热学 复习

平衡态

在不受外界影响的条件下，无论初始状态如何，系统的宏观性质在经充分长时间后不再发生变化的状态。

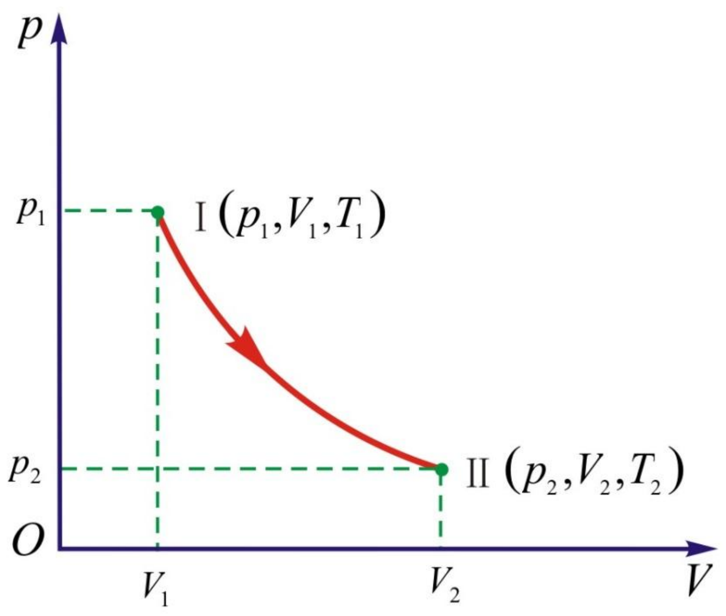
- 气体处于热平衡、力学平衡与化学平衡。
- 动平衡状态,各种过程达到平衡，而不是状态不变

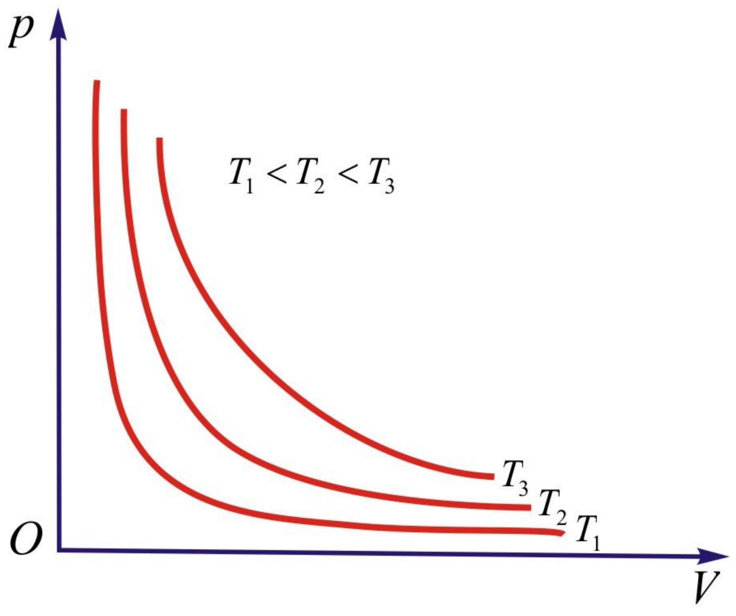
准静态过程

- 外界条件改变时，气体从一个状态不断且缓慢地变化到另一状态，所经历中间状态无限接近平衡状态，这个过程就叫做准静态过程
- 是一个理想模型

理想气体的状态方程

- 状态参量：体积 V 压强 p 温度 T
- 状态方程：$PV = \frac{m}{M}RT$
- 可以用其中两个参量做图表示准静态过程





理想气体的微观模型

- 分子热运动：大量分子做永不停息的无规则运动，运动具有**无序性**和**统计性**
- 平衡态统计假设：达到平衡态时，气体分子分布均匀；分子沿各个方向运动的机会是均等的。
- 微观量：表面某个分子的物理量，速度、质量、动能等，不可直接测量
- 宏观量：表征大量分子的整体特征，温度、压强、热容等，可以测量

理想气体温度、压强

- $p = \frac{1}{3}nm_0\overline{v^2} = \frac{1}{3}n\overline{\varepsilon_k}$
- 平均动能：$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}k_bT$
- 温度的统计意义：物体内部分子热运动的平动动能的统计平均值，对单个分子没有意义。
- 方均根速率：$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_bT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

能量均分定理

- 自由度：决定某物体在空间的位置所需要的**独立坐标**数目，单原子分子3个，双原子分子5个，多原子分子6个
- 能量均分：在温度为 *T* 的平衡态下，物质分子的每一个自由度都具有*kT*/2的平均动能
  - 单原子分子，$\overline{\varepsilon_k} = \frac{3}{2}kT$
  - 双原子分子，$\overline{\varepsilon_k} = \frac{5}{2}kT$
  - 多原子分子，$\overline{\varepsilon_k} = \frac{6}{2}kT$

理想气体内能

- 气体内能：气体中所有分子的**热运动动能**和**分子间相互作用势能**的总和
- 理想气体内能：气体中所有分子的动能的总和，忽略势能。
- 理想气体内能是温度的单值函数

麦克斯韦速率分布律

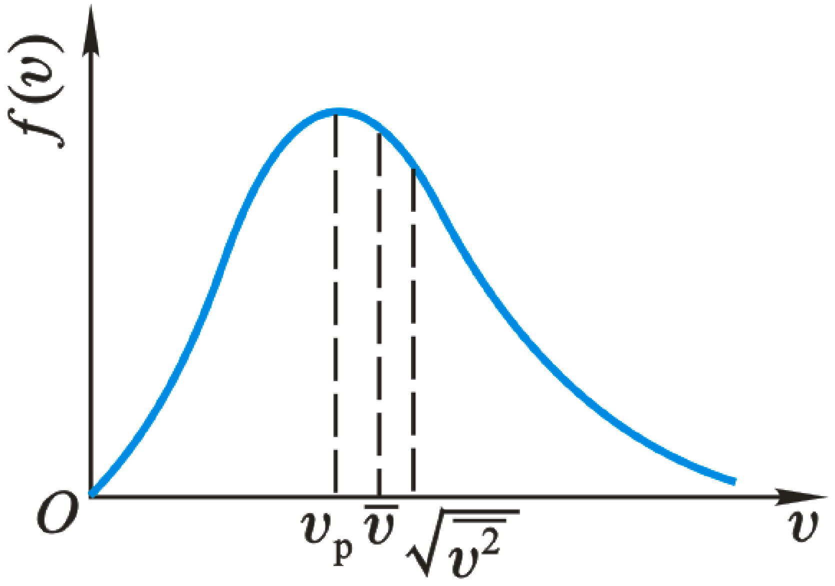
- 气体分子的速率分布函数$f(v)$：分子速率位于v~v+dv区间内的分子数占总分子数的百分比(概率)

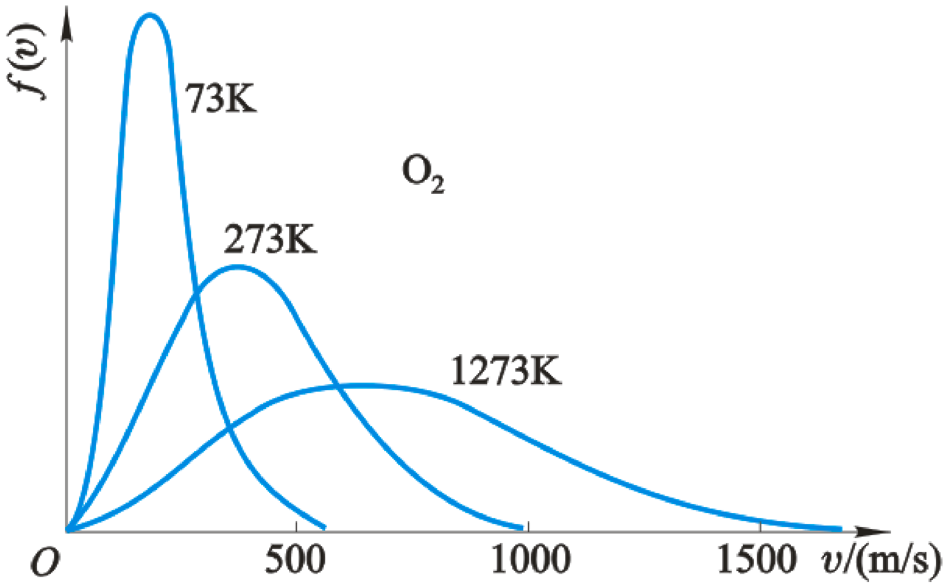
$$f(v)dv=\frac{dN}{N},\quad \Delta N=N\int_{v1}^{v2}f(v)dv,\quad \text{归一化关系：}\int_0^{\infty}f(v)dv=1$$

- 物理量的平均值:
  - 平均速率：$\bar{v}=\int_0^{\infty}vf(v)dv$
  - 平均速率平方：$\overline{v^2}=\int_0^{\infty}v^2f(v)dv$
- 麦克斯韦速率分布函数：

$$f(v)=4\pi\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m_0v^2}{2kT}}v^2$$

- 分子速率可以取大于零的任意值。但速率很大或很小的分子数较少。
- 分子速率分布函数曲线有一个最大值，与此最大值相对应的速率值叫做最概然速率。
- 温度升高，速率分布函数曲线变宽，最概然速率也增大，曲线高度降低。
- 注意三个物理量：最概然速率Vp,平均速率$\bar{v}$，均方根速率$\sqrt{\overline{v^2}}$
- $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}},\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m_0}},v_p=\sqrt{\frac{2RT}{M}}$





热力学第零定律

- 如果系统A、B同时和系统C达到热平衡，则系统A和B也处于热平衡——热平衡的传递性。

热力学第一定律

- 外界对系统传递的热量，一部分使系统内能增加，一部分用于系统对外做功。（能量守恒定律）
  - 系统从外界吸热→ $Q>0$
  - 系统向外界放热→ $Q<0$
  - 系统对外做功→$A>0$
  - 外界对系统做功→$A<0$
- 第一类永动机不能制造：违反热力学第一定律

等体积过程

- 气体从外界吸热全部用来增加内能，而对外没有做功：

$$\frac{p}{T} = Constant$$

- 等体积热容：$C_{V,m} = \frac{i}{2}R$

等压过程

- 压强不变，$\frac{V}{T} = Constant$
- 气体从外界吸热，一部分转化为内能的增加，一部分转化为对外做功。
- 定压热容：$C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{i+2}{2}R$
- 比热容比：$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$

等温过程

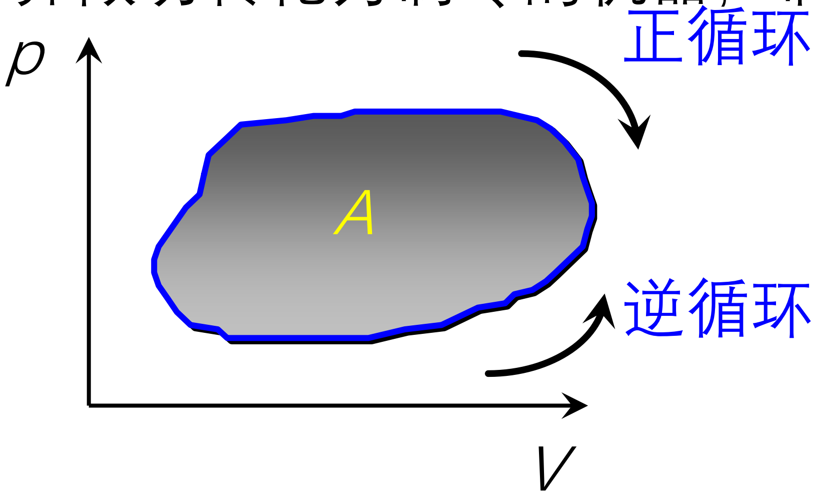
- 温度不变，$pV = Constant$
- 气体从外界吸热全部转化为对外做功,而气体的内能不变。

绝热过程

- 系统不吸收或释放热量,做功全部转化为内能变化
- 状态方程:
  - $pV^{\gamma} = Constant$
  - $TV^{\gamma-1} = Constant$
  - $T^{-\gamma}p^{\gamma-1} = Constant$

循环过程

- 系统或工作物质, 经历一系列变化后又回到初始状态的整个过程叫循环过程;
  $\Delta E = 0 \quad Q = A$
- 循环过程系统所做的净功大小等于p–V图上闭合曲线所包围的面积。
- 正循环：热机，把热转化为功，热机效率$\eta = A/Q$
- 逆循环：制冷机，把外界做功转化为制冷的机器，制冷系数$w = \frac{Q_2}{A}$



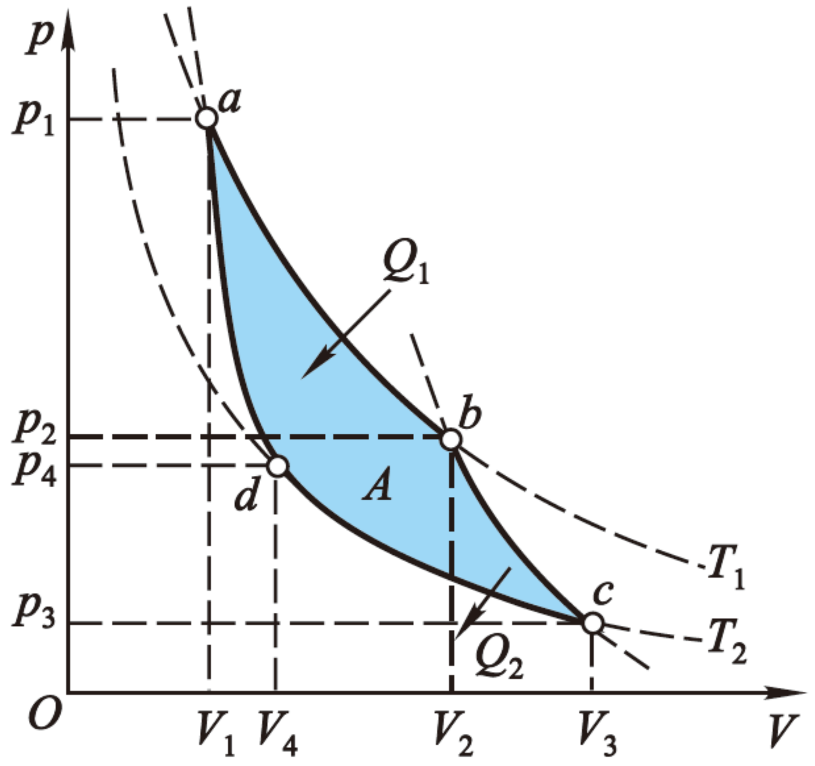
卡诺循环

- 两个等温过程和两个绝热过程组成准静态循环过程, 理想模型
- 在两个恒定热源之间的循环过程
- 卡诺热机效率仅仅由两热源的温度决定

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

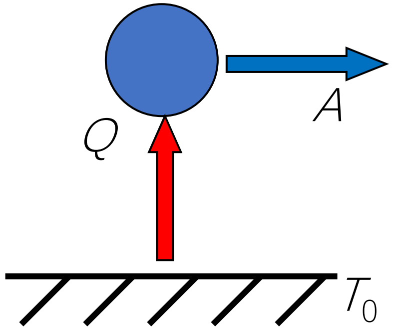
- 效率小于1
- 卡诺制冷机效率

$$w_C = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

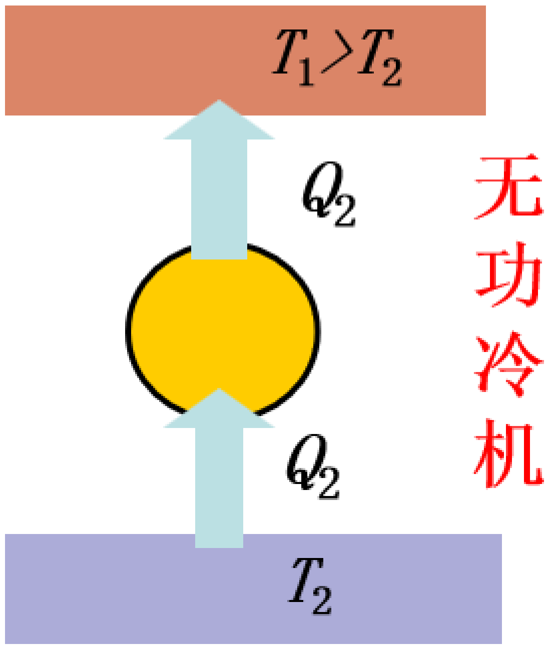


热力学第二定律

- 开尔文（Kelvin）表述：不可能制成一种循环动作的热机，只从一个热源吸收热量，使之全部变为有用的功，而不产生其他影响。
- 克劳修斯（Clausius）表述：热量不能自动地从低温物体传向高温物体。



单源热机



可逆过程与不可逆过程

- 可逆过程:系统复原并且外界也复原（理想状态）
- 不可逆过程:系统不能恢复到原状态，或者虽能恢复到初态，但周围一切不能恢复原状；通常实际的热力学过程都不可逆
  - 功热转化
  - 存在摩擦
  - 热传导
  - 气体自由膨胀
  - ……
- 无摩擦的准静态过程才是可逆过程。

卡诺定理

- 在同样高低温热源（高温热源 T_1 和低温热源 T_2）之间工作的一切可逆机效率相同，与工作物质无关。
- 在同样高低温热源之间工作的一切不可逆机效率，不可能高于可逆机。

熵

- $dS = \int QdT$
- 熵为状态函数，只取决于始末状态，而与过程无关。
- 无论经历的过程是否可逆，熵变都可以按照可逆过程计算
- 熵是广延量，可以叠加

玻尔兹曼关系

- $S = k\ln W, W$表示系统所包含的微观状态数

熵增加原理

- 封闭系统中的不可逆过程，其熵要增加；封闭系统中的可逆过程，其熵不变。热力学第二定律的定量表述；

- 热力学第二定律的统计意义：封闭系统内部发生的过程，总是由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行。

课后习题

5-11储有氧气的容器以速率v作直线运动，现使容器突然停止.(1)容器中的氧气的温度将上升多少?(2)气体分子的平均平动动能和转动动能各增加了多少?(以摩尔质量M和阿伏伽德罗常量NA、表示.)

解：（1）设容器中总分子数目为N,容器停止后，分子初始的总平移动能转化为了热量,有

$$\frac{1}{2}\frac{NM}{N_A}v^2=\frac{5}{2}Nk\Delta T$$

得

$$\Delta T=\frac{1}{5}\frac{M}{kN_A}v^2$$

(2) 平均平动动能增加$\frac{3}{2}k\Delta T=\frac{3}{10}\frac{M}{N_A}v^2$

平均转动动能增加$\frac{2}{2}k\Delta T=\frac{2}{10}\frac{M}{N_A}v^2$

5-16导体中自由电子的运动类似于气体分子的运动，电子气中电子的最大速率vp叫做费米速率.设导体中共有N个自由电子，电子的速率在v～v+dv之间的概率为

$$\frac{dN}{N}=\begin{cases}\dfrac{4\pi v^2 A dv}{N} & (v_F > v > 0)\\ 0 & (v > v_F)\end{cases}$$

式中A为常量.(1)由归一化条件求A;(2)证明电子气中电子的平均动能$\overline{\varepsilon_k}=\frac{3}{5}\left(\frac{1}{2}m{v_F}^2\right)=\frac{3}{5}E_F$, 其中$E_F$为费米能

解：(1) 归一化条件：

$$\int_0^{v_F}\frac{4\pi v^2 A dv}{N}=1$$

得：$\frac{4}{3}\pi {v_F}^3 A/N=1$，$\mathrm{A}=\frac{3}{4}\frac{N}{\pi {v_F}^3}$

(2) $\overline{\varepsilon_k} = \int_0^{v_F} \frac{1}{2} m v^2 \frac{4\pi v^2 A dv}{N} = \frac{3}{2{v_F}^3} \int_0^{v_F} m v^4 \, dv = \frac{3}{10{v_F}^3} m v^5 = \frac{3}{5}\left(\frac{1}{2} m {v_F}^2\right)$

6-14 1mol理想单原子气体经历如习题6-14图所示的循环，设 $p=2p_0, V=2V_0, p_0=1.01\times10^5$Pa, $V_0=0.0225m^3$。计算：(1)在一个循环过程中气体对外界做的功；(2)在abc过程中外界以热量形式加入的能量；(3)该循环的效率；(4)运行在此循环中的最高和最低温度之间的卡诺热机的效率.

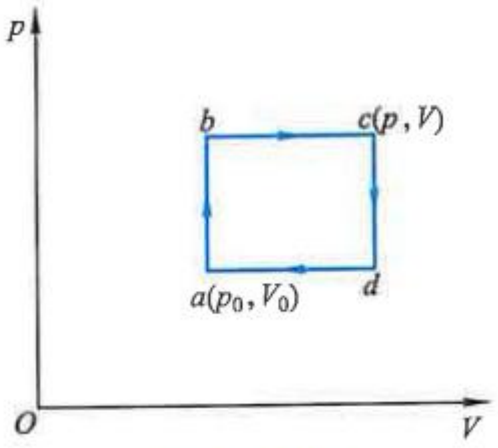
解：（1）循环中，气体做功量为abcd面积，

$$A = p_0V_0 = 2.27\times10^3\ J$$

(2)a到b为等体积升温过程，b到c为定压力膨胀，

系统从外界吸热为

$$Q = \frac{3}{2}R(T_b - T_a) + \frac{5}{2}R(T_c - T_b)$$
$$= \frac{3}{2}p_0V_0 + \frac{10}{2}p_0V_0 = 1.48\times10^4\ J$$



习题 6-14 图

(3)效率为$\eta = \frac{A}{Q} = 15.4\%$

(4)最高温度Tc,最低温度Ta， Tc=2Tb=4Ta

$$\eta_c = 1 - \frac{Ta}{Tc} = 75\%$$

6-20一台电冰箱，每天通过冷凝器向外放出热量3.0×10^5J.为维持冰箱内的温度为4℃,试问电流每天要做多少功?假设室温为25℃.该冰箱的制冷系数只有同条件下卡诺制冷机制冷系数的50%.

解：T2=277K, T1=298K,

冰箱制冷系数$w=w_c/2=\frac{1}{2}\frac{T_2}{T_1-T_2}=6.60$

设电流对冰箱做功为A，冰箱从冷源吸热$Q_2=A\cdot w$

则冰箱对外放热$Q_1=Q_2+A=A+A\cdot w$

得 $A=Q_1/(1+w)=3.95\times10^4J$

6-23一绝热密闭的容器，用隔板分成相等的两部分，其中左边部分盛有一定量的理想气体，压强为p0,右边部分为真空.今将隔板抽去，气体自由膨胀.当气体达到热平衡时，其压强为多少?

解：气体为自由膨胀，温度不变，体积倍增则压强为p0/2.

此处注意：气体不是绝热膨胀，不对外做功，温度不变！！