第 29 次课_内能_热容量_比热_原子热容_Cv_Cp_能量均分定理_γ热容比_2007.12.19

3. 内能　系统所有分子（原子）的总能量（动能、势能……）

$\downarrow$

平衡态

$\downarrow$ 决定

状态量　　$E_{\text{int}} = E_{\text{int}}(V,T)$　状态函数

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{int},f} - E_{\text{int},i} \qquad = \qquad W + Q$$

$\downarrow$ 末态　$\downarrow$ 初态　　初末态$\rightarrow$确定值 $\uparrow$

$\underbrace{\text{末态　初态}}_{\text{决定后}}$

与什么过程无关　W,Q各自大小与过程有关

在一定体积和压强的条件下（一个平衡态），系统中气体具有一定的内能，但不能说有多少热量　（热量$\leftarrow$过程量）

Q与E_{int}不能混淆

$$(W+Q)\uparrow \longrightarrow E_{\text{int}}\uparrow \longrightarrow T\uparrow$$

$\hookrightarrow$ 同样的功和热量对于不同系统所增加的内能相同，但导致的温升可能不一样。

$\longrightarrow$热容量，比热

4. 热容量、比热和摩尔热容

1) 物体的热容量： $C = \dfrac{Q}{\Delta T}$　$\Delta T = \dfrac{Q}{C}$　$Q = C\Delta T$

$\downarrow$

升高系统单位温度所需的热量：热容量大的物体升高 1 K 所需热量大

比较不同物体升温的快慢$\longrightarrow$比较两者各自热容量大小，比如一壶水与一块铁

对于同一种的两个物体比较对于输入同等的热量所引起的温升大小，可以直接比较其质量差别来得到热容量的差别。

如果两个物体是不同种类和不同的质量，虽然可以通过具体热容量的大小比较其温升的情况，但要比较哪一类物体在输入相同热量更容易引起温度的变化，我们引入比热的概念：

2) 比热（容）：单位质量的热容量

$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T}$　C，c 是温度或其它状态参量 p，V 的函数

$c = \frac{1}{m}\frac{dQ}{dT}$　$C = \frac{dQ}{dT}$

例题 23-3　详见教材

3) 摩尔热容：一摩尔物体的热容量

$C_M = Mc \longrightarrow$ 比较不同物质的摩尔热容就是比较原子或分子数目相同的不同物质的热容量，比如 1 摩尔的 Pb 和 1 摩尔的 Ag，它们原子数相同，但质量不同。

固体热容：

	比热（$J/kg\cdot K$）	摩尔质量（g）	摩尔热容（$J/mol\cdot K$）	
Pb:	129	207.2	26.7	$\left.\begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \end{matrix}\right\}$ $\sim 25\,J/mol\cdot K$ ？？
W:	135	183.8	24.8	
Ag:	236	107.9	25.5	
Cu:	387	63.55	24.6	
Al:	900	26.98	24.3	
C:	502	12.01	6.02	$\rightarrow$ 量子解释

但有时系统$\underbrace{\text{吸收或放出热量}}_{Q\ \text{相变时的热量}}$，但温度可能并不发生升高或降低的变化 $\rightarrow$ $\underbrace{\text{相变}}_{\text{物态. 结构的变化}}$

$Q = Lm$　$L = \frac{Q}{m}$　相变潜热　L_f　溶解热

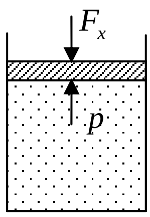
$\downarrow$　　　　　　　　　L_v　汽化热

相变时单位质量所吸收或放出的热量

举例：1)　火箭. 神六返回舱
2)　火箭喷口的耐高温材料碳纤维＋Cu
3)　下雪不冷溶雪冷

理想气体的功（W），内能（ΔE_{int}），和摩尔热容量引起的热量变化（Q）

$$pV = NkT = nRT$$



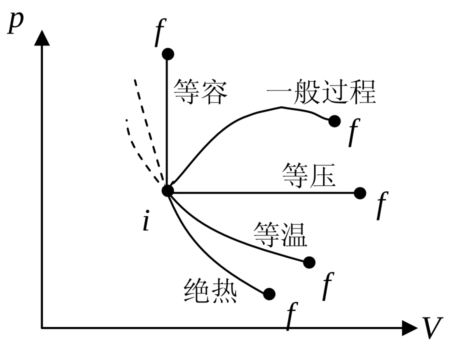
1. 功 W：外界对系统做功： $W = \int F_x dx = \int (-pA)\,dx = -\int p dV$

准静态过程

p（内部的压强）为正

负号意义：
- 气体压缩（$dV<0$），外界对系统做正功
- 气体膨胀（$dV>0$），外界对系统做负功

2. 几个典型的准静态过程



$p-V$ 图中所画出的过程都是准静态过程：进行的非常缓慢，使系统每时每刻连续不断地经历一系列热平衡态的过程

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

1) 等容过程：$V = const$ $\quad V_f = V_i$

$$W = 0$$

2) 等压过程：$p = const$

$$W = -p\left(V_f - V_i\right)$$

3) 等温过程：$T = const$

$$W = -nRT\int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\frac{V_f}{V_i}$$

4) 绝热过程：$pV^{\gamma} = const$ （$\gamma > 1$） γ：比热率 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ （C_p：等压摩尔热容；C_V：等容摩尔热容）

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p dV \overset{pV^{\gamma} = p_i V_i^{\gamma}}{=\!=\!=} -\int_{V_i}^{V_f} \frac{p_i V_i^{\gamma}}{V^{\gamma}} dV = \frac{1}{\gamma - 1}\left(p_f V_f - p_i V_i\right)$$

$$= \frac{p_i V_i}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma - 1} - 1\right]$$

2. 内能 E_{int}：

1) **单原子理想气体分子平均动能：** $K_{平动}=\dfrac{3}{2}kT$

三个平动自由度：$\langle K_x\rangle_{av}=\langle K_y\rangle_{av}=\langle K_z\rangle_{av}\quad\Rightarrow\dfrac{1}{2}kT$

每一自由度的平均能量 $\dfrac{1}{2}kT$ — 能量均分定理

$$E_{\text{int}}=NK_{平动}=\left(nN_A\right)\frac{3}{2}kT=\frac{3}{2}nRT\longrightarrow\Delta E_{\text{int}}=\frac{3}{2}nR\Delta T$$

2) **双原子刚性分子的自由度：**三个平动、两个转动自由度

$$E_{\text{int}}=\frac{5}{2}nRT$$

3) **多原子刚性分子的自由度：**三个平动、三个转动

$$E_{\text{int}}=\frac{6}{2}nRT=3nRT$$

$s\qquad r\qquad v$

4) **非刚性的双原子分子：**三个平动、两个转动、一个振动自由度

$$E_{\text{int}}=\frac{1}{2}nRT\left(s+r+2v\right)=\frac{7}{2}nRT$$

$$K_{av}=\frac{7}{2}kT$$

固体：每个原子平衡位置附近做振动，每个原子有三个振动自由度 $v=3$

$$E_{\text{int}}=\frac{2\times3}{2}nRT=3nRT$$

$$\Delta E_{\text{int}}=Q+\underset{0}{\underset{\downarrow}{W}}\qquad C_M=\frac{Q}{n\Delta T}=\frac{3nR\Delta T}{n\Delta T}=3R\approx25\,J/mol\cdot K$$

$$3nR\Delta T=Q$$

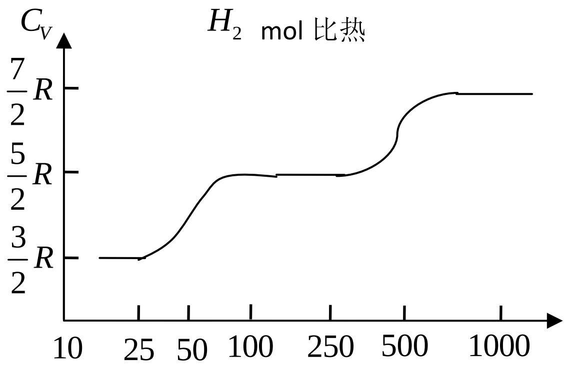
内能$\longleftrightarrow$温度 关系 分子间剧烈碰撞$\longrightarrow$达到了一个平衡，能量在各个自由度上的均分

你不能够说明某个自由度上有获得能量的优先权，一旦有，很快因为碰撞到达能量均分的平衡！

3. 理想气体的热容量

1) 等容过程：$W=0$

$$Q=\Delta E_{\text{int}}$$



摩尔热容

$$C_V=\frac{Q}{n\Delta T}=\begin{cases}\frac{3}{2}R & \text{单原子 气体}\\ \frac{5}{2}R & \text{双原子分子 气体}\\ 3R & \text{多原子分子 气体或固体}\end{cases}$$

2) 等压过程：$W\neq 0 \quad Q\neq 0$

$$Q=\Delta E_{\text{int}}-W$$

等压摩尔热容 $C_p=\frac{\Delta E_{\text{int}}-W}{n\Delta T}=\frac{Q}{n\Delta T}$

$$=\frac{\Delta E_{\text{int}}}{n\Delta T}-\frac{W}{n\Delta T}$$

$$=C_V-\frac{W}{n\Delta T}$$

$$=C_V+R$$

等压 等容

$$i-f \longleftrightarrow i-j$$

$$\Delta E_{\text{int},i-f}=\Delta E_{\text{int},i-j}$$

$$W=-p\left(V_f-V_i\right)=-p\Delta V=-\Delta\left(pV\right)$$

$$=-\Delta\left(nRT\right)=-nR\Delta T$$

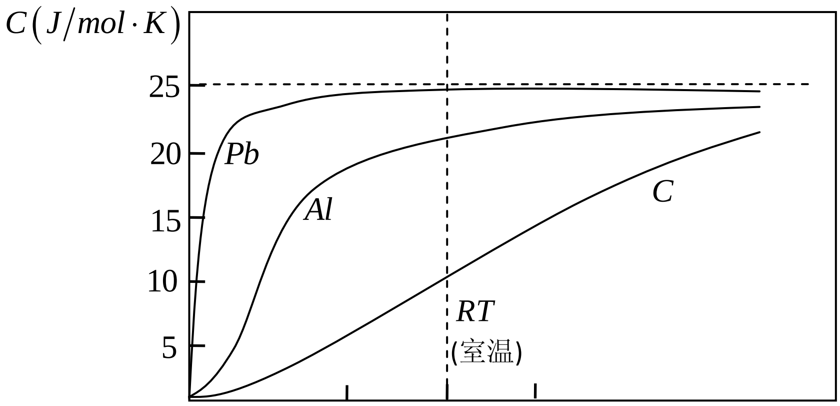
$C_p>C_V$ 等压过程 吸收的 Q：
- 一部分用来增加内能
- 另一部分用来对外做功

等压摩尔热容

$$C_p=\begin{cases}\frac{5}{2}R & \text{单原子气体}\\ \frac{7}{2}R & \text{刚性双原子分子气体}\\ 4R & \text{刚性多原子分子气体}\end{cases}$$

分子：
- 刚性：低温、震动自由度冻结
- 非刚性：高温、……

$C \sim T$ 关系 $\rightarrow$ 量子理论



$$C_V \quad C_p \longrightarrow \text{摩尔热容比} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \begin{cases} \frac{5}{3} \doteq 1.67 & \text{单原子气体} \\ \frac{7}{5} = 1.40 & \text{刚性双原子分子气体} \\ \frac{4}{3} = 1.33 & \text{刚性多原子分子气体} \end{cases}$$

C_V，C_p，γ 三者的数据详见教材！