

物理 I：热学

EQmarks 双草酸酯（辅助电子化）

目录

1	热力学基础概念	2
1.1	宏观理论与微观理论对比	2
1.2	平衡态与热力学过程	2
2	理想气体状态方程与第一定律	2
2.1	理想气体方程	2
2.2	热力学第一定律	3
3	理想气体的热容与内能	3
3.1	定体热容 (C_V) 与定压热容 (C_p)	3
3.2	理想气体内能计算与自由度	4
4	热力学四大基本过程	5
4.1	绝热过程推导	5
4.2	理想气体热力学过程有关公式对照表	5
5	多方过程与综合例题	6
6	循环过程与热力学第二定律	7
6.1	正循环与逆循环	7
6.2	卡诺循环	7
6.3	热力学第二定律	8
7	气体分子动理论	8
7.1	压强公式与能量	8
7.2	麦克斯韦速率分布	8

1 热力学基础概念

1.1 宏观理论与微观理论对比

特征	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 (T, P, V, C 等)	微观量 (m, v, E, p 等)
出发点	观察和实验	微观粒子，热运动
方 法	逻辑推理，总结归纳	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	

水的三相点： 273.16K (0.01°C) 610.75Pa

1.2 平衡态与热力学过程

- **平衡态**：在没有外界影响时，系统宏观状态长时间不变（有确定的 P, T, V ）。
- **热力学过程**：热力学系统的状态随时间的变化，简称**过程**。
- **准静态过程**：若此过程足够缓慢，在过程进行的每一时刻，系统都无限地接近平衡态。

注：可逆过程一定是准静态过程，准静态过程不一定可逆。

2 理想气体状态方程与第一定律

2.1 理想气体方程

$$pV = \nu RT \quad (R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad \Rightarrow \quad pV = \frac{m}{M} RT \quad (1)$$

压强的微观形式：

$$p = \frac{\nu N_A}{V} \frac{R}{N_A} T = nkT \quad (2)$$

气态方程推论： $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$

2.2 热力学第一定律

能量传递与转换概念：

- **做功 (A)**：系统状态变化过程中能量传递和转化的量度，是**过程量**。
- **热量 (Q)**：热传递过程中所传递能量多少的量度，是**过程量**。热传递方式包括热传导、热对流、热辐射。
- **内能 (E)**：是系统分子的无规则运动能量的总和，是**状态量**。对于理想气体，是系统内部所有粒子间的各种能量的总和。

热力学第一定律 系统吸收的热量，一部分用于增加内能，另一部分用于对外做功：

$$Q = \Delta E + A \quad (3)$$

微小过程形式： $dQ = \nu C_x dT$, $dA = F dl = p S dl = p dV$

$$\Rightarrow dQ = dE + p dV \quad \text{积分形式:} \quad Q = (E_2 - E_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4)$$

3 理想气体的热容与内能

3.1 定体热容 (C_V) 与定压热容 (C_p)

热容定义： $C_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x$ (x 表示某一固定过程，如 V, T, p)。

1. **定体热容 (C_V)**：此时 V 恒定， $A = 0$ ，所以 $Q_V = \Delta E$ 。对于 1mol 理想气体：

$$\begin{aligned} C_V &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_V}{\Delta T} \right) = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \\ &= \left(\frac{dE}{dT} \right). \end{aligned}$$

2. **定压热容 (C_p)**：此时 p 恒定， $Q_p = \Delta E + p\Delta V$ 。

$$\begin{aligned} C_p &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_p}{\Delta T} \right) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E + p\Delta V}{\Delta T} \\ &= \left(\frac{dE}{dT} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p. \end{aligned}$$

因为 1mol 理想气体内能只是温度的单值函数，所以 $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p = C_V$ 。

又因为 $pV = RT$ (对 1mol)，恒压下微分得到 $p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = R$ 。

迈耶公式

$$C_p = C_V + R \quad (5)$$

物理意义：1mol 理想气体温度升高 1K，等压过程比等体过程多吸收 $R = 8.31\text{J}$ 的热量，用于对外做功。比热容比（绝热指数）： $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ 。

3.2 理想气体内能计算与自由度

理想气体内能 $E = \nu C_V T$ 。一般情况下，气体 C_V, C_p 近似为常量，与分子的**自由度**有关：

- 单原子分子： $C_V = \frac{3}{2}R$, $C_p = \frac{5}{2}R$, $\gamma = \frac{5}{3}$
- 双原子分子： $C_V = \frac{5}{2}R$, $C_p = \frac{7}{2}R$, $\gamma = \frac{7}{5}$
- 多原子分子： $C_V = 3R$, $C_p = 4R$, $\gamma = \frac{4}{3}$

无论什么过程，理想气体内能变化均为： $\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_V dT = \nu C_V (T_2 - T_1)$ 。

例题 一个圆柱形容器储存了 250L 气体，温度为 20.0°C ，压强为 5.0atm 。在体积不变的情况下，气体温度升高到 50.0°C 需要多少热量？气体视作理想气体。

解： $V = 250\text{L} = 250 \times 10^{-3}\text{m}^3$, $T_1 = 293\text{K}$, $p = 5.05 \times 10^5\text{Pa}$ 。

求摩尔数： $\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{5.05 \times 10^5 \times 250 \times 10^{-3}}{8.31 \times 293} = 51.8 \text{ mol}$ 。

定体摩尔热容 $C_V = \frac{3}{2}R$ 。

$Q = \nu C_V \Delta T = 51.8 \times \frac{3}{2} \times 8.31 \times 30 = 19 \text{ kJ}$ 。

4 热力学四大基本过程

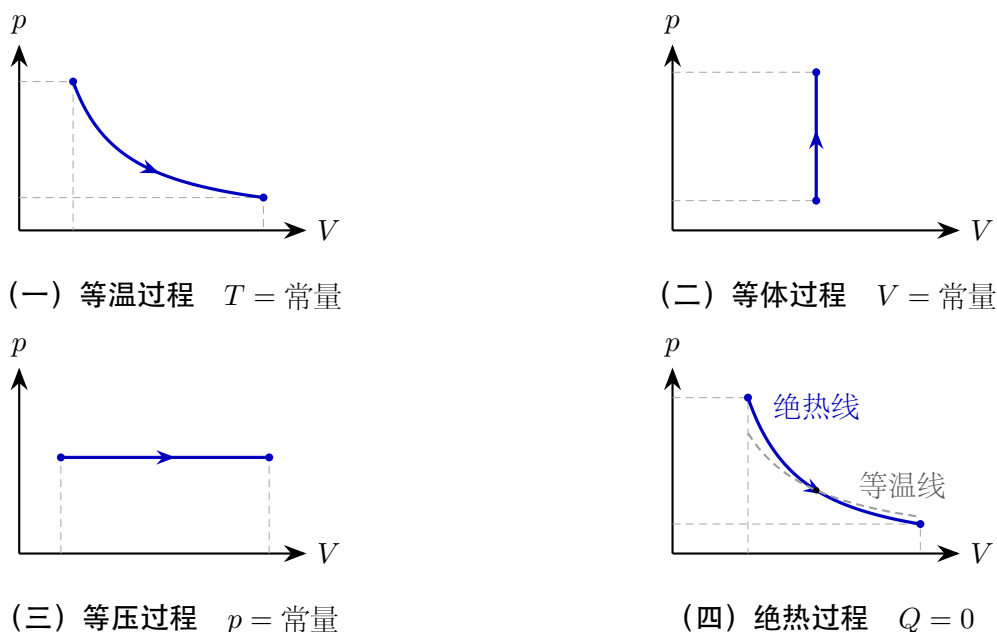


图 1: 理想气体的四种基本过程

4.1 绝热过程推导

绝热过程特征为 $dQ = 0$, 根据第一定律有 $dA + dE = 0 \Rightarrow p dV = -\nu C_V dT$ 。由理想气体状态方程微分得: $p dV + V dp = \nu R dT$ 。消去 dT 得到: $(C_V + R)p dV + C_V V dp = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$ 积分得 $\gamma \ln V + \ln p = \ln C$ 。结合 $pV = \nu RT$, 可以得到绝热过程三大方程:

$$pV^\gamma = C_1, \quad TV^{\gamma-1} = C_2, \quad p^{1-\gamma}T^\gamma = C_3 \quad (6)$$

4.2 理想气体热力学过程有关公式对照表

过程	特征	过程方程	能量转换	内能增量 ΔE	对外做功 A	吸收热量 Q
等体	$V = C$	$\frac{p}{T} = C$	$Q = \Delta E$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	0	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$
等压	$p = C$	$\frac{V}{T} = C$	$Q = \Delta E + A$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$\frac{p(V_2 - V_1)}{M} R(T_2 - T_1)$	$\frac{m}{M} C_{p,m}(T_2 - T_1)$
等温	$T = C$	$pV = C$	$Q = A$	0	$\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$
绝热	$dQ = 0$	$pV^\gamma = C$	$A = -\Delta E$	$\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	$-\frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$	0

5 多方过程与综合例题

一般形式的多方过程方程为 $pV^n = C$ (或 $pV^\alpha = C$)。当 $n = 0$ 时等压, $n = 1$ 时等温, $n = \gamma$ 时绝热, $n = \infty$ 时等体。多方过程做功积分计算: $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1^n \frac{dV}{V^n}$ 。

例题 1 一定质量氮气, 其初始温度为 300K, 压强为 1atm。将其绝热压缩, 使其体积变为初始体积的 1/5。求压缩后的压强和温度。

解: 氮气是双原子分子, $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7/2}{5/2} = \frac{7}{5} = 1.4$ 。

根据绝热过程 $p - V$ 关系: $p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = 1 \times 5^{1.4} = 9.52 \text{ atm}$ 。

根据绝热过程 $T - V$ 关系: $T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \times 5^{0.4} = 571 \text{ K}$ 。

例题 2 已知 2mol 氢气, 初温 $t_1 = 27^\circ\text{C}$ 、初体积 $V_1 = 20\text{L}$, 先等压膨胀至体积加倍, 再绝热膨胀至原温度。求: (1) 画出 $p - V$ 图; (2) 氢气在整个过程中吸收的热量; (3) 整个过程的内能变化; (4) 气体做的总功。

解: (1) 氢气是双原子分子, $\gamma = \frac{7}{5}$ 。等压阶段体积加倍, 故 $T_B = 2T_A = 600\text{K}$; 绝热阶段满足 $TV^{\gamma-1} = \text{常量}$, 因此

$$V_C = V_B \left(\frac{T_B}{T_C} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 40 \times 2^{5/2} \text{L} \approx 226 \text{L}.$$

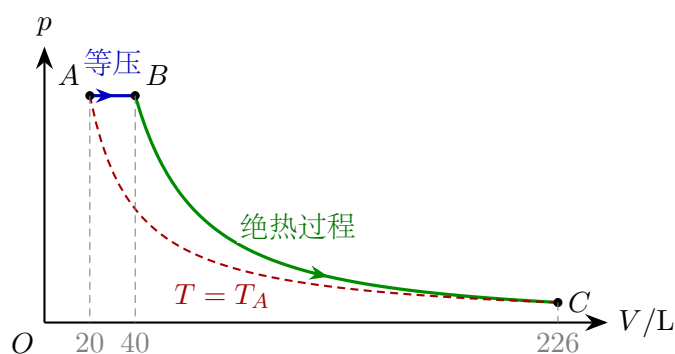


图 2: 等压膨胀后再绝热膨胀的 $p - V$ 图

(2) 吸热只发生在等压阶段 $A \rightarrow B$ 。双原子分子的 $C_p = \frac{7}{2}R$, 所以

$$Q_{\text{吸}} = Q_{AB} = \nu C_p (T_B - T_A) = 2 \times \frac{7}{2} \times 8.31 \times 300 \approx 1.75 \times 10^4 \text{J}.$$

(3) 过程终态与初态温度相同, 故 $\Delta E = 0$ 。

(4) 由第一定律 $Q = \Delta E + A$, 整个过程气体做的总功为 $A = Q_{\text{吸}} \approx 1.75 \times 10^4 \text{J}$ 。

6 循环过程与热力学第二定律

6.1 正循环与逆循环

循环过程：系统从某一状态出发，经历一系列变化后又回到原态的整个变化过程。

- **正循环（热机）**：在 $p-V$ 图上呈顺时针方向，对外净做功（面积 $A > 0$ ）。
- **逆循环（制冷机）**：在 $p-V$ 图上呈逆时针方向，外界对系统净做功（面积 $A < 0$ ）。

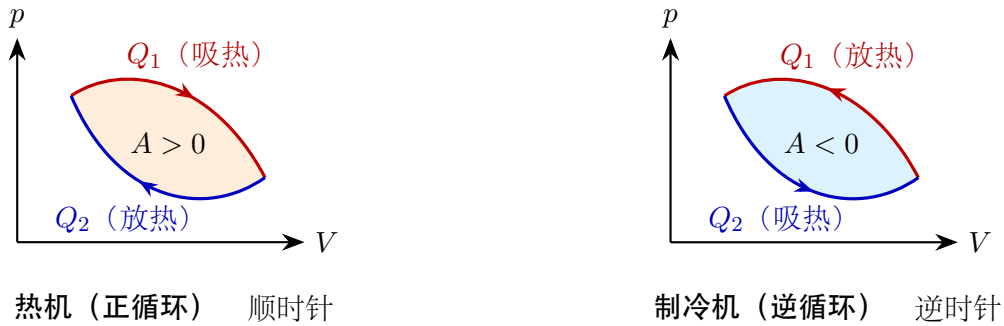


图 3: 正循环与逆循环的方向及能量交换

热机效率与制冷系数：

$$\text{热机效率: } \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (7)$$

$$\text{制冷系数: } w = \frac{Q_2}{|A|} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad (8)$$

6.2 卡诺循环

卡诺循环由两条等温线和两条绝热线构成。

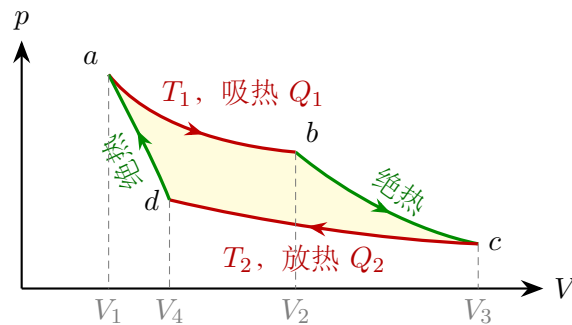


图 4: 卡诺热机的 $p-V$ 循环

- $a \rightarrow b$ (等温膨胀): $Q_1 = A_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- $c \rightarrow d$ (等温压缩): $Q_2 = -Q_{cd} = -A_{cd} = \nu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$

- $b \rightarrow c$ 与 $d \rightarrow a$ (绝热过程): $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ 及 $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$

将两绝热方程相除, 得到 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ 。代入吸放热公式, 得: $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ 。

卡诺热机效率与卡诺制冷系数

$$\begin{aligned} \text{卡诺热机效率: } \eta_C &= 1 - \frac{T_2}{T_1}, \\ \text{卡诺制冷系数: } w_C &= \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \end{aligned}$$

6.3 热力学第二定律

热力学第二定律指出了热力学过程进行的方向性和限度 ($\eta < 100\%$)。

1. **开尔文表述 (1851 年):** 不可能只从单一热源吸收热量, 使之完全转化为功而不引起其他变化。这说明第二类永动机不可能制成, 并且 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1$ 。
2. **克劳修斯表述 (1850 年):** 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

7 气体分子动理论

7.1 压强公式与能量

平衡态下气体的压强由微观碰撞引起:

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon} \quad (9)$$

其中 n 为分子数密度, $\bar{\varepsilon}$ 为分子平均平动动能。

又因为理想气体微观方程 $p = nkT$, 对比可得分子平均平动动能为:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (10)$$

玻尔兹曼常数: $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

7.2 麦克斯韦速率分布

分子处于无规则热运动中, 速率分布满足麦克斯韦分布律:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (11)$$