19-1 阿伏伽德罗常数 2021年6月3日15点35分

什么是物理学？

热力学的主要学科之一是气体物理学。气体由填充容器体积并对容器壁施加压力的原子（单独或结合为分子）组成。我们通常可以为这种包含的气体分配一个温度。与气体相关的这三个变量——体积、压力和温度——都是原子运动的结果。体积是原子必须在整个容器中扩散的自由度的结果，压力是原子与容器壁碰撞的结果，温度与原子的动能有关。本章的重点是气体动力学理论，它将原子的运动与气体的体积、压力和温度联系起来。气体动力学理论的应用数不胜数。汽车工程师关心汽化燃料（一种气体）在汽车发动机中的燃烧。食品工程师关心导致面包在烘烤时膨胀的发酵气体的产生率。饮料工程师关心气体如何在啤酒杯中产生气泡或从香槟瓶中射出软木塞。医学工程师和生理学家关心的是计算潜水员在上升过程中必须暂停多长时间以消除血液中的氮气（以避免弯曲）。环境科学家关注海洋和大气之间的热交换如何影响天气条件。我们讨论气体动力学理论的第一步是测量样品中存在的气体量，为此我们使用阿伏伽德罗常数。

阿伏伽德罗常数

当我们的思维倾向于原子和分子时，以摩尔为单位测量样本的大小是有意义的。 如果我们这样做，我们可以确定我们正在比较包含相同数量原子或分子的样本。 摩尔是七个 SI 基本单位之一，定义如下：

1 摩尔是 12 克碳 12 样品中的原子数。

现在显而易见的问题是：“一摩尔中有多少原子或分子？” 答案是通过实验确定的，正如你在第 18 章中看到的，是

其中 mol−1 表示倒数摩尔或“每摩尔”，mol 是摩尔的缩写。 数字 NA 以意大利科学家 Amedeo Avogadro (1776–1856) 的名字命名为 Avogadro’s number，他认为在相同的温度和压力条件下，所有占据相同体积的气体都含有相同数量的原子或分子。 任何物质样品中所含的摩尔数n等于样品中的分子数N与1mol中分子数NA的比值：

（注意：这个方程中的三个符号很容易相互混淆，所以你现在应该按照它们的含义对它们进行排序，在你以“N-混淆”结束之前。）我们可以找到样本中的摩尔数 n 样品的质量 M sam 和摩尔质量 M（1 mol 的质量）或分子质量 m（一个分子的质量）：

在公式 19-3 中，我们使用了这样一个事实，即 1 mol 的质量 M 是一个分子的质量 m 与 1 mol 中的分子数 NA 的乘积：

19-2 理想气体 2021年6月3日15点39分

本章的目标是根据组成气体的分子的行为来解释气体的宏观特性，例如压力和温度。 然而，有一个迫在眉睫的问题：哪种气体？ 应该是氢气、氧气还是甲烷，或者六氟化铀？ 他们都是不同的。 然而，实验者发现，如果我们将 1 mol 的各种气体样品限制在相同体积的盒子中，并保持这些气体的温度相同，那么它们的测量压力几乎相同，而在较低密度下，差异往往会消失。 进一步的实验表明，在足够低的密度下，所有真实气体都倾向于遵循以下关系

其中 p 是绝对（非表压）压力，n 是存在的气体摩尔数，T 是以开尔文为单位的温度。 符号 R 是一个称为气体常数的常数，它对所有气体都具有相同的值——即，

公式 19-5 称为理想气体定律。 如果气体密度低，则该定律适用于任何单一气体或不同气体的任何混合物。 （对于混合物，n 是混合物中的总摩尔数。）我们可以用另一种形式重写公式 19-5，根据称为玻尔兹曼常数 k 的常数，其定义为

这允许我们写出 R = kNA。 然后，根据公式 19-2 (n = N/NA)，我们看到

将其代入公式 19-5 给出了理想气体定律的第二个表达式：

（注意：注意理想气体定律的两个表达式之间的区别——公式 19-5 涉及摩尔数 n，公式 19-9 涉及分子数 N。）您可能会问，“什么是理想气体？ 气体，它有什么'理想'的地方？” 答案在于控制其宏观特性的定律（方程 19-5 和 19-9）的简单性。 使用这个定律——正如你将看到的——我们可以用简单的方式推导出理想气体的许多特性。 尽管自然界中不存在真正理想气体这样的东西，但所有真实气体都会在足够低的密度下接近理想状态——也就是说，在它们的分子相距足够远以至于它们不会相互相互作用的条件下。 因此，理想气体概念使我们能够对真实气体的限制行为获得有用的见解。

图 19-1 给出了理想气体定律的一个生动例子。一个容积为 18 m3 的不锈钢罐通过一端的阀门充满温度为 110°C 的蒸汽。然后关闭蒸汽供应，关闭阀门，使蒸汽被困在罐内（图 19-1a）。然后将消防水带中的水倒在水箱上以使其快速冷却。不到一分钟，无比坚固的坦克就被压碎了（图 19-1b），就好像某个 B 级科幻电影中的巨型隐形生物在横冲直撞时踩到了它。事实上，是气氛压垮了坦克。当罐体被水流冷却时，蒸汽冷却并且大部分冷凝，这意味着罐内气体分子的数量N和气体温度T均降低。因此，公式 19-9 的右侧减小，并且由于体积 V 恒定，左侧的气体压力 p 也减小。气压降低得如此之大，以至于外部大气压力能够压碎罐的钢壁。图 19-1 是上演的，但这种类型的挤压有时会发生在工业事故中（照片和视频可以在网络上找到）。

理想气体在恒温下做的功

假设我们将一种理想气体放入活塞-气缸排列中，如第 18 章所述。还假设我们允许气体从初始体积 Vi 膨胀到最终体积 Vf，同时保持气体的温度 T 不变。 这种在恒温下的过程称为等温膨胀（反之称为等温压缩）。 在 p-V 图上，等温线是连接具有相同温度的点的曲线。 因此，它是温度 T 保持恒定的气体的压力与体积的关系图。 对于 n 摩尔的理想气体，它是方程的图

图 19-2 显示了三个等温线，每个等温线对应不同的（常数）T 值。（注意等温线的 T 值向右增加。）叠加在中间等温线上的是气体在 在 310 K 的恒定温度下从状态 i 到状态 f 的等温膨胀。 为了找到理想气体在等温膨胀过程中所做的功，我们从公式 18-25 开始，

这是在任何气体体积发生任何变化期间所做功的一般表达式。 对于理想气体，我们可以用公式 19-5 (pV = nRT) 来代替 p，得到

因为我们考虑的是等温膨胀，T是常数，所以我们可以把它移到积分符号前面来写

通过在极限处评估括号中的表达式，然后使用关系 ln a − ln b = ln(a/b)，我们发现

回想一下符号 ln 指定了一个以 e 为底的自然对数。

对于扩展，Vf 大于 Vi，因此公式 19-14 中的比率 Vf/Vi 大于 1。 大于 1 的量的自然对数为正，因此理想气体在等温膨胀过程中所做的功 W 为正，正如我们所期望的。 对于压缩，Vf 小于 Vi，因此公式 19-14 中的体积比小于 1。 该等式中的自然对数——因此是工作 W——是负的，正如我们所期望的那样。

在恒定体积和恒定压力下完成的工作

公式 19-14 并未给出理想气体在每个热力学过程中所做的功 W。 相反，它只为温度保持恒定的过程提供功。 如果温度发生变化，则公式 19-12 中的符号 T 不能像公式 19-13 那样移动到积分符号的前面，因此我们不会得到公式 19-14。 然而，我们总是可以回到公式 19-11 来求出理想气体（或任何其他气体）在任何过程中所做的功 W，例如定容过程和定压过程。 如果气体的体积是常数，则公式 19-11 得出

相反，如果在气体压力 p 保持不变的情况下体积发生变化，则公式 19-11 变为

19-3 压力、温度和 RMS 速度 2021年6月3日15点51分

这是我们的第一个动力学理论问题。 设 n 摩尔理想气体被限制在体积为 V 的立方体中，如图 19-4 所示。 盒子的壁保持在温度 T。气体施加在壁上的压力 p 与分子的速度之间有什么联系？

盒子中的气体分子以不同的速度向各个方向运动，相互碰撞并像壁球场上的球一样从盒子的壁上弹起。 我们（暂时）忽略分子之间的碰撞，只考虑与壁的弹性碰撞。 图 19-4 显示了一个典型的气体分子，质量为 m，速度 →v，即将与阴影壁发生碰撞。 因为我们假设分子与壁的任何碰撞都是弹性的，当该分子与阴影壁碰撞时，其速度的唯一变化分量是 x 分量，并且该分量被反转。 这意味着粒子动量的唯一变化是沿 x 轴，而这种变化是

因此，分子在碰撞过程中传递到壁上的动量 ∆px 为 +2mv x。 （因为在本书中符号 p 代表动量和压力，我们必须注意这里 p 代表动量，是一个向量。）图 19-4 的分子会反复撞击阴影墙。 碰撞之间的时间 ∆t 是分子以速度 vx 行进到对面壁并返回（距离 2L）所需的时间。 因此，Δt 等于 2L/vx。 （请注意，即使分子沿途从任何其他壁反弹，该结果也成立，因为这些壁平行于 x，因此不会改变 vx。）因此，将动量传递到阴影壁的平均速率为 这个单分子是

根据牛顿第二定律（→F = dp →/dt），动量传递到墙上的速率是作用在墙上的力。 为了找到总力，我们必须将所有撞击壁的分子的贡献相加，考虑到它们都有不同速度的可能性。 将总力 F x 的大小除以壁的面积 (= L2)，然后给出该壁上的压力 p，在现在和本讨论的其余部分中，p 表示压力。 因此，使用 ∆px/∆t 的表达式，我们可以将这个压力写为

其中 N 是盒子中的分子数。 由于 N = nNA，公式 19-18 的第二组括号中有 nNA 项。 我们可以用 nNA(v2x)avg 替换这个量，其中 (v2x)avg 是所有分子速度的 x 分量的平方的平均值。 公式 19-18 则变为

但是，mNA 是气体的摩尔质量 M（即 1 mol 气体的质量）。 此外，L3 是盒子的体积，所以

对于任何分子，v2 = v 2x + v 2y + v 2z。 因为分子很多，而且都在随机方向运动，所以它们的速度分量的平方的平均值相等，所以 v2 x = 1 3 v2。 因此，公式 19-19 变为

(v2)avg 的平方根是一种平均速度，称为分子的均方根速度，用 vrms 表示。 它的名字很好地描述了它：你对每个速度求平方，找到所有这些平方速度的平均值（即平均值），然后取平均值的平方根。 当 √(v2)avg = vrms 时，我们可以将公式 19-20 写为

这告诉我们气体的压力（纯宏观量）如何取决于分子的速度（纯微观量）。 我们可以转换公式 19-21 并使用它来计算 vrms。 将公式 19-21 与理想气体定律 ( pV = nRT ) 结合可得出

表 19-1 显示了根据公式 19-22 计算出的一些 rms 速度。速度惊人地高。对于室温 (300 K) 下的氢分子，均方根速度为 1920 m/s，或 4300 mi/h — 比超速的子弹还快！在温度为 2 × 106 K 的太阳表面，如果不是在如此高的速度下，分子之间无法相互碰撞，氢分子的均方根速度将是室温下的 82 倍.还要记住，均方根速度只是一种平均速度；许多分子的运动速度比这快得多，有些则慢得多。气体中的声速与该气体分子的均方根速度密切相关。在声波中，扰动通过碰撞从分子传递到分子。波的移动速度不能超过分子的“平均”速度。事实上，声速必须比这个“平均”分子速度稍小，因为并非所有分子都在与波完全相同的方向上运动。例如，在室温下，氢和氮分子的均方根速度分别为 1920 m/s 和 517 m/s。在此温度下，这两种气体中的声速分别为 1350 m/s 和 350 m/s。经常会出现一个问题：如果分子移动得如此之快，为什么当有人打开房间对面的瓶子时，你需要一分钟左右才能闻到香水味？答案是，正如我们将在模块 19-5 中讨论的那样，每个香水分子可能有很高的速度，但它离开瓶子的速度非常慢，因为它与其他分子的反复碰撞阻止了它直接穿过房间移动到你身边.

19-4 平移动能 2021年6月3日16点34分

我们再次考虑理想气体的单个分子，因为它在图 19-4 的框中移动时，但我们现在假设当它与其他分子碰撞时，它的速度会发生变化。 其任意时刻的平移动能为 1 2 mv2。 在我们观察它的时间内，它的平均平移动能是

其中我们假设观察期间分子的平均速度与任何给定时间所有分子的平均速度相同。 （假设气体的总能量没有变化并且我们观察分子的时间足够长，这个假设是合适的。）用公式 19-22 代替 vrms 导致

然而，M/m，即摩尔质量除以分子质量，只是阿伏伽德罗数。 因此，

使用公式 19-7 (k = R/NA)，我们可以写出

这个等式告诉我们一些意想不到的事情：

在给定的温度 T 下，所有理想气体分子——无论它们的质量如何——都具有相同的平均平移动能——即 3 2 kT。 当我们测量气体的温度时，我们也在测量其分子的平均平移动能。

19-5 平均自由程 2021年6月3日16点40分

我们继续研究理想气体中分子的运动。图 19-5 显示了典型分子在气体中移动时的路径，当它与其他分子弹性碰撞时，速度和方向都会突然改变。在碰撞之间，分子以恒定速度沿直线运动。尽管图中显示其他分子是静止的，但它们（当然）也在移动。描述这种随机运动的一个有用参数是分子的平均自由程 𝜆。顾名思义，𝜆 是分子在碰撞之间经过的平均距离。我们预计 𝜆 与 N/V 成反比，即每单位体积的分子数（或分子密度）。 N/V 越大，碰撞越多，平均自由程越小。我们还期望 𝜆 与分子的大小成反比——比如说，它们的直径为 d。 （如果分子是点，正如我们假设的那样，它们永远不会碰撞，平均自由程将是无限的。）因此，分子越大，平均自由程越小。我们甚至可以预测 𝜆 应该随着分子直径的平方而变化（相反），因为分子的横截面——而不是它的直径——决定了它的有效目标面积。事实上，平均自由程的表达式确实是

为了证明方程 19-25 的合理性，我们将注意力集中在单个分子上，并假设（如图 19-5 所示）我们的分子以恒定速度 v 行进，而所有其他分子都处于静止状态。稍后，我们将放宽这个假设。我们进一步假设分子是直径为 d 的球体。如果两个分子的中心相距 d 以内，就会发生碰撞，如图 19-6a 所示。另一种更有用的方法是考虑我们的单个分子的半径为 d，所有其他分子都是点，如图 19-6b 所示。这不会改变我们的碰撞标准。当我们的单分子曲折穿过气体时，它会在连续碰撞之间扫出一个横截面积为 𝜋d 2 的短圆柱体。如果我们观察这个分子的时间间隔 ∆t，它会移动一个距离 v ∆t，其中 v 是它的假定速度。因此，如果我们将间隔 Δt 中扫出的所有短圆柱对齐，我们形成一个长度为 v Δt 和体积为 (𝜋d 2)(v Δt) 的复合圆柱（图 19-7）。在 ∆t 时间内发生的碰撞次数等于位于该圆柱体内的（点）分子的数量。由于 N/V 是单位体积的分子数，圆柱体中的分子数是 N/V 乘以圆柱体的体积，或 (N/V )(𝜋d 2v ∆t)。这也是时间 Δt 中的碰撞次数。平均自由程是路径（和圆柱体）的长度除以这个数字：

这个方程只是近似的，因为它基于这样一个假设，即除了一个分子之外的所有分子都处于静止状态。事实上，所有的分子都在运动；如果适当考虑这一点，就会得出公式 19-25。请注意，它与（近似）等式 19-26 仅相差 1/√2 倍。公式 19-26 中的近似值涉及我们取消的两个 v 符号。分子中的 v 是 v avg，即分子相对于容器的平均速度。分母中的 v 是 vrel，我们的单个分子相对于其他正在移动的分子的平均速度。后者的平均速度决定了碰撞次数。考虑到分子的实际速度分布，详细计算得出 vrel = √2vavg，从而得出因子 √2。海平面空气分子的平均自由程约为 0.1 𝜇m。在 100 公里的高度，空气密度下降到平均自由程上升到约 16 厘米的程度。在 300 公里处，平均自由程约为 20 公里。在实验室研究高层大气物理和化学的人面临的一个问题是，没有足够大的容器来容纳模拟高层大气条件的气体样本（氟利昂、二氧化碳和臭氧）。

19-6 分子速度分布 2021年6月3日16点43分

均方根速度 vrms 为我们提供了给定温度下气体中分子速度的一般概念。 我们常常想知道更多。 例如，哪一部分分子的速度大于 rms 值？ 哪个部分的速度大于均方根值的两倍？ 要回答这些问题，我们需要知道速度的可能值如何在分子中分布。 图 19-8a 显示了室温下氧分子的这种分布（T = 300 K）； 图 19-8b 将其与 T = 80 K 时的分布进行了比较。 1852 年，苏格兰物理学家 James Clerk Maxwell 首次解决了寻找气体分子速度分布的问题。 他的结果，称为麦克斯韦速度分布定律，是

这里 M 是气体的摩尔质量，R 是气体常数，T 是气体温度，v 是分子速度。 图 19-8a、b 中绘制的正是这个方程。 公式 19-27 和图 19-8 中的量 P(v) 是概率分布函数： 对于任何速度 v，乘积 P(v) dv（无量纲量）是速度在区间 dv 内的分子的分数 以速度 v 为中心。如图 19-8a 所示，该分数等于高度为 P(v) 和宽度为 dv 的条带的面积。 分布曲线下的总面积对应于速度介于零和无穷大之间的分子的分数。 所有分子都属于这一类，所以这个总面积的值是统一的； 那是，

速度在例如 v1 到 v2 区间内的分子的分数 (frac) 是

平均、RMS 和最可能的速度

原则上，我们可以通过以下程序找到气体中分子的平均速度 vavg： 我们对分布中的每个 v 值进行加权； 也就是说，我们将其乘以速度在以 v 为中心的微分间隔 dv 中的分子的分数 P(v) dv。然后我们将所有这些 v P(v) dv 值相加。 结果是 v 平均。 在实践中，我们通过评估

将公式 19-27 中的 P(v) 替换并使用附录 E 中积分列表中的通用积分 20，我们发现

类似地，我们可以找到速度 (v2)avg 的平方的平均值

将公式 19-27 中的 P(v) 替换并使用附录 E 中积分列表中的通用积分 16，我们发现

(v2)avg 的平方根是均方根速度 vrms。 因此，

这与公式 19-22 一致.

最可能的速度 vP 是 P(v) 最大时的速度（见图 19-8a）。 为了计算 vP，我们设置 dP/dv = 0（图 19-8a 中曲线的斜率在曲线的最大值处为零）然后求解 v。这样做，我们发现

一个分子比任何其他速度更有可能具有速度 vP，但有些分子的速度可能是 vP 的许多倍。这些分子位于分布曲线的高速尾部，如图 19-8a 所示。如此高速的分子使雨和阳光成为可能（没有它我们就无法存在）：雨。例如，在夏季温度下，池塘中水分子的速度分布可以用类似于图 19-8a 的曲线表示。大多数分子缺乏从表面逃逸的能量。然而，曲线高速尾部的一些分子可以这样做。正是这些水分子蒸发，使云和雨成为可能。当快速水分子离开表面并携带能量时，剩余水的温度通过来自周围环境的热传递来维持。其他快速分子——在特别有利的碰撞中产生——迅速取代那些离开的分子，并保持速度分布。阳光。现在让方程 19-27 的分布函数指代太阳核心中的质子。太阳的能量是由两个质子合并开始的核聚变过程提供的。然而，质子因带电而相互排斥，平均速度的质子没有足够的动能来克服排斥力并靠得足够近以合并。然而，速度在分布曲线高速尾部的非常快的质子可以这样做，因此太阳可以发光。

19-7 理想气体的摩尔比热 2021年6月3日17点07分

在本模块中，我们希望从分子考虑推导出理想气体的内能 Eint 的表达式。 换句话说，我们想要一个与气体中原子或分子随机运动相关的能量的表达式。 然后我们将使用该表达式推导出理想气体的摩尔比热。

内能积分

让我们首先假设我们的理想气体是单原子气体（单个原子而不是分子），例如氦气、氖气或氩气。 我们还假设内能 Eint 是原子平移动能的总和。 （量子理论不允许单个原子的旋转动能。）单个原子的平均平移动能仅取决于气体温度，由公式 19-24 给出，即 Kavg = 3 2 kT。 n 摩尔这种气体的样本包含 nNA 原子。 则样品的内能 Eint 为

使用公式 19-7 (k = R/NA)，我们可以将其重写为

理想气体的内能 Eint 仅是气体温度的函数； 它不依赖于任何其他变量。

有了公式 19-38，我们现在可以推导出理想气体摩尔比热的表达式。 实际上，我们将推导出两个表达式。 一种情况是，当能量以热量的形式传入或传出气体时，气体的体积保持不变。 另一种情况是当能量以热量的形式传入或传出气体时，气体的压力保持恒定。 这两个摩尔比热的符号分别是 CV 和 Cp。 （按照惯例，两种情况都使用大写字母 C，即使 CV 和 Cp 代表比热类型而不是热容。）

等体积的摩尔比热

图 19-9a 显示了 n 摩尔的理想气体在压力 p 和温度 T 下，被限制在一个固定体积 V 的圆柱体中。气体的初始状态 i 标记在图 19-9b 的 p-V 图上。 现在假设您通过缓慢提高热库的温度将少量能量作为热量 Q 添加到气体中。 气体温度略微升高到 T + ∆T，其压力升高到 p + ∆p，使气体达到最终状态 f。 在这样的实验中，我们会发现热量 Q 与温度变化 ΔT 的关系为

其中 CV 是一个常数，称为恒定体积下的摩尔比热。 将 Q 的这个表达式代入方程 18-26 (ΔEint = Q − W ) 给出的热力学第一定律，得到

在体积保持不变的情况下，气体不能膨胀，因此不能做任何功。 因此，W = 0，公式 19-40 给出了我们

根据公式 19-38，内能的变化必须是

将此结果代入公式 19-41 得出

如表 19-2 所示，动力学理论（理想气体）的这种预测与我们假设的真实单原子气体的实验非常吻合。双原子气体（分子具有两个原子）和多原子气体（分子具有两个以上原子）的（预测和）实验值大于单原子气体的 CV 值，原因将在模块 19- 8.在这里，我们初步假设双原子和多原子气体的 CV 值大于单原子气体的 CV 值，因为更复杂的分子可以旋转，因此具有旋转动能。因此，当 Q 转移到双原子或多原子气体时，只有一部分进入平移动能，从而提高了温度。 （现在我们忽略了将能量也投入到分子振荡中的可能性。）我们现在可以通过将 CV 替换为 3 2 R 来概括公式 19-38 中任何理想气体的内能；我们得到

该方程不仅适用于理想的单原子气体，也适用于双原子和多原子理想气体，前提是使用了适当的 CV 值。 正如公式 19-38 一样，我们看到气体的内能取决于气体的温度，而不取决于其压力或密度。 当受限理想气体经历温度变化 ∆T 时，根据公式 19-41 或公式 19-44，其内能的最终变化为

这个等式告诉我们：

受限理想气体的内能 Eint 的变化仅取决于温度的变化，而不取决于产生这种变化的过程类型。

例如，请考虑图 19-10 的 p-V 图中两条等温线之间的三个路径。 路径 1 表示恒定体积过程。 路径 2 代表一个恒压过程（我们接下来检查它）。 路径 3 表示不与系统环境进行热交换的过程（我们将在模块 19-9 中讨论）。 尽管与这三个路径相关的热量 Q 和功 W 的值不同，pf 和 Vf 也是如此，但与三个路径相关的 ∆Eint 的值是相同的，并且都由公式 19-45 给出，因为它们都涉及相同的 温度变化 ∆T。 因此，无论 T 和 T + ∆T 之间实际采用什么路径，我们始终可以使用路径 1 和公式 19-45 轻松计算 ∆Eint。

恒压摩尔比热

我们现在假设理想气体的温度增加了与之前相同的少量 ΔT，但现在必要的能量（热量 Q）在恒定压力下与气体一起添加。 这样做的实验如图 19-11a 所示； 该过程的 p-V 图绘制在图 19-11b 中。 从这些实验中，我们发现热量 Q 与温度变化 ΔT 的关系为

其中 Cp 是一个常数，称为恒压下的摩尔比热。 该 Cp 大于恒定体积 CV 下的摩尔比热，因为现在不仅必须提供能量来提高气体的温度，而且还必须为气体做功——即提升图 19 中的加重活塞—— 11a. 为了关联摩尔比热 Cp 和 CV，我们从热力学第一定律（公式 18-26）开始：

我们接下来替换公式 19-47 中的每一项。 对于 ∆Eint，我们用公式 19-45 代替。 对于 Q，我们用公式 19-46 代替。 为了替换 W，我们首先注意到由于压力保持恒定，公式 19-16 告诉我们 W = p ∆V。 然后我们注意到，使用理想气体方程（pV = nRT），我们可以写出

在等式 19-47 中进行这些替换，然后除以 n ∆T，我们发现

动力学理论的这种预测与实验非常吻合，不仅对于单原子气体，而且对于一般气体，只要它们的密度足够低以至于我们可以将它们视为理想的。 图 19-12 的左侧显示了经历定体积过程 (Q = 3 2 nR ΔT) 或恒压过程 (Q = 5 2 nR ΔT) 的单原子气体的 Q 相对值。 请注意，对于后者，Q 的值高出 W 量，即气体在膨胀中所做的功。 还要注意，对于定容过程，作为 Q 增加的能量完全转化为内能的变化 ΔEint，而对于恒压过程，作为 Q 增加的能量同时转化为 ΔEint 和功 W.

19-8 自由度和摩尔比热 2021年6月3日17点22分

自由度和摩尔比热

如表 19-2 所示，CV = 3 2 R 的预测与单原子气体的实验相符，但对于双原子和多原子气体则不符合。让我们尝试通过考虑具有多个原子的分子可以以平移动能以外的形式储存内能的可能性来解释这种差异。图 19-13 显示了氦（一个单原子分子，包含一个原子）、氧（一个双原子分子，包含两个原子）和甲烷（一个多原子分子）的常见模型。从这些模型中，我们可以假设所有三种类型的分子都可以进行平移运动（例如，左右移动和上下移动）和旋转运动（像顶部一样围绕轴旋转）。此外，我们假设双原子和多原子分子可以进行振荡运动，原子彼此之间略微靠近和远离振荡，就像连接到弹簧的两端一样。为了考虑能量在气体中储存的各种方式，詹姆斯·克拉克·麦克斯韦引入了能量均分定理：

每种分子都有一定数量的自由度 f，这是分子储存能量的独立方式。 每个这样的自由度都与它相关联——平均而言——每分子 1 2 kT 的能量（或每摩尔 1 2 RT）。

让我们将该定理应用于图 19-13 中分子的平移和旋转运动。 （我们在下面讨论振荡运动。）对于平移运动，在任何气体上叠加一个 xyz 坐标系。通常，分子将具有沿所有三个轴的速度分量。因此，所有类型的气体分子都具有三个平移自由度（平移运动的三种方式），并且平均每个分子的相关能量为 3(1 2 kT)。对于旋转运动，想象一下图 19-13 中每个分子中心的 xyz 坐标系的原点。在气体中，每个分子应该能够沿三个轴中的每一个以角速度分量旋转，因此每个气体应该具有三个旋转自由度，并且平均每个分子额外的能量为 3(1 2 kT) .然而，实验表明这仅适用于多原子分子。根据量子理论，物理学处理分子和原子的允许运动和能量，单原子气体分子不旋转，因此没有旋转能量（单个原子不能像顶部一样旋转）。双原子分子只能围绕垂直于连接原子的线的轴（轴如图 19-13b 所示）而不是围绕该线本身旋转，就像顶部一样。因此，双原子分子只能具有两个旋转自由度，每个分子的旋转能量仅为 2(1 2 kT)。为了将我们对摩尔比热（模块 19-7 中的 Cp 和 CV）的分析扩展到理想的双原子和多原子气体，有必要详细追溯该分析的推导。首先，我们将公式 19-38 (Eint = 3 2 nRT) 替换为 Eint= ( f/2)nRT，其中 f 是表 19-3 中列出的自由度数。这样做会导致预测

这与公式 19-43 的单原子气体 (f = 3) 一致——因为它必须如此。 如表 19-2 所示，该预测也与双原子气体（f = 5）的实验相符，但对于多原子气体（对于与 CH4 相当的分子而言，f = 6）太低了.

量子理论的提示

我们可以通过在双原子或多原子分子的气体中包含原子的振荡来提高动力学理论与实验的一致性。例如，图 19-13b 中 O2 分子中的两个原子可以相互靠近和远离振荡，互连键的作用就像弹簧一样。然而，实验表明，这种振荡只发生在气体温度相对较高的情况下——只有当气体分子具有相对较大的能量时，运动才会“开启”。旋转运动也受到这种“开启”的影响，但温度较低。图 19-14 有助于看到这种旋转运动和振荡运动的开启。双原子氢气 (H2) 的 CV/R 比值与温度作图，温度标度为对数以涵盖几个数量级。低于大约 80 K，我们发现 CV/R = 1.5。这个结果意味着只有氢的三个平移自由度与比热有关。

随着温度的升高，CV/R 的值逐渐增加到 2.5，这意味着涉及两个额外的自由度。量子理论表明，这两个自由度与氢分子的旋转运动有关，并且这种运动需要一定的最小能量。在非常低的温度下（低于 80 K），分子没有足够的能量来旋转。随着温度从 80 K 升高，先是几个分子，然后越来越多的分子获得足够的能量进行旋转，CV/R 值增加，直到所有分子都在旋转且 CV/R = 2.5。类似地，量子理论表明分子的振荡运动需要一定（更高）的最小能量。直到分子达到大约 1000 K 的温度时才满足这个最小值，如图 19-14 所示。随着温度升高超过 1000 K，越来越多的分子有足够的能量进行振荡，CV/R 值增加，直到所有分子都振荡且 CV/R = 3.5。 （在图 19-14 中，绘制的曲线在 3200 K 处停止，因为氢分子的原子振荡得太厉害以至于它们压倒了它们的键，然后分子解离成两个单独的原子。）旋转和振动的开启双原子和多原子分子之所以如此，是因为这些运动的能量是量子化的，即限制在某些值。每种类型的运动都有一个最低允许值。除非周围分子的热搅动提供这些最低量，否则分子根本无法旋转或振动。

19-9 理想气体的绝热膨胀 2021年6月3日17点27分

我们在模块 17-2 中看到，声波通过空气和其他气体以一系列压缩和膨胀的形式传播； 传输介质中的这些变化发生得如此之快，以至于没有时间将能量从介质的一部分以热量的形式传递到另一部分。 正如我们在模块 18-5 中看到的，Q = 0 的过程是一个绝热过程。 我们可以通过非常快速地（如在声波中）或在绝缘良好的容器中（无论如何）执行该过程来确保 Q = 0。

图 19-15a 显示了我们常用的绝缘圆柱体，现在装有理想气体并放置在绝缘支架上。 通过从活塞上去除质量，我们可以让气体绝热膨胀。 随着体积的增加，压力和温度都会下降。 接下来我们将证明在这样一个绝热过程中压力和体积之间的关系是

其中 𝛾 = Cp/CV，气体的摩尔比热比。 在如图 19-15b 所示的 p-V 图上，该过程沿一条线（称为绝热线）发生，该线具有等式 p =（常数）/V 𝛾。 由于气体从初始状态 i 到最终状态 f，我们可以将公式 19-53 重写为

要根据 T 和 V 编写绝热过程方程，我们使用理想气体方程 ( pV = nRT ) 从方程 19-53 中消除 p，发现

因为 n 和 R 是常数，我们可以将其改写为另一种形式

其中常数与公式 19-53 中的常数不同。 当气体从初始状态 i 变为最终状态 f 时，我们可以将公式 19-55 重写为

了解绝热过程可以让您了解为什么在冷的香槟瓶上弹出软木塞或在冷汽水罐上弹出标签会导致容器开口处形成轻微的雾气。 在任何未开封的碳酸饮料的顶部都含有二氧化碳和水蒸气。 因为该气体的压力远大于大气压力，所以当容器打开时，气体会膨胀到大气中。 因此，气体体积增加，但这意味着气体必须对大气做功。 因为膨胀很快，所以是绝热的，做功的唯一能源就是气体的内能。 由于内能降低，气体的温度也会降低，可以作为蒸汽保留的水分子的数量也会降低。 因此，许多水分子凝结成微小的雾滴。

公式 19-53 的证明

假设您从图 19-15a 的活塞中取出一些弹丸，让理想气体推动活塞并将剩余的弹丸向上推动，从而使体积增加不同的量 dV。 由于体积变化很小，我们可以假设在变化过程中活塞上的气体压力 p 是恒定的。 这个假设允许我们说气体在体积增加期间所做的功 dW 等于 p dV。 从方程 18-27，热力学第一定律可以写为

由于气体是绝热的（因此膨胀是绝热的），我们用 0 代替 Q。然后我们使用公式 19-45 用 nCV dT 代替 dEint。 有了这些替换，经过一些重新排列，我们有

现在从理想气体定律（ pV = nRT ）我们有

用公式 19-59 中的等值 Cp − CV 替换 R 得到

对方程 19-58 和 19-60 进行方程化并重新排列然后给出

用 𝛾 代替摩尔比热的比率并积分（见附录 E 中的积分 5）产率

将左边改写为 ln pV 𝛾 然后取两边的反对数，我们发现

免费扩展

回忆一下模块 18-5，气体的自由膨胀是一个绝热过程，没有做功或内能变化。 因此，自由膨胀不同于方程 19-53 到 19-61 所描述的绝热过程，在绝热过程中，做功并且内能发生变化。 这些方程不适用于自由膨胀，即使这种膨胀是绝热的。 还记得在自由膨胀中，气体仅在其初始点和最终点处于平衡状态； 因此，我们只能在 p-V 图上绘制这些点，而不能绘制扩展本身。 此外，由于 ∆Eint = 0，最终状态的温度必须是初始状态的温度。 因此，p-V 图上的初始点和最终点必须在相同的等温线上，而不是公式 19-56，我们有

如果我们接下来假设气体是理想的（因此 pV = nRT ），那么因为温度没有变化，所以乘积 pV 不会发生变化。 因此，代替公式 19-53 的自由展开涉及关系