

1. 热力学第一定律: $\delta Q = dE + \delta A$, $Q = \Delta E + A$ (Q, A 为代数量)
2. 热容: 一定量的理想气体在某一过程中温度升高 1K 所吸收的热量。

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

摩尔热容: 1mol 的理想气体在某一过程中温度升高 1K 所吸收的热量。

$$C_m = \frac{\delta Q_m}{dT}$$

定压摩尔热容: 在压强不变的情况下, 1mol 的理想气体温度升高 1K 所吸收的热量。

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

定体摩尔热容: 在体积不变的情况下, 1mol 的理想气体温度升高 1K 所吸收的热量。

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

3. 等体过程 ($V = \text{const.}$, 方程 $V = C$), 因此 $dV = 0$, $\delta A = p dV = 0$, 故 $\delta Q_V = dE \Rightarrow Q_V = \Delta E$

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT \Rightarrow \Delta E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = Q_V = \frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1) \Rightarrow C_{V,m} = \frac{i}{2} R$$

- 将任一过程用等体过程代替, 使得温度达到末态, 因此可以得到 $E = \frac{m}{M} C_{V,m}(T_2 - T_1)$ (普遍规律)

4. 等温过程 ($T = \text{const.}$, 方程 $pV = C$), 因此 $dE = 0$, 故 $\delta Q_T = \delta A \Rightarrow Q_T = A$

$$Q_T = A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{m}{M} RT \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

5. 等压过程 ($p = \text{const.}$, 方程 $p = C$), 因此 $dp = 0$, 故 $\delta Q_p = dE + \delta A = dE + p dV \Rightarrow Q_p = \Delta E + p \Delta V$

$$\Delta E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} C_{V,m} R(T_2 - T_1)$$

$$A = p \Delta V = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

$$Q_p = \Delta E + A = \frac{m}{M} (C_{V,m} + 1) R(T_2 - T_1)$$

$$Q_p = \frac{m}{M} C_{p,m}(T_2 - T_1) \Rightarrow C_{p,m} = C_{V,m} + 1 = \frac{i+2}{2} RT \Rightarrow \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i}$$

- 单原子气体: $i = 3$; 刚性双原子气体: $i = 5$; 非刚性双原子气体: $i = 7$; 刚性多原子气体: $i = 6$ 。

6. 绝热过程: 系统始终不与外界交换热量的过程。 $\delta Q = 0 \Rightarrow dE + \delta A = 0 \Rightarrow dE = -\delta A, \Delta E = -A$ 。

- 方程: $pV^\gamma = C$, $TV^{\gamma-1} = C'$

$$\Delta E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) \Rightarrow A = -\Delta E = -\frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1)$$

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} C V^{-\gamma} dV = \frac{C}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma} = \frac{m}{M} \frac{1}{1-\gamma} R(T_2 - T_1)$$

【绝热过程方程 $pV^\gamma = C$ 的推导】

$$dE = -\delta A \Rightarrow \frac{m}{M} C_{V,m} dT = -p dV \Rightarrow \frac{m}{M} dT = -\frac{p dV}{C_{V,m}}$$

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow p dV + V dp = \frac{m}{M} R dT = -\frac{p R dV}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} - C_{p,m}}{C_{V,m}} p dV$$

$$C_{V,m}(p dV + V dp) = (C_{V,m} - C_{p,m}) p dV \Rightarrow C_{V,m} V dp + C_{p,m} p dV = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$pV^\gamma = C, \quad \frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$$

- 上述过程得出了绝热线斜率 $\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}$, 通常可以用其求出切点 (分界点)

7. 循环: $\Delta E = 0$ 。顺时针进行的循环称正循环, 逆时针进行的称负循环。

• 循环效率 $\eta = \frac{A}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}}$

8. 卡诺热机：理想气体进行准静态循环，由两个等温过程和两个绝热过程构成。可知 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$;

9. 卡诺致冷机：热力学系统进行逆循环的设备。致冷系数 $w = \frac{Q_{\text{吸}}}{A} = \frac{Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}} - Q_{\text{吸}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ 。

(以上均为低温热源 T_2 ，高温热源 T_1)

10. 克劳修斯等式：

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{可逆过程}) \quad \int_a^b \frac{\delta Q}{T} (\text{way 1}) = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} (\text{way 2})$$

证明可以将任一循环划分成无穷个微小的卡诺循环。

于是定义熵变 $S_b - S_a = \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$ ，即 $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ，故 $Q = \int_a^b T dS$ 。

11. 熵变的计算：

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE + pdV}{T} = \frac{\frac{m}{M} C_{V,m} dT + \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}}{T} = \frac{m}{M} C_{V,m} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{m}{M} C_{V,m} \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} R \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

12. 克劳修斯不等式：对于任意不可逆循环，

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

于是用一个不可逆过程和可逆过程连接得到不可逆循环，有：

$$0 > \int_a^b \frac{\delta Q}{T} (\text{不可逆}) + \int_b^a \frac{\delta Q}{T} (\text{可逆}) = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} (\text{不可逆}) - \int_a^b \frac{\delta Q}{T} (\text{可逆}) = \int_a^b \frac{\delta Q}{T} (\text{不可逆}) - \Delta S$$

$$S_b - S_a = \Delta S > \int_a^b \frac{\delta Q}{T} (\text{不可逆})$$

和可逆过程合并： $\Delta S \geq \int_a^b \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ 。

• **对于绝热系统：** $\delta Q = 0$ 则 $dS \geq 0$ (**熵增加原理**)。(一个孤立系统的熵永不减少，熵取最大值时达到平衡态)

13. 热力学第二定律统计意义： N 个粒子有 2^N 个微观态和 $N+1$ 个宏观态，宏观态所包含的微观状态数称为宏观态的热力学概率。若微观状态数（热力学概率）记作 Ω ，则引入熵的统计表述 $S = k \ln \Omega$ 。热力学概率可以作为系统无序性、混乱度的量度，因此平衡态对应最无序、混乱的状态。

14. 分子力、分子势的推导

假设分子间相互作用力具有球对称性，则斥力 $f_r = \frac{\lambda}{r^s}$ ，引力 $f_a = -\frac{\mu}{r^t}$ ($s > t$)

$$f = f_r + f_a = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}$$

$$f_r = -\frac{dU_r}{dr} \Rightarrow dU_r = -f_r dr \Rightarrow \int_0^{U_r} dU_r = - \int_{\infty}^r \frac{\lambda}{r^s} dr$$

$$U_r = \frac{\lambda}{s-1} \frac{1}{r^{s-1}}, U_a = -\frac{\mu}{t-1} \frac{1}{r^{t-1}}, U(r) = U_r + U_a = \frac{\lambda}{s-1} \frac{1}{r^{s-1}} - \frac{\mu}{t-1} \frac{1}{r^{t-1}}$$

$$\left(\frac{dU(r)}{dr} \right)_{r_0} = 0 \Rightarrow \mu = \frac{r_0^t}{r_0^s} \lambda \Rightarrow U(r) = \frac{\lambda}{r_0^{s-1}} \left(\frac{\lambda}{s-1} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{s-1} - \frac{1}{t-1} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{t-1} \right)$$

$r = r_0$ 时，

$$U(r)_{\min} = -\varepsilon = U(r_0) = \frac{\lambda}{r_0^{s-1}} \left(\frac{\lambda}{s-1} - \frac{1}{t-1} \right)$$

取 $\lambda = 1$ ，则

$$\varepsilon = \frac{1}{r_0^{s-1}} \frac{s-t}{(s-1)(t-1)}, U(r) = \frac{1}{r_0^{s-1}} \left(\frac{1}{s-1} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{s-1} - \frac{1}{t-1} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{t-1} \right)$$

取 $t=7, s=13$, 得伦纳德-琼斯势:

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

15. 范德瓦尔斯方程:

(1) 分子体积引起的修正: $V_m \rightarrow V_m - b$, 其中 b 为 1mol 气体分子处于最紧密状态下所需要占有最小空间。

$$b = 4N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3$$

【证明】设除了气体分子 a 外其余分子静止。将 a 看成点, 其余分子直径扩大 1 倍, 但是只有面向分子 a 的那一部分是有用的, 分子 a 在运动过程中不断发生碰撞, a 不能进入其他分子内部, 于是:

$$b = (N_A - 1) \frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi d^3 \approx N_A \frac{1}{2} \frac{4}{3} \pi 8 \left(\frac{d}{2} \right)^3 = 4N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3$$

(2) 设 Δk 表示因力 f 作用使得分子力在垂直于器壁方向上减少的数值, 则气体内压强

$$\Delta p = 2\Delta k \times \text{单位时间内与单位器壁碰撞分子数}$$

$$\text{于是 } p = \frac{RT}{V_m - b} - \Delta p, \text{ 由于 } \Delta p \propto n^2 \propto \frac{1}{V_m^2}, \text{ 故 } \Delta p = \frac{a}{V_m^2}.$$

故综上, 1mol 气体的范德瓦尔斯方程为:

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

范德瓦尔斯方程为:

$$\left(p + \left(\frac{m}{M} \right)^2 \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = \frac{m}{M} RT$$

16. 理想气体状态方程: $pV = \frac{m}{M} RT$ (压强趋于 0)

- 分子线度和分子间距比较可忽略, 分子被看成质点。
- 除了碰撞一瞬间外, 忽略分子间和分子与器壁的相互作用力, 忽略重力的影响。
- 气体分子运动遵守经典力学规律, 碰撞为弹性碰撞。

17. 平衡态理想气体的统计假设: 当理想气体处于平衡态时,

- 容器内任一位置处的分子数密度不比其他位置占优势;
- 分子沿任一方向运动不比其他方向占优势。

$$\vec{v} = \vec{v}_x + \vec{v}_y + \vec{v}_z, \quad \overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0, \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

18. 理想气体压强公式

【推导】将分子速度分组, 第 i 组分子速度 v_i , 分子数密度 n_i , 总分子数密度 $n = \sum_i n_i$
一个分子碰撞对器壁冲量 $2\mu v_{ix}$, 第 i 组碰撞分子数 $n_i(v_{ix} dt dA)$, 冲量 $(2\mu v_{ix})(n_i v_{ix} dt dA)$

$$dI_{total} = \sum_{i(v_i > 0)} 2\mu n_i v_{ix}^2 dt dA = \sum_i \mu n_i v_{ix}^2 dt dA$$

(由统计假设得到上一步) 于是

$$p = \frac{F}{dA} = \frac{dI}{dA} = \sum_i \mu n_i v_{ix}^2 = \mu n \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n} = \mu n \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \mu n \overline{v^2}$$

$$\text{由于 } \overline{\varepsilon_k} = \frac{1}{2} \mu \overline{v^2} \text{ 则 } p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$$

$$\text{• 温度的微观意义: 由于 } p = nkT, \text{ 则 } \overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2} kT, \overline{v^2} = \frac{3kT}{\mu}, \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

温度是物质热运动强度的量度, 是分子热运动平均动能的量度。

19. 能量按自由度均分定理：每个自由度能量均为 $\frac{1}{2}kT$ ，故设有 r 个转动自由度， t 个平动自由度， s 个振动自由度，

$$\text{则 } \bar{\varepsilon}_k = (t + s + r) \frac{1}{2} kT, \quad \bar{\varepsilon} = (t + r + 2s) \frac{1}{2} kT = \frac{i}{2} kT \quad (\text{振动自由度有势能})$$

$$\bullet i = t + r + 2s$$

$$\bullet \text{理想气体的内能公式 } E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$

20. 麦克斯韦速率分布 $\frac{dN(v)}{N} = f(v)dv$

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

$$\bullet \text{最概然速率 (峰值): } v_p = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\bullet \text{方均根速率: } \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\bullet \text{平均速率: } \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\bullet v_p < \bar{v} < \sqrt{v^2}$$

21. 麦克斯韦速度分布 (由速率分布推导)

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

在速度空间的小正方体 $(v_x, v_x + dv_x) \times (v_y, v_y + dv_y) \times (v_z, v_z + dv_z)$ 内，

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = \frac{f(v)}{4\pi v^2} dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

$$\text{速度分布函数 } f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}.$$

22. 等温气压公式推导

【推导】

$$p\Delta S - (p + dp)\Delta S - \mu g n dz \Delta S = 0 \Rightarrow dp = -\mu g n dz \Rightarrow \frac{dn}{n} = -\frac{\mu g}{kT} dz$$

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\frac{\mu g z}{kT}, n(z) = n_0 e^{-\frac{\mu g z}{kT}}, p(z) = p_0 e^{-\frac{\mu g z}{kT}}$$

23. 玻尔兹曼分布率： $f_B(\vec{r}) = f_0 e^{-\frac{U(\vec{r})}{kT}}$ (从上面的 $n(z) = n_0 e^{-\frac{\mu g z}{kT}}$ 推广得到)

24. 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律：

$$f_{MB}(\vec{r}, \vec{v}) = f_0 \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} = f_0 \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

25. 分子运动平均速率 \bar{v} ，平均碰撞频率 \bar{Z} (单位时间收到碰撞次数)，平均自由程 $\bar{\lambda}$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}}$$

分子A以平均相对速率 \bar{u} 运动，其他分子不动，平均碰撞频率： $\bar{Z} = n\pi d^2 \bar{u}$

若分子按照M-B分布律，则 $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$ ，则 $\bar{Z} = \sqrt{2}n\pi d^2 \bar{v}$ ，且

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

当压强很小时， $\bar{\lambda}$ 大于容器线度，此时视作容器线度。