

大学物理A1

——热学部分

教师：冯云鹏

2020-05-10

基本概念:

■ **热力学系统:** 要含有大量原子、分子或其它微观粒子, 体积有限的宏观物体。热力学研究的对象。

■ **外界:** 热力学系统以外的物体。

■ **系统分类:**

1. 孤立系统: 无物质、能量的交换。
2. 封闭系统: 有能量交换, 无物质交换。
3. 开放系统: 既有物质交换又有能量交换。

按系统组成的化学成分分:

单元系: 由一种化学成分组成的系统
如氧气

多元系: 由多种化学成分组成的系统
如空气

按系统组成均匀性分:

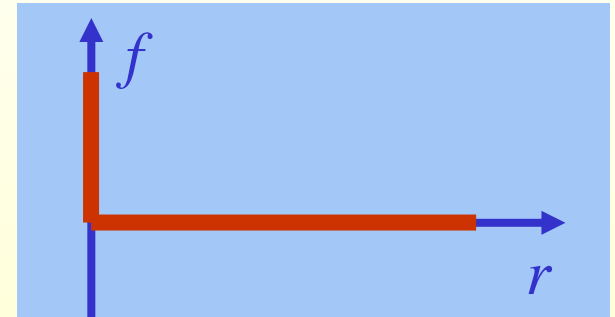
单相系: 由单一均匀成分构成的系统
如水。

多相系: 由多个均匀成分组合的系统
如水与水蒸汽组合的系统

■ **理想气体**：在各种压强下都严格遵守玻意耳定律的气体。

对单个分子的力学性质的假设

- 分子当作质点，不占体积；
- 分子之间及分子与器壁间除碰撞的瞬间外，无相互作用力；
- 弹性碰撞(动能守恒)；
- 分子运动服从牛顿力学。

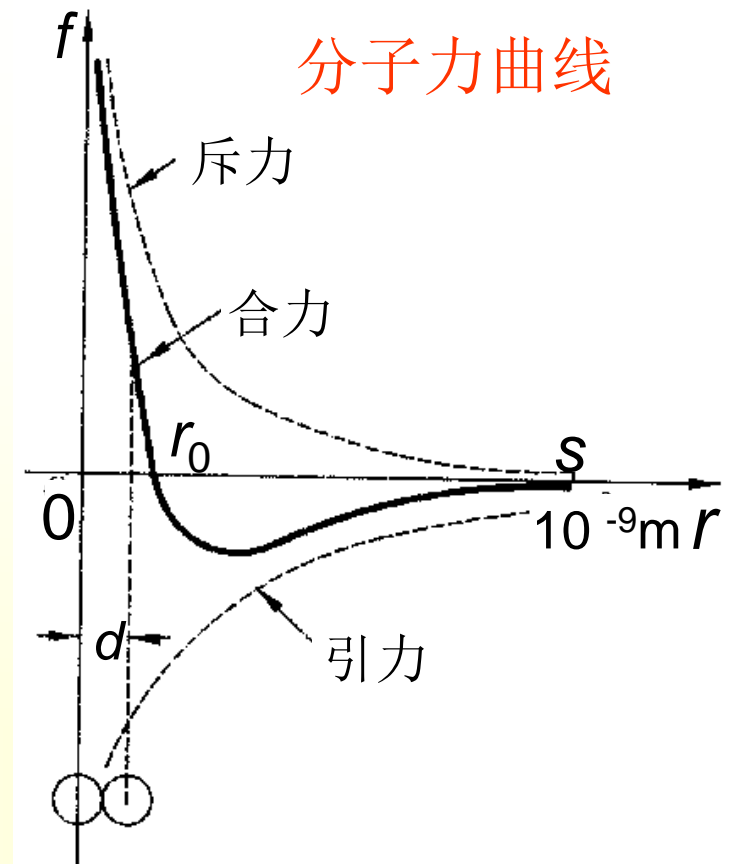
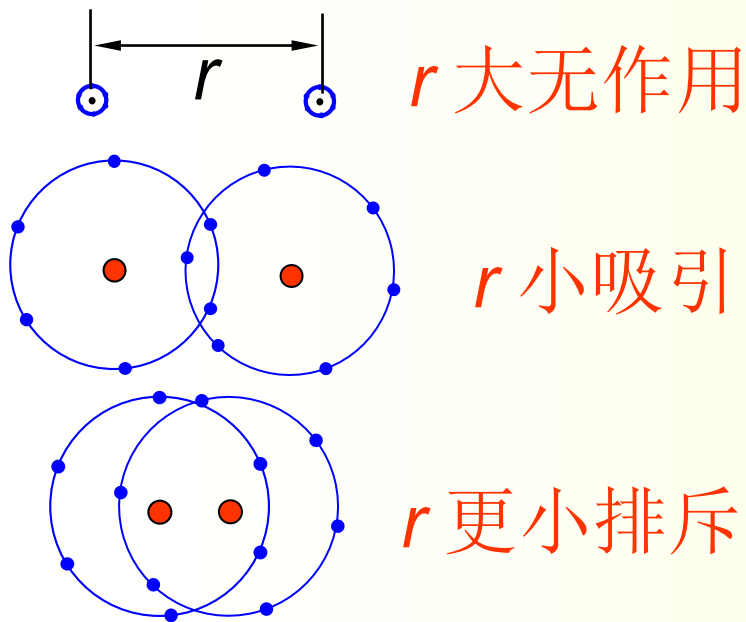


理想气体分子像一个个极小的彼此间无相互作用的
遵守牛顿力学规律的弹性质点

温度不太低，压强不太高的实际气体可视为理想气体

气体分子间的作用力

分子间的作用力十分复杂。不过总的来说，分子力基本上是电磁力。



d — 分子有效直径 ($\sim 10^{-10}\text{m}$)

r_0 — 平衡距离 ($\sim d$)

s — 有效作用距离 ($\sim 10^2 d$)

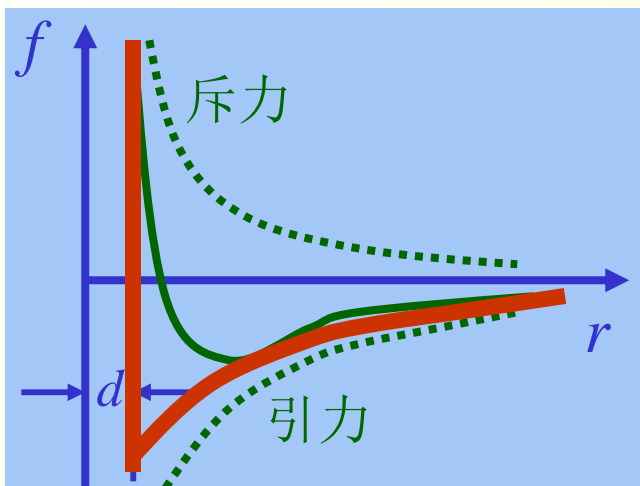
范德瓦耳斯方程（实际气体的状态方程） 了解

- 理想气体：刚性质点模型（无相互作用，质点）



$$PV = nRT$$

- 实际气体：存在分子间力（相互吸引的刚性球）



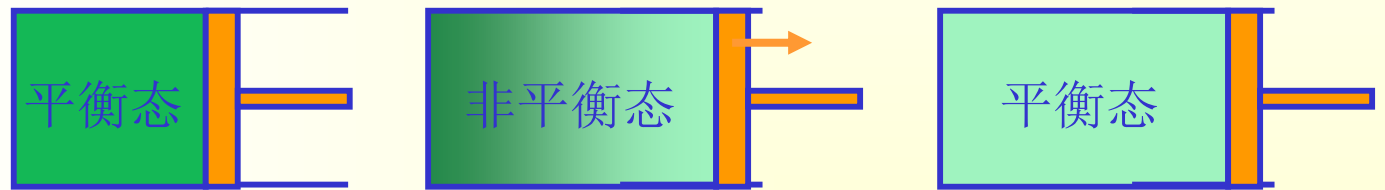
$$(P + a/V^2) (V - b) = nRT$$

内压强
修正

刚性球
修正

■ **平衡态**：系统内部没有宏观的粒子和能量流动，其宏观性质不随时间改变。是一种**动态平衡**，并伴随**涨落**。

■ **非平衡态**：当处在平衡态的系统受到外界影响时，内部会出现宏观的粒子和能量流动，此时系统处在非平衡态。



■ **平衡态原理**：一个孤立的热力学系统，不管它原来处在什么状态，总会自发地趋向平衡态，并保持这个状态不变。

■ **热平衡**

■ **热力学过程**：热力学系统从一个状态变化到另一个状态。发生原因：偏离平衡条件。

■ **平衡条件**：系统和外界处于力学、热学、相和化学平衡

热力学过程 { 准静态过程
非准静态过程

非准静态过程：其中间状态都是**非平衡态**，系统没有统一的参量，所以不能用状态参量来描述。**弛豫时间 τ** 。

准静态过程：如果实际过程无限缓慢进行时，即过程中每一中间状态都无限接近平衡态。

- 准静态过程与非准静态过程区别：过程进行的快慢；
- 准静态过程是一种理想情况，人工方法获得；
- 自发过程是非准静态过程。

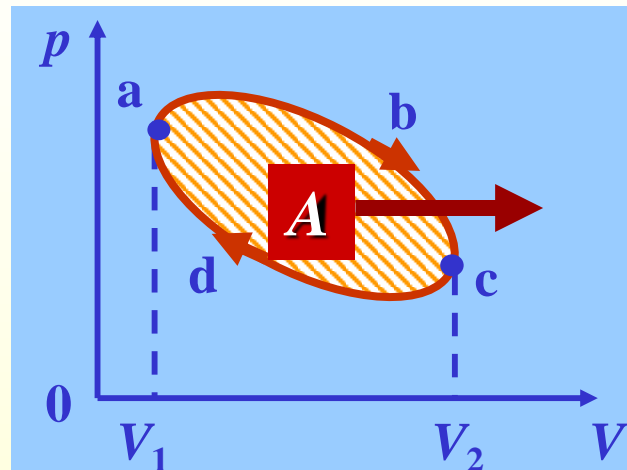
■ **循环过程**：一系统(或工质)，经历一系列变化后又回到初始状态的整个过程叫循环过程，简称循环。准静态循环过程可在状态图上表现为一闭合曲线

$a \Rightarrow b \Rightarrow c$ ，膨胀，对外做功 A_1 ；

$c \Rightarrow d \Rightarrow a$ ，外界对系统做功 $|A_2|$ ；

循环过程总功(净功) $A = A_1 - |A_2|$

等于 p - V 图上闭合曲线围的面积。



热机：循环沿顺时针方向，正循环(热循环)，系统对外界做净功 A ；

制冷机：循环沿逆时针方向，逆循环（致冷循环），外界对系统做净功 A 。

■可逆与不可逆过程：设一个热力学系统由某一状态出发，经过一个过程达到另一状态。

1. 若存在另一过程，它能使系统和外界完全复原（系统回到初态，同时消除了原过程对外界引起的影响），则原来的过程称为可逆过程。反之，如果用任何方法都不能使外界与系统完全复原，则称之为不可逆过程
2. 不可逆过程不是不能在相反方向进行的过程，关键是不能自发地进行。
3. 上述不可逆过程都是宏观过程，系统中包含大量分子。
4. 可逆过程发生的条件：
 - (1) 过程为无限缓变过程；
 - (2) 无耗散力作功。

气体动理论

一、理想气体状态方程：

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

$$P = nkT \quad (k = \frac{R}{N_A})$$

压强公式的推导

压强

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

温度

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

内能

$$E = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT$$

$$E = \frac{1}{2} \nu RT$$

从宏观和统计两个方面理解三个概念的物理意义！

宏观量 T 是标志分子热运动剧烈程度的物理量，
分子无规则运动越剧烈，气体的温度越高。

分子平均平动
动能

例：A、B两容器分别装有两种不同的理想气体，A的容积是B的两倍，A容器内分子质量是B容器分子质量的1/2。两容器内气体的压强温度相同，(如用 n 、 ρ 、 M 分别表示气体的分子数密度、气体质量密度、气体质量)则 (**D**)

$$p = nkT \Rightarrow n_A = n_B$$

$$\rho = nm_0 \Rightarrow \rho_A = \frac{1}{2}\rho_B$$

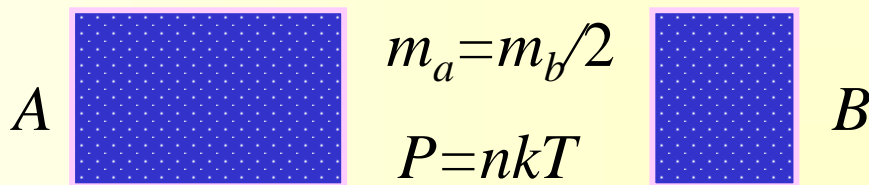
$$\text{质量 } M = \rho V \Rightarrow M_A = M_B$$

(A) $n_A = 2n_B$, $\rho_A = \rho_B$, $M_A = 2M_B$.

(B) $n_A = n_B/2$, $\rho_A = \rho_B/4$, $M_A = M_B/2$

(C) $n_A = n_B$, $\rho_A = 2\rho_B$, $M_A = 4M_B$

(D) $n_A = n_B$, $\rho_A = \rho_B/2$, $M_A = M_B$.



道尔顿分压定律:

- 混合气体的压强等于组成混合气体的各成分的分压强之和
- (几种温度相同的气体混于同一容器中, 各气体的平均平动动能相等)

$$p = \frac{2}{3}(n_1 + n_2 + \cdots)\overline{\varepsilon_t} = \frac{2}{3}n_1\overline{\varepsilon_{t1}} + \frac{2}{3}n_2\overline{\varepsilon_{t2}} + \cdots = p_1 + p_2 + \cdots$$

例: 处于平衡状态的 A、B、C 三种理想气体, 储存在一密闭的容器内, A 种气体分子数密度为 n_1 , 其压强为 P_1 , B 种气体的分子数密度为 $2n_1$, C 种气体的分子数密度为 $3n_1$, 则混合气体压强为:

$$p = p_1 + 2p_1 + 3p_1$$

[A]

(A) $6P_1$

(B) $5P_1$

(C) $3P_1$

(D) $2P_1$

二、 能量均分定理： 定理内容； 自由度*i*的计算

每一个自由度的平均动能 $\frac{1}{2}kT$

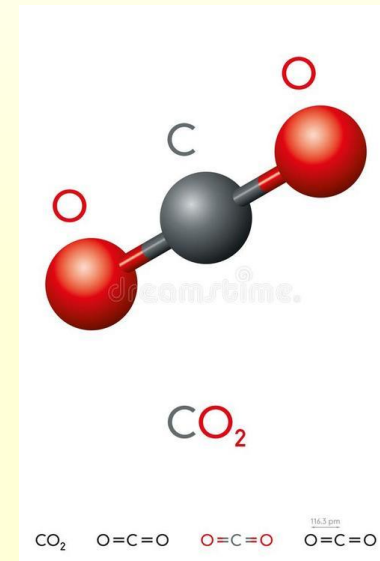
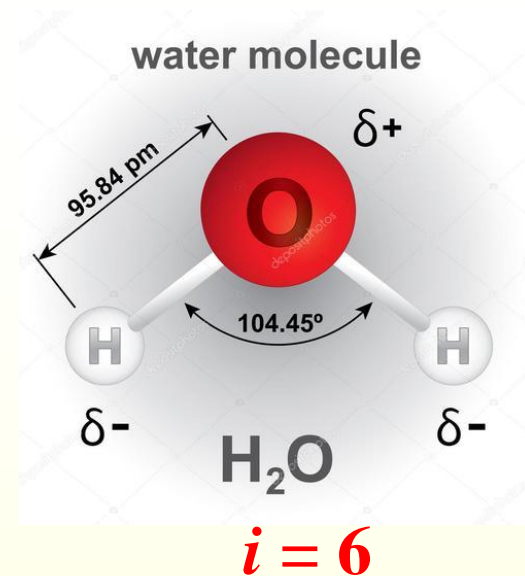
一个分子的总平均动能 $\bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2}kT$

1mol理想气体的内能为 $E_0 = N_0(\frac{i}{2}kT) = \frac{i}{2}RT$

一定质量理想气体的内能为 $E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2}RT$

会计算理想气体的内能。

分子	单原子	双原子	多原子
自由度 <i>i</i>	3	5	6
分子的平均平动动能	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$
分子的平均转动动能	0	$\frac{2}{2}kT$	$\frac{3}{2}kT$
分子的平均动能	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{5}{2}kT$	$3kT$
理想气体内能 <i>E</i>	$\nu \cdot \frac{3}{2}RT$	$\nu \cdot \frac{5}{2}RT$	$\nu \cdot 3RT$



三、速率分布函数

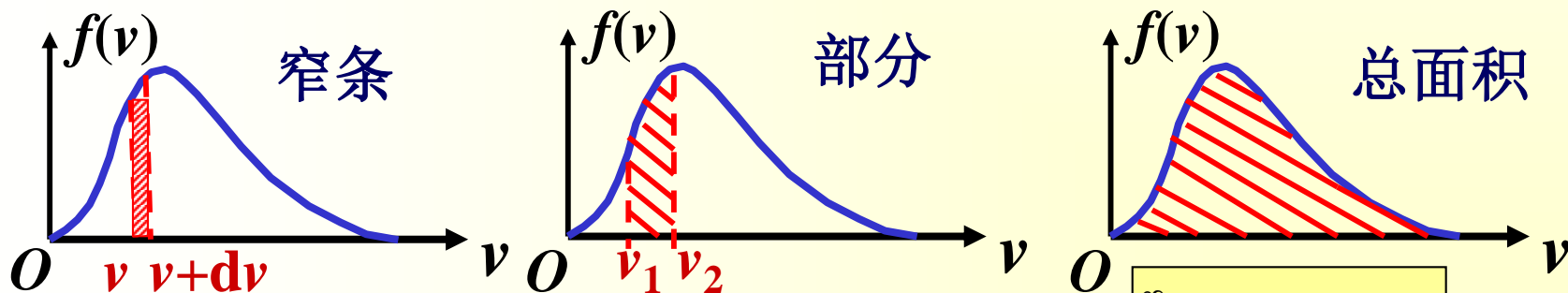
$$f(v) = \frac{dN}{Ndv}$$

理解分布函数和速率分布曲线的物理意义！

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

- (1) 分布在速率 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的百分比；
- (2) 对单个分子来说，它表示分子具有速率在该单位速率间隔内的概率。

麦氏速率分布曲线



曲线的物理意义？
曲线下包围的面积的物理意义？

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

归一化条件

$f(v)$ 是速率分布函数，试说明下列各表达式的物理意义。

(1) $Nf(v)$ 速率在 v 附近单位速率间隔内的分子数

(2) $f(v)dv$ 速率在 v 附近 dv 速率间隔内的分子数
占总分子数的比例。

(3) $\int_0^{\infty} vf(v)dv$ 平均速率

(4) $\int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 f(v)dv$ 平均平动动能

(5) $\int_0^{\infty} f(v)dv = 1$ 归一化条件，所有速率区间内的分子数占总分子数的比例之和为1。

$$(6) f(v_p)dv$$

最概然速率 v_p 附近 dv 速率间隔的分子数占总分子数的比例。

$$(7) N \int_0^{v_p} f(v)dv$$

速率小于最概然速率 v_p 的分子数。

$$(8) \int_{v_p}^{\infty} f(v)dv$$

$v \geq v_p$ 的分子数占总分子数的比例。

$$(9) \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v)dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv}$$

速率为 v_1 到 v_2 的分子的平均速率。

$$(10) \frac{1}{2} Nm \int_{v_1}^{v_2} \underbrace{v^2}_{V_{rms}^2} f(v)dv$$

速率为 v_1 到 v_2 的分子的总平动动能。

三种速率

最概然速率:

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

讨论速率分布时应用，它给出了 $f(v)$ 极大值的位置，随温度增高而向 v 增大的方向移动。

平均速率:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

讨论平均自由程时应用。

方均根速率:

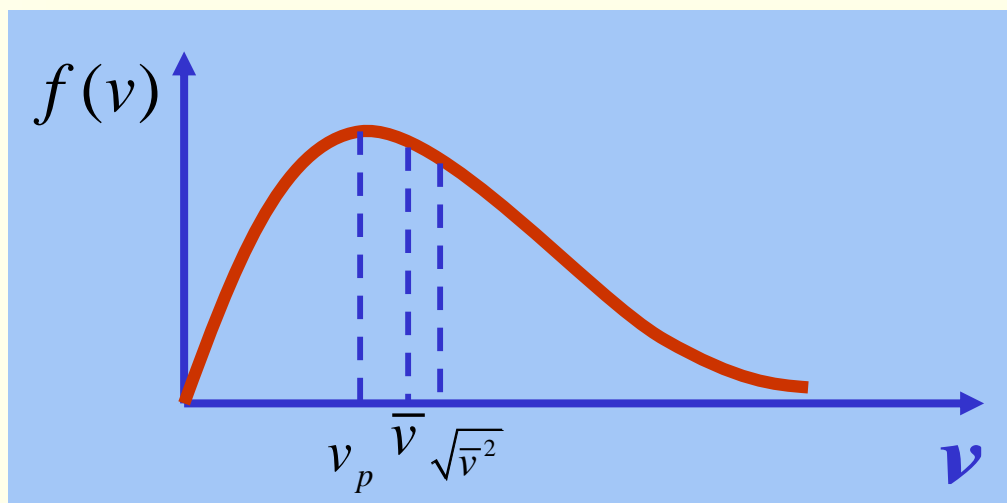
$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

讨论分子的平均平动动能时应用

* v_p 的意义

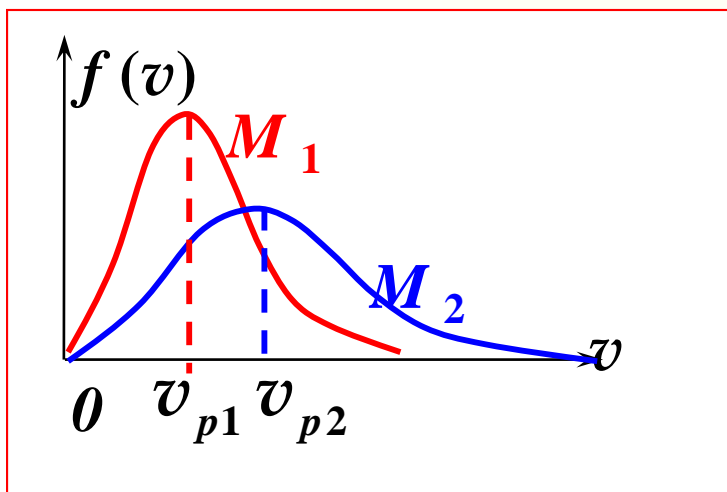
1 对大量分子而言，在相同的速率间隔中，气体分子速率在 v_p 附近的分子数量最多。

2 对单个分子而言，速率在 v_p 附近的几率最大。



$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

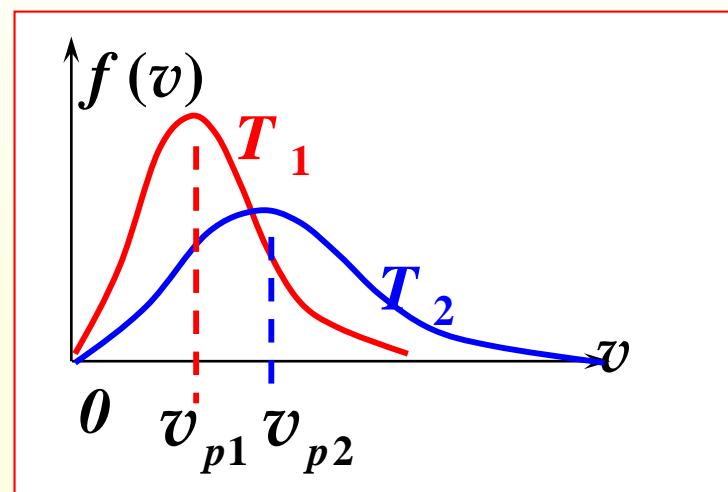
温度相同，试比较
 M_1 和 M_2 的大小



$$\because v_{p1} < v_{p2}$$

$$\therefore M_1 > M_2$$

分子质量相同，试比
较 T_1 和 T_2 的大小

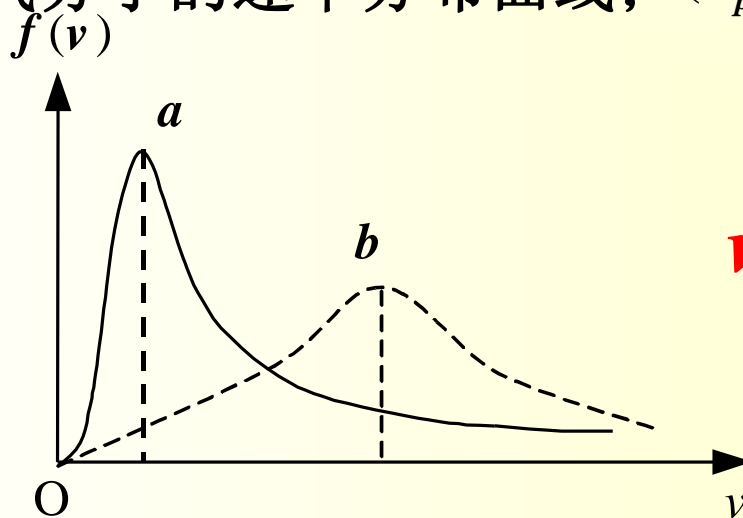


$$\because v_{p1} < v_{p2}$$

$$\therefore T_1 < T_2$$

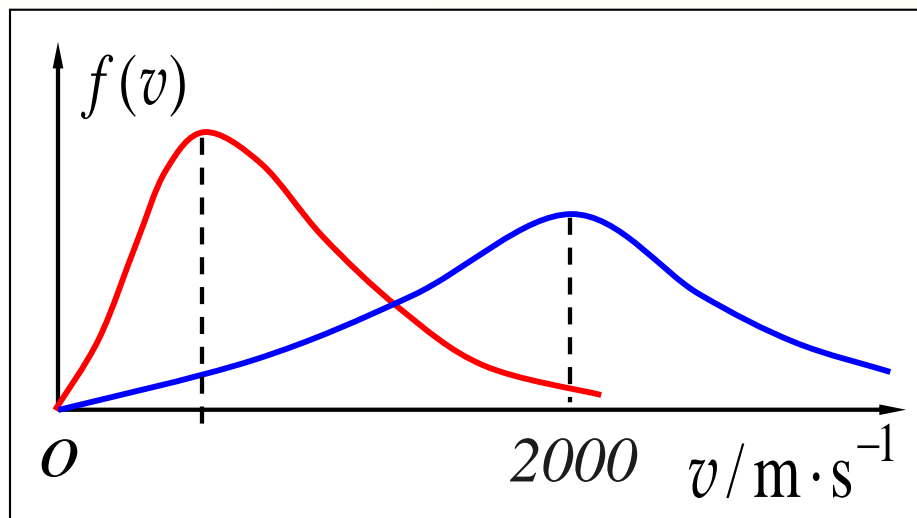
例、图示的两条曲线分别表示在相同温度下氧气和氢气分子的速率分布曲线；令 $(v_p)_{O_2}$ 和 $(v_p)_{H_2}$ 分别表示氧气和氢气的最概然速率，则

- A) 图中 a 表示氧气分子的速率分布曲线； $(v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 4$
- B) 图中 a 表示氧气分子的速率分布曲线； $(v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 1/4$**
- C) 图中 b 表示氧气分子的速率分布曲线； $(v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 1/4$
- D) 图中 b 表示氧气分子的速率分布曲线； $(v_p)_{O_2} / (v_p)_{H_2} = 4$



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

例 如图示两条 $f(v) \sim v$ 曲线分别表示氢气和氧气在同一温度下的麦克斯韦速率分布曲线，从图上数据求出氢气和氧气的最可几速率。



$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\because m(\text{H}_2) < m(\text{O}_2)$$

$$\therefore v_p(\text{H}_2) > v_p(\text{O}_2)$$

$$\therefore v_p(\text{H}_2) = 2000 \text{ m/s}$$

$$\therefore v_p(\text{O}_2) = 500 \text{ m/s}$$

$$\frac{v_p(\text{H}_2)}{v_p(\text{O}_2)} = \sqrt{\frac{m(\text{O}_2)}{m(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = 4$$

平均碰撞次数 $\bar{z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$

平均自由程 $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$

温度不变时, $\bar{\lambda}$ 随压强的增大而减小: $\bar{\lambda} \propto \frac{1}{p}$

压强不变时, $\bar{\lambda}$ 随温度的增大而增大: $\bar{\lambda} \propto T$

例: 汽缸内盛有一定的理想气体,当温度不变,压强增大一倍时,该分子的平均碰撞频率和平均自由程的变化情况是:

- (A) \bar{z} 和 $\bar{\lambda}$ 都增大一倍;
- (B) \bar{z} 和 $\bar{\lambda}$ 都减为原来的一半;
- (C) \bar{z} 增大一倍而 $\bar{\lambda}$ 减为原来的一半;
- (D) \bar{z} 减为原来的一半而 $\bar{\lambda}$ 增大一倍。

[C]

例：一定量的理想气体,在温度不变的条件下,当压强降低时,分子的平均碰撞频率 \bar{Z} 和平均自由程 $\bar{\lambda}$ 的变化情况是:

- (A) \bar{Z} 和 $\bar{\lambda}$ 都增大. (B) \bar{Z} 和 $\bar{\lambda}$ 都减小.
(C) \bar{Z} 减小而 $\bar{\lambda}$ 增大. (D) \bar{Z} 增大而 $\bar{\lambda}$ 减小.

[C]

例、一容器贮有某种理想气体,其分子平均自由程为 λ_0 ,当气体的热力学温度降到原来的一半,但体积不变,分子作用球半径不变,则此时平均自由程为多少?

(λ_0 , 因为 $P = nkT$ T/P 不变)

例、理想气体绝热地向真空自由膨胀,体积增大为原来的两倍,则始、末两态的温度 T_1 与 T_2 和始、末两态气体分子的平均自由程 λ_1 、 λ_2 的关系为

- (A) $T_1 = T_2, \bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$ (B) $T_1 = T_2, \bar{\lambda}_1 = \frac{1}{2} \bar{\lambda}_2$
(C) $T_1 = 2T_2, \bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$ (D) $T_1 = 2T_2, \bar{\lambda}_1 = \frac{1}{2} \bar{\lambda}_2$

[B]

例：在恒定不变的压强下，气体分子的平均碰撞频率 \bar{Z} 与气体的热力学温度 T 的关系为

(A) \bar{Z} 与 T 无关。

[C]

(B) \bar{Z} 与 \sqrt{T} 成正比。

(C) \bar{Z} 与 \sqrt{T} 成反比。

(D) \bar{Z} 与 T 成正比。

$$\begin{cases} \bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n \\ \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \\ p = nkT \end{cases} \Rightarrow \bar{Z} = 4pd^2 \sqrt{\frac{\pi}{kTM}}$$

四、玻尔兹曼分布律（了解）

重力场中粒子按高度的分布 $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$

等温压强公式 $p(z) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$

玻耳兹曼分布律：在温度为 T 的平衡态下，任何系统的微观粒子按状态分布。

$$\frac{dN_E}{N} \propto e^{-E/kT}$$

重力场中分子按高度分布：
$$\frac{dN_h}{N_0} \propto e^{-mgh/kT}$$

分子按平动动能大小分布：
$$\frac{dN_{E_k}}{N_0} \propto e^{-E_k/kT} = e^{-mv^2/2kT}$$

分子按转动动能大小分布：
$$\frac{dN_{E_{ri}}}{N_0} \propto e^{-E_{ri}/kT} \quad \Delta E_r \sim k \cdot (10K)$$

分子按振动动能大小分布：
$$\frac{dN_{E_{si}}}{N_0} \propto e^{-E_{si}/kT} \quad \Delta E_s \sim k \cdot (1000K)$$

热力学基础

一、热力学四大定律

(1) 热力学第零定律: 若A与B热平衡, B与C热平衡时, A与C也同时热平衡

(2) 热力学第一定律: 能量守恒定律 (包含热能)
第一类永动机是不可能造成的

(3) 热力学第二定律:

1. 开尔文表述: 不可能创造一种循环动作的热机, 只从一个热源吸收热量, 使之完全转变为有用功而不引起其它变化.

2. 克劳修斯表述: 不可能把热自动地从低温热物体转到高温物体而不引起其它变化.

3. 第二类永动机是不可能造成的

4. 终极表达: 熵增加原理

(4) 热力学第三定律: 绝对零度 ($T=0K$) 不可达到

二、热力学第一定律

$$Q = \Delta E + W$$

过程量

状态量

规定：
系统从外界**吸收**热量时， Q 为正值
向外界**放出**热量时， Q 为负值
系统对外做功时， W 取正值
外界对系统做功时， W 取负值

体积功

准静态过程

$$Q = (E_2 - E_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$dQ = dE + p dV$$

$$\text{热容 } C = \frac{dQ}{dT}$$

内能增量 $\Delta E = \nu \cdot \frac{i}{2} R \Delta T = \nu C_V \Delta T$

• 对于理想气体：

定体摩尔热容

定压摩尔热容

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

$$C_p = C_V + R$$

比热容比

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

自由度、比热容比、摩尔热容：

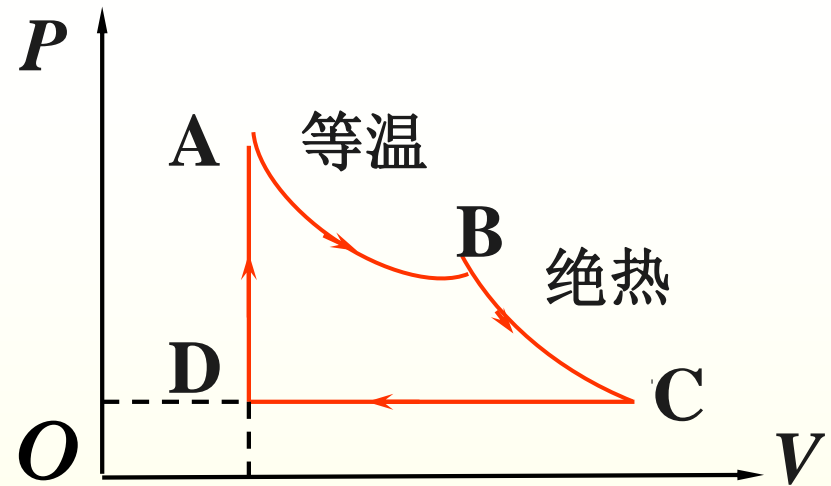
	$i=t+r$	$\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$	$C_{v,m}=iR/2$	$C_{p,m}=C_{v,m}+R$
单原子	3 (3+0)	5/3=1.67	3R/2	5R/2
刚性双原子	5 (3+2)	7/5=1.4	5R/2	7R/2
刚性多原子	6 (3+3)	4/3=1.33	3R	4R

三、几个典型过程的总结及热力学第一定律的应用

常用

	等容过程	等压过程	等温过程	绝热过程
过程方程	$\frac{P}{T} = \text{恒量}$	$\frac{V}{T} = \text{恒量}$	$PV = \text{恒量}$	$p \cdot V^\gamma = C_1$ $T \cdot V^{\gamma-1} = C_2$ $p^{\gamma-1} \cdot T^{-\gamma} = C_3$
内能增量	$dE = \frac{i}{2} \nu R dT$ $\Delta E = \nu C_{v,m} (T_2 - T_1)$	0	0	$dE = \frac{i}{2} \nu R dT$ $\Delta E = \nu C_{v,m} (T_2 - T_1)$
功	0	$\delta A = p dV$ $A = p (V_2 - V_1)$	$\delta A = p dV$ $A = \nu R T \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\delta A = p dV$ $A = \frac{1}{\gamma-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2)$
热量	$dE = \delta Q$ $Q_v = \Delta E$	$\delta Q = dE + \delta A$ $Q_p = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1)$	$\delta Q = \delta A$ $Q_T = A$	0

例 一定量理想气体的循环过程如 $P-V$ 图所示，请填写表格中的空格。



过程	内能增量 $\Delta E/\text{J}$	做功 W/J	吸热 Q/J
A \rightarrow B	0	50	50
B \rightarrow C	-50	50	0
C \rightarrow D	-100	-50	-150
D \rightarrow A	150	0	150
ABCD	循环效率 $\eta =$ 25%		

例：由热力学第一定律可以判断一微小过程中 dQ 、 dE 、 dA 的正负，下面判断中错误的是(**D**)

- (A) 等容升压、等温膨胀中 $dQ > 0$;
- (B) 等容升压、等压膨胀中 $dE > 0$;
- (C) 等压膨胀时 dQ 、 dE 、 dA 同为正;
- (D) 绝热膨胀时 $dE > 0$.

热一律 $dQ = dE + dA$

等容升压 $dQ > 0$ $dE > 0$ $dA = 0$

等温膨胀 $dQ > 0$ $dE = 0$ $dA > 0$

等压膨胀 $dQ > 0$ $dE > 0$ $dA > 0$

绝热膨胀 $dQ = 0$ $dE < 0$ $dA > 0$

例：按 $PV^2 = \text{恒量}$ 规律膨胀的理想气体,膨胀后的温度为:

[C]

- (A) 升高;
- (B) 不变;
- (C) 降低;
- (D) 无法确定.

是绝热过程吗?

由理想气体状态方程 $pV = \nu RT$, 可得 $pV^2 = \nu RTV = \text{恒量}$ 。

由于气体膨胀, V 增大, 故 T 降低。

例：摩尔数相同的两种理想气体一种是氦气，一种是氢气，都从相同的初态开始经等压膨胀为原来体积的2倍，则两种气体(**A**)

(A) 对外做功相同，吸收的热量不同.

(B) 对外~~做功~~不同，吸收的热量相同.

(C) 对外~~做功~~和吸收的热量都不同.

(D) 对外做功和吸收的热量都相同.

$$Q = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{i+2}{2} P(V_2 - V_1)$$

i 不同

$\therefore Q$ 不同

$$A = P(V_2 - V_1)$$

$$Q = \frac{M}{M_{mol}} C_P \Delta T = \frac{P(V_2 - V_1)}{R} C_P$$

多方过程（了解）

理想气体的实际过程，常常既不是等温也不是绝热的，而是介于两者之间的**多方过程**

$$PV^n = \text{常量} \quad (n \text{ 称为多方指数})$$

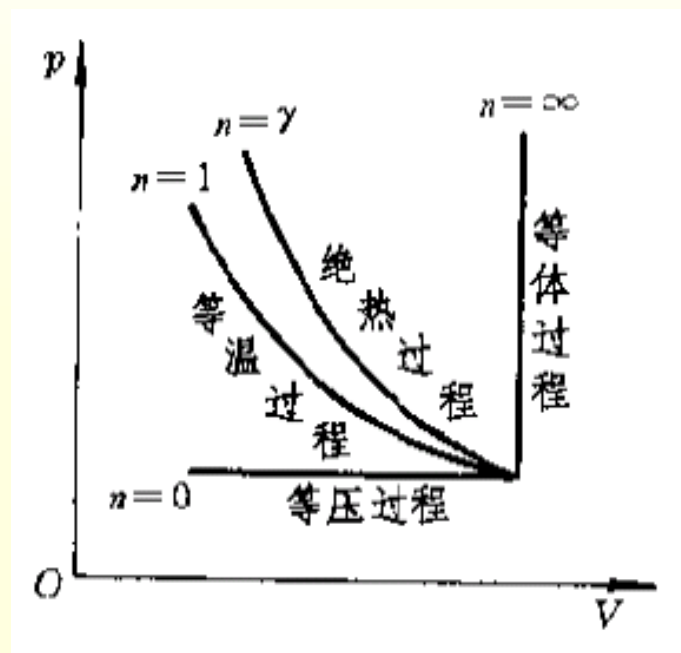
$n=1$ — 等温过程

$n=\gamma$ — 绝热过程

$n=0$ — 等压过程

$n=\infty$ — 等容过程

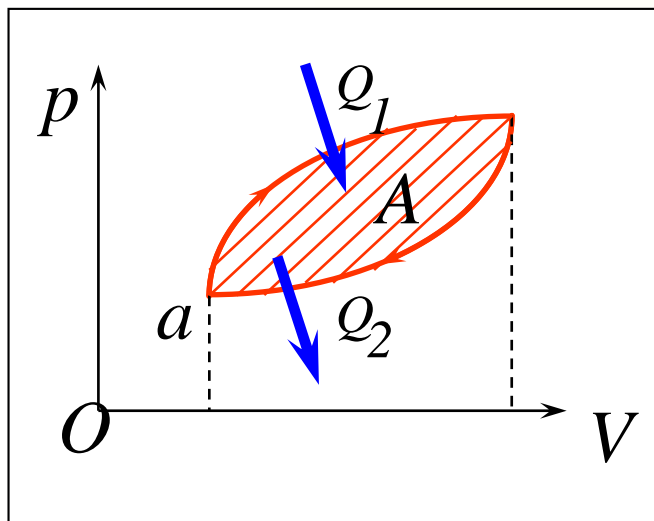
$$P^{\frac{1}{n}}V = C$$



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。

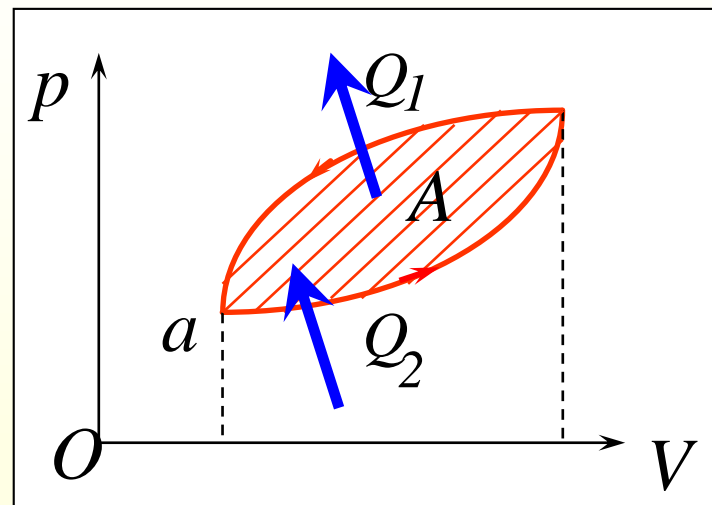
四、循环过程

$$\Delta E = 0$$



正循环： 顺时针

$$W_{\text{净}} = Q_1 - |Q_2| > 0$$

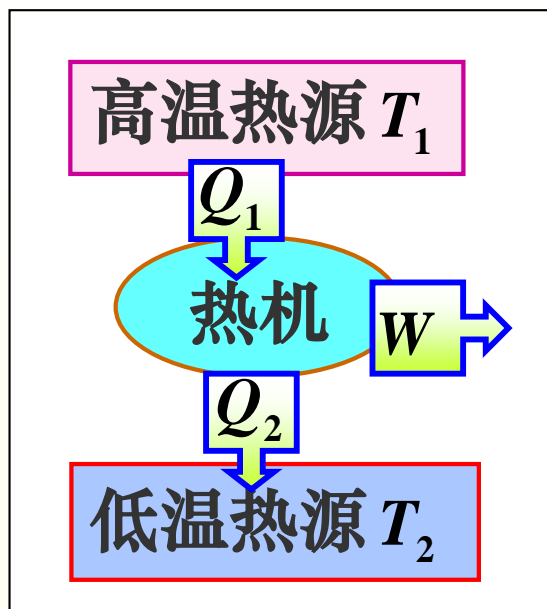
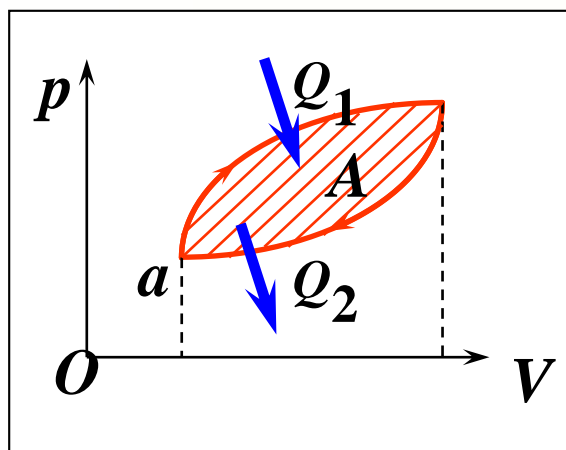


逆循环： 逆时针

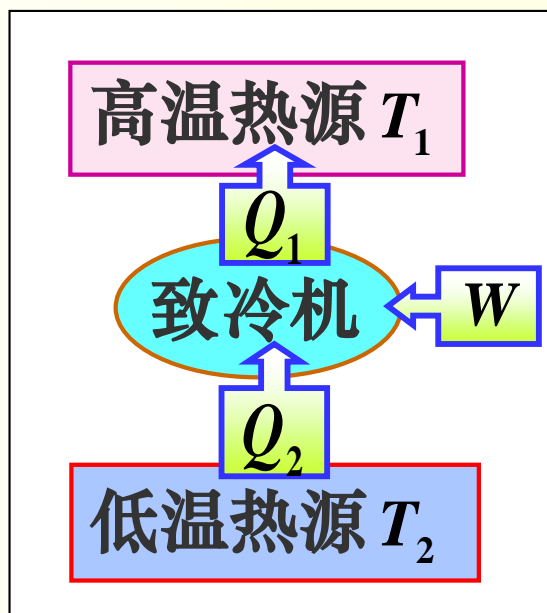
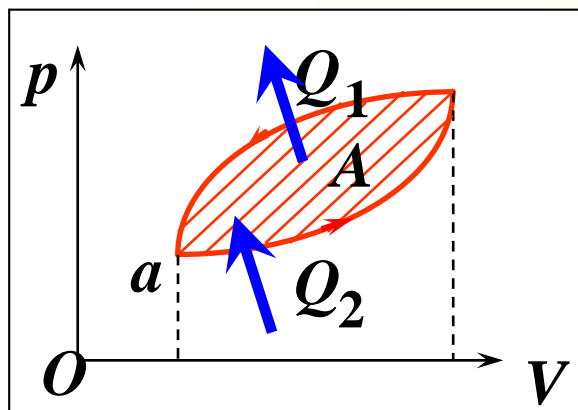
$$W_{\text{净}} = Q_2 - |Q_1| < 0$$

$$W_{\text{净}} = \text{曲线所围的面积} = Q_1 + Q_2 + \cdots + Q_n$$

1. 热机循环



2. 制冷循环



$$W = Q_1 - |Q_2|$$

热机效率 **对内做功也要加入**

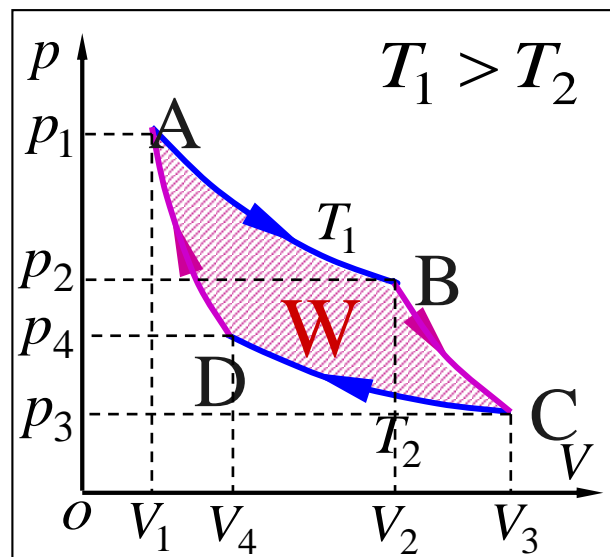
$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

$$|W| = |Q_1| - Q_2$$

致冷机致冷系数

$$e = \frac{Q_2}{|W|} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$

3. 卡诺循环



卡诺循环由两个等温过程和两个绝热过程组成

卡诺热机

$$\eta_{\text{卡诺}} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

卡诺致冷机

$$e_{\text{卡诺}} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

4. 卡诺定理

在相同的高温热源(T_1)和低温热源(T_2)之间工作的一切热机的效率:

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

取 = 时, 对应可逆热机;

取 < 时, 对应不可逆热机

7. (4分) 理想气体的准静态循环过程在 p - V 图上可表示为两条等温线 (温度分别为 T_1 和 T_2 , 且 $T_1 > T_2$) 和两条绝热线, 循环过程可以在 p - V 图中分别按顺时针方向或逆时针方向运行, 对比这两种按相反方向运行的循环过程, 写出它们之间的两个主要区别:

(1) _____;

(2) _____。

解: (1) 顺时针为热机循环, 逆时针为制冷循环;

(2) 顺时针运行时从高温热源吸热, 在低温热源放热, 并对外输出功;

逆时针运行时从低温热源吸热, 在高温热源处放热, 并消耗外界功;

(3) 顺时针运行时对外输出功, 逆时针运行时消耗外界功;

(4) 热机循环的效率为 $1 - \frac{T_2}{T_1}$; 制冷循环的制冷系数为 $\frac{T_2}{T_1 - T_2}$

例 设高温热源的热力学温度是低温热源热力学温度的 n 倍，则理想气体在一次卡诺循环中，传给低温热源的热量是从高温热源吸收热量的

(A) n 倍



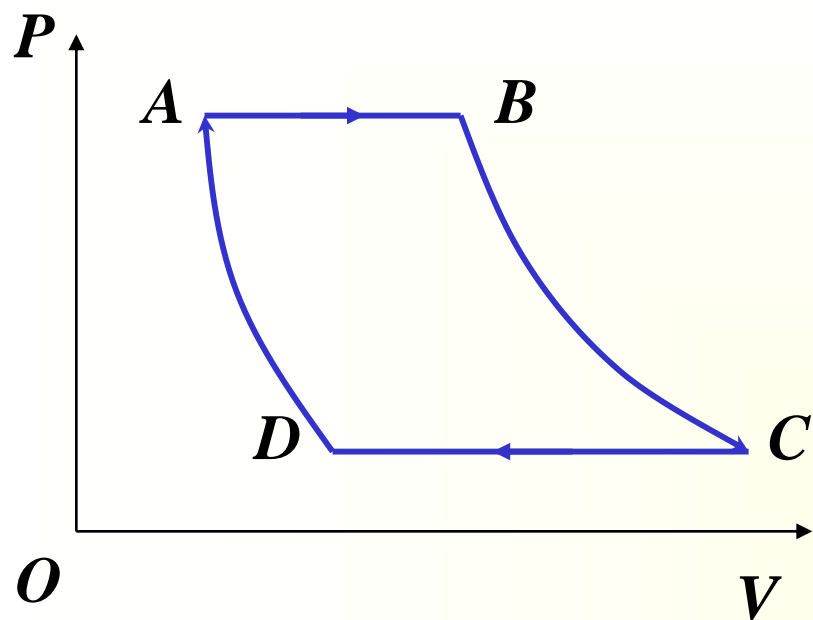
(B) $1/n$ 倍

(C) $n-1$ 倍

(D) $(n+1)/n$ 倍

解：
$$\frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} = \frac{T_{\text{低}}}{T_{\text{高}}} = \frac{1}{n}$$

例 一定量的理想气体经历如图所示的循环过程， $A-B$ 和 $C-D$ 是等压过程， $B-C$ 和 $D-A$ 是绝热过程。[5.14]



已知： $T_C = 300\text{K}$, $T_B = 400\text{K}$,
试求此循环的效率。

解： 求各过程中能量转化的情况

(1) 由 $A-B$ 的过程是等压膨胀，气体从外界吸收热量

$$Q_1 = \nu C_p (T_B - T_A)$$

(2) $B-C$ 和 $D-A$ 两个过程都是绝热过程。气体没有和外界交换热量

(3) $C-D$ 的过程是等压压缩. 在这个过程中，气体向外界放出热量

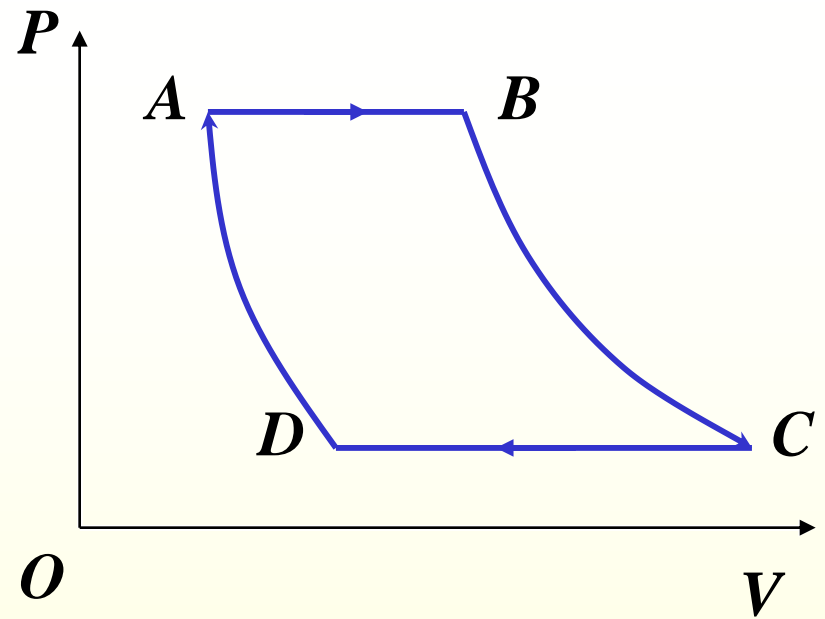
$$Q_2 = \nu C_p (T_C - T_D)$$

在整个循环过程中，气体总的吸热 Q_1 ，放热 Q_2 ，内能不变，因此根据热力学第一定律，总的对外所作的功为 A

$$A = Q_1 - Q_2$$

所以，循环效率为

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A} \\ &= 1 - \frac{T_C}{T_B} \times \frac{1 - T_D/T_C}{1 - T_A/T_B}\end{aligned}$$



这个式子可以化简，因为状态 A 、 D 和 B 、 C 分别在两条绝热线上。根据绝热过程方程有

$$\begin{cases} P_A^{\gamma-1} T_A^{-\gamma} = P_D^{\gamma-1} T_D^{-\gamma} \\ P_B^{\gamma-1} T_B^{-\gamma} = P_C^{\gamma-1} T_C^{-\gamma} \end{cases} \quad \longrightarrow \quad \frac{T_A}{T_B} = \frac{T_D}{T_C} \quad \begin{matrix} T_C = 300\text{K} \\ T_B = 400\text{K} \end{matrix}$$

$$P_A = P_B \quad P_C = P_D \quad \longrightarrow \quad \eta = 1 - \frac{T_C}{T_B} = 25\%$$

五、熵 *熵S是状态量

1. 玻尔兹曼熵 (了解)

$$S = k \ln \Omega$$

★ 2. 克劳修斯熵

系统由状态a变到状态b时，
其可逆过程的熵变为：

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

3. 熵增原理：一个孤立系统的熵永不减少。

$$\left. \begin{array}{l} \text{孤立系统} \\ \text{自发过程} \end{array} \right\} \Delta S > 0$$

对封闭系统中的一切绝热过程 $(\Delta S)_{\text{绝热}} \geq 0$ (=可逆, >不可逆)

9. (3 分) 将 1 kg 处于 0°C 的冰与温度为 20°C 恒温热源接触, 使冰全部熔化成 0°C 的水, 则水的熵变为_____, 恒温热源的熵变为_____。(冰的熔化热为 334 kJ/kg)

解: (1)
$$\Delta S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q_1}{T} = \frac{334}{273} kJ = 1.22 \times 10^3 J / K$$

(2)
$$\Delta S_2 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ = \frac{Q_1}{T} = -\frac{334}{293} kJ = -1.14 \times 10^3 J / K$$

压强、温度、内能概念

关于温度的意义，有下列几种说法：

- (1) 气体的温度是分子平均平动动能的量度.
 - (2) 气体的温度是大量气体分子热运动的集体表现，具有统计意义.
 - (3) 温度的高低反映物质内部分子运动剧烈程度的不同.
 - (4) 从微观上看，气体的温度表示每个气体分子的冷热程度.
- 这些说法中正确的是

(A) (1)、(2)、(4).

(B) (1)、(2)、(3).

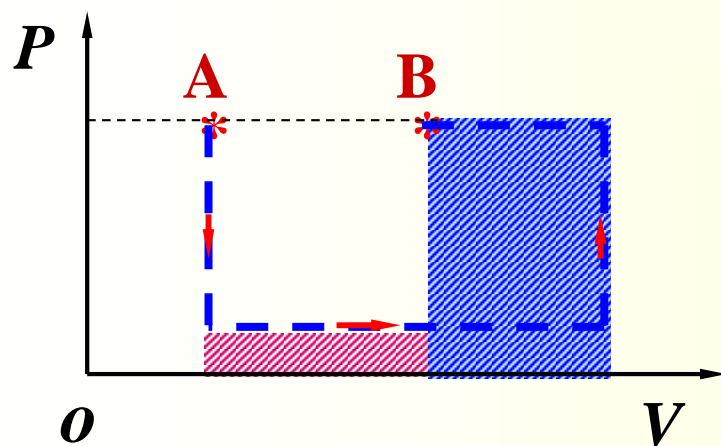
(C) (2)、(3)、(4).

(D) (1)、(3)、(4).

例 一定量的理想气体，由平衡态 **A** \rightarrow **B**，则无论经过什么过程，系统必然：

A) 对外作正功； **B)** 内能增加；

C) 从外界吸热； **D)** 向外界放热。



$$T_B > T_A$$

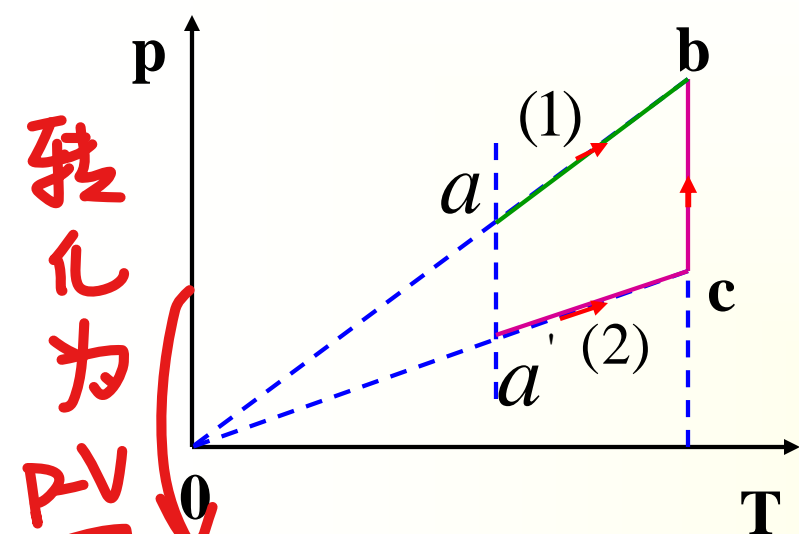
答： (**B**)

功和热量都是过程量，始末状态确定后，不同过程，功和热量是不同的；而内能是状态量只决定于始末状态，与过程无关。

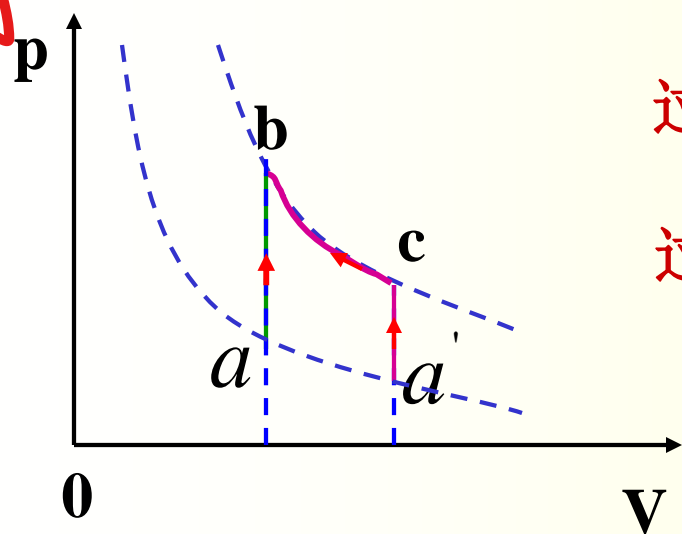
例：下面各种情况中可能存在的是 (**B**)

- (A) 由 $pV=(M/M_{mol})RT$ 知,
在等温条件下, 逐渐增大压强, 当 $p \rightarrow \infty$ 时, $V \rightarrow 0$;
- (B) 由 $pV=(M/M_{mol})RT$ 知,
在等温条件下, 逐渐让体积膨胀, 当 $V \rightarrow \infty$ 时, $p \rightarrow 0$;
- (C) 由 $E=(M/M_{mol})iRT/2$ 知, 当 $T \rightarrow 0$ 时, $E \rightarrow 0$;
- (D) 由绝热方程式 $V^{\gamma-1}T=\text{恒量}$ 知, 当 $V \rightarrow 0$ 时, $T \rightarrow \infty$ 、 $E \rightarrow \infty$ 。

例：过程 $a \rightarrow b$; $a' \rightarrow c \rightarrow b$ 两过程 Q_1 和 Q_2 关系



- (A) $Q_1 < 0, Q_1 > Q_2$
 ★(B) $Q_1 > 0, Q_1 > Q_2$
 (C) $Q_1 < 0, Q_1 < Q_2$
 (D) $Q_1 > 0, Q_1 < Q_2$



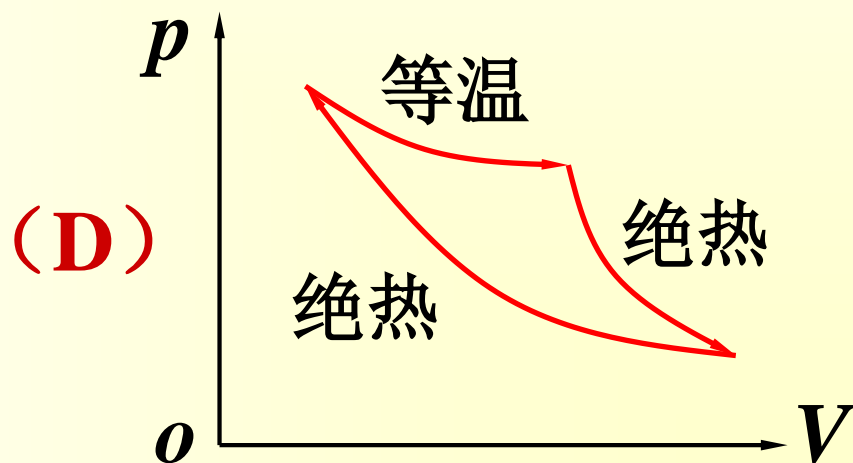
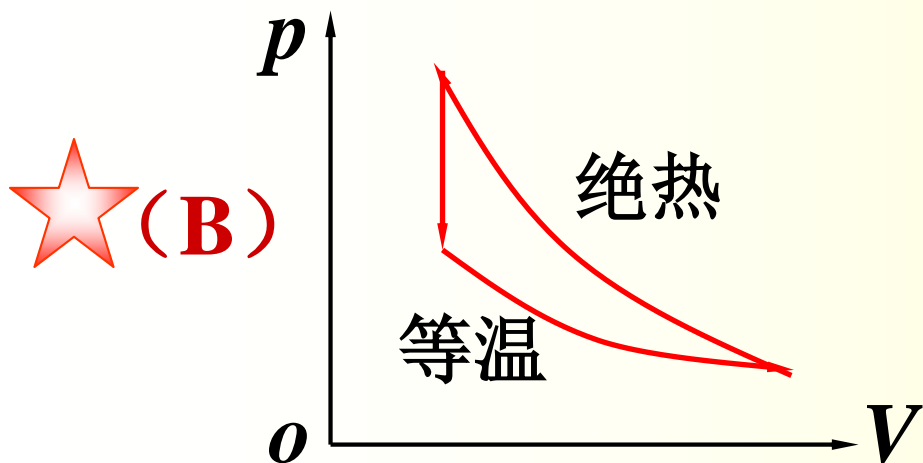
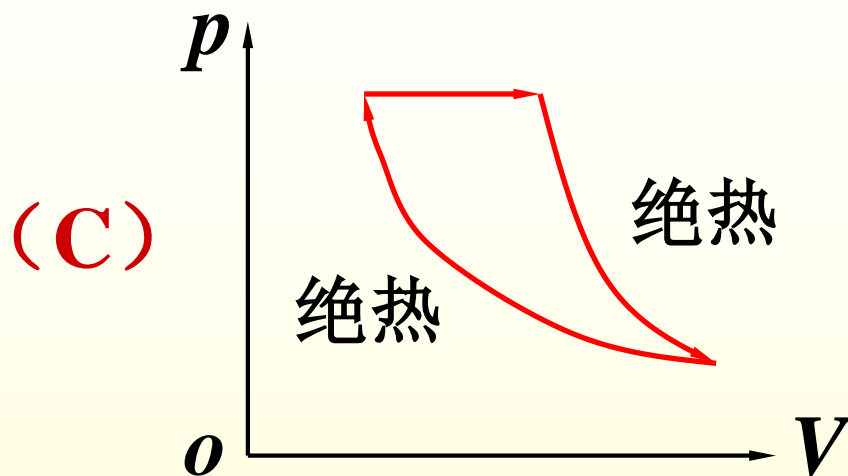
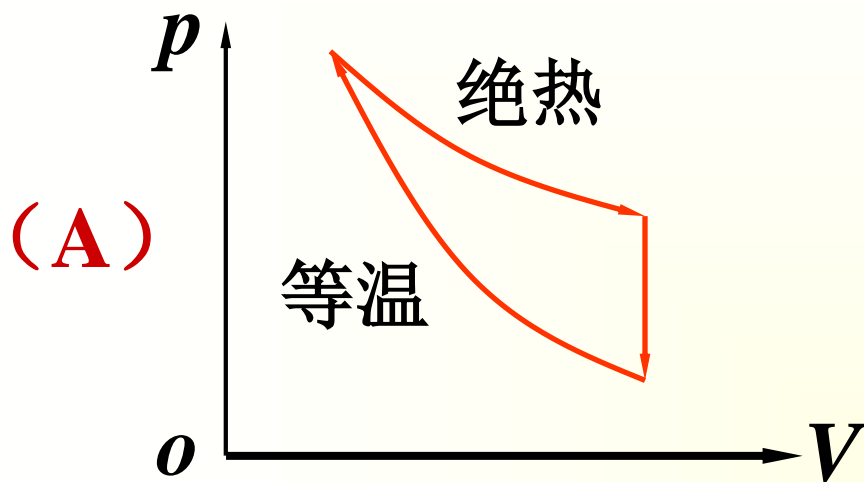
过程 $a \rightarrow b$ $Q_1 > 0$

过程 $a' \rightarrow c \rightarrow b$ $Q_2 = Q_{a'c} + Q_{cb}$

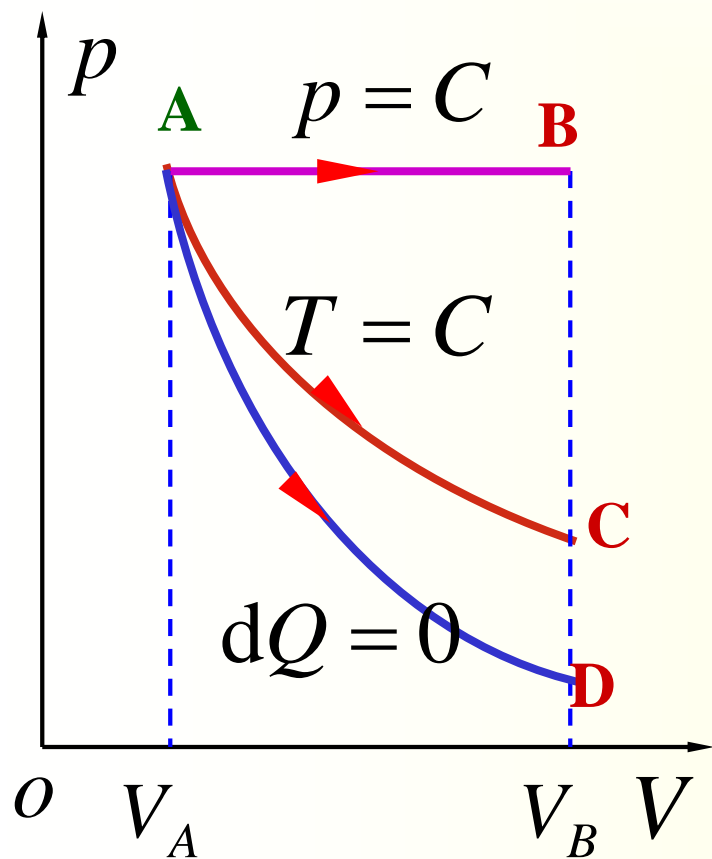
$$Q_{a'c} = Q_1 \quad Q_{cb} < 0$$

$$\therefore Q_1 > Q_2$$

例 下列四个假想的循环过程，哪个可行？



例 一定量的理想气体从体积 V_A 膨胀到体积 V_B 分别经过如下的过程，其中吸热最多的过程是什么过程？（A-B等压过程；A-C等温过程；A-D绝热过程）



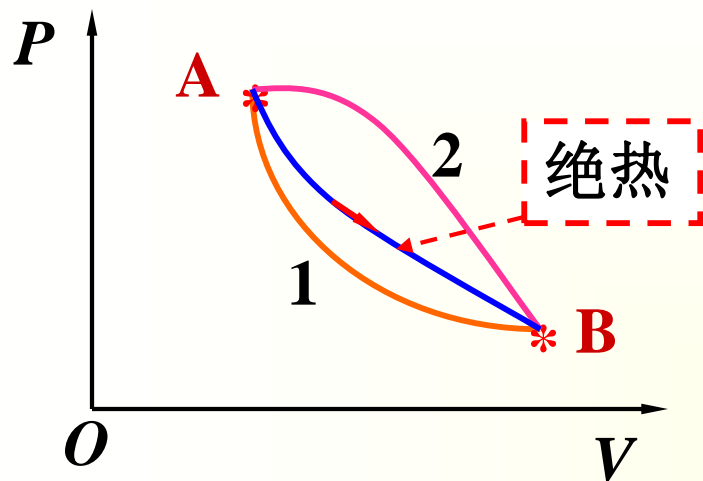
解
$$\left\{ \begin{aligned} Q_{AB} &= \Delta E_{AB} + W_{AB} \\ Q_{AC} &= W_{AC} \\ Q_{AD} &= 0 \end{aligned} \right.$$

$$\therefore W_{AB} > W_{AC} > W_{AD}$$

$$\Delta E_{AB} > 0, \quad \Delta E_{AD} < 0$$

$$\therefore Q_{AB} > Q_{AC} > Q_{AD} = 0$$

例 讨论理想气体下图过程中，各过程 Q 的正负。



A—B

$$Q_{AB} = 0$$

$$W_{AB} = -\Delta E_{AB} > 0$$

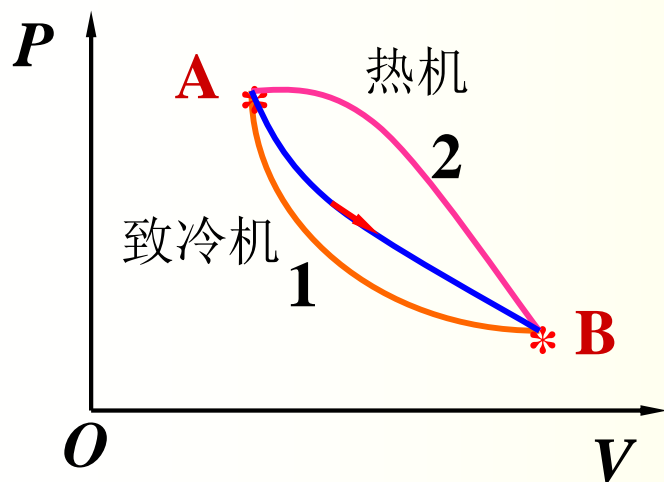
A—1—B

以绝热线为过渡

$$Q_{A1B} = \Delta E_{AB} + W_{A1B} = -W_{AB} + W_{A1B}$$

$$\because W_{A1B} < W_{AB} \quad \therefore Q_{A1B} < 0$$

方法2:



A—2—B

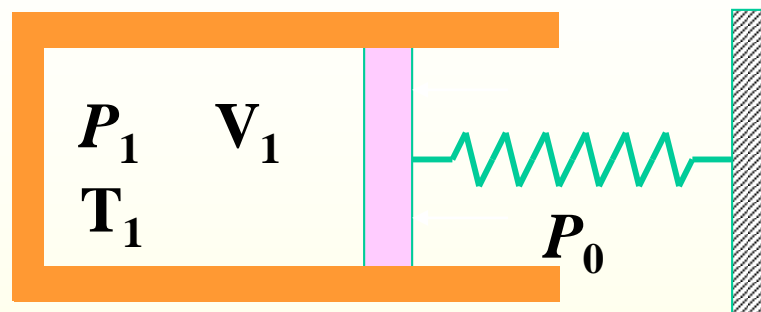
$$Q_{A2B} = \Delta E_{AB} + W_{A2B} = -W_{AB} + W_{A2B}$$

$$\because W_{A2B} > W_{AB} \quad \therefore Q_{A2B} > 0$$

例：一气缸内盛有一定量的刚性双原子分子理想气体，气缸活塞的面积 $S=0.05\text{m}^2$ ，活塞与缸壁之间不漏气，摩擦忽略不计，活塞左侧通大气。大气压强 $p_0=10^5\text{pa}$ ，倔强系数 $k=5\times 10^4\text{N/m}$ 的一根弹簧的两端分别固定于活塞和一固定板上，如图

开始时 $p_1=1.0\times 10^5\text{pa}$, $V_1=0.015\text{m}^3$

今缓慢的加热气缸，缸内气体缓慢地膨胀到 $V_2=0.02\text{m}^3$ 。



求：在此过程中气体从外界吸收的热量？

解：从 V_1 变到 V_2 ，活塞两端受力平衡

$$\begin{cases} P_2 S = P_0 S + kx \\ x = (V_2 - V_1) / S \end{cases} \Rightarrow p_2 = p_0 + kx/S = p_0 + k(V_2 - V_1)/S^2$$

热力学第一定律

$$\begin{aligned} \Delta E &= \nu C_V (T_2 - T_1) \\ &= (i/2)(p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ &= (i/2)[p_0(V_2 - V_1) \\ &\quad + k V_2(V_2 - V_1)/S^2] \end{aligned}$$

$$Q = \Delta E + A$$

$$\begin{aligned} A &= p_0 Sx + (1/2)kx^2 \\ &= p_0(V_2 - V_1) \\ &\quad + (1/2)k[(V_2 - V_1)/S]^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= p_0(V_2 - V_1)(i+2)/2 \\ &\quad + k(V_2 - V_1)[(i+1)V_2 - V_1]/(2S^2) \\ &= 7000\text{J} \end{aligned}$$

例 设有一以理想气体为工作物质的热机循环，如图所示，试证明其效率为：

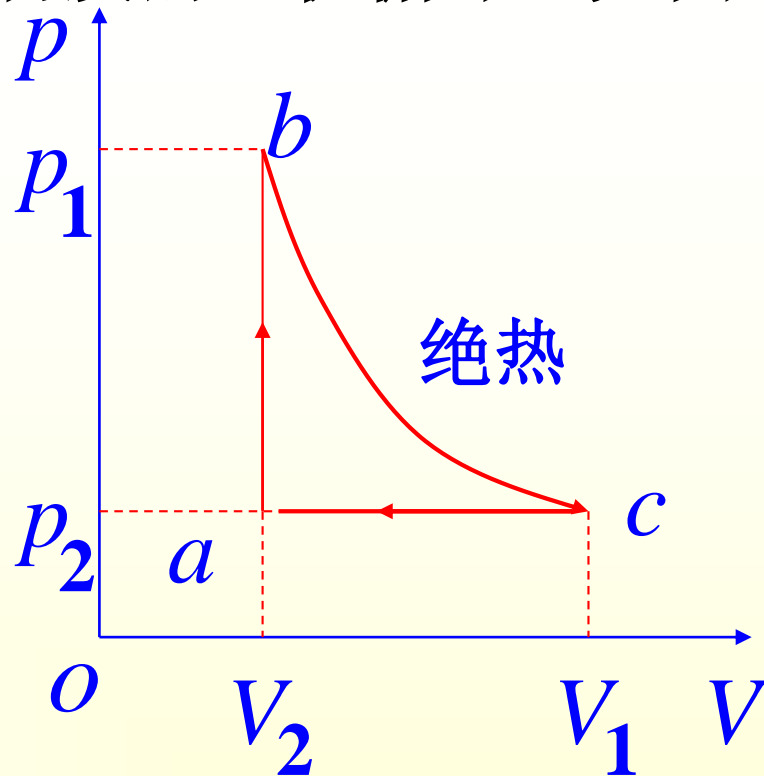
$$\eta = 1 - \gamma \frac{\frac{V_1}{V_2} - 1}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$

解：(1) 等压过程

$$\begin{aligned} Q_p &= C_p (T_b - T_a) \\ &= C_p \left(\frac{P_2 V_2}{R} - \frac{P_2 V_1}{R} \right) < 0 \end{aligned}$$

(2) 等容过程

$$\begin{aligned} Q_V &= C_V (T_b - T_a) \\ &= C_V \left(\frac{P_1 V_2}{R} - \frac{P_2 V_2}{R} \right) > 0 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \eta &= \frac{Q_V - Q_p}{Q_V} = 1 - \frac{Q_p}{Q_V} = 1 - \frac{C_p (P_2 V_1 - P_2 V_2)}{C_V (P_1 V_2 - P_2 V_2)} \\ &= 1 - \gamma \frac{\frac{V_1}{V_2} - 1}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \end{aligned}$$

END

例.按 $PV^2 = \text{恒量}$ 规律膨胀的理想气体,膨胀后的温度为:

(A) 升高;

(B) 不变;

[C]

(C) 降低;

(D) 无法确定.

是绝热过程吗?

由理想气体状态方程 $pV = \nu RT$, 可得 $pV^2 = \nu RTV = \text{恒量}$ 。
气体膨胀, V 增大, 故 T 降低。

例. 标准状态下,若氧气和氦气的体积比 $V_1/V_2 = 1/2$, 则其内能 E_1/E_2 为:

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

(A) $1/2$;

(B) $5/6$;

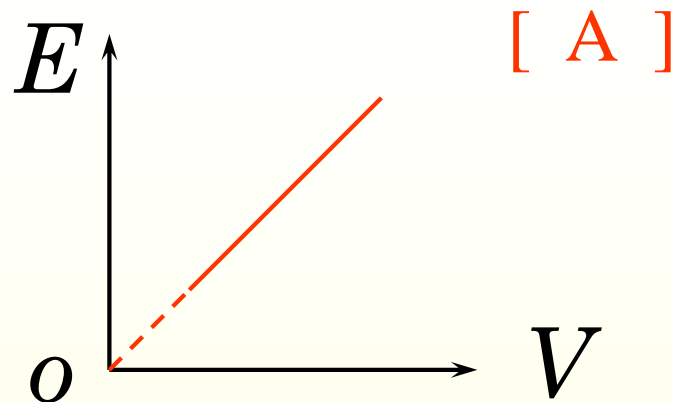
[B]

(C) $3/2$;

(D) $1/3$.

例.如图所示为定量理想气体内能 E 随体积 V 的变化关系,则此直线表示的过程为:

- (A) 等压过程; (B) 绝热过程;
(C) 等温过程; (D) 等容过程。



例.水蒸气分解为同温度 T 的氢气和氧气,即 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$ 内能增加了多少?

- (A) 50% (B) 25%
(C) 66.7% (D) 0.

例.容器中储有定量理想气体,温度为 T , 分子质量为 m , 则分子速度在 x 方向的分量的平均值为: (根据理想气体分子模型和统计假设讨论)

(A) $\overline{v_x} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

$\overline{v_x^2}$

(B) $\overline{v_x} = \sqrt{\frac{8kT}{3\pi m}}$

[D]

(C) $\overline{v_x} = \sqrt{\frac{3kT}{2m}}$

(D) $\overline{v_x} = 0$

例.一瓶氦气 He 和一瓶氮气 N₂ 密度相同, 分子平均平动动能相同, 而且都处于平衡状态, 则它们:

[C]

(A) 温度相同、压强相同。

$$PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow P = \frac{\rho}{M} RT$$

(B) ~~温度~~、压强都不同。

(C) 温度相同, 但氦气的压强大于氮气的压强。

(D) 温度相同, 但氦气的压强小于氮气的压强。

例.定量理想气体, v_{P1}, v_{P2} 分别是分子在温度 T_1 、 T_2 时的最可几速率, 相应的分子速率分布函数的最大值分别为 $f(v_{P1})$ 和 $f(v_{P2})$, 当 $T_1 > T_2$ 时,

- | | |
|--|---------------------------|
| (A) $v_{P1} > v_{P2}$ | $f(v_{P1}) < f(v_{P2})$; |
| (B) $v_{P1} < v_{P2}$ | $f(v_{P1}) < f(v_{P2})$; |
| (C) $v_{P1} > v_{P2}$ | $f(v_{P1}) > f(v_{P2})$; |
| (D) $v_{P1} < v_{P2}$ | $f(v_{P1}) > f(v_{P2})$. |



例.有一截面均匀的封闭圆筒, 中间被一光滑的活塞分割成两边, 如果其中的一边装有0.1kg某一温度的氢气, 为了使活塞停留在圆筒的正中央, 则另一边应装入同一温度的氧气质量为:

- | | |
|--------------|-------------|
| (A) 1/16 kg. | (B) 0.8 kg. |
| (C) 1.6 kg. | (D) 3.2 kg. |

$$\underbrace{pV}_{\text{同}} = \frac{m}{M} \underbrace{RT}_{\text{同}} \quad [\text{C}]$$

例. 已知麦克斯韦速率分布定律:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m v^2}{2kT} \right) v^2 \cdot \Delta v = f(v) dv$$

求温度为 T 时, 处在 $(\bar{v}^2)^{1/2} \pm 20 \text{ m/s}$ 的速率区间内氢氧两种气体分子数占总分子数的百分率之比:

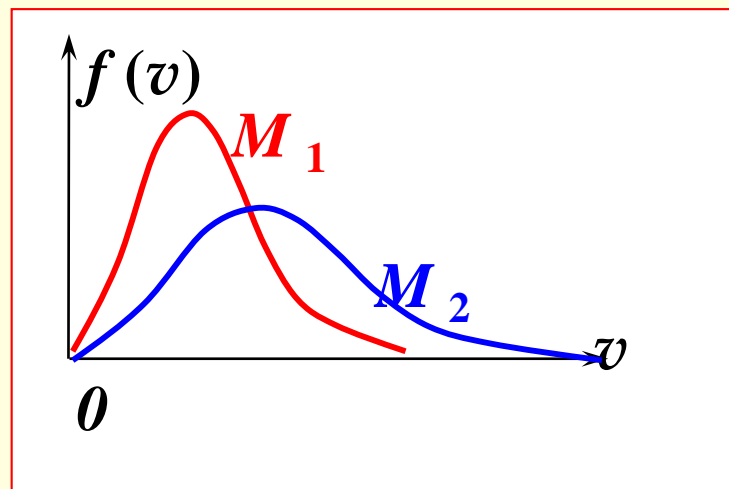
[C]

(A) $(\Delta N / N)_{\text{H}_2} > (\Delta N / N)_{\text{O}_2}$

(B) $(\Delta N / N)_{\text{H}_2} = (\Delta N / N)_{\text{O}_2}$

(C) $(\Delta N / N)_{\text{H}_2} < (\Delta N / N)_{\text{O}_2}$

(D) 由温度高低决定.



例.下列各式中哪一种式表示气体分子的平均平动动能？（式中 M 为气体的质量, m 为气体分子的质量, N 为气体分子总数目, n 为气体分子密度, N_0 为阿伏加德罗常数, M_{mol} 为摩尔质量。）

(A) $\frac{3m}{2M}PV$; (B) $\frac{3M}{2M_{\text{mol}}}PV$;

(C) $\frac{3}{2}nPV$; (D) $\frac{3M_{\text{mol}}}{2M}N_0PV$.

[A]

$$\epsilon_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT$$

例.一定量的理想气体贮于某一容器中,温度为 T , 气体分子质量为 m . 跟据理想气体分子的分子模型和统计假设, 分子速度在方 x 向的分量平方的平均值为

(A) $\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

(B) $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{3kT}{m}}$

(C) $\overline{v_x^2} = 3kT/m$

(D) $\overline{v_x^2} = kT/m$

[D]

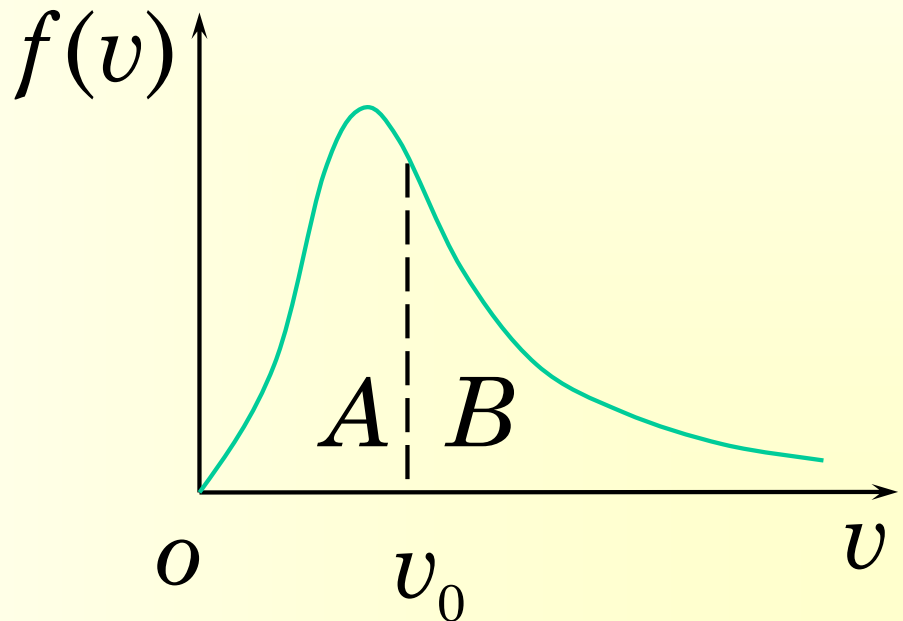
方均根 $v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

$\therefore \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}v_{\text{rms}}^2$

例. 麦克斯韦速率分布曲线如图所示, 图中A、B两部分面积相等, 则该图表示:

[D]

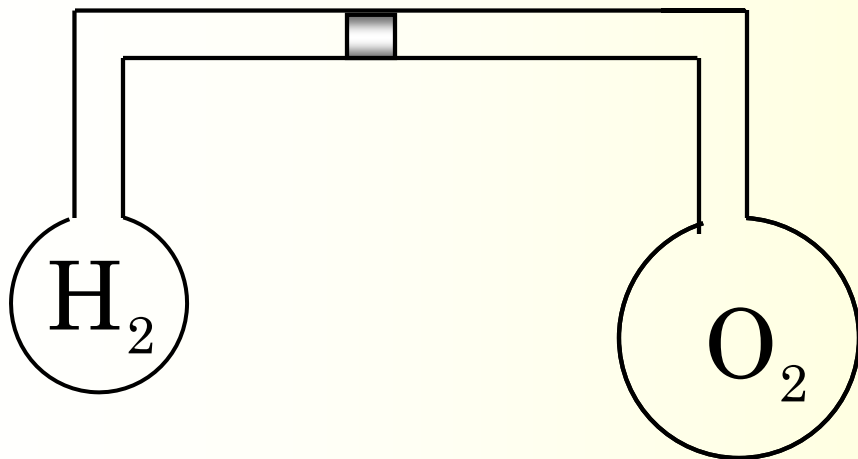
- (A) v_0 为最可几速率.
- (B) v_0 为平均速率.
- (C) v_0 为方均根速率.
- (D) 速率大于和小于 v_0 的分子数各一半.



例.如图所示，两个大小不同的容器用均匀的细管相连，管中有一水银滴作活塞，大容器装有氧气，小容器装有氢气，当温度相同时，水银滴静止于细管中央，试问此时这两种气体的密度哪个大？

[A]

- (A) 氧气的密度大. (B) 氢气的密度大.
(C) 密度一样大. (D) 无法判断.



$$PV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow P = \frac{\rho}{M}RT$$

例.已知氢气与氧气的温度相同，请判断下列说法哪个正确？

- (A) 氧分子的质量比氢分子大，所以氧气的压强一定大于氢气的压强。
- (B) 氧分子的质量比氢分子大，所以氧气密度一定大于氢气的密度。
- (C) 氧分子的质量比氢分子大，所以氢分子的速率一定比氧分子的速率大。
- (D) 氧分子的质量比氢分子大，所以氢分子的方均根速率一定比氧分子的方均根速率大。

[D]