

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

由此得

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (11-6)$$

如果某一个物理量 $F(v)$ 是分子速率 v 的函数, 则其对分子总数的统计平均值为

$$\overline{F(v)} = \frac{\sum_i F(v_i) \Delta N_i}{N} = \int_0^\infty F(v) f(v) dv$$

这是求统计平均值的基本方法。利用这个求统计平均值的方法和麦克斯韦速率分布函数式(11-5), 可以分别求出分子热运动的平均速率 (average speed)

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (11-8)$$

和方均根速率 (root-mean-square speed)

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}} \quad (11-9)$$

可以看出, 同一种气体分子的三种特征速率中, $v_{rms} > \bar{v} > v_p$, 它们都与 \sqrt{T} 成正比, 与 \sqrt{M} 成反比。因为在求统计平均时, 速率高的分子 (速率平方) 对积分的贡献非常大, 所以 v_{rms} 最大。这三种速率分别应用于不同问题的讨论, 例如: 当讨论速率分布时, 要知道哪一种速率的分子所占的百分比最高, 就要用到最概然速率 v_p ; 当计算分子运动的平均自由程、平均碰撞频率时, 要使用平均速率 \bar{v} ; 当计算分子的平均平动动能时, 就要用到方均根速率 v_{rms} 。

麦克斯韦速率分布定律是一个统计规律, 它只适用于大量分子组成的气体。由于分子运动的无规则性, 在任何速率区间 $v \sim v+dv$ 内的分子数都是不断变化的。用 ΔN 表示在这一速率区间的分子数的统计平均值。为了使 ΔN 有确切的含义, 区间

热力学第零定律:

如果系统B和系统C分别与系统A的同一状态处于热平衡, 那么当B和C接触时, 它们也必定处于热平衡。

描述这一共同宏观性质的物理量称为温度

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 J / mol \cdot K}{6.022 \times 10^{23} / mol}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 J / mol \cdot K}{6.022 \times 10^{23} / mol} = 1.38 \times 10^{-23} J / K$$

$$p = nkT$$

理想气体准静态过程公式

共性方程: $pV = \frac{m_0}{M}RT$, $U = \frac{m_0}{M} \frac{i}{2} RT$

热力学第一定律: $Q = U_2 - U_1 + A$

过程	过程方程	吸收热量	对外做功	内能增量
等体过程	$V = \text{恒量}$	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$ $= \frac{i}{2} (P_2 - P_1)V$	0	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$
等压过程	$P = \text{恒量}$	$\frac{m_0}{M} (\frac{i+2}{2}) R(T_2 - T_1)$	$\frac{m_0}{M} R(T_2 - T_1)$ $= P(V_2 - V_1)$	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$
等温过程	$T = \text{恒量}$	$\frac{m_0}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$ $= \frac{m_0}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\frac{m_0}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$ $= \frac{m_0}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
绝热过程	$V^{\gamma-1}T = \text{恒量}$ $pV^{\gamma} = \text{恒量}$ $p^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}T^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \text{恒量}$	0	$-\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$ $= \frac{P_1V_1 - P_2V_2}{\gamma-1}$	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$
多方过程	$pV^n = C$		$\frac{P_1V_1 - P_2V_2}{n-1}$ $= \frac{1}{1-n} \frac{m_0}{M} R(T_2 - T_1)$	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$

$C_V = \frac{i}{2}R$ $C_P = \frac{i+2}{2}R$ $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{2+i}{i}$ $C_P - C_V = R$

理想气体准静态过程公式

共性方程： $pV = \frac{m_0}{M}RT$; $U = \frac{m_0}{M} \frac{i}{2}RT$

热力学第一定律： $Q = U_2 - U_1 + A$

过程	过程方程	吸收热量	对外做功	内能增量
等体过程	$V = \text{恒量}$	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$ $= \frac{i}{2} (P_2 - P_1) V$	0	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$
等压过程	$P = \text{恒量}$	$\frac{m_0}{M} (\frac{i+2}{2}) R(T_2 - T_1)$	$\frac{m_0}{M} R(T_2 - T_1)$ $= P(V_2 - V_1)$	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$
等温过程	$T = \text{恒量}$	$\frac{m_0}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$ $= \frac{m_0}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\frac{m_0}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2}$ $= \frac{m_0}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0
绝热过程	$V^\gamma T = \text{恒量}$ $p V^\gamma = \text{恒量}$ $p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} T^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{恒量}$	0	$-\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$ $= \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$
多方过程	$p V^n = C$		$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{n - 1}$ $= \frac{1}{1-n} \frac{m_0}{M} R(T_2 - T_1)$	$\frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$

$$C_V = \frac{i}{2} R \quad C_P = \frac{i+2}{2} R \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{2+i}{i} \quad C_P - C_V = R$$

摩尔热容C

系统在一个过程中从外界吸热（放热） δQ ，温度上升（降低） dT ，定义：

$$\text{热容量 } C' = \frac{\delta Q}{dT}$$

摩尔热容 C : 1mol 物质温度升高 1K 所吸收的热量，即

$$C' = \frac{m_0}{M} C \quad \longrightarrow \quad C = \frac{C'}{\frac{m_0}{M}} = \frac{\delta Q}{\frac{m_0}{M} dT}$$

2 等体摩尔热容

$$C_V = \frac{(\delta Q)_V}{\frac{m_0}{M} dT} = \frac{i}{2} R \quad (\delta Q)_V = dU = \frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R dT$$

$$\text{定体过程从外界吸热 } Q_V = \frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{m_0}{M} C_V (T_2 - T_1)$$

$$\text{理想气体内能表达式也可以写为: } U = \frac{m_0}{M} \frac{i}{2} R T = \frac{m_0}{M} C_V T$$

等压摩尔热容： 1mol 理想气体在等压过程中吸收的热量 dQ_p ，温度升高 dT ，其等压摩尔热容为

$$C_P = \frac{(\delta Q)_P}{\frac{m_0}{M} dT} = \frac{i+2}{2} R \quad (\delta Q)_P = \frac{m_0}{M} \left(\frac{i+2}{2} \right) R dT$$

$$\text{等压过程从外界吸热 } Q_P = \frac{m_0}{M} C_P (T_2 - T_1)$$

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

$$\text{等压摩尔热容与等体摩尔热容之比 } \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

$$C_P - C_V = R$$

单原子分子气体 ($i=3$):

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$$C_P = \frac{5}{2} R$$

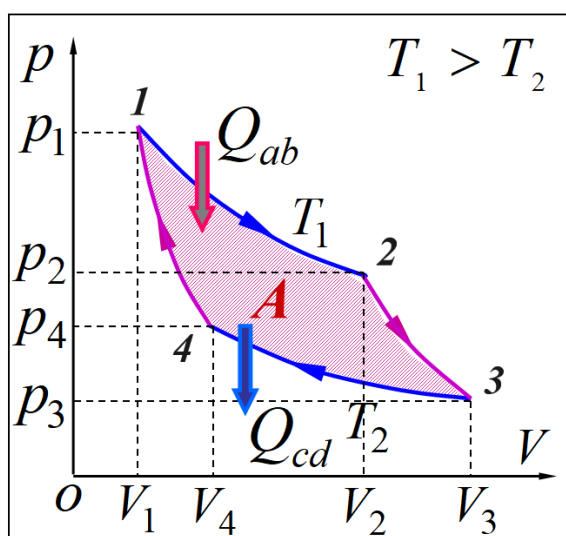
$$\gamma = \frac{5}{3}$$

刚性双原子分子理想气体 ($i=5$)，有

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

$$C_P = \frac{7}{2} R$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$



$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

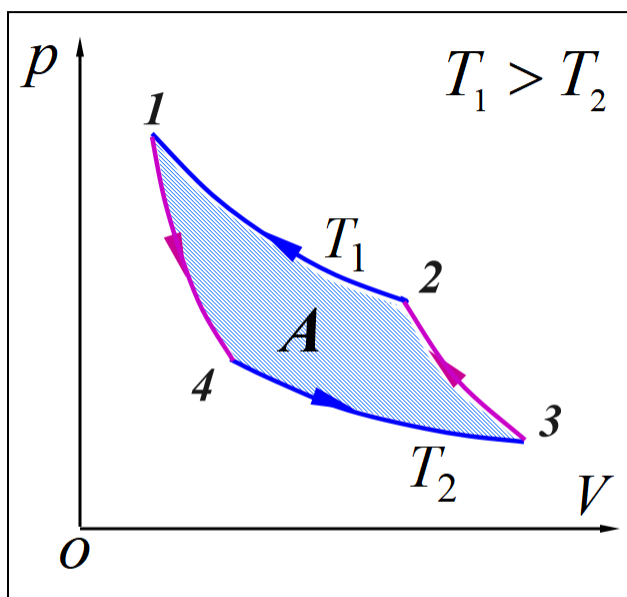
◆ 卡诺热机效率

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

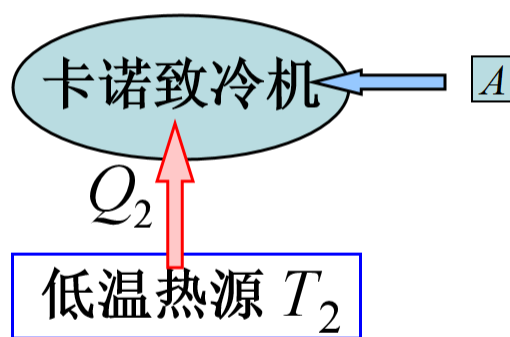
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

卡诺热机效率与工作物质无关，只与两个热源的温度有关，两热源的温差越大，则卡诺循环的效率越高。

◆ 卡诺致冷机（卡诺逆循环）

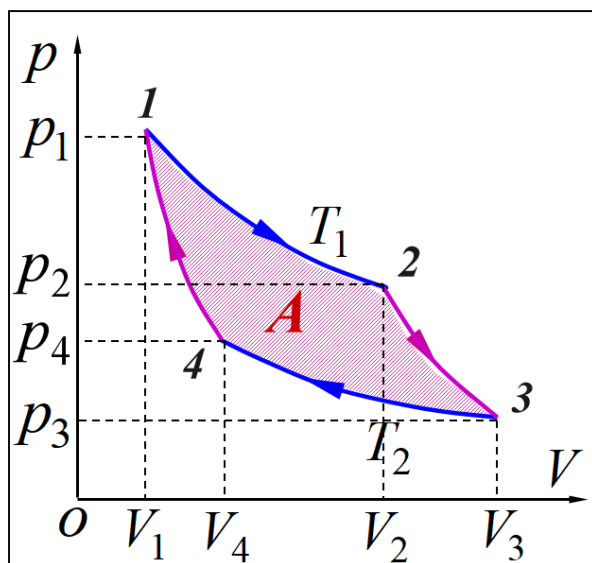


高温热源 T_1



卡诺致冷机致冷系数 $\varepsilon = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$

◆ 理想气体卡诺循环热机效率的计算



卡诺循环

1—2 等温膨胀

2—3 绝热膨胀

3—4 等温压缩

4—1 绝热压缩

1—2 等温膨胀吸热

$$Q_1 = Q_{ab} = \frac{m_0}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

① 转化已知物理量的单位

P: Pa、V: m^3 【 $\text{L} = 10^{-3} \text{m}^3$, $\text{cm}^3 = 10^{-6} \text{m}^3$ 】、m: g

T: K 【 $n^\circ\text{C} = (n+273)\text{K}$ 】、Q: J、物质的量: mol

②

【表中 $R = 8.31$ 】		熵变 ΔS	
基础公式		$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$	吸热: $\Delta Q > 0$; 放热: $\Delta Q < 0$
理想气体	等体过程	$\Delta S = \frac{m}{M} C_{V,m} \ln \frac{T_{\text{终点}}}{T_{\text{起点}}} = \frac{m}{M} C_{V,m} \ln \frac{P_{\text{终点}}}{P_{\text{起点}}}$ $= \text{mol数} \cdot C_{V,m} \ln \frac{T_{\text{终点}}}{T_{\text{起点}}} = \text{mol数} \cdot C_{V,m} \ln \frac{P_{\text{终点}}}{P_{\text{起点}}}$ <p style="text-align: right;">【$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$】</p>	
	等压过程	$\Delta S = \frac{m}{M} C_{P,m} \ln \frac{T_{\text{终点}}}{T_{\text{起点}}} = \frac{m}{M} C_{P,m} \ln \frac{V_{\text{终点}}}{V_{\text{起点}}}$ $= \text{mol数} \cdot C_{P,m} \ln \frac{T_{\text{终点}}}{T_{\text{起点}}} = \text{mol数} \cdot C_{P,m} \ln \frac{V_{\text{终点}}}{V_{\text{起点}}}$ <p style="text-align: right;">【$C_{P,m} = \frac{i+2}{2} R$】</p>	
	等温过程	$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_{\text{终点}}}{V_{\text{起点}}} = \frac{m}{M} R \ln \frac{P_{\text{起点}}}{P_{\text{终点}}}$ $= \text{mol数} \cdot R \ln \frac{V_{\text{终点}}}{V_{\text{起点}}} = \text{mol数} \cdot R \ln \frac{P_{\text{起点}}}{P_{\text{终点}}}$	
	绝热过程	$\Delta S = 0$	
固体、液体状态不变		$\Delta S = cm \ln \frac{T_{\text{终点}}}{T_{\text{起点}}}$ 【c: 比热容】	
固体熔化		$\Delta S = \frac{\lambda m}{T}$ 【 λ : 熔化热】	
液体汽化		$\Delta S = \frac{Lm}{T}$ 【L: 汽化热】	

注意: $\Delta S_{\text{总过程}} = \Delta S_{\text{过程1}} + \Delta S_{\text{过程2}} + \cdots + \Delta S_{\text{过程n}}$

$\Delta S_{\text{多物体}} = \Delta S_{\text{物体1}} + \Delta S_{\text{物体2}} + \cdots + \Delta S_{\text{物体n}}$

具有动能以外,还具有势能.振动物体的动能为

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

如果取物体在平衡位置的势能为零,则弹性势能为

$$E_p = \frac{1}{2}kx^2$$

用式(10-3a)和式(10-5)代入,则得

$$E_k = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sin^2(\omega t + \phi_0) \quad (10-14)$$

$$E_p = \frac{1}{2}kA^2 \cos^2(\omega t + \phi_0) \quad (10-15)$$

式(10-14)和式(10-15)说明物体作谐振动时,其动能和势能都是随时间 t 作周期性变化.位移最大时,势能达最大值,动能为零;物体通过平衡位置时,势能为零,动能达最大值.由于在运动过程中,弹簧振子不受外力和非保守内力的作用,其总能量守恒

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sin^2(\omega t + \phi_0) + \frac{1}{2}kA^2 \cos^2(\omega t + \phi_0)$$

考虑到 $\omega^2 = \frac{k}{m}$,则总能量为

$$E = \frac{1}{2}m\left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 A^2$$

$$E = \frac{1}{2}kA^2$$

(10-16)

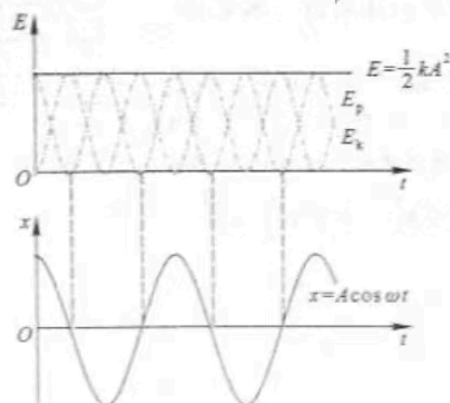


图 10-12 谐振子的动能、势能和总能量随时间的变化曲线

除了

