

第3章 气体动理论

一) 理想气体状态方程

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mol}}} RT = \nu RT$$

$$k = R / N_A$$

$$p = nkT$$

$$\rho = \frac{m}{V} = nm_{\text{分}}, \quad M_{\text{mol}} = N_A m_{\text{分}}, \quad n = \frac{N}{V}$$

二) 重要的统计规律

1) 理想气体压强公式

分子质量

$$p = \frac{1}{3} mn \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t \quad \bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

2) 理想气体温度公式

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

3) 能均分原理: 在温度为 T 的平衡态下, 气体分子的每个自由度上的平均动能都相等, 都等于 $\frac{1}{2}kT$

分子的平均总动能 $\bar{\varepsilon}_k = \frac{i}{2}kT = \frac{t+r+s}{2}kT$

刚性分子 ($s = 0$)

理想气体的内能 = 所含分子自身各种形式动能的总和

$$E = \sum \bar{\varepsilon}_k = N\bar{\varepsilon}_k$$

$$E = \frac{i}{2}\nu RT \quad M \text{ kg} \quad E = \frac{M}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

三) 速率分布函数

$$f(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

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

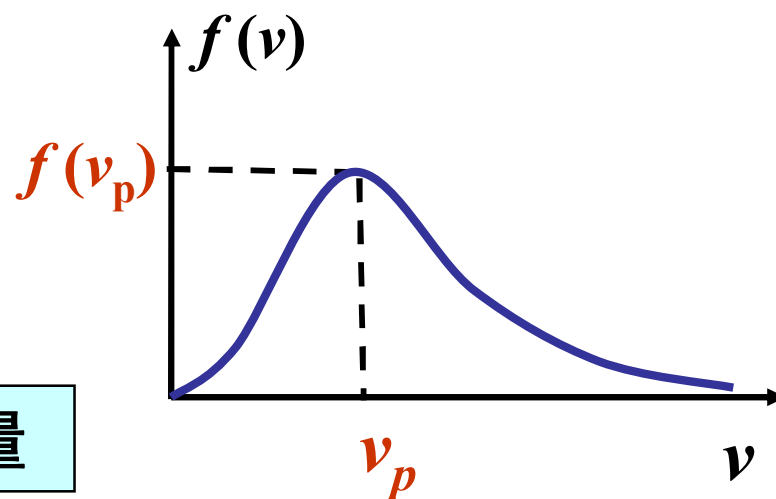
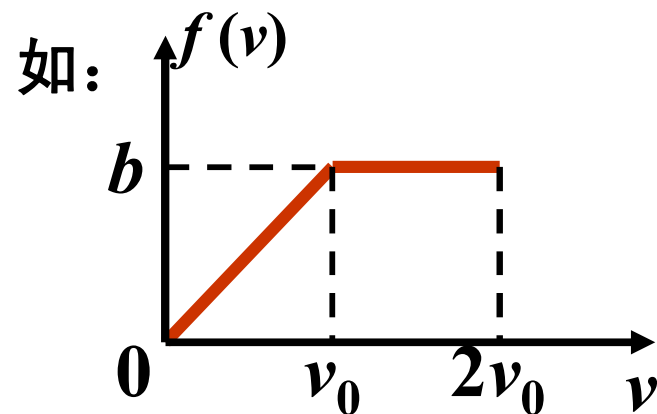
速率 v 附近单位速率区间内分子数
占总分子数的百分比。或某分子出
现在 v 附近单位速率间隔内的概率

麦克斯韦速率分布函数：

理想气体在无外场的平衡态

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

分子质量



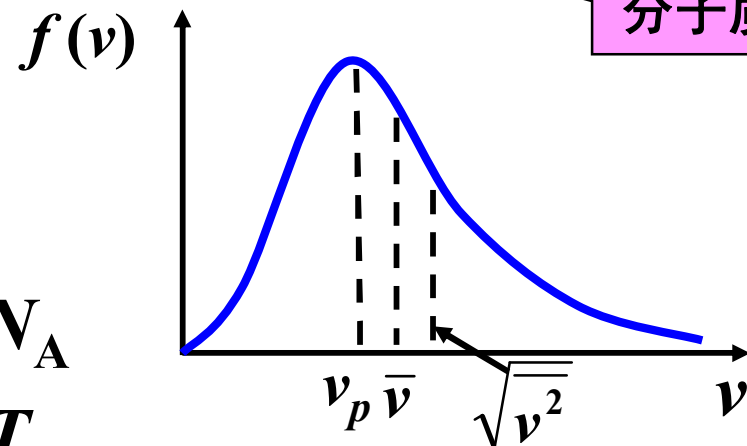
四) 三种速率 (理想气体、平衡态)

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{\text{mol}}}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$$

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}}$$

$$\sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{M_{\text{mol}}}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}} \quad \begin{aligned} k &= R / N_A \\ p &= nkT \end{aligned}$$



$$v_p < \bar{v} < \sqrt{v^2}$$

平衡态分子速度的统计假设

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$$

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

第4章 热力学第一定律

$$Q = \Delta E + A$$

一、 ΔE 、 A 、 Q 的计算（理想气体、准静态）

1、理想气体内能 $\Delta E_{\text{内}} = \frac{i}{2} \nu R \Delta T$ $\Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$

理想气体内能是温度 T 的单值函数, 是态函数

2、系统对外做功 $A = \int \mathrm{d}A = \int_{V_1}^{V_2} p \mathrm{d}V$

在 $p - V$ 图中, 可用过程曲线下的面积表示。

$\mathrm{d}A > 0$, 系统对外作正功

$\mathrm{d}A < 0$, 系统对外作负功

3、系统从外界吸热 Q

$$Q = \nu C_{V,m} \Delta T \quad \text{等容}$$

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

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

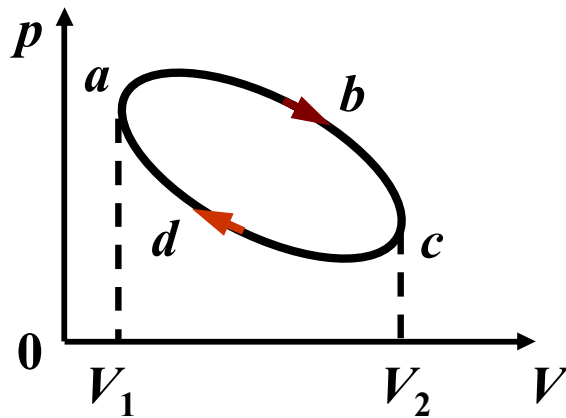
$$Q = \nu C_{P,m} \Delta T \quad \text{等压}$$

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

$$Q = \Delta E + A$$

$dQ > 0$ 表示系统从外界**吸热**；

$dQ < 0$ 表示系统向外界**放热**。



正循环

正循环过程系统**对外做净功**

$$A_{\text{净}} = A_1 + A_2 = A_1 - |A_2| > 0$$

正循环过程系统**净吸热**

$$Q_{\text{净}} = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| > 0$$

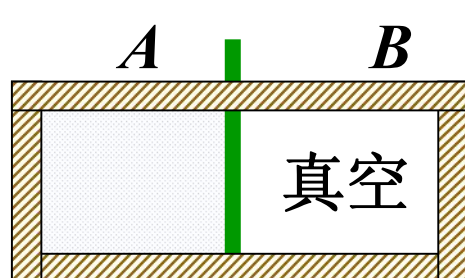
二、理想气体绝热过程

1、准静态绝热过程

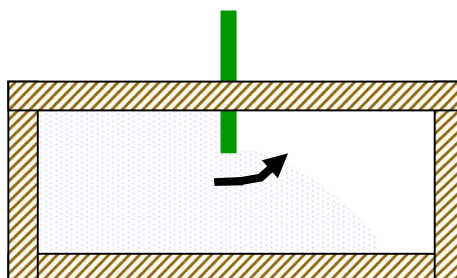
$$\begin{aligned} p V^\gamma &= C_1 \\ T V^{\gamma-1} &= C_2 \\ p^{\gamma-1} T^{-\gamma} &= C_3 \end{aligned}$$

绝热过程方程

2、绝热自由膨胀过程



平衡态
(T_1, V_1, p_1)



非平衡态



平衡态
($T_1, 2V_1, \frac{1}{2} p_1$)

$$Q = 0$$

$$A = 0$$

$$\Delta E = 0$$

$$T_1 = T_2$$

不是等温过程, 不是准静态绝热过程, 不能用绝热过程方程

$$Q = \Delta E + A$$

理想气体准静态过程

$$pV = \nu RT$$

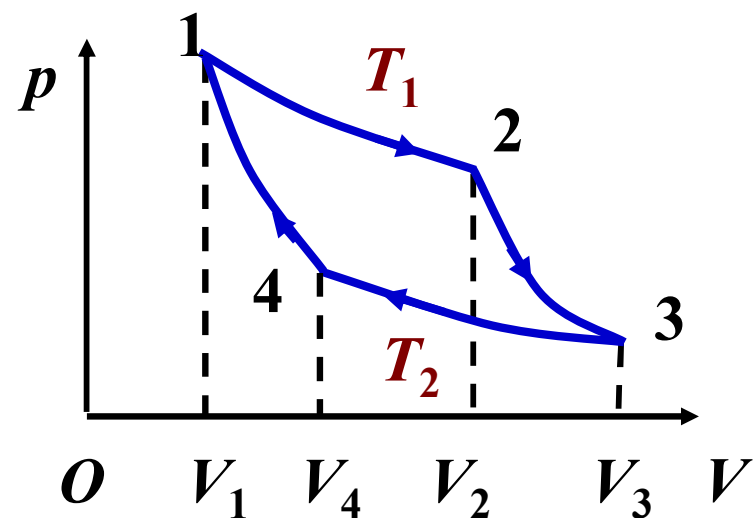
过程	过程方程	A	Q	ΔE	热一律
等容	$p/T=C$	0	$=\nu C_v \Delta T$ $=\Delta E$	$=\nu \frac{i}{2} R \Delta T$ $=\nu C_v \Delta T$	$Q = \Delta E$
等压	$V/T=C$	$= p(V_2 - V_1)$ $= \nu R \Delta T$	$=\nu C_p \Delta T$ $=\Delta E + A$	$=\nu \frac{i}{2} R \Delta T$ $=\nu C_v \Delta T$	$Q = \Delta E$ $+ A$
等温	$pV = C$	$= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $= \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q = A$ $= \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	$Q = A$
绝热	$pV^\gamma = C_1$ $TV^{\gamma-1} = C_2$ $p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C_3$	$= \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$ $= -\nu C_v \Delta T$	0	$= \nu C_v \Delta T$ $= -A$	$\Delta E + A$ $= 0$

三、 循环过程 卡诺循环

$$\Delta E = 0, \quad Q_{\text{净}} = A_{\text{净}} \quad Q_1 - |Q_2| = A_{\text{净}} = A_1 - |A_2|$$

$$\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

$$\text{卡诺循环: } \eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



第 4 章 热力学第二定律

一、热力学第二定律的表述

- ★ 克劳修斯表述：热量不能 自动地 由低温物体传向高温物体
- ★ 开尔文表述：不可能从 单一热源 吸收热量使之完全变成有用功而不产生其它影响

二、熵

1、玻耳兹曼熵公式

$$S = k \ln \Omega$$

熵是系统内分子热运动无序性的量度，是系统状态的函数

2、克劳修斯熵定义：

当系统由平衡态1过渡到平衡态2时，熵的增量等于系统沿任意可逆过程由状态1到状态2的 dQ/T 的积分。

$$S_2 - S_1 = \int_{1 \text{ (可逆)}}^2 \frac{dQ}{T}$$

理想气体：初态 $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow$ 末态 (p_2, V_2, T_2)

$$\Delta S = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

- ◆ **熵是态函数**：当系统从初态变化到末态（均为平衡态），不管经历了什么过程，也不管这些过程是否可逆，熵变总是定值（只决定于初、末两态）。
- ◆ **计算熵变只能沿可逆过程**：当系统经一不可逆过程由初态变化到末态，不能沿此路径计算熵变。此时可人为设计一可逆过程。

可逆过程 无摩擦 + 准静态过程

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0$$

“ > ” 孤立，自然
“ = ” 孤立，可逆