



# 热 学



## 风力发电

为了环境不受污染，也为解决一次性能源大量消耗终将导致枯竭的危险，人们在不断的寻求新能源。目前全球**风力发电**装机容量已超过13932 MW



## 热学部分主要内容

第一章 热力学系统的平衡态及状态方程

第二章 热平衡态的统计分布律

第三章 近平衡态中的输运过程 [2]

第四章 热力学第一定律

第五章 热力学第二定律和第三定律

第六章 单元系的相变与复相平衡 [3]





## 概论

**研究内容：** 热力学系统的**热现象**、**热运动**对**物质宏观性质的影响**及其与**其他运动形式之间转化规律**

**热力学系统：** 包含**大量**微观粒子**宏观**系统，简称**系统**。  
系统以外的物体称为**外界、或环境**。

**热现象：** **大量**微观粒子**无规则**运动的集体表现

**研究层次：** 原子、分子、团簇

**热学的两种研究方法：** 两种理论





## 概论

	宏观理论 (热力学)	微观理论 (统计物理学)
研究对象	热现象	热现象
物理量	宏观量	微观量
出发点	观察和实验	微观粒子
方法	总结归纳 逻辑推理	统计平均方法 力学规律
优点	普遍，可靠	揭露本质
缺点	不深刻	无法自我验证
二者关系	热力学验证统计物理学， 统计物理学揭示热力学本质	



# 第一章 热力学系统的平衡态 及状态方程

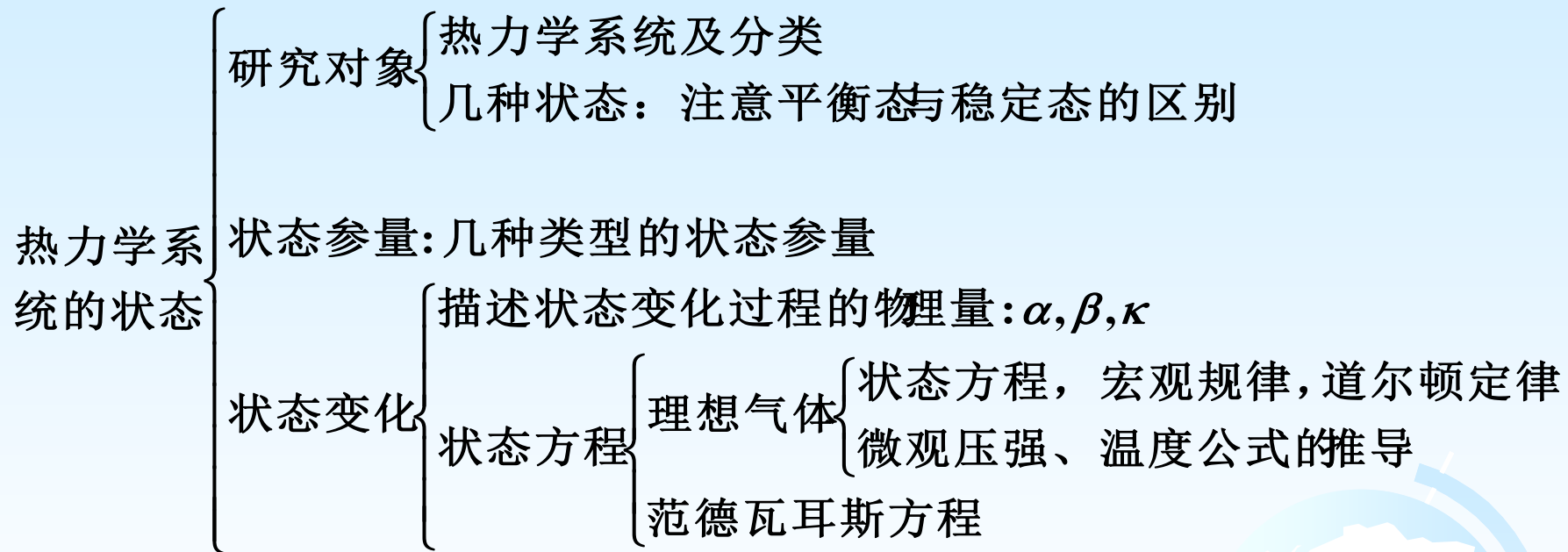
---

物质结构的基本图像  
热力学系统，状态，及状态参量  
状态方程





## 理论内容总结





## 物质结构的基本图像

### (§ 1-1. 物质结构的基本图像)

#### 分子运动论的基本概念

1. 热运动，它与宏观定向运动的区别
2. 布朗运动，影响因素
3. 分子之间的相互作用，对物质形态的影响







## 分子运动论的基本概念：

一切宏观物体都是由大量分子组成的，分子都在永不停息地作无序热运动，分子之间有相互作用的分子力。

### 1. 热运动：

分子的无规则随机运动称为热运动。这种运动的特点是系统分子质心的动量为零。

**注意：**在讨论物质分子的热运动时，应该将其同整体运动区分开来，并将整体运动扣除掉。





## 2. 布朗运动:

人们将微小颗粒的无规运动称为布朗运动，并把作无规则运动的微小颗粒称为布朗粒子。

布朗运动是由于微粒受到周围分子碰撞的不平衡而引起的一种起伏运动。

随着微粒变大，无规则运动的剧烈程度减弱；随着温度升高，无规则运动变得更加剧烈。





### 3. 分子之间的相互作用:

分子之间的相互作用——分子力.

分子力在分子相距较远时表现为吸引力, 在相距较近时表现为排斥力。在分子间距离为 $r_0$ 时, 分子力为零。称 $r_0$ 为平衡距离。在平衡位置 $r_0$ 处, 分子势最小, 为 $E_B$ 。通常称 $E_B$ 为势阱深度或结合能。

物质形态的成因:

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{固态(solid state):} & \frac{1}{2}m\overline{v^2} < E_B \\ \text{液态(liquid state):} & \frac{1}{2}m\overline{v^2} = E_B \\ \text{气态(gass state):} & \frac{1}{2}m\overline{v^2} > E_B \end{array} \right.$$



假定分子间的相互作用力有球对称性时，分子间的相互作用(分子力)可近似地表示为

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t} \quad (s > t)$$

式中 $r$ 表示两个分子中心的距离,  $\lambda$ 、 $\mu$ 、 $s$ 、 $t$ 都是正数, 其值由实验确定。

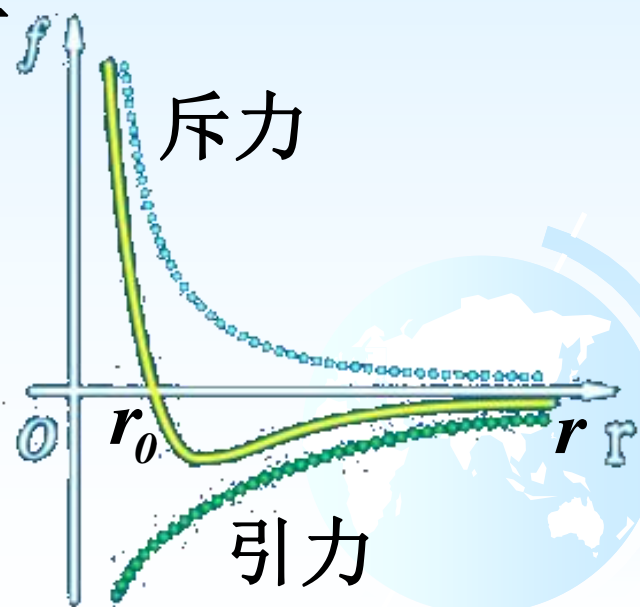
由分子力与分子距离的关系, 有

$$f = 0 \longrightarrow r = r_0 = \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^{\frac{1}{t-s}}$$

$r_0 \approx 10^{-10} \text{ m}$  平衡位置

$r > r_0$  分子力表现为引力

$r < r_0$  分子力表现为斥力



(分子力与分子间距离的关系) 11



## 热力学系统，状态，及状态参量

(§ 1-2.热力学系统及其状态参量， § 1-3.平衡态的概念， § 1-4.温度与温标)

### 1. 热力学系统

### 2. 状态(参)量

习题 1.7、1.5

### 3. 状态





## 1. 热力学系统分类

与外界的关系：物质交换，能量交换。  
分为开放、孤立、封闭、绝热系统。

系统的组成成分：化学成分。  
分为单元、多元系统。

均匀性：分为单相、多相系统。





## 2. 状态参量与过程参量

(1) 用来确定系统状态的物理量,称为系统的状态参量。

几何、力学、电磁、化学、热学: 体积( $V$ ); 压强( $p$ ); 电磁化强度(如 $P$ 、 $M$ ); 摩尔数( $\nu$ ); 温度( $T$ )

$$1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 76\text{cm Hg}$$

$$1\text{mol}: N_A = 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}$$

(2) 温度的数值表示方法——温标

三要素: 测温物质、测温属性(测温曲线)、固定标准点



摄氏温标: 
$$t(x) = 100 \times \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} (^{\circ}\text{C}) = k(x - x_0) + t_0$$

华氏温标: 
$$t_F(x) = 212 \times \frac{x - x_0}{x_{212} - x_0} (^{\circ}\text{F})$$

理想气体温标: 
$$T_p(V) = 273.16 \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} (\text{K})$$

$$T_V = 273.16 \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{P_{tr}} (\text{K})$$

热力学温标: 
$$\Theta = 273.16 \frac{Q}{Q_3} (\text{K})$$

(3) 过程参量: 物理量受到系统达到某一状态前的过程影响, (随不同过程而异)。如  $A$ ,  $Q$  等



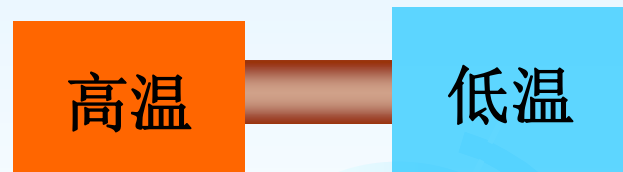


### 3. 状态

平衡态、稳定态、非平衡态、近平衡态

**注意:** (1) **不受外界影响**指系统与外界不通过做功或传热的方式交换能量，但可处于均匀的外力场中；

如：两头处于冰水、沸水中的金属棒，是稳定态，而不是平衡态。



处于重力场中气体系统的粒子数密度随高度变化，但它是平衡态。





(2) 平衡是**热动平衡**，是微观运动的平均效果不变。

问题：一定量的理想气体处于热动平衡状态时，此热力学系统的不随时间变化的三个宏观量是\_\_\_\_\_P, V, T\_\_\_\_\_, 而随时间不断变化的微观量是\_\_\_\_\_v, \_\_\_\_\_ $\varepsilon$ \_\_\_\_\_。

(3) 平衡态的气体系统宏观量可用一组确定的值( $p, V, T$ )表示。





## 状态方程

§ 1-5. 状态方程的一般讨论    § 1-6. 气体的状态方程

### 1. 状态方程

### 2. 理想气体

(1) 状态方程      习题 1.14 、 1.23、 1.28

(2) 压强和温度的初级微观理论

### 3. 实际气体

(1) **Van de Waals**气体    习题 1.31、 1.29





## 1. 状态方程

平衡态热力学系统状态参量之间的函数关系。

$$p = p(V, T), \quad V = V(T, p), \quad T = T(p, V)$$

根据测量的可行性，引入如下物理量描述热力学系统状态变化的基本性质：

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \kappa = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left[ -\frac{1}{V} \left( \frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T \right] = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left( \frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

可以证明：  $p\beta\kappa = \alpha$

即  $\alpha, \beta, \kappa$  中只有两个可以独立变化。





## 2.理想气体

### (1) 状态方程:

单元系统:

$$pV = \nu RT = \frac{M}{\mu} RT = nk_B T$$

$$p = nk_B T$$

多元系统:

Dalton分压定律

$$p = \sum_i p_i$$

$$\left( \sum_i p_i \right) V = \left( \sum_i \nu_i \right) RT$$

或分体积定律

$$V = \sum_i V_i$$

$$p \left( \sum_i V_i \right) = \left( \sum_i \nu_i \right) RT$$

其中

$$\nu = \sum_i \nu_i = \sum_i \frac{M_i}{\mu_i}$$

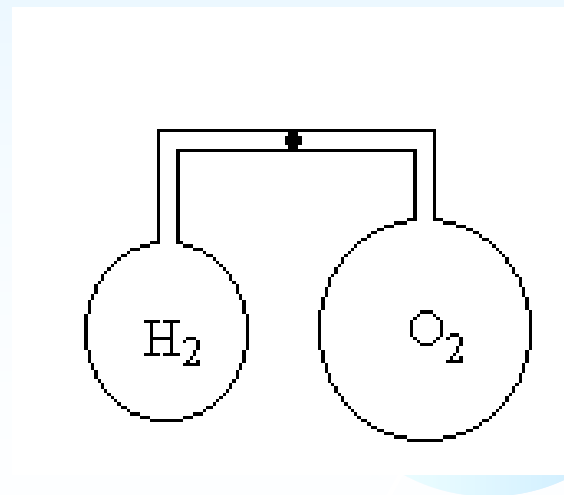


问题:

如图所示，两个大小不同的容器用均匀的细管连接。管中有一滴水银作为活塞，大容器装有氧气，小容器装有氢气，当温度相同时，水银静止于细管中央，试问此时这两种气体的密度那个大？ [ C ]

- (A) 氧气的密度大；  
(C) 密度一样大；

- (B) 氢气的密度大；  
(D) 无法判断。





## (2) 理想气体压强和温度的初级微观理论

### 理想气体的微观模型:

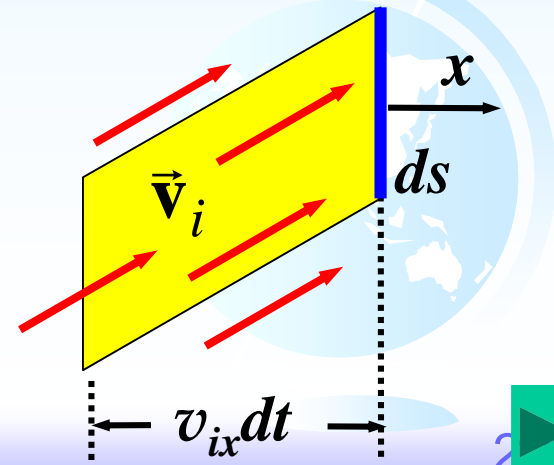
理想气体分子好像是一个个遵从牛顿力学规律,并且除碰撞(弹性)瞬间外没有相互作用的质点。

### 理想气体的压强公式:

气体的压强是大量气体分子碰撞器壁的平均效果,单位时间内大量气体分子对于单位面积器壁的冲量。

$$p = \left( \sum_i 2m v_{ix} \cdot n_i^+ ds v_{ix} dt \right) / (ds dt) \Rightarrow$$

$$p = nm \overline{v^2} / 3 = 2n \overline{\varepsilon_k} / 3$$







温度的本质:

$$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} k_B T$$

或

$$T = \frac{2}{3k_B} \overline{\varepsilon_k}$$

温度表征物体内部分子无序运动的剧烈程度。

说明:

- (1) 温度是大量分子热运动平均平动动能的度量。
- (2) 温度是统计概念，是大量分子热运动的集体表现。对于单个或少数分子来说，温度的概念就失去了意义。





## 问题:

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
- 这些说法中错误的是 [ 4 ]

一瓶氢气和一瓶氮气密度相同, 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;
- (B) 温度、压强都不相同;
- (C) 温度相同, 但氢气的压强大于氮气的压强;
- (D) 温度相同, 但氢气的压强小于氮气的压强.





### 3. 实际气体

#### (1). Van de Waals 方程

1mol 
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

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

$a$ —气体分子间引力引起的内压强参数

$b$  —非理想气体在不能继续压缩极限下的体积





# 第一章 热力学系统的平衡态及状态方程

- 练习题总结





• 习题

1.7 用定体气体温度计测量某物质的沸点. 原来测温泡在水的三相点时, 其中压强  $p_{tr} = 5.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ ; 当测温泡浸入待测物质中时, 测得的压强为  $p = 7.34 \times 10^4 \text{ Pa}$ . 当从测温泡中抽出一些气体, 使  $p_{tr}$  减为  $1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$  时, 测得  $p = 1.4668 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 试确定该物质的沸点在理想气体温标下的温度.







• 习题

1.7 用定体气体温度计测量某物质的沸点. 原来测温泡在水的三相点时, 其中压强  $p_{tr} = 5.00 \times 10^4$  Pa; 当测温泡浸入待测物质中时, 测得的压强为  $p = 7.34 \times 10^4$  Pa. 当从测温泡中抽出一些气体, 使  $p_{tr}$  减为  $1.00 \times 10^4$  Pa 时, 测得  $p = 1.4668 \times 10^4$  Pa, 试确定该物质的沸点在理想气体温标下的温度.

解 由定体理想气体温度计的原理知, 测温泡内压强为  $p$  时, 待测物质的温度为

$$T = 273.16 \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}}.$$

现在, 实验测得两个有限  $p_{tr}$  时的压强值  $p$ , 因此应首先确定  $\lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}}$ .

由于两点仅能确定一条直线, 因此我们可以设  $p/p_{tr}$  与  $p_{tr}$  成线性关系. 根据题意, 则得



• 习题

$$\frac{\frac{p_{s1}}{p_{tr1}} - \frac{p_{s2}}{p_{tr2}}}{\frac{p_{tr1}}{p_{tr1}} - \frac{p_{tr2}}{p_{tr2}}} = \frac{\frac{p_{s1}}{p_{tr1}} - \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_{tr}}}{\frac{p_{tr1}}{p_{tr1}} - 0},$$

$$\lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_{tr}} = \frac{p_{s1}}{p_{tr1}} - \frac{\frac{p_{s1}}{p_{tr1}} - \frac{p_{s2}}{p_{tr2}}}{\frac{p_{tr1}}{p_{tr1}} - \frac{p_{tr2}}{p_{tr2}}} p_{tr1}$$

$$= \frac{7.34 \times 10^4}{5.00 \times 10^4} - \frac{\frac{7.34 \times 10^4}{5.00 \times 10^4} - \frac{1.4668 \times 10^4}{1.00 \times 10^4}}{\frac{5.00 \times 10^4}{5.00 \times 10^4} - \frac{1.00 \times 10^4}{1.00 \times 10^4}} \times 5.00 \times 10^4 = 1.4665,$$

那么

$$T_s = 273.16 \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p_s}{p_{tr}} = 273.16 \times 1.4665 \text{ K} = 400.59 \text{ K}.$$

所以, 该物质的沸点在理想气体温标下的温度值为 400.59 K.





- 补充题
- (05-06-1)
- 一. 选择题(每题1分, 共15分)
- \*4. 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 [ B ]
- (A) (1)、(2)、(4).      (B) (1)、(2)、(3).
- (C) (2)、(3)、(4).      (D) (1)、(3)、(4).





- \*\*\*\*6. 一定量的理想气体，其状态变化遵从多方过程方程  $pV^n = \text{常量}$ ，已知其体积增大为原来的二倍时，温度相应降低为原来的四分之一，则多方指数  $n$  为 [ A ]
- (A) 3.                      (B) 2.
- (C) 1/2 .                  (D) 1/3 .
- 





(07-08-1)

- 选择题（将正确答案的字母填在空格内，每题3分, 共30分）
- \*\*1、两瓶不同种类的理想气体，它们的温度和压强都相同，但体积不同，则单位体积内的气体分子数 $n$ ，单位体积内的气体分子的总平动动能( $E_K/V$ )，单位体积内的气体质量 $\rho$ ，分别有如下关系： [ C ]
- 
- (A)  $n$ 不同，( $E_K/V$ )不同， $\rho$ 不同.
- (B)  $n$ 不同，( $E_K/V$ )不同， $\rho$ 相同.
- (C)  $n$ 相同，( $E_K/V$ )相同， $\rho$ 不同.
- (D)  $n$ 相同，( $E_K/V$ )相同， $\rho$ 相同.
- 
- 





- (08-09-1)
- 一、选择题（将正确答案的字母填在空格内，每小题3分，共30分）
- \*\*1、在一密闭容器中，储有A、B、C三种理想气体，处于平衡状态．A种气体的分子数密度为 $n_1$ ，它产生的压强为 $p_1$ ，B种气体的分子数密度为 $2n_1$ ，C种气体的分子数密度为 $3n_1$ ，则混合气体的压强 $p$ 为 [ D ]
- (A)  $3 p_1$ .                      (B)  $4 p_1$ .
- (C)  $5 p_1$ .                      (D)  $6 p_1$ .





## 第二章 热平衡的统计分布律

基本知识：分布函数

按速度分布律及按速率分布律

按能量分布律

按能量分布律的应用





## 理论内容总结

平衡态的  
统计规律与  
分布函数

统计规律与分布函数的概念，按位置、速度、能量等分布  
注意归一化及平均值

理想气体的  
分布函数

按速度及速率分布的函数，形式，由速度推导出速率  
三种平均值

按高度(位置)分布的函数的形式，分子数密度、压强。  
要求推导

按能量分布的函数形式及推导

应用 { 能量按自由度均分定理  
理想气体的内能  
热容





研究方法：统计物理

研究目标：

热力学平衡状态下微观粒子运动状态的统计分布规律

注意：

- (1) 统计规律是大量偶然事件的总体所遵从的规律。
- (2) 统计规律和涨落现象是分不开的。







### 基本知识：分布函数

#### (§ 2-1 统计规律与分布函数的概念)

离散随机变量的概率分布

连续随机变量的概率分布函数（概率密度）

习题 2.2





### 离散随机变量的概率分布

设离散随机变量 $\{x_i\}$ 中 $x_i$ 出现的概率为 $P(x_i)$ , 则

- 离散随机变量的概率分布:

$$\{P_i\} = \{P(x_1), P(x_2), \dots, P(x_i), \dots\}$$

归一化条件:  $\sum_i P_i = 1$

离散随机变量的平均值:  $\bar{x} = \sum_i P_i x_i$





## 连续随机变量的概率分布函数（概率密度）

$$f(x) = \frac{dP}{dx} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dx} \quad \text{小球落在} x \text{ 附近单位区间内的百分比（概率密度）}$$

小球落在  $x-x+dx$  区间内的百分比——随机变量  $x-x+dx$  内的数值的概率：

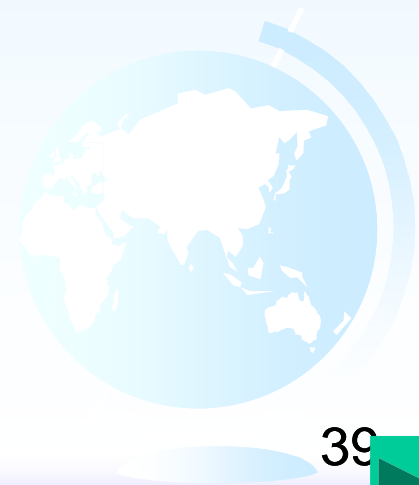
$$dP = f(x)dx = \frac{dN}{N}$$

归一性：  $\int f(x)dx = 1$

随机变量  $x$  的平均值：  $\bar{x} = \int xf(x)dx$

对任意物理量  $G=G(x)$ , 其平均值：

$$\bar{G} = \int G(x)f(x)dx$$





## 问题

微观粒子的按速度分布函数:

$$f(\vec{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv_x dv_y dv_z}$$

表示组成系统的微观粒子中速度处在  $\vec{v}$  附近单位区间内的粒子数占总粒子数的比例。

微观粒子的能量分布函数:  $f(\varepsilon) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d\varepsilon}$

表示组成系统的微观粒子中能量处在  $\varepsilon$  附近单位区间内的粒子数占总粒子数的比例。



## 第二章 热平衡的统计分布律

问题

任一区间的平均值:  $\bar{G} = \frac{\int_{x_1}^{x_2} G f(x) dx}{\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx}$

已知分布函数 $f(x)$ , 以及 $w=w(x)$ , 求 $f(w)$ :

$$f(w) = f(x) / w'(x)$$





### 按速度分布律及按速率分布律

(§ 2-2 Maxwell分布律)

Maxwell速度分布律

Maxwell速率分布律

习题 2.12、2.4~6





## Maxwell速度分布律

意义：速度处在 $v_x$ ,  
 $v_y$ ,  $v_z$ 附近单位速度区  
间的粒子数百分比

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{Nd v_x d v_y d v_z}$$

$$f_M(\vec{v}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m v^2 / 2 k_B T}$$

归一化  
条件  $\int_{v_x=-\infty}^{+\infty} \int_{v_y=-\infty}^{+\infty} \int_{v_z=-\infty}^{+\infty} f_M(\vec{v}) d v_x d v_y d v_z = 1$

各个方向速  
度分布律为：

$$f(v_x, \vec{i}) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-m v_x^2 / 2 k_B T}$$



## Maxwell速率分布律

意义：速率在  $v$  附近、单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率，或：分子速率处在  $v$  附近单位速率间隔内的概率

$$f(v) = \frac{dN_v}{Nd v}$$
$$= 4\pi v^2 f(\vec{v})$$

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

归一化条件  $\int_0^\infty f(v) dv = 1$

一维：  $f(v) = 2f(v_x \vec{i}) = 2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2k_B T}$

二维：  $f(v) = 2\pi v f(\vec{v}) = 2\pi v \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right) e^{-mv^2/2k_B T}$

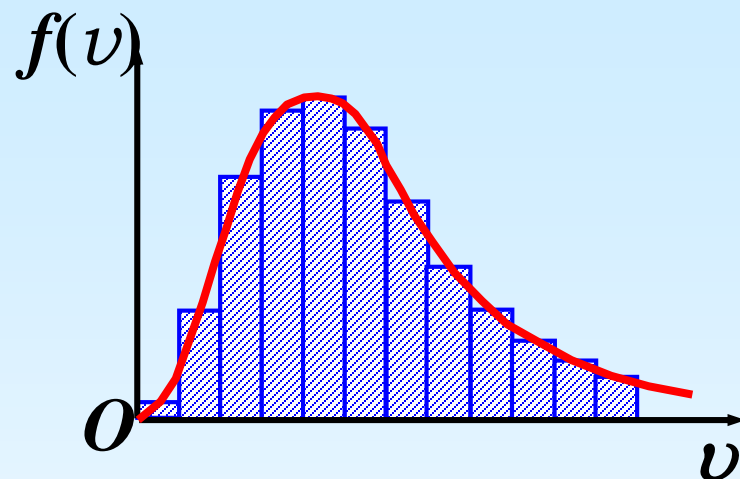




曲线特点:

对于相同 $\Delta v$ , 比率与 $v$ 的关系呈两头小, 中间大。

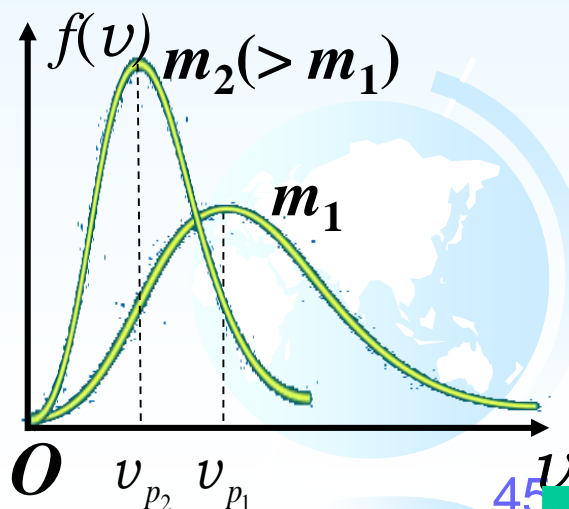
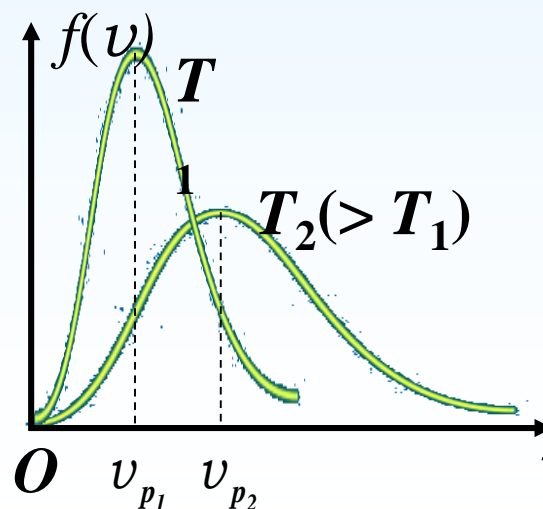
对确定 $v$ ,  $\Delta v$ 很小时 $\rightarrow dv$ , 比率与 $dv$ 成正比



不同气体, 不同温度下的速率分布曲线的关系:

①  $m$  一定,  $T$  越大, 曲线向右移动

②  $T$  一定,  $m$  越大, 曲线向左移动





分子速率的三种统计平均值：

1. 最概然速率  $v_p$  — 与  $f(v)$  的最大值对应的速率

就相同的速率间隔而言, 分子的速率处在  $v_p$  所在间隔里的概率最大, 也称最可几速率

2. (算术)平均速率  $\bar{v}$

在整个速率区间平均:  $\bar{v}(0 \rightarrow \infty) = \int_0^{\infty} v f(v) dv$

3. 方均根速率  $\sqrt{v^2}$

$$\sqrt{v^2} = \left( \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \right)^{1/2}$$



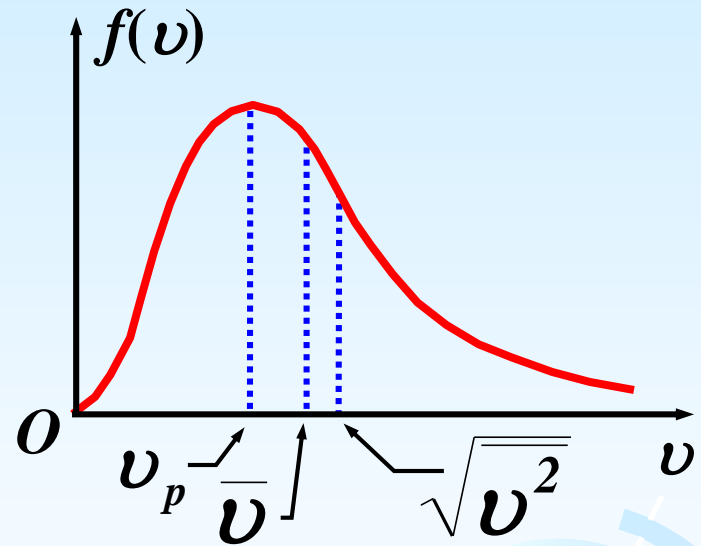
在M-速率分布下有:

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

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

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

即:  $v_p < \bar{v} < \sqrt{v^2}$





### 按能量分布律

( § 2-3 Maxwell-Boltzmann 分布律)

粒子数密度按高度分布律

粒子数密度按位置分布律

按(速度和位置)能量分布律





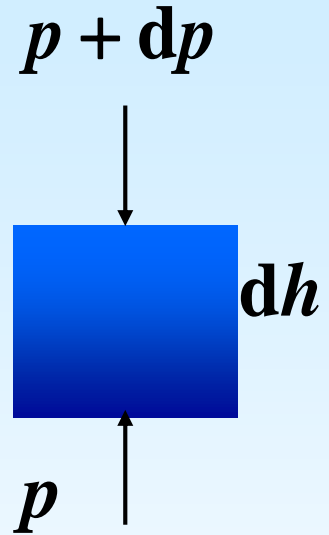
重力场中粒子数密度按高度分布律：

$$(p + dp)S + \rho g S dh - pS = 0 \Rightarrow$$

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

等温气压公式：

$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$



粒子数密度按位置分布律 (Boltzmann分布律)：

保守力场中， $\varepsilon_p$  是  $(x, y, z)$  处分子的势能，

$$n = n_0 e^{-\varepsilon_p / k_B T}$$





按(速度和位置)能量分布律:

(Maxwell-Boltzmann分布律, 又称玻耳兹曼能量分布律)

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = f_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \quad (\text{概率密度})$$

$$f_0 = \frac{n_0}{N}$$

意义: 平衡态下温度为 $T$ 的气体中, 位置在 $x, y, z$ 附近的单位体积内, 速度在 $v_x, v_y, v_z$ 附近的单位速度间隔内的分子数占总分子数的比率。



### 按能量分布律的应用

(§ 2-4 能量均分定理与热容)

能量均分定理

理想气体的内能

理想气体的热容

习题 2.21, 2.22







## 能量均分定理:

在温度为 $T$  的平衡状态下, 分子的每个自由度的平均动能均为  $\frac{1}{2}k_B T$ 。

推导:

谐振子在每个自由度(振动模式)上的平均能量为:

$$\bar{\varepsilon} = \left[ \int_0^{\infty} \varepsilon f_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon \right] / \left[ \int_0^{\infty} f_0 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon \right] = k_B T$$



自由度:

“常温”下气体分子一般采用刚性模型:

单原子分子  $i = 3$ ;

双原子分子  $i = 5$

非直线多原子分子  $i = 6$

“高温”下振动模式及能量不可忽略

单原子分子  $i = 3$ ;

双原子分子  $i = 6$

非直线三原子分子  $i = 9$

一般多原子分子  $i = 3N$





理想气体的内能:

每个气体分子的平均热运动总能量为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)k_B T = \frac{1}{2}i k_B T$$

$\nu$  mol 理想气体的内能为

$$U = \nu N_A \frac{i}{2} k_B T = \nu \frac{i}{2} RT$$

焦耳定律: 理想气体的内能仅仅是温度的函数



## 理想气体的热容:

比热容 $c$ : 单位质量的物体在温度升高(或降低)1K时所吸收(或放出)的热量, 与过程有关。

热容 $C$ : 物体质量与比热容的乘积  $Mc$ 。

⇒ 对质量 $M$ 气体有:  $Q = Mc(T_2 - T_1)$

摩尔热容 $C_m$ : 1mol气体在温度升高(或降低)时吸收(或放出)的热量, 与过程有关。

定体摩尔热容:  $C_{V,m} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{i}{2}R$

定压摩尔热容:  $C_{p,m} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \frac{i+2}{2}R$





摩尔热容的定义:

$$C_{x,m} = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x$$

$x$ 是过程的代号

如: 等体摩尔热容:

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

等压摩尔热容:

$$C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p$$

求任何过程中的摩尔热容时,  
都只要求出微小过程中 $\delta Q$ 与 $dT$ 的关系,  
代入定义即可.

代

因为: 吸热过程中温度不一定升高;  
放热过程中温度不一定降低.

故: 摩尔热容、热容、比热都可正可负





问题:

在无外力场作用的条件下, 处于平衡态的气体分子按速度分布的规律, 可用\_\_\_\_\_分布律来描述. 如果气体处于外力场中, 气体分子在空间的分布规律, 可用\_\_\_\_\_分布律来描述.

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气体组成的系统的速率分布函数为 $f(v) =$ \_\_\_\_\_.



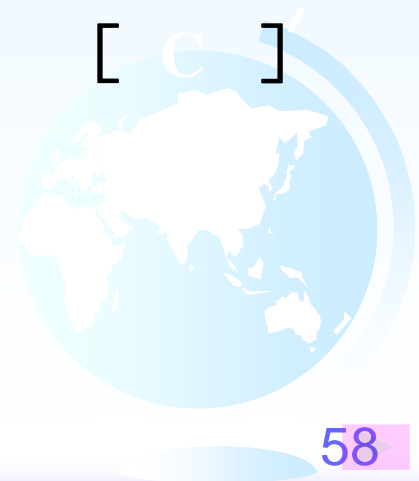


### • 补充题

(05-06-1)

#### • 一. 选择题(每题1分, 共15分)

- \*1. 三个容器A、B、C中装有同种理想气体, 其分子数密度 $n$ 相同, 而方均根速率之比为  $=1:2:4$ , 则其压强之比  $: :$  为:
  - (A)  $1:2:4$ .      (B)  $1:4:8$ .
  - (C)  $1:4:16$ .      (D)  $4:2:1$ .
  - 
  -







## 第二章 热平衡的统计分布律

\*\*\*2. 金属导体中的电子，在金属内部作无规则运动，与容器中的气体分子很类似。设金属中共有  $N$  个自由电子，其中电子的最大速率为  $v_m$ ，

电子速率在  $v \sim v + dv$  之间的概率为

$$\frac{dN}{N} = \begin{cases} Av^2 dv & 0 \leq v \leq v_m \\ 0 & v > v_m \end{cases}$$

式中  $A$  为常数。则该电子气电子的平均速率为

(A)  $\frac{A}{3} v_m^3$  .

(B)  $\frac{A}{4} v_m^4$  .

(C)  $v_m$  .

(D)  $\frac{A}{3} v_m^2$  .

[      ]



## 第二章 热平衡的统计分布律

**\*\*3. 按照麦克斯韦分子速率分布定律，具有最概然速率 $v_p$ 的分子，其动能为：**

(A)  $\frac{3}{2}RT$  .

(B)  $\frac{3}{2}kT$  .

(C)  $kT$  .

(D)  $\frac{1}{2}RT$  .

**[     ]**

**[ C ]**

二. 填空题(每题1分，共15分)

**\*\*1. 在容积为 $10^{-2} \text{ m}^3$  的容器中，装有质量100 g 的气体，若气体分子的方均根速率为 $200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，则气体的压强为\_\_\_\_\_.**

**(  $1.33 \times 10^5 \text{ Pa}$  )**



**\*\*2.** 一容器内储有某种气体，若已知气体的压强为  $3 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，温度为  $27^\circ\text{C}$ ，密度为  $0.24 \text{ kg/m}^3$ ，则可确定此种气体是 氢 气；并可求出此气体分子热运动

的最概然速率为  $1.58 \times 10^3$  m/s.

**\*\*3.** 边长为  $1 \text{ m}$  的立方箱子内盛有处于标准状态下的  $3 \times 10^{25}$  个氧分子，此时氧分子的平均速率  $425$  m/s. 若已知在单位时间内撞击在容器器壁单位面积上的分子数是  $nv/4$ （其中  $n$  为分子数密度），计算1秒钟内氧分子与箱子碰撞的次数  $N =$   $1.275 \times 10^{26}$   $\text{s}^{-1}$ .



## 第二章 热平衡的统计分布律

- \*4. 在无外力场作用的条件下，处于平衡态的气体分子按速度分布的规律，可用\_\_\_麦克斯韦\_\_\_分布律来描述。如果气体处于外力场中，气体分子在空间的分布规律，可用\_玻尔兹曼\_\_\_分布律来描述。
- 
- \*\*\*\*\*5. 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气体组成的系统的速率分布函数为 $f(v) =$ \_\_\_\_\_。
- 

$$\frac{N_A f_A(v) + N_B f_B(v)}{N_A + N_B}$$

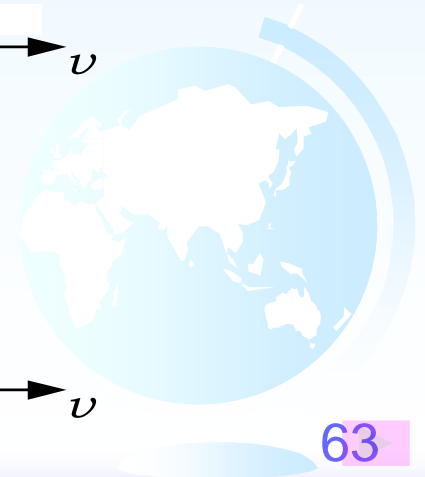
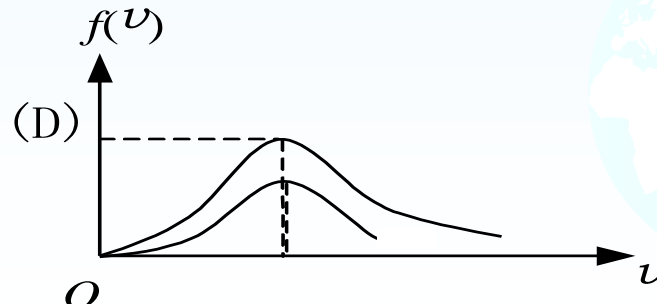
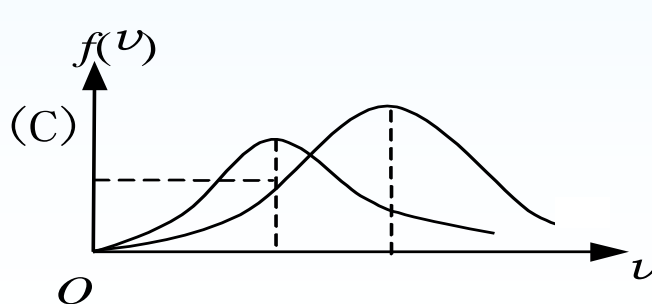
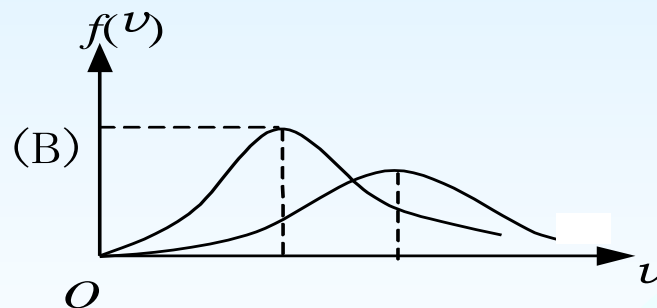
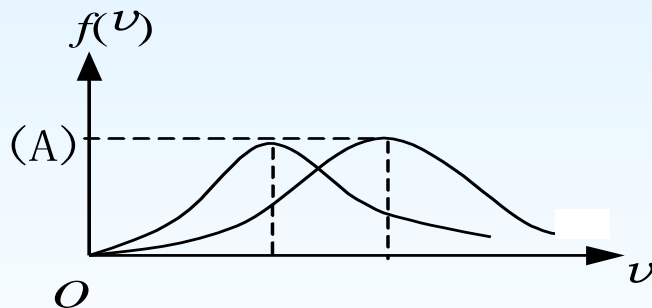




• (06-07-1)

• 一. 选择题 (每题3分, 共30分)

- \*\*1. 下列各图所示的速率分布曲线, 哪一图中的两条曲线能是同一温度下氮气和氦气的分子速率分布曲线? [ B ]





- 二. 填空题（每题3分, 共30分）
- 
- \*1. 有一瓶质量为 $M$ 的氢气(视作刚性双原子分子的理想气体), 温度为 $T$ , 则氢分子的平均平动动能为\_\_\_\_\_, 氢分子的平均动能为\_\_\_\_\_, 该瓶氢气的内能为\_\_\_\_\_.





## 第二章 热平衡的统计分布律

- (07-08-1)

- 选择题（将正确答案的字母填在空格内，每题3分，共30分）

\*\*\*2、 若  $f(v)$  为气体分子速率分布函数， $N$  为分子总数， $m$  为分子质量，

则  $\int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2} m v^2 N f(v) dv$  的物理意义是

- (A) 速率为  $v_2$  的各分子的总平动动能与速率为  $v_1$  的各分子的总平动动能之差。
- (B) 速率为  $v_2$  的各分子的总平动动能与速率为  $v_1$  的各分子的总平动动能之和。
- (C) 速率处在速率间隔  $v_1 \sim v_2$  之内的分子的平均平动动能。
- (D) 速率处在速率间隔  $v_1 \sim v_2$  之内的分子平动动能之和。

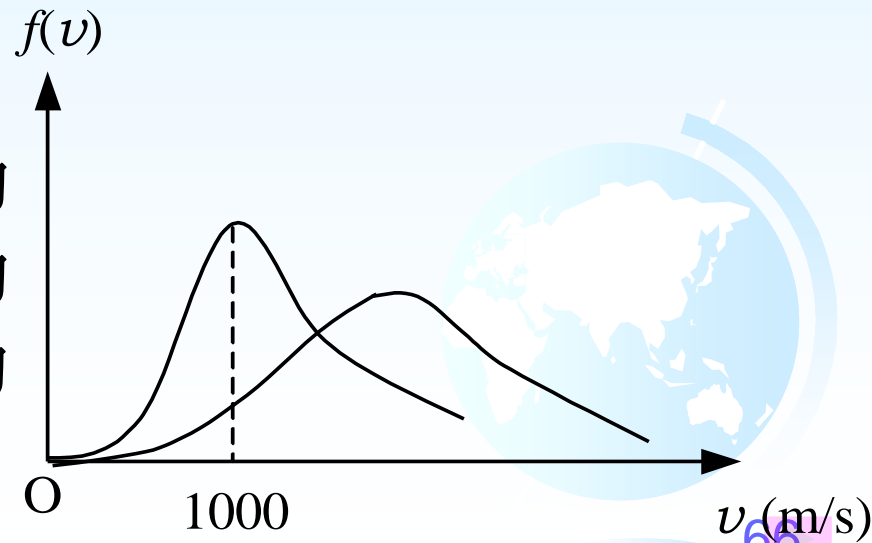
[       ]

[       ]





- (08-09-1)
- 二、填空题 (每空3分, 共30分)
- \*1、1 mol氧气(视为刚性双原子分子的理想气体)贮于一氧气瓶中, 温度为 $27^{\circ}\text{C}$ , 这瓶氧气的内能为\_\_\_\_\_J; 分子的平均平动动能为\_\_\_\_\_J; 分子的平均总动能为\_\_\_\_\_J.
- (摩尔气体常量  $R=8.31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  玻尔兹曼常量  $k=1.38\times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ )
- \*\*2、图示的曲线分别表示了氢气和氦气在同一温度下的分子速率的分布情况. 由图可知, 氦气分子的最概然速率为\_\_\_\_\_, 氢气分子的最概然速率为\_\_\_\_\_.
- $\sqrt{2}\times 1000$





# 第三章 近平衡态中的输运过程

近平衡态中的输运过程的宏观规律

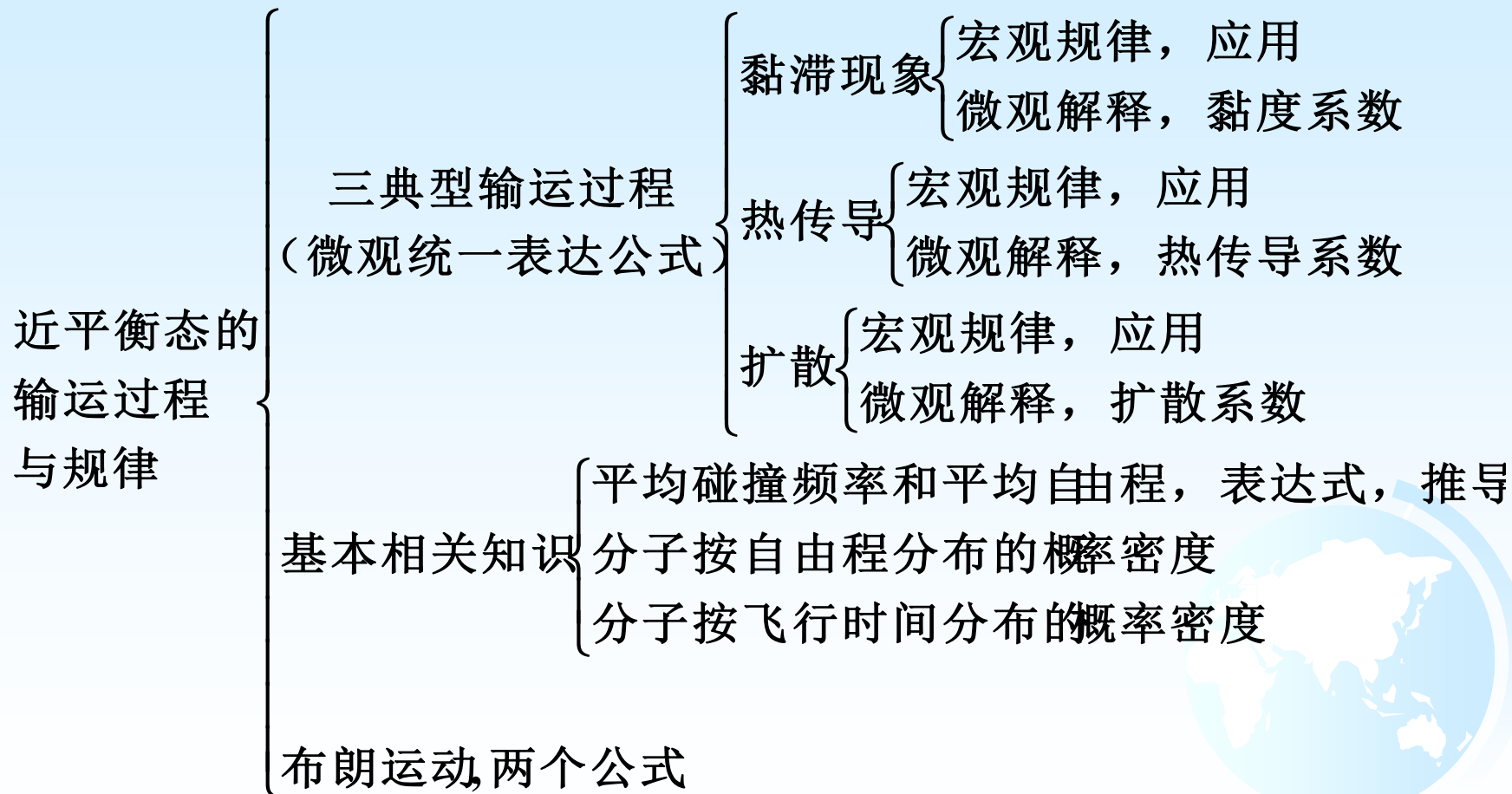
气体输运现象的微观解释

基本相关知识





## 理论内容总结





**驰豫过程:** 在均匀且恒定的外部条件下，当系统偏离平衡态较小时，微观粒子的运动和相互作用使系统趋向平衡态的过程

在不受外界干扰时，系统总要从非平衡态自发地向平衡态过渡。这种过渡称为**输运过程**。

物理量不均匀  $\Rightarrow$  自发趋于均匀  $\Rightarrow$  达到平衡态

**宏观条件:** 存在某物理量的梯度

**输运方向:** 沿梯度减小的方向，最终达到梯度  $\rightarrow 0$

三类迁移现象: 即黏性现象(内摩擦)、热传导、扩散



# 近平衡态中的输运过程的宏观规律

(§ 3-1. 近平衡态中的输运过程及其宏观规律)

黏性现象

热传导现象

扩散现象

习题 3.2, 3.6



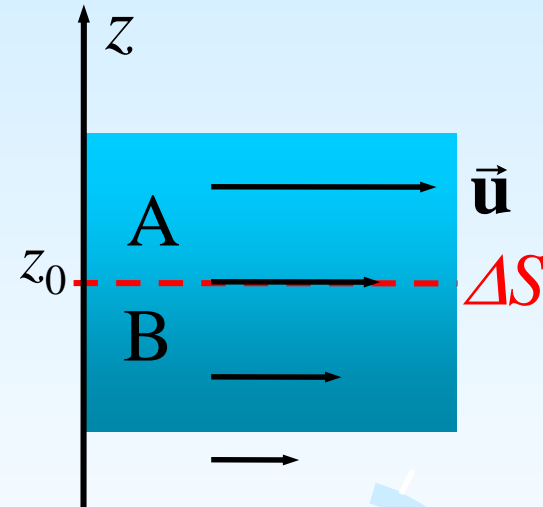


## 黏性现象(内摩擦):

流体内各层之间因流速不同而有宏观上的相对运动时, 在各层之间有摩擦作用。

牛顿粘性定律:

$$f = -\eta \left. \frac{du}{dz} \right|_{z_0} \Delta S$$



粘滞(内摩擦)系数:  $\eta$

单位时间内通过 $\Delta S$ :由 A ( B ) 输运到 B ( A ) 的 **定向动量**:

$$dp = f dt$$

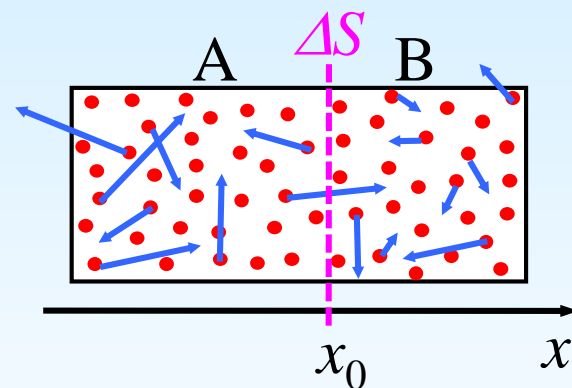


## 热传导现象:

由于气体内各处温度不同，通过分子的碰撞而产生的能量迁移现象。

## 傅里叶传热定律:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \Delta S$$



## 热传导系数: $\kappa$

单位时间内通过 $\Delta S$ 从A传给B的热量







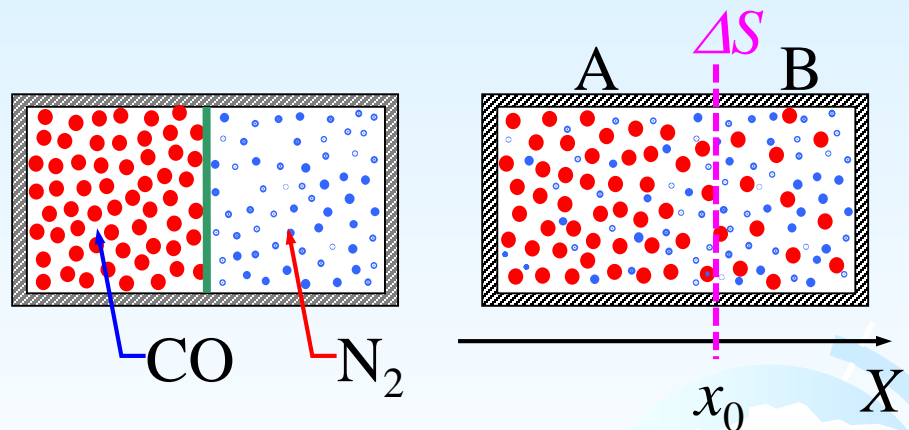
## 扩散现象：

就混合流体的某一种组分来讲，由于密度不均匀，形成了流体**质量**的定向迁移。

## 菲克扩散定律：

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = -D \left. \frac{d\rho}{dx} \right|_{x_0} \Delta S$$

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = -D \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x_0} \Delta S$$



扩散系数： $D$

单位时间内通过 $\Delta S$ 由A输运到B的**CO质量**



## 气体输运现象的微观解释

(§ 3-3. 气体中输运现象的微观解释)

物理量 $Q$ 的迁移引起的流 $J$

黏性现象的微观解释

热传导现象的微观解释

扩散现象的微观解释

布朗运动





物理量 $Q$ 的迁移引起的流 $J$ ：

故通过 $\Delta S$ 传递的物理量 $Q$ 为：

$$\Delta Q = NQ_A - NQ_B$$

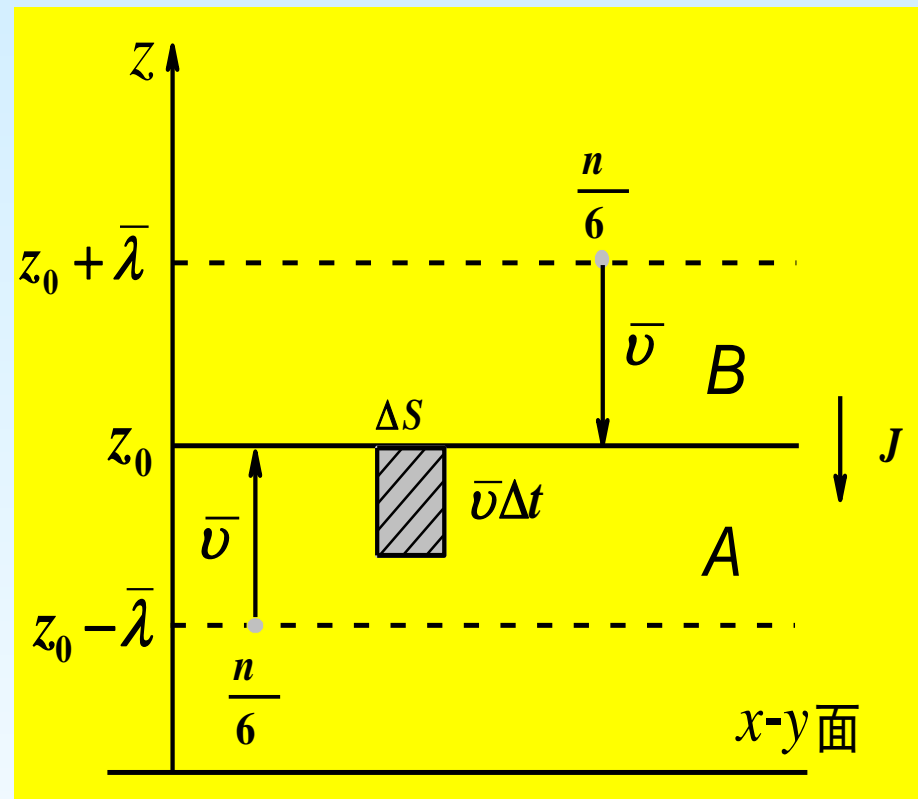
由 $A$ 到 $B$ 以及由 $B$ 到 $A$ ， $\Delta t$ 时间内通过截面 $\Delta S$ 的分子数：

$$N = (n/6) \cdot \Delta S \cdot \bar{v} \Delta t$$

设分子经过一次碰撞就完全被同化，相应的流：

$$J = \Delta Q / \Delta t$$

$$= \bar{v}[(nQ)_A - (nQ)_B] \Delta S / 6 \Rightarrow$$



$$J_p = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d(nQ_p)}{dz} \right] \Big|_{z_0} \bar{\lambda} \bar{v} \Delta S$$



## 黏性现象的微观解释:

黏性现象中传递的物理量是动量 $P$ ，形成的流为动量流 $J$ （即黏性力），每个分子携带的物理量是动量 $Q_p = p = mu$

$$J_p = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d(nQ_p)}{dz} \right] \Big|_{z_0} \bar{\lambda} \bar{v} \Delta S \Rightarrow$$

$$f_V = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d(nmu)}{dz} \right] \Big|_{z_0} \bar{\lambda} \bar{v} \Delta S = -\frac{\rho \bar{\lambda} \bar{v}}{3} \left( \frac{du}{dz} \right) \Big|_{z_0} \Delta S$$

$$\eta = \frac{\rho \bar{\lambda} \bar{v}}{3} \propto \sqrt{T}, \quad \sqrt{m}$$





## 热传导现象的微观解释:

热传导现象中传递的物理量是热量 $Q$ ，形成的流为热流 $J$ ，每个分子携带的物理量是能量 $Q_p = \varepsilon = mc_v T$ 。

$$J_p = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d(nQ_p)}{dz} \right] \Big|_{z_0} \bar{\lambda} \bar{v} \Delta S \Rightarrow$$

$$\Phi = -\frac{c_v}{3} \rho \bar{\lambda} \bar{v} \left( \frac{dT}{dz} \right) \Big|_{z_0} \Delta S$$

$$\kappa = \frac{c_v \rho \bar{\lambda} \bar{v}}{3} = \eta c_v \propto \sqrt{T}, \quad 1/\sqrt{m}$$





## 扩散现象的微观解释：

扩散现象中传递的物理量是质量，形成的流为质量流 $J$ ，每个分子携带的物理量是质量 $m$ 。

$$J_p = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d(nQ_p)}{dz} \right] \Big|_{z_0} \bar{\lambda} \bar{v} \Delta S \Rightarrow$$

$$J = \frac{\Delta M}{\Delta t} = -\frac{\bar{\lambda} \bar{v}}{3} \left( \frac{d\rho}{dz} \right) \Big|_{z_0} \Delta S$$

$$D = \frac{\bar{\lambda} \bar{v}}{3} = \frac{\eta}{\rho} \propto T^{3/2}, \quad 1/\sqrt{m}, \quad 1/p$$





## 布朗运动:

布朗运动的本质: 无规策动力 $\vec{F}(t)$ 作用下的运动, 无规则碰撞下的无规则运动.

黏性介质中运动时的阻力—**Stokes定律**:

$$f_v = -6\pi a \eta v \quad v、a \text{ 分别物体的速度和半径}$$

从布朗粒子运动方程, 可以得到**布朗粒子相对初始位置的位移平方平均值**:

$$\overline{x_i^2} = \frac{k_B T}{3\pi a \eta} t = 2Dt, \quad D = \frac{k_B T}{6\pi a \eta} \quad \text{其中} D \text{ 为 Einstein 扩散系数}$$

正比于所经过的时间. 上式表明, 经过一段时间的布朗粒子可以远离其初始位置.



## 基本相关知识

(§ 3-2. 气体分子的平均碰撞频率和平均自由程)

气体分子的平均碰撞频率

气体分子的平均自由程

气体分子按自由程分布以及  
按飞行时间分布的概率密度

习题 3.9







## 气体分子的平均碰撞频率：

每个分子单位时间内与其他分子相碰次数的平均值。

$$\bar{Z} = n \cdot \sigma \cdot \bar{u} = n \cdot \pi d^2 \cdot \bar{u}$$

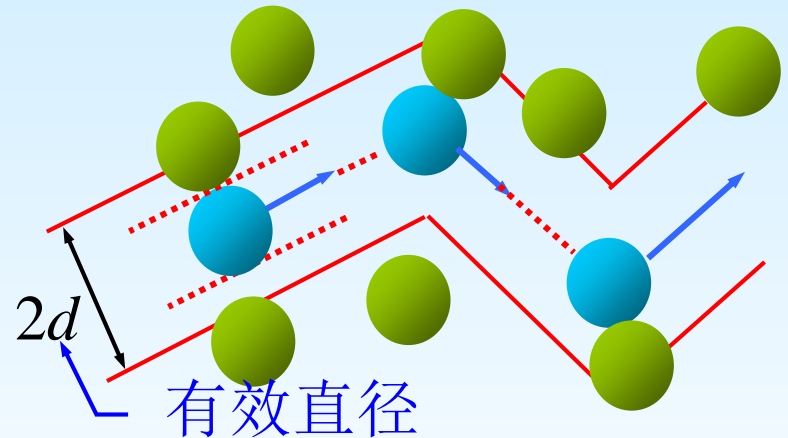
$\bar{u} (= \sqrt{2}\bar{v})$  : 平均相对速率

$\sigma$  : 碰撞截面

$d = r_1 + r_2$  : 碰撞截面半径，即两个分子中心之距

气体分子的平均自由程：

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





## 气体分子按自由程分布以及按飞行时间分布的概率密度

分子按自由程分布的概率密度：

$$P(\lambda) = \frac{|dN|}{N_0 d\lambda} = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}}$$

分子按飞行时间分布的概率密度：

$$P(\tau) = \frac{|dN|}{N_0 d\tau} = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}$$





问题:

按照分子运动论的观点, 气体中的扩散现象是由于分子热运动所引起的\_\_\_\_\_\_输运; 热传导现象是由于分子热运动所引起的\_\_\_\_\_\_输运; 粘滞现象是由于分子热运动所引起的\_\_\_\_\_\_输运.

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  $\bar{\lambda}$  的关系为 [    ]

(A)  $T_1 = 2T_2, \bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$  .    (B)  $T_1 = 2T_2, \bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 / 2$  .

(C)  $T_1 = T_2, \bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$  .    (D)  $T_1 = T_2, \bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2 / 2$



## 补充题

- (05-06-1)
- 一. 选择题(每题1分, 共15分)

**\*\*15. 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  $\bar{\lambda}_1$  与  $\bar{\lambda}_2$  的关系为 [      ]**

(A)  $T_1 = 2T_2$ ,  $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$ .      (B)  $T_1 = 2T_2$ ,  $\bar{\lambda}_1 = \bar{\lambda}_2$ .

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



(05-06-1)

二. 填空题(每题1分, 共15分)

- 
- \*6. 按照分子运动论的观点, 气体中的扩散现象是由于分子热运动所引起的\_\_质量\_\_运输; 热传导现象是由于分子热运动所引起的\_\_动能\_\_运输; 粘滞现象是由于分子热运动所引起的\_\_定向动量\_\_运输.
- 
- \*\*\*7. 一定量的某种理想气体, 先经过等体过程使其热力学温度升高为原来的4倍; 再经过等温过程使其体积膨胀为原来的2倍, 则分子的平均碰撞频率变为原来的\_\_ \_\_倍.
-



## 第四章 热力学第一定律

基本相关知识：热力学过程

热力学过程中的能量转化规律

热力学第一定律的应用：

在关于物体性质讨论中的应用

对气体各种准静态过程的应用

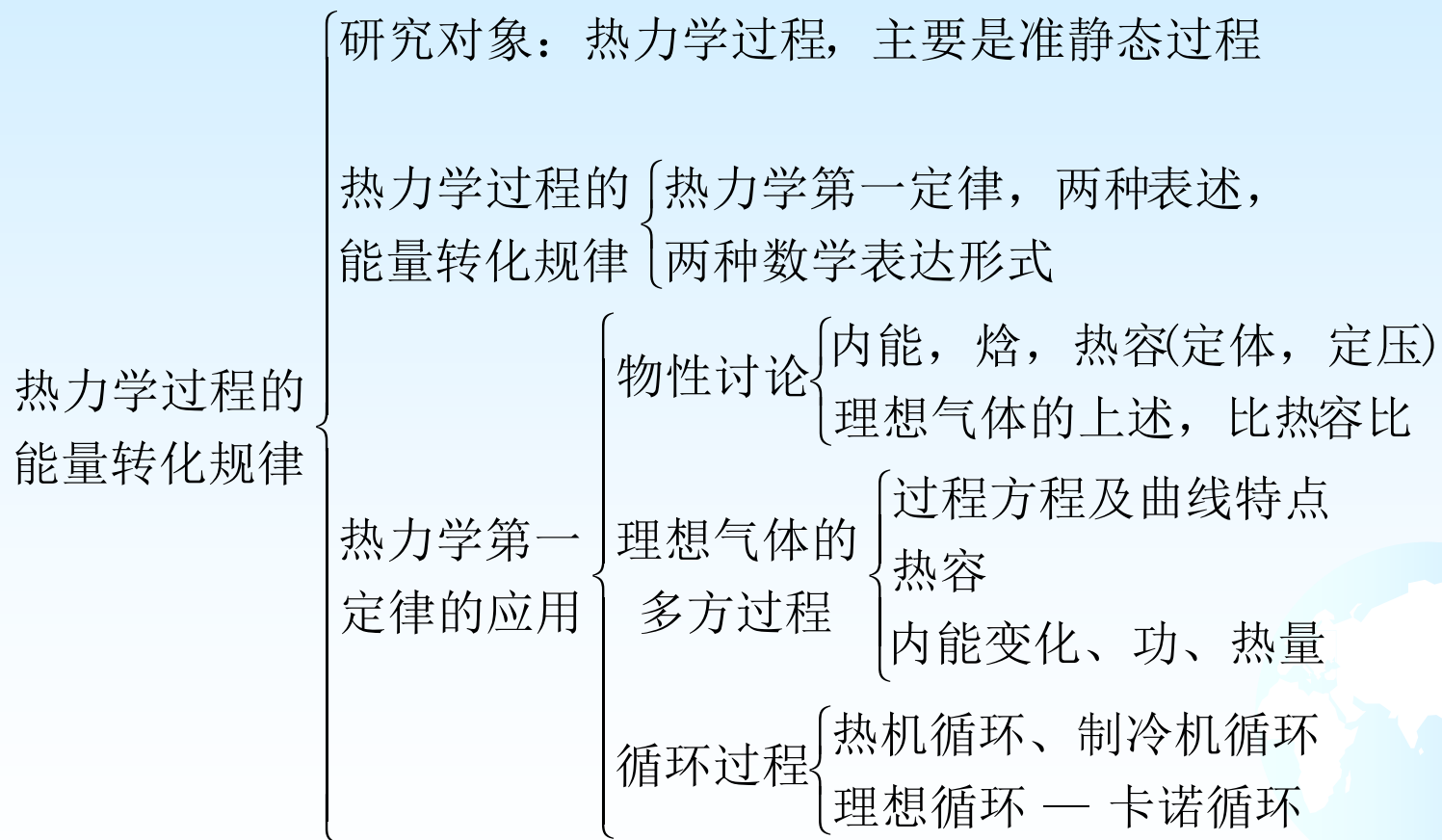
对循环过程的应用





## 第四章 热力学第一定律

### 理论内容总结





## 第四章 热力学第一定律

### 基本相关知识：热力学过程 (§ 4-1. 热力学过程与准静态过程)

热力学过程

准静态过程(平衡过程)







## 第四章 热力学第一定律

### 热力学过程:

系统和外界有能量交换时，系统的状态会发生变化，从一个状态不断变化到另一个状态，经历一个热力学过程。





## 准静态过程(平衡过程):

系统从一种状态变化到另一种状态所经历的过程中的每一中间状态都无限接近平衡态。

### ★ 说明

- (1) 准静态过程是一个理想过程;
- (2) 除一些进行得极快的过程(如爆炸过程)外, 大多数情况下都可以把实际过程看成是准静态过程;
- (3) 准静态过程在状态图上可用一条曲线表示



# 热力学过程中的能量转化与守恒定律

## (§ 4-2. 热力学第一定律)

热力学第一定律的两种语言表述形式

热力学第一定律的两种数学表达形式

准静态过程功的计算

习题 4.7, 4.10, 4.22, 4.25, 4.27





## 热力学第一定律的两种语言表述形式:

对任一热力学系统, 从状态I变化到状态II的任一过程中, 外界对系统做功 $W$ 和向它传的热量 $Q$ 之和等于系统内能的增量.

等价表述: 第一类永动机是不可能造成的.

### 说明:

- 热力学第一定律是包含热现象在内的能量守恒与转换定律;
- 此定律只要求系统的初、末状态是平衡态, 至于过程中经历的各状态则不一定是平衡态;
- 适用于任何系统(气、液、固)。



## 第四章 热力学第一定律

### 热力学第一定律的两种数学表达形式:

积分形式:  $\Delta U = W + Q$  外界对系统做功(机/电/化/核...)  
吸收热量

微分形式:  $dU = \delta W + \delta Q$  与过程有关

### 强调:

内能是状态量.只描述系统, 与过程无关。

功和热量是过程量, 不属于任何系统。

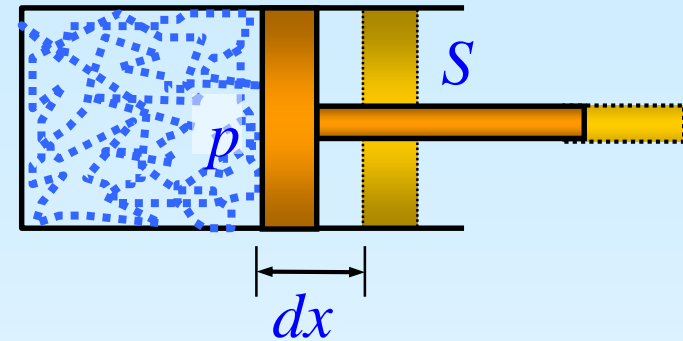
$W > 0$ , 外界对系统作正功; 系统对外界作负功  $W' < 0$ .

$Q > 0$ , 外界传递给系统热量; 系统吸热,  $Q' < 0$ .



准静态过程功的计算:

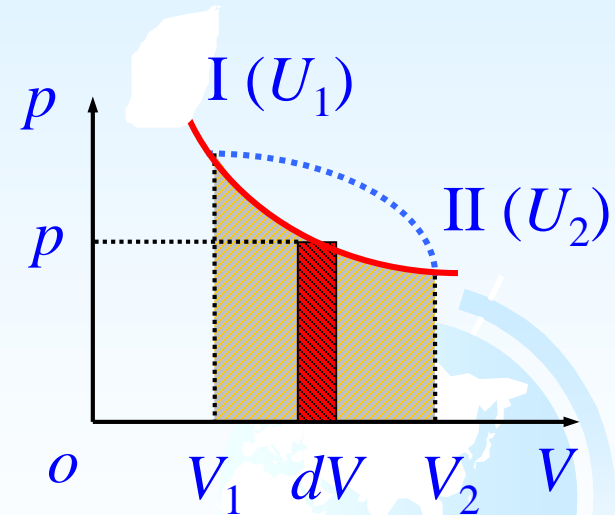
$$dW = pSdx = -pdV$$



从状态I( $p_1, V_1, T_1$ )变化到状态II ( $p_2, V_2, T_2$ )

$$W = -\int_{V_I}^{V_2} p dV$$

热力学系统所作的功量值上等于  
 $p$ - $V$ 图中的准静态过程与 $V$ 轴在始  
末态间围成的面积。



$dV > 0 \leftrightarrow$  膨胀,  $dW < 0$

$dV < 0 \leftrightarrow$  压缩,  $dW > 0$



## 第四章 热力学第一定律

### 热力第一定律的应用

(§ 4-3. 热力学第一定律在关于物体讨论中的应用, § 4-4. 热力学第一定律对理想气体的应用, § 4-5. 循环过程和卡诺循环)

在关于物性讨论中的应用

对气体各种准静态过程的应用

对循环过程的应用 — 热机和制冷机

习题 4.7, 4.10, 4.22, 4.25, 4.27





在关于物性讨论中的应用:

### 1、内能和焓:

**物体内能**——微粒的热运动能量+粒子间的相互作用势能. 表示为物体温度和体积的函数  $U = U(T, V)$

**焓**——等压过程中系统的状态函数  $H = U + pV$   
等压过程中焓的变化等于系统从外界吸收的热量

**理想气体的内能和焓**仅为温度的函数.

**焦耳自由膨胀实验**表明, 理想气体的内能仅为温度的函数, 而与体积无关

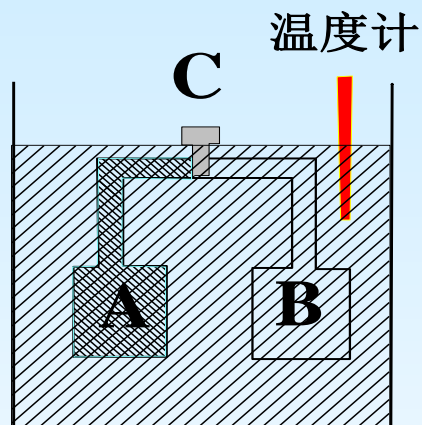
**节流膨胀实验**表明, 理想气体的焓 仅为温度的函数, 而与体积无关



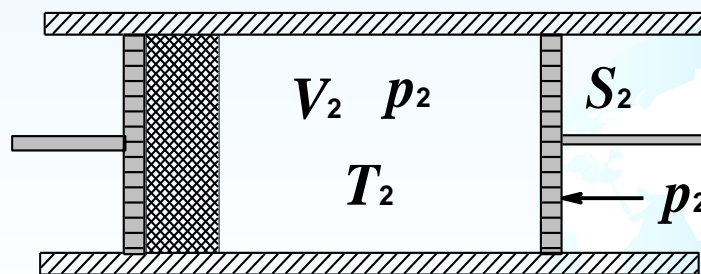
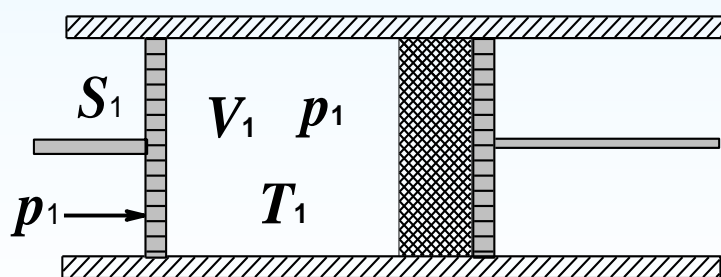


## 第四章 热力学第一定律

### 焦耳自由膨胀实验



### 节流膨胀实验—Joule-Thomson实验





## 2、热容

温度为 $T$ 时的热容和比热容：

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_x = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x \quad c_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{m \Delta T} \right)_x = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x$$

定体摩尔热容：

$$C_{V,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{Q_V}{\Delta T} \right) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right) = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

定压摩尔热容：

$$C_{p,m} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{Q_p}{\Delta T} \right) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U + p \Delta V}{\Delta T} = \left[ \frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \right]_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$



### 3、理想气体的定体摩尔热容和定压摩尔热容

内能仅是温度  $T$  的函数，是状态函数。

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p = \frac{dU}{dT}$$

理想气体的定容摩尔热容为

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

理想气体的定压摩尔热容为

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{dU}{dT} + p \left(\frac{dV}{dT}\right)_p = C_{V,m} + R$$

——迈耶公式

比热容比

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

## 对气体各种准静态过程的应用

理想气体在准静态过程的主要公式

过程	过程方程	热容 $C_x$	外界作功 $W$	吸收热量 $Q$	内能改变 $\Delta U$
一般表达式 $-\infty < n < +\infty$	$pV^n = \text{const}$	$C_n = \frac{n-\gamma}{n-1} C_V$	$\frac{1}{n-1} (p_f V_f - p_i V_i)$	$C_n (T_f - T_i)$	$C_V (T_f - T_i)$
等体 $n = \infty$	$V = \text{const}$	$C_V$	0	$C_V (T_f - T_i)$	$C_V (T_f - T_i)$
等压 $n = 0$	$p = \text{const}$	$C_p = \gamma C_V$	$-p(V_f - V_i)$	$C_p (T_f - T_i)$	$C_V (T_f - T_i)$
等温 $n = 1$	$pV = \text{const}$	$C_T = \infty$	$-\nu RT \ln \frac{V_f}{V_i}$ , 特殊	$\nu RT \ln \frac{V_f}{V_i}$ , 特殊	0
绝热 $n = \gamma$	$pV^\gamma = \text{const}$	$C_S = 0$	$\frac{1}{\gamma-1} (p_f V_f - p_i V_i)$	0	$C_V (T_f - T_i)$



## 对气体各种准静态过程的应用

分类	过程方程	外界做功 $W$	内能改变 $\Delta U$	外界传递的热量 $Q$	热容 $C_x$	焓、等压热容 等体热容
总的 推导 规则	对状态方程求 导并利用微小 过程热力学第 一原理 消元 $dT$ ; 得到微分方程 并积分, 得到: $f(p, V) =$ $const$	利用状态方程 和过程方程消 元 $T$ ; 得到 $p = p(V)$ ; 计 算 $W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV$	$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_v dt$	$Q = \Delta U - W$ 或 $C_n(T_f - T_i)$ 汽化热, 凝结热, 反 应热	状态方程和过程 方程求导消元 $d$ $p$ , 得到 $\frac{dV}{dT}$ ; 代 入 $C_x = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}$	$H = U + pV$ $C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ $C_{v,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$
理想 气体	$pV^n = const$ $-\infty < n < +\infty$ $n \neq 1$	$\frac{1}{n-1}(p_f V_f - p_i V_i)$	$C_v(T_f - T_i)$	$Q = \Delta U - W$ $= C_n(T_f - T_i)$	$C_n = \frac{n-\gamma}{n-1} C_v$	
	$pV = const$ $n = 1$	$-vRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	0	$vRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\infty$	



# 对循环过程的应用 — 热机和制冷机

总原则	热机效率: 正循环 吸收的热量转化为机械功	$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2'}{Q_1}$ $= 1 - \frac{Q_2'}{Q_1}$	$Q_1$ : 吸收总热里, $Q_2$ : 放出总热里; $W' = -W$ : 系统对外界作的总功, 即闭合曲线包围面积	例题
	制冷机制冷系数: 逆循环 通过外界做功 $W$ 从有效的制冷区域吸收的热里 $Q_2$	$\varepsilon = \frac{Q_2}{W}$ $= \frac{Q_2}{Q_1' - Q_3}$	$Q_1'$ : 放出总热里; $Q_2$ : 从有效的制冷区域吸收的热里, 不是吸收总热里; 令吸收总热里为 $Q_3$ ; $W$ : 外界对系统作的总功, 即闭合曲线包围面积	
卡	由两个等温过程和两个绝			



循环过程举例

卡诺循环	由两个等温过程和两个绝热过程构成的循环。	热机 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$		
	两个热源 低温: $T_2$ ; 高温: $T_1$ $\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$	制冷机 $\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$		例 11
斯特林循环	由两个等温过程( $T_2$ 、 $T_1$ )和两个等体过程构成的循环。	热机 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$		例 8
		制冷机 $\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$	吸热过程有两个, 但目标只有一个: $T_2$	
奥托循环	由两个绝热过程和两个等体过程组成	热机 $\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$		
狄塞尔循环	由两个绝热过程和一个等体过程、一个等压过程组成。	热机		
其它				例 9, 例 10



## 含斜直线过程的正循环效率

此题的斜直线过程中既有吸热，又有放热，故对此类问题求效率时应特别小心！！

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{吸总}}} = \frac{Q_{\text{吸总}} - |Q_{\text{放总}}|}{Q_{\text{吸总}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{放总}}|}{Q_{\text{吸总}}}$$

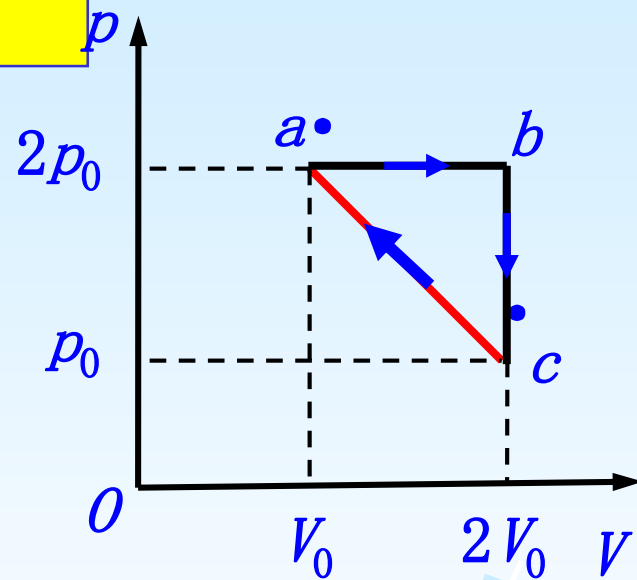
$a \rightarrow b$ : 吸热;       $b \rightarrow c$ : 放热

$c \rightarrow a$ : 整个过程总的是放热，但不是纯放热，而是有吸有放。

应该先找出  $c \rightarrow a$  中吸放热的转折点，求出纯吸热部分

代入公式:  $\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{吸总}}}$

$\eta$  公式中  $Q_{\text{吸总}} = Q_{ab} + Q_{ca}$  中的纯吸热



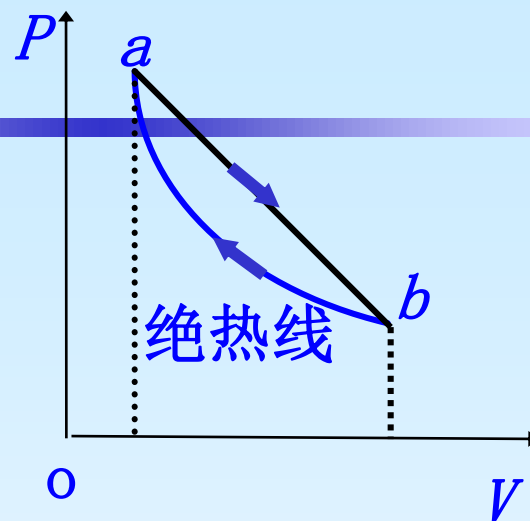




求含斜直线过程的正循环效率

$a \rightarrow b$ 过程总的是吸热，  
纯吸热，而是有吸有放。

但不是



应该先找出  $a \rightarrow b$  中吸放热的转折点，分别  
求出纯吸热和纯放热部分：

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{吸总}}} = \frac{Q_{\text{吸总}} - |Q_{\text{放总}}|}{Q_{\text{吸总}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{放总}}|}{Q_{\text{吸总}}}$$

$a \rightarrow b$  中的  
放热部分

$a \rightarrow b$  中的  
吸热部分





例  $\nu$  摩尔的单原子分子理想气体，  
经历如图的热力学过程，

求 该过程中升温 and 降温的区域；  
放热和吸热的区域；摩尔热容。

解 从图中求得过程线方程为

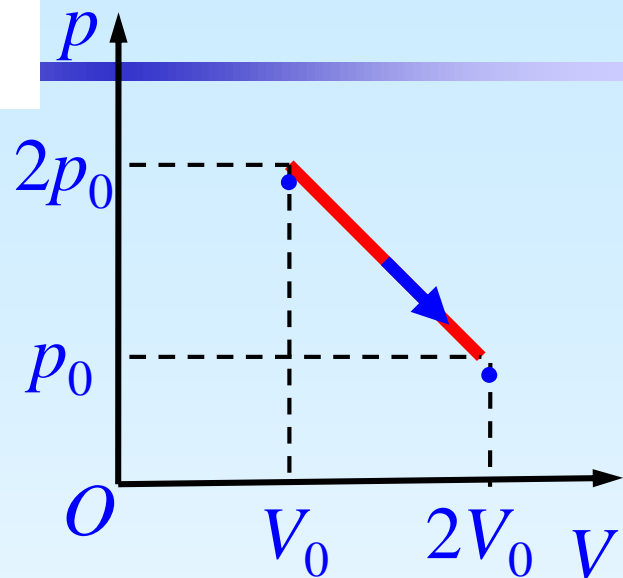
$$p = -\frac{p_0}{V_0}V + 3p_0$$

又  $\because pV = \nu RT$  代入上式并消去  $p$ ，有

$$T = \frac{p_0 V_0}{\nu R} \left[ -\left(\frac{V}{V_0}\right)^2 + 3\left(\frac{V}{V_0}\right) \right]$$

对该过程中的任一无限小的过程，有

$$dT = \frac{p_0}{\nu R} \left[ -2\left(\frac{V}{V_0}\right) + 3 \right] dV$$



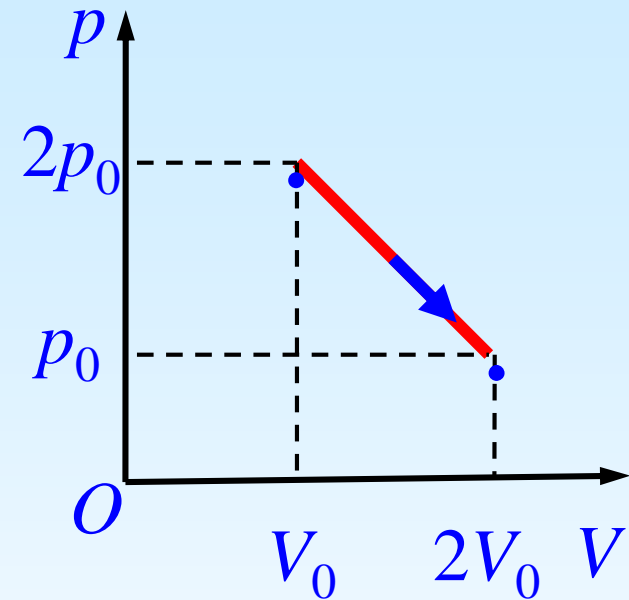


$$dT = \frac{p_0}{\nu R} \left[ -2\left(\frac{V}{V_0}\right) + 3 \right] dV$$

$$\rightarrow \left. \frac{dT}{dV} \right|_{V=V_c} = 0$$

由上式求出，升温 and 降温的区域为

$$\begin{cases} V_0 \leq V < \frac{3}{2}V_0 & dT > 0 \text{ 升温} \\ V = \frac{3}{2}V_0 & dT = 0 \text{ 升降温转折点} \\ \frac{3}{2}V_0 < V \leq 2V_0 & dT < 0 \text{ 降温} \end{cases}$$





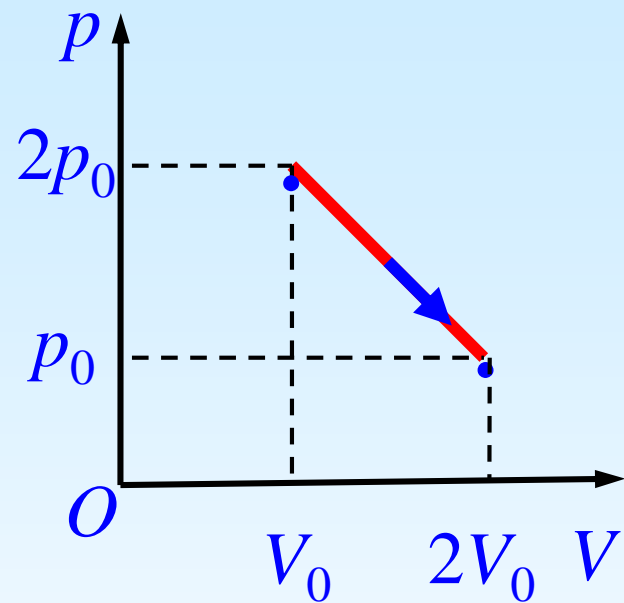
由热力学第一定律，有

$$\begin{aligned} dQ &= dE + pdV = \nu \frac{i}{2} R dT + pdV \\ &= \frac{i}{2} (pdV + Vdp) + pdV \end{aligned}$$

$$dQ = \left(-4 \frac{p_0}{V_0} V + \frac{15}{2} p_0\right) dV$$

由上式可知，吸热和放热的区域为

$$\left\{ \begin{array}{ll} V_0 \leq V < \frac{15}{8} V_0 & dQ > 0 \text{ 吸热} \\ V = \frac{15}{8} V_0 & dQ = 0 \text{ 转折点} \\ \frac{15}{8} V_0 < V \leq 2V_0 & dQ < 0 \text{ 放热} \end{array} \right.$$



$$p = -\frac{p_0}{V_0} V + 3p_0$$

$$dp = -\frac{p_0}{V_0} dV$$



理想气体此过程中的摩尔热容呢?

$$\because dQ = dE + pdV = \nu \frac{i}{2} R dT + pdV$$

$$\text{而 } dT = \frac{p_0}{\nu R} \left[ -2 \left( \frac{V}{V_0} \right) + 3 \right] dV$$

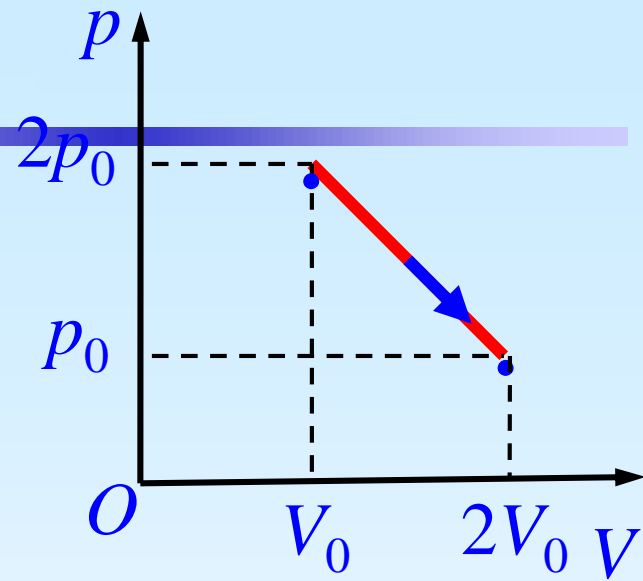
$$\Rightarrow dQ = \nu \frac{i}{2} R dT + p \frac{\nu R}{p_0} \left[ -2 \left( \frac{V}{V_0} \right) + 3 \right]^{-1} dT$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{\nu} \frac{dQ}{dT} = \frac{i}{2} R + p \frac{R}{p_0} \left[ -2 \left( \frac{V}{V_0} \right) + 3 \right]^{-1}$$

$$\Rightarrow C = \frac{i}{2} R + R \left( 3 - \frac{V}{V_0} \right) \left( 3 - \frac{2V}{V_0} \right)^{-1}$$

$$\Rightarrow C = C(V)$$

此过程中的摩尔热容是变化的!



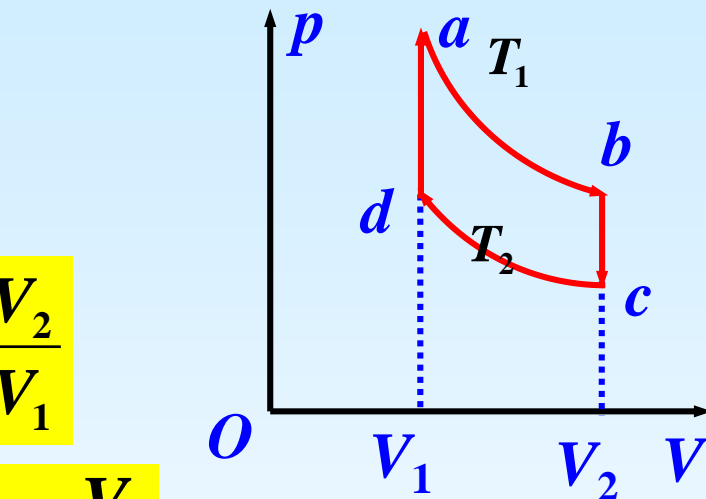
例: 1mol理想气体, 如图斯特林循环, 其中 $ab$ 和 $cd$ 各为等温过程,  $da$ 和 $bc$ 各为等体过程, 求其效率。

解: 分析循环特点, 先求 $W$ 和 $Q$

该循环的净功的大小=两等温过程中做功的代数和的绝对值,

即:

$$W = /W_{ab} - W_{cd} / = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$



$ab$ 过程等温膨胀, 吸热:

$$Q_{ab} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$da$ 过程等体升温, 吸热:

$$Q_{da} = C_V(T_1 - T_2)$$

( $bc$ 过程等体冷却, 放热,  $cd$ 过程等温压缩, 放热)

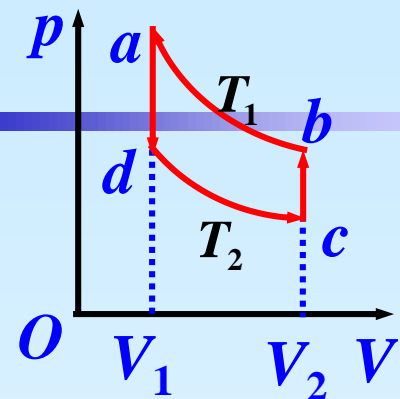
$$\therefore \eta = \frac{W}{Q_{\text{吸总}}} = \frac{W}{Q_{ab} + Q_{da}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{C_V}{R}(T_1 - T_2) / \ln \frac{V_2}{V_1}} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



循环沿反方向进行呢？

→ 逆向斯特林循环(制冷机)

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$



*ad*过程等体降温, 放热; *ba*过程等温压缩, 放热

*dc*过程等温膨胀, 吸热:

$$Q_{dc} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

*cb*过程等体升温, 吸热:

$$Q_{cb} = C_V(T_1 - T_2)$$

→  $\varepsilon = \frac{Q_{\text{吸}}}{W} \stackrel{?}{=} \frac{Q_{dc} + Q_{cb}}{W}$

应为:  $\varepsilon = \frac{Q_{\text{吸}}}{W} = \frac{Q_{dc}}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

×



## 补充题

(05-06-1)

### 一. 选择题(每题1分, 共15分)

**\*\*5.** 一定量的理想气体, 开始时处于压强, 体积, 温度分别为 $p_1$ ,  $V_1$ ,  $T_1$ 的平衡态, 后来变到压强, 体积, 温度分别为 $p_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ 的终态. 若已知 $V_2 > V_1$ , 且 $T_2 = T_1$ , 则以下各种说法中正确的是:

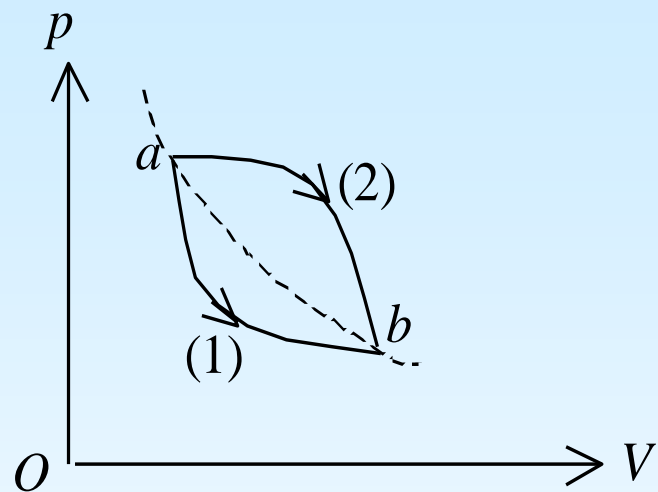
- (A) 不论经历的是什么过程, 气体对外净作的功一定为正值.
  - (B) 不论经历的是什么过程, 气体从外界净吸的热一定为正值.
  - (C) 若气体从始态变到终态经历的是等温过程, 则气体吸收的热量最少.
  - (D) 如果不给定气体所经历的是什么过程, 则气体在过程中对外净做功和从外界净吸热的正负皆无法判断.
- [            ]





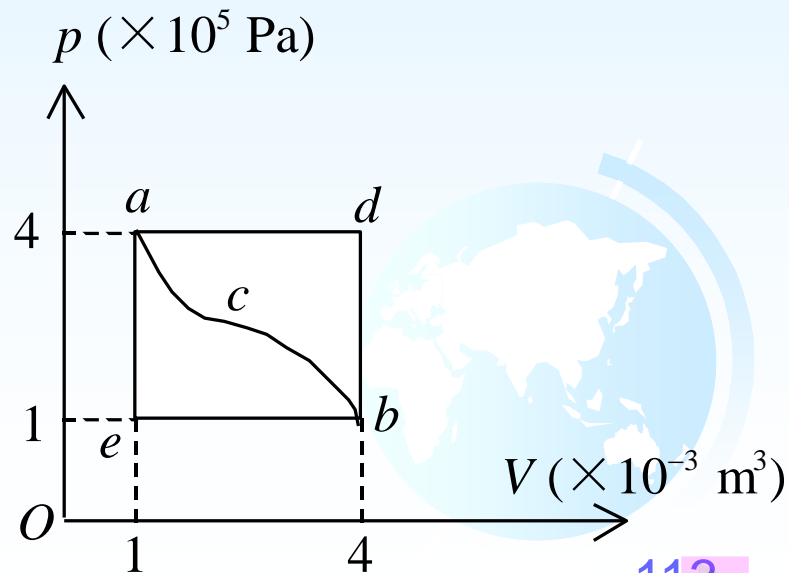
\*\*\*8. 一定量的理想气体, 从 $p-V$ 图上初态 $a$ 经历(1)或(2)过程到达末态 $b$ , 已知 $a$ 、 $b$ 两态处于同一条绝热线上(图中虚线是绝热线), 则气体在

- (A) (1)过程中放热, (2)过程中吸热.
- (B) (1)过程中吸热, (2)过程中放热.
- (C) 两种过程中都吸热.
- (D) 两种过程中都放热. [ A ]



\*\*\*9. 一定量的理想气体经历 $acb$ 过程时吸热 $500\text{ J}$ . 则经历 $acbda$ 过程时, 吸热为

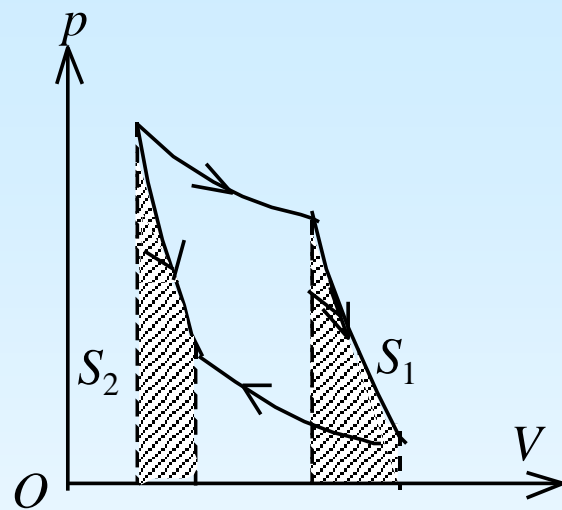
- (A)  $-1200\text{ J}$ .      (B)  $-700\text{ J}$ .
  - (C)  $-400\text{ J}$ .      (D)  $700\text{ J}$ .
- [      ]





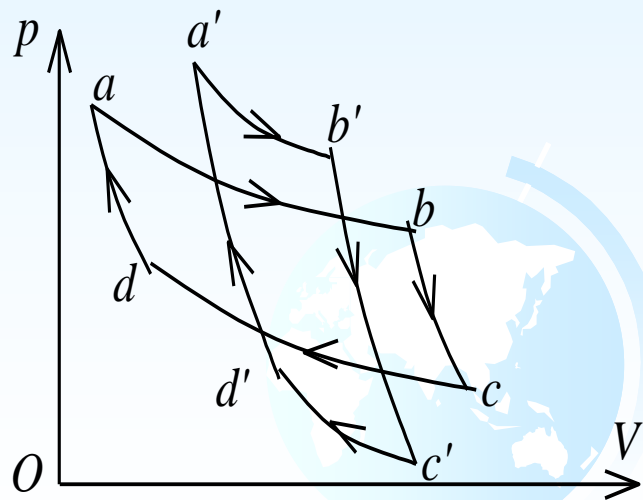
**\*\*10.** 理想气体卡诺循环过程的两条绝热线下的面积大小(图中阴影部分)分别为 $S_1$ 和 $S_2$ , 则二者的大小关系是:

- (A)  $S_1 > S_2$ . (B)  $S_1 = S_2$ .  
(C)  $S_1 < S_2$ . (D) 无法确定.  
[ B ]



**\*\*11.** 某理想气体分别进行了如图所示的两个卡诺循环: I ( $abcda$ )和II ( $a'b'c'd'a'$ ), 且两个循环曲线所围面积相等. 设循环 I 的效率为 $h$ , 每次循环在高温热源处吸的热量为 $Q$ , 循环 II 的效率为 $h'$ , 每次循环在高温热源处吸的热量为 $Q'$ , 则

- (A)  $h > h'$ ,  $Q < Q'$ . (B)  $h > h'$ ,  $Q > Q'$ .  
(C)  $h < h'$ ,  $Q < Q'$ . (D)  $h < h'$ ,  $Q > Q'$ .  
[ ]





## 二、填空题(每题 1 分, 共 15 分)

\*\*\*10. 刚性双原子分子的理想气体在等压下膨胀所作的功为  $W$ , 则传递给气体的热量为\_\_\_\_\_.

\*\*11. 常温常压下, 一定量的某种理想气体(其分子可视为刚性分子, 自由度为  $i$ ), 在等压过程中吸热为  $Q$ , 对外做功为  $W$ , 内能增加为  $\Delta E$ , 则  $W/Q =$ \_\_\_\_\_,  $\Delta E/Q =$ \_\_\_\_\_.

\*\*12. 一理想卡诺热机在温度为 300 K 和 400 K 的两个热源之间工作.

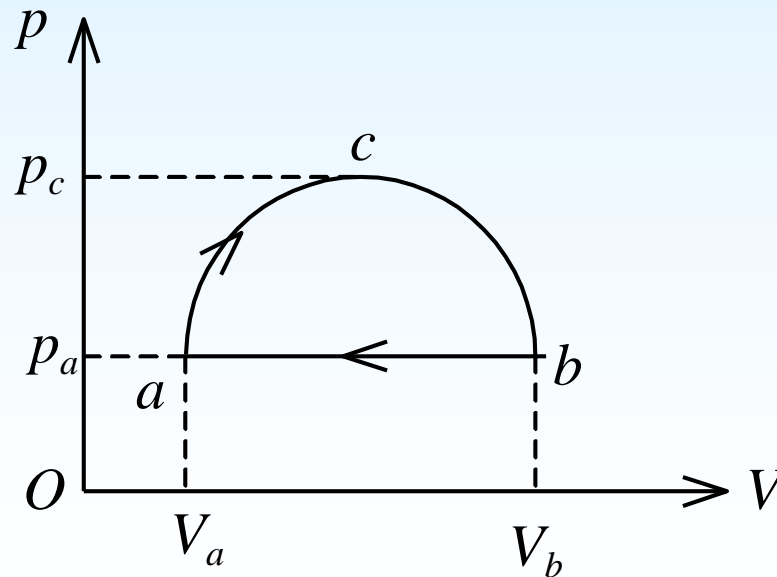
- (1) 若把高温热源温度提高 100 K, 则其效率可提高为原来的\_\_\_\_倍;
- (2) 若把低温热源温度降低 100 K, 则其逆循环的致冷系数将降低为原来的\_\_\_\_倍.



## 第四章 热力学第一定律

\*\*\*13. 有 摩尔理想气体，作如图所示的循环过程 $acba$ ，其中 $acb$ 为半圆弧， $b-a$ 为等压线， $p_c=2p_a$ 。令气体进行 $a-b$ 的等压过程时吸热 $Q_{ab}$ ，则在此循环过程中气体净吸热量

$Q_{\text{净}} \quad Q_{ab}$ 。（填入： $>$ ， $<$ 或 $=$ ）





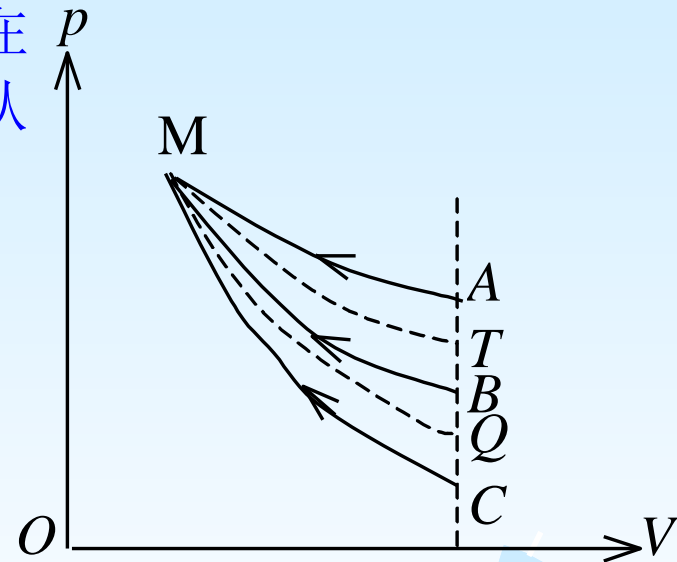
## 第四章 热力学第一定律

(06-07-1)

一. 选择题 (每题3分, 共30分)

\*\*2. 对于室温下的双原子分子理想气体, 在等压膨胀的情况下, 系统对外所作的功与从外界吸收的热量之比  $W/Q$  等于 [ D ]

- (A)  $2/3$ .            (B)  $1/2$ .  
(C)  $2/5$ .            (D)  $2/7$ .



二. 填空题 (每题3分, 共30分)

\*\*\*\*2. 右图为一理想气体几种状态变化过程的  $p-V$  图, 其中  $MT$  为等温线,  $MQ$  为绝热线, 在  $AM$ 、 $BM$ 、 $CM$  三种准静态过程中:

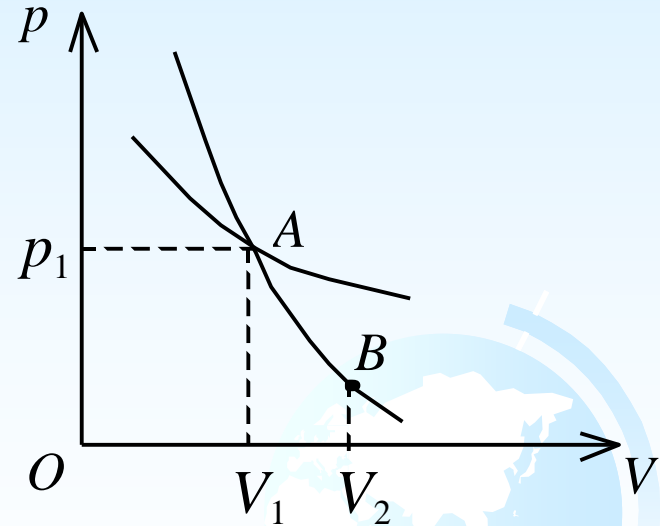
- (1) 温度升高的是\_            \_过程;  
(2) 气体吸热的是\_            \_过程.



### 三. 计算题 (每题10分, 共40分)

\*\*\*\*1. 某理想气体在 $p-V$ 图上等温线与绝热线相交于 $A$ 点, 如图. 已知 $A$ 点的压强 $p_1=2\times 10^5\text{ Pa}$ , 体积 $V_1=0.5\times 10^{-3}\text{ m}^3$ , 而且 $A$ 点处等温线斜率与绝热线斜率之比为0.714. 现使气体从 $A$ 点绝热膨胀至 $B$ 点, 其体积 $V_2=1\times 10^{-3}\text{ m}^3$ , 求

- (1)  $B$ 点处的压强;
- (2) 在此过程中气体对外作的功.





解: (1) 由等温线  $pV = C$  得

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p}{V} \quad 1 \text{ 分}$$

由绝热线  $pV^\gamma = C$  得

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_\theta = -\gamma \frac{p}{V} \quad 1 \text{ 分}$$

由题意知

$$\frac{(dp/dV)_T}{(dp/dV)_\theta} = \frac{-p/V}{-\gamma p/V} = \frac{1}{\gamma} = 0.714$$

故

$$\gamma = 1/0.714 = 1.4 \quad 2 \text{ 分}$$

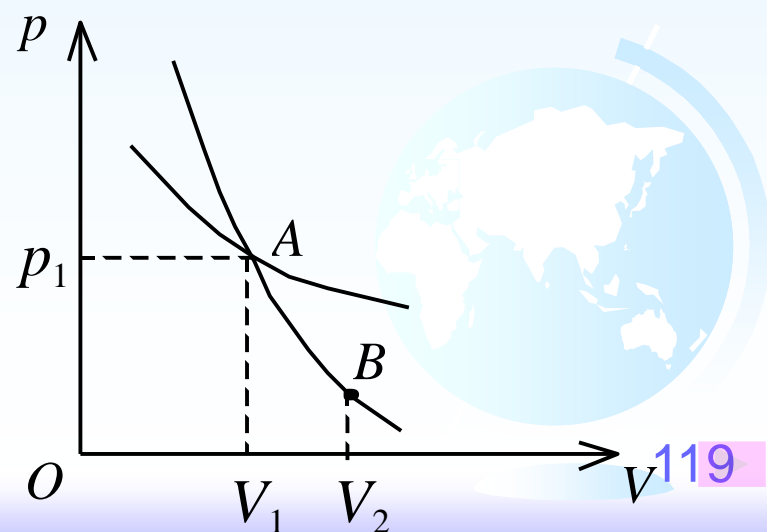
由绝热方程

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

可得

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = 7.58 \times 10^4 \text{ Pa} \quad 3 \text{ 分}$$

$$(2) W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma dV = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1} = 60.5 \quad 3 \text{ 分}$$





7-8-1

二、填空题（每题3分，共30分）

\*\*\*\*1、如果理想气体的体积按照  $pV^3 = C$ （ $C$ 为正的常量）的规律从  $V_1$  膨胀到  $V_2$ ，则它所作的功  $A =$  \_\_\_\_\_；膨胀过程中气体的温度 \_\_\_\_\_（填升高、降低或不变）。

三、计算题（每题10分，共40分）

\*\*1、一定量的某种理想气体，开始时处于压强、体积、温度分别为  $p_0 = 1.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，

$V_0 = 8.31 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ， $T_0 = 300 \text{ K}$  的初态，后经过一等体过程，温度升高到  $T_1 = 450 \text{ K}$ ，再经过一等温过程，压强降到  $p = p_0$  的末态。已知该理想气体的等压摩尔热容与等体摩尔热容之比  $C_p / C_V = 5/3$ 。求：

(1) 该理想气体的等压摩尔热容  $C_p$  和等体摩尔热容  $C_V$ 。

(2) 气体从始态变到末态的全过程中从外界吸收的热量。（普适气体常量  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）





解: (1) 由  $\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$  1 分

和  $C_p - C_v = R$  1 分

可解得  $C_p = \frac{5}{2}R$  和  $C_v = \frac{3}{2}R$  2 分

(2) 该理想气体的摩尔数  $\nu = \frac{p_0 V_0}{RT_0} = 4 \text{ mol}$  1 分

在全过程中气体内能的改变量为

$$\Delta E = \nu C_v (T_1 - T_2) = 7.48 \times 10^3 \text{ J} \quad 1 \text{ 分}$$

全过程中气体对外作的功为  $W = \nu RT_1 \ln \frac{p_1}{p_0}$  1 分

式中  $p_1 / p_0 = T_1 / T_0$  1 分

则  $W = \nu RT_1 \ln \frac{T_1}{T_0} = 6.06 \times 10^3 \text{ J}$  1 分

全过程中气体从外界吸的热量为

$$Q = \Delta E + W = 1.35 \times 10^4 \text{ J} \quad 1 \text{ 分}$$



## 理论内容总结

热力学过程  
进行的方向  
和程度

研究对象：热力学过程 主要是准静态可逆过程

基本概念：可逆过程、不可逆过程，自发过程

热力学第二定律 { 两种表述形式及等价性两种数学表达形式

熵 { 宏观熵 { 克劳修斯不等式  
熵变的计算：理想气体 相变，化学反应过程  
绝热过程自发进行的判据——熵增加原理

微观熵：微观熵与宏观熵的关系热二的统计意义

热二的应用：热机效率的限度——卡诺定理；热力学温标

热力学第三定律

补充 { 五个状态函数：内能 $U$ ，焓 $H$ ，熵 $S$ ，自由能 $F$ ，吉布斯函数 $G$   
三个典型的状态参量： $P$ ， $V$ ， $T$   
四个热力学方程： $dU = TdS - pdV$ ， $dH = TdS + Vdp$ ，  
 $dF = -SdT - pdV$ ， $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$   
等温过程的最大功；等温等体过程、等温等压过程进行的判据



$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}_{\text{可逆}} = \int_1^2 \frac{dE + pdV}{T}_{\text{可逆}}$$

对无穷小可逆过程:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE + pdV}{T}$$

注意:

积分路线必须是连接始末两态的任一可逆过程。

但熵是态函数，熵变只与始末状态有关，与过程无关，故可设计一个**始末状态与之相同**的**可逆过程**来代替，再用克劳修斯熵公式计算熵变。





例: 一摩尔理想气体从初态 $a(P_1, V_1, T_1)$ 经某过程变到末态 $b(P_2, V_2, T_2)$ ，求熵增。设 $C_V$ 、 $C_P$ 均为常量。

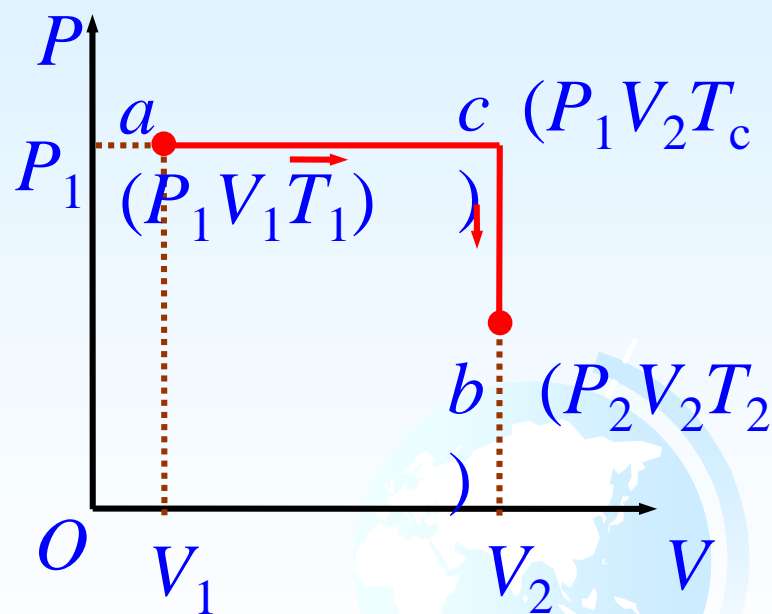
解: 拟定可逆过程(acb)

$$a(P_1, V_1, T_1) \rightarrow c(P_1, V_2, T_c) \rightarrow b(P_2, V_2, T_2)$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_b - S_a = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} \\ &= \int_a^c \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_p + \int_c^b \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_V \\ &= \int_a^c \frac{C_p dT}{T} + \int_c^b \frac{C_V dT}{T}\end{aligned}$$

$$\because C_p = C_V + R, \quad \frac{T_c}{T_1} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$\rightarrow \Delta S_{mol} = C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$





# 总结

1mol理想气体的熵增:

$$\Delta S_{mol} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

熵是状态的函数!

$\nu$ mol理想气体的熵增:

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

熵增确实只决定于  
始、末状态,  
和具体过程无关!

注意: 只有熵的增量才有意义(类比: 势能).

热力学基本关系: ( “热一” + “热二” )

$$\delta Q = dE + p dV$$

可逆过程  
→ → →

$$T dS = dE + p dV$$



例： $\nu$ 摩尔气体绝热自由膨胀，由 $V_1$ 到 $V_2$ ，求熵的变化。  
(第一届第五题，P4)

解：由克劳修斯熵变公式，

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

$\because dQ = 0, \rightarrow \Delta S = 0$ , 对吗？

不对！这是不可逆过程！不能直接用此公式

但因为绝热自由膨胀前后气体温度不变（ $Q=0$ ，  
做功 $A=0$ ，内能改变 $\Delta E=0$ ），故可设计一可逆等  
温膨胀过程来计算熵变：

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dE + pdV}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

符合熵增加原理



**例：** 1 mol 单原子理想气体由初态  $(p_0, V_0)$  经某一准静态压缩过程到达终态  $(8 p_0, V_0/4)$  .

(1) 计算此气体的熵增量  $\Delta S$  ;

(第二十一届第 17 题(1))

**解(1)** 由理想气体的熵变公式

$$\Delta S = \nu C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\because \nu = 1, C_V = \frac{3}{2} R, \quad p_1 V_1 = RT_1, \quad p_2 V_2 = RT_2$$

$$\therefore \Delta S = C_V \ln \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{3}{2} R \ln \frac{8 p_0 \cdot \frac{1}{4} V_0}{p_0 V_0} + R \ln \frac{\frac{1}{4} V_0}{V_0}$$

$$= \frac{3}{2} R \ln 2 + R \ln \frac{1}{4} = \frac{3}{2} R \ln 2 - 2 R \ln 2 = -\frac{1}{2} R \ln 2$$



例：1 mol 单原子理想气体由初态  $(p_0, V_0)$  经某一准静态压缩过程到达终态  $(8 p_0, V_0/4)$  .

(2) 假设全过程的每一小过程中，气体对外做功  $dW$  与吸热量  $dQ$  之比  $dW/dQ = \beta$  为常量，试求  $\beta$  .

(第二十一届第 17 题(2))

解(2)  $\because dQ = dE + dW \rightarrow 1 = \frac{dE}{dQ} + \frac{dW}{dQ}$

$$\rightarrow \frac{dE}{dQ} = 1 - \frac{dW}{dQ} = 1 - \beta = \text{const}$$

而  $\nu = 1$ ,  $dE = C_V dT$ ,  $dQ = TdS$

$$\rightarrow \frac{C_V dT}{TdS} = 1 - \beta = \text{const} \rightarrow \frac{C_V dT}{T} = (1 - \beta) dS$$

两边积分得:  $C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = (1 - \beta) \Delta S$

$$\rightarrow \frac{3}{2} R \ln 2 = (1 - \beta) \left( -\frac{18}{2} R \ln 2 \right) \rightarrow \beta = 4$$



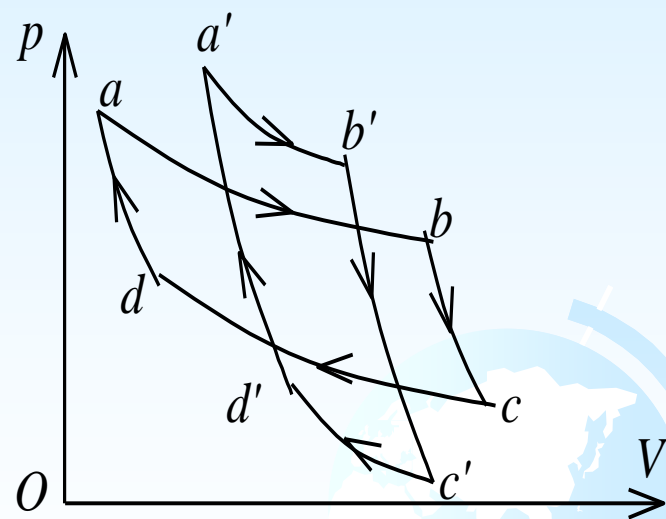




## 补充题

- (05-06-1)
- 一. 选择题(每题1分, 共15分)
- \*12. 卡诺定理指出: 工作于两个一定温度的高、低温热源之间的
- (A) 一切热机效率相等.
- (B) 一切可逆机效率相等.
- (C) 一切不可逆机的效率相等.
- (D) 一切不可逆机的效率一定高于可逆机的效率.

[    ]





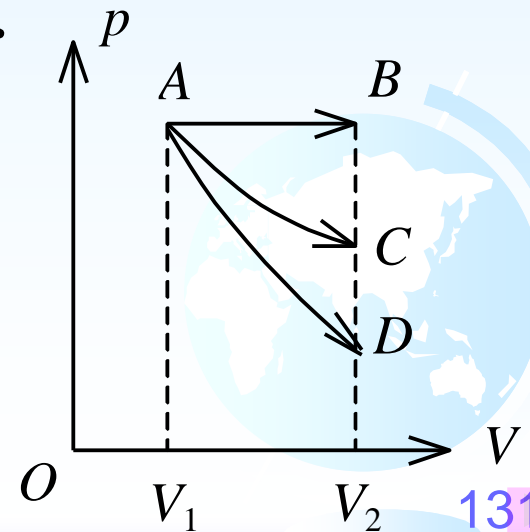
- \*\*13. 关于热功转换和热量传递过程，有下面一些叙述：
- (1) 功可以完全变为热量，而热量不能完全变为功；
- (2) 一切热机的效率都只能够小于1；
- (3) 热量不能从低温物体向高温物体传递；
- (4) 热量从高温物体向低温物体传递是不可逆的。
- 以上这些叙述
- (A) 只有(2)、(4)正确。
- (B) 只有(2)、(3)、(4)正确。
- (C) 只有(1)、(3)、(4)正确。
- (D) 全部正确。
- [ ]
- 





- \*\*14. 如图所示：一定质量的理想气体，从同一状态 $A$ 出发，分别经 $AB$ （等压）、 $AC$ （等温）、 $AD$ （绝热）三种过程膨胀，使体积从 $V_1$ 增加到 $V_2$ 。问哪个过程中气体的熵增加最多？哪个过程中熵增加为零？正确的答案是：
- (A) 过程 $AC$ 熵增加最多，过程 $AD$ 熵增加为零。
- (B) 过程 $AB$ 熵增加最多，过程 $AC$ 熵增加为零。
- (C) 过程 $AB$ 熵增加最多，过程 $AD$ 熵增加为零。
- 过程 $AD$ 熵增加最多，过程 $AB$ 熵增加为零。

[     ]





二. 填空题(每题1分, 共15分)

\*14. 由绝热材料包围的容器被隔板隔为两半, 左边是理想气体, 右边真空. 如果把隔板撤去, 气体将进行自由膨胀过程, 达到平衡后气体的温度\_\_\_\_\_(升高、降低或不变), 气体的熵\_\_\_\_\_(增加、减小或不变).

\*\*15. 1 mol 理想气体在气缸中进行无限缓慢的膨胀, 其体积由  $V_1$  变到  $V_2$ .

(1) 当气缸处于绝热情况下时, 理想气体熵的增量  $\Delta S =$  \_\_\_\_.

(2) 当气缸处于等温情况下时, 理想气体熵的增量  $\Delta S =$  \_\_\_\_.



- (06-07-1)
- 
- 一. 选择题 (每题3分, 共30分)
- \*3. 一定量的理想气体向真空作绝热自由膨胀, 体积由 $V_1$ 增至 $V_2$ , 在此过程中气体的
- (A) 内能不变, 熵增加.                      (B) 内能不变, 熵减少.
- (C) 内能不变, 熵不变.                      (D) 内能增加, 熵增加.
- 
- [     ]





(07-08-1)

- 一、选择题（将正确答案的字母填在空格内，每题3分，共30分）
- \*\*\*3、“理想气体和单一热源接触作等温膨胀时，吸收的热量全部用来对外作功。”对此说法，有如下几种评论，哪种是正确的？
  - (A) 不违反热力学第一定律，但违反热力学第二定律.
  - (B) 不违反热力学第二定律，但违反热力学第一定律.
  - (C) 不违反热力学第一定律，也不违反热力学第二定律.
  - (D) 违反热力学第一定律，也违反热力学第二定律.
  - 
  - [ ]



- 二、填空题（每题3分,共30分）
- \*3、已知某理想气体的比热容比为 $g$ ，若该气体分别经历等压过程和等体过程，温度由 $T_1$ 升到 $T_2$ ，则前者的熵增加量为后者的\_\_\_\_\_倍。

(08-09-1)

- \*3、一绝热容器被隔板分成两半，一半是真空，另一半是理想气体。若把隔板抽出，气体将进行自由膨胀，达到平衡后
- (A) 温度不变，熵增加。      (B) 温度升高，熵增加。
- (C) 温度降低，熵增加。      (D) 温度不变，熵不变。

•

• [   ]

•



## 近代物理

历届考题中最高一般有16分，  
05年和04年只有8分。06年有17分。

历届考题中，狭义相对论稍难，

而量子理论部分的题都非常容易，  
只要自学了，能轻松得分。

一定要自学！

