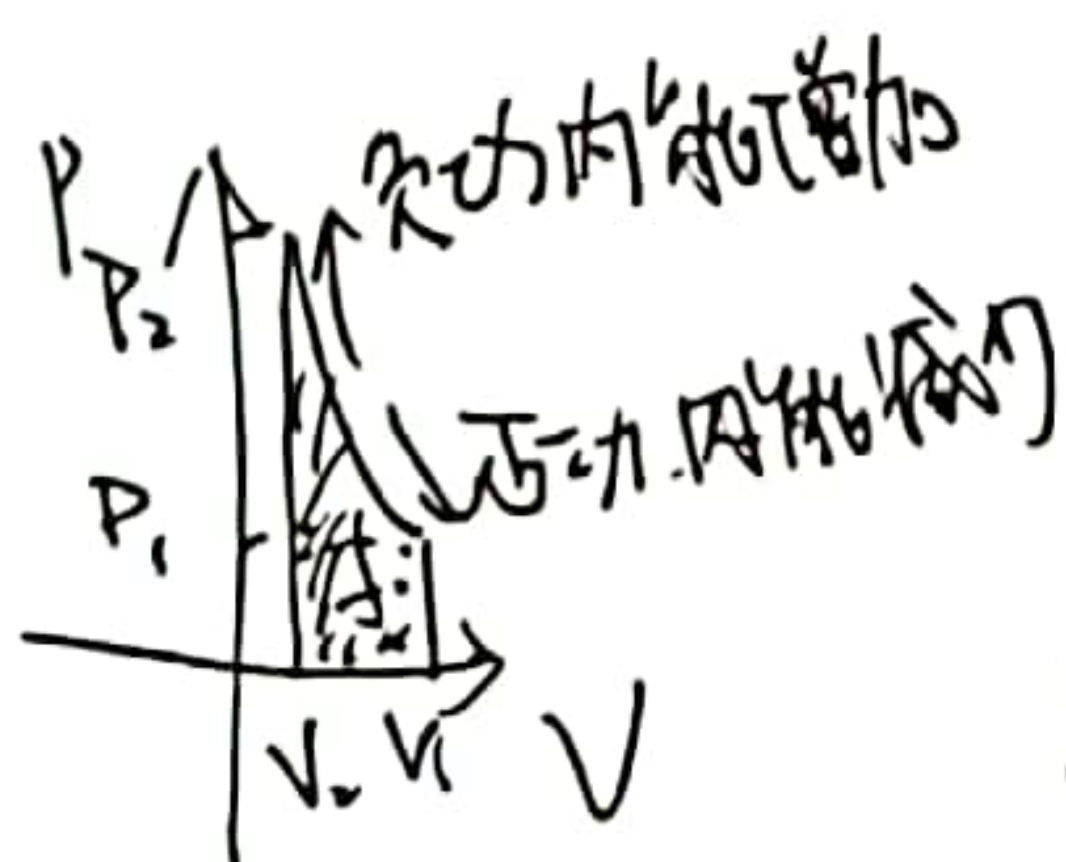
§6.6.4 理想绝热

系统做功为: $dA_Q = dQ - dE = -dE = -\nu C_{v,m} dT$, $dA_Q = -\nu C_{v,m} dT$

$$PV^\gamma = \alpha_4, P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} T = \alpha_5, TV^{\gamma-1} = \alpha_6$$

P-V图中为一条曲线段: 绝热线

$$P = \alpha_4 V^{-\gamma} = P_1 V_1^{-\gamma} V^{-\gamma} = P_1 (V_1/V)^\gamma$$



$$A_Q = \frac{1}{\gamma-1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$

§6.6.5 理想气体的准静态多方过程

$$(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$$

$$A_1 = \int p dV = \frac{1}{1-n} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{\nu R}{1-n} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta E = \nu C_{v,m} (T_2 - T_1) = \frac{\nu R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$Q_1 = A_1 + \Delta E = \frac{\gamma - n}{(1-n)(\gamma - n)} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$C_n = \frac{Q_1}{T_2 - T_1} = \frac{\gamma - n}{1 - n} \nu C_{v,m}$$

$$C_{n,m} = \frac{C_n}{\nu} = \frac{\gamma - n}{(\gamma - 1)(1 - n)} R, \quad C_{n,m} = \frac{\gamma - n}{1 - n} C_{v,m}$$

$n=0$, $C_{n,m} = C_{p,m}$, p 为常量, 为等压

$n=1$, $C_{n,m} = \infty$, pV 为常量, $T = \text{常量}$, 等温.

$n=\gamma$, $C_{n,m} = 0$, $pV^\gamma = \text{常量}$ 绝热.

$n=\infty$, $C_{n,m} = C_{v,m}$, $V = \text{常量}$ 等体

$n < 1$, 或 $n > \gamma$ 则 $C_{n,m} > 0$ 摩尔热容为正. 系统吸收热量温度升高.

$1 < n < \gamma$ 则 $C_{n,m} < 0$ 吸收热量温度↓ 放出热量温度↑

§6.7 理想气体系统的循环过程.

§6.7.1 热力学系统的循环

在一次循环做功量不同!

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

§6.7.2 卡诺热机循环



a→b: 等温膨胀. T_1 不变. $\Delta E=0$ 对外做功 $A_{12}>0$ 吸热 $Q_{12}>0$

$$\text{有 } Q_{12}=A_{12}=\int p dV=\int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

b→c: 绝热膨胀 $T_1 \downarrow T_2$ $\Delta E<0$ 对外做功 $A_{12}>0$

$$A_{12}=-\Delta E_{12}=-\nu C_{V,m}(T_2-T_1)=\nu C_{V,m}(T_1-T_2)$$

c→d: 等温收缩 T_2 不变 $\Delta E=0$ 对外做负功 $A_{23}<0$ 放热 $Q_{23}<0$

$$Q_{21}=A_{21}=\nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

d→a: 绝热收缩 $T_2 \uparrow T_1$ $\Delta E_{22}>0$ $A_{22}<0$

$$A_{22}=-\Delta E_{22}=-\nu C_{V,m}(T_1-T_2)=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$$

一次循环从高温热源向低温热源放热.

$$Q_1=Q_{12}=\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2=|Q_{21}|=\nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_4}$$

$$A=Q_1-Q_2=\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_2 \ln \frac{V_1}{V_4}$$

$$\text{有 } \eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}, \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \eta_c = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

§6.7.3 卡诺循环判论

$$Q_1 = -Q_{11} = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta_c = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$