

第一章 热力学基础知识与温度

- 1. 态函数回到原状态改变量为 0
 - 2. 在不受外界影响的情况下，只要 A 和 B 同时与 C 处于热平衡，即使 A 和 B 没有热接触，它们仍然处于热平衡状态，这种规律被称为热平衡定律。——热力学第零定律
 - 3. $T = t + 273.15\text{ K}$
 - 4. 理想气体:压强趋于零极限状态下的气体 $pV = \nu RT$
 - 5. 普适气体常数 $R = 8.31\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
- 玻尔兹曼和阿伏伽德罗

$$pV = \nu RT = \frac{\nu N_A RT}{N_A} = NkT$$
$$N_A = 6.02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$$
$$k = \frac{R}{N_A} = 1.380662 \times 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

6. 道尔顿分压

$$\sum_{i=1}^n p_i V = \sum_{i=1}^n \nu_i RT \quad \bar{\mu} = \frac{M}{\nu} = \frac{M}{\sum \nu_i} = \frac{M}{\sum \frac{M_i}{\mu_i}}$$

7. 范德瓦斯

$$(p + \frac{v^2 a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT$$

8. 昂内斯

$$pV = A + \frac{B_v}{V} + \frac{C_v}{V^2} + \dots$$

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

$$B_v = AB, \quad C_v = A^2 C + AB^2, \\ D_v = A^3 D + 3A^2 BC + AB^3, \quad \dots$$

$$pV = \nu RT + \frac{\nu^2 RTb - \nu^2 a}{V}$$

$$A_v = \nu RT$$

$$B_v = \nu^2 bRT - \nu^2 a$$

9. 简单固体液体，等压膨胀等温压缩

$$dV = \alpha V dT - \beta V dp$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad 10. \text{ 循环关系定理}$$

$$\beta \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1$$

第二章 热力学第一定律

- 1. 逆时针正功，顺时针负功。
- 2. 热容量 $C = dQ/dT$ (定压、定容)
- 3. 做功或者传递热量可以改变系统状态。内能考虑 T 和 V (动和势能)
- 4. 热力学第一定律 $Q = dU - W$, 适用于非平衡状态。系统在某一过程中内能的

增量等于过程中外界对系统所做的功以及系统从外界吸收的热量之和。第一类永动机是不可能制造的

5. $H = U + pdV$ 焓 等压吸热增量

焦耳定律：理想气体内能仅是温度的函数。

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad \begin{matrix} U/t \\ H/t \\ \text{定压} \end{matrix}$$
$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT$$

6. 迈雅公式和泊松方程

$$pV^\gamma = C_1$$
$$TV^{\gamma-1} = C_2 \quad p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C_3$$
$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

单原子 $C_{vm} = 3R/2$, $\gamma = 5/3$

双原子 $C_{vm} = 5R/2$, $\gamma = 7/5$

7. 多方过程

$$pV^n = C_1 \quad \begin{matrix} n=0 & \text{等压过程} \\ n=1 & \text{等温过程} \\ n=\gamma & \text{绝热过程} \\ n=\infty & \text{等容过程} \end{matrix}$$
$$TV^{n-1} = C_2$$
$$p^{n-1} T^n = C_3$$

8. 绝热节流：绝热条件下高压气体经过多孔塞等流到低压一边的稳定流动过程。

焦耳-汤姆孙效应：在节流过程中气体温度随压强变化的现象

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

9. 循环过程，正吸做逆放负功面积功

10. 热机效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

例2.4 1mol的理想气体， $C_{V,m} = (7/2)R$ ，经历如图所示的循环过程，试计算工作在此循环过程的热机效率。

解 此为逆循环过程，系统对外界做功等于所围面积，即

$$W' = \frac{1}{2} p_1 V_1$$

AB段：由热力学第一定律可得

$$dQ = C_{V,m} dT + p dV = \frac{7}{2} R dT + p dV$$
$$\stackrel{pV=RT}{=} \frac{7}{2} (p dV + V dp) + p dV = \frac{9}{2} p dV + \frac{7}{2} V dp$$

由数学分析可得AB段得过程方程：

$$p = 3p_1 - \frac{p_1}{V_1} V \quad \therefore dp = -\frac{p_1}{V_1} dV$$

代入上式可得

$$dQ = \left(\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} \right) p_1 dV$$

由 $\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} = 0 \Rightarrow V = \frac{27}{16} V_1$ 即对应图中D点

当 $V < \frac{27}{16} V_1$, $dQ > 0$, 系统吸热, AD段;

当 $V > \frac{27}{16} V_1$, $dQ < 0$, 系统放热, DB段。

故AD段上吸收的热量为

$$Q_{ad} = \int_{V_1}^{\frac{27}{16} V_1} \left(\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} \right) p_1 dV = \frac{121}{64} p_1 V_1$$

BC段：等压过程，V减小，T减小，U(T)下降，且外界对系统做功，因此系统向外界释放热量；

CA段：等容过程，p增大，T增大，U(T)增大，因此系统从外界吸收热量：

$$Q_{CA} = C_{V,m} (T_A - T_C)$$
$$= \frac{7}{2} R \left(\frac{p_A V_A}{R} - \frac{p_C V_C}{R} \right) = \frac{7}{2} p_1 V_1$$

所以整个循环过程，系统从外界吸收的热量为

$$Q_1 = Q_{AB} + Q_{CA} = \frac{121}{64} p_1 V_1 + \frac{7}{2} p_1 V_1 = \frac{345}{64} p_1 V_1$$

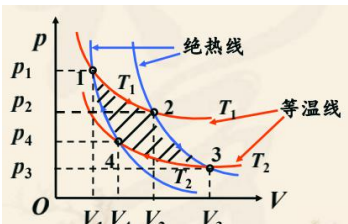
工作在此循环过程的热机效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{64}{690} = 9.3\%$$

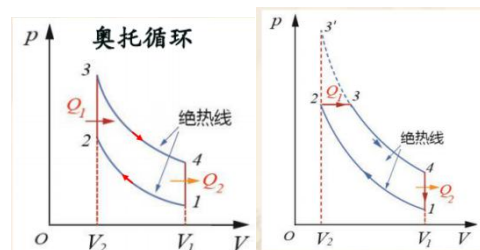
卡诺循环 $12: \nu RT_1 \ln(V_2/V_1)$ 吸热

34: $\nu RT_2 \ln(V_3/V_4)$ 放热

效率 $1 - T_1/T_2$



奥托循环 23 吸热 $C_V(T_3 - T_2)$, 41 放 $C_V(T_4 - T_1)$, 效率 $1 - (T_4 - T_1)/(T_3 - T_2)$



狄塞尔循环

2-3过程，吸热过程

$$Q_1 = C_p (T_3 - T_2)$$

4-1过程，放热过程

$$Q_2 = C_V (T_4 - T_1)$$
$$\eta = 1 - \frac{\left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1}{\gamma \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \left(\frac{V_3}{V_2} - 1 \right)}$$

制冷机

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \quad \varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

第三章 热力学第二定律与熵

1. 开尔文表述：不可能从单一热源吸取热量，使之完全变为有用功而不引起其它变化。 $W/Q \neq 100\%$

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

$Q/W \neq \text{infinite}$

2. 卡诺定理：1 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机，其效率总小于可逆热机的效率；2 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机其效率都相等，而与工作物质无关。

任何热机 $1 - T_2/T_1$, 制冷 $T_2/(T_1 - T_2)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

3. 克劳修斯等式和不等式：对于任意可逆循环过程有一圈积分小于等于 0

4. 熵与熵增加原理

$dS = dQ/T$ 可逆微小变化，只计算变化量

5. 热力学基本方程

$TdS = dU + pdV$ 仅用于可逆过程

6. 热容量另一种表达

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

7. 温度范围不大的理想气体熵

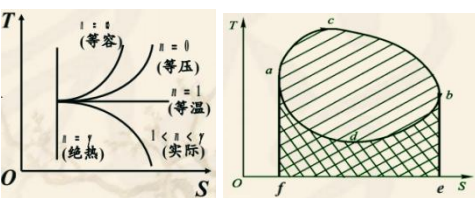
$$S = \nu C_{v,m} \ln T + \nu R \ln V + (S_0 - \nu C_{v,m} \ln T_0 - \nu R \ln V_0)$$

8. 更普遍的热力学第二定律(等号可逆)

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{dQ}{T} \quad \text{或} \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

熵增加原理：孤立系统内发生的一切实际过程都是使系统熵增加的过程。可逆过程第一定律：或者把左方换成 $C_v dT$

$$dU = T dS - p dV$$



TS 图，曲线下方正向吸收热量，因此一个顺时针循环圈就是输出净功，可以与总面积计算工作效率。

第四章 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

绪论中：

单位时间内碰在单位面积器壁上的平均分子数 $1/6nv$ 气体压强为 $1/3nmv^2$

$$\bar{v} \approx \left(\frac{3p}{nm} \right)^{1/2} = \left(\frac{3p}{\rho} \right)^{1/2} = \left(\frac{3v_0 p}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$Z = \sqrt{2n\bar{v}\pi d^2} \quad \rho = nm = \frac{\mu}{v_0}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi n d^2}}$$

Z 碰撞频率（考虑其他分子有根号二）， λ 平均自由程，碰壁数 $1/4nv$

1. 理想气体压强公式

$$p = \frac{1}{3} m n \bar{v^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \bar{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon_k^t}$$

2. 平均动能，方均根速率

$$\bar{\epsilon_k^t} = \frac{3}{2} kT$$

3. 统计学概念

令 N 表示一定量气体处于平衡态时的气体分子数， $dN(v)$ 表示速率分布在某一区间 $v \sim v+dv$ 内的分子数，则 $dN(v)/N = P(v \sim v+dv) = f(v)dv$ ，表示速率分布在某一区间内的分子数， $f(v) = dN(v)/Nd v$

$f(v)$ 表示速率分布在 v 附近单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率，称为气体分子的速率分布函数，或气体分子速率的概率密度函数。可以积分得到某一区间分子占总数比率。归一化条件：积分全部范围得到结果为 1

$$\frac{\Delta N(\vec{v})}{N} = \int_{v_{1x}}^{v_{2x}} \int_{v_{1y}}^{v_{2y}} \int_{v_{1z}}^{v_{2z}} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

速度平均值就是 $\int f(v) dN(v)$ 三重积分除以 N

4. 麦克斯韦速度分布律

$$f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT}$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}$$

误差函数

$$erf(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\xi^2} d\xi \quad \xi = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x$$

5. 定积分公式

也可以查表

$$\int_0^\infty x^{n-1} e^{-\lambda x^2} dx$$

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

$$I_1 = \int_0^\infty x e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2\lambda}$$

$$I_n = \int_0^\infty x^n e^{-\lambda x^2} dx = \frac{n-1}{2\lambda} I_{n-2}$$

6. 麦克斯韦速率分布律（不是速度）

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}$$

7. 几种速率公式

最概然： $df/dv = 0$

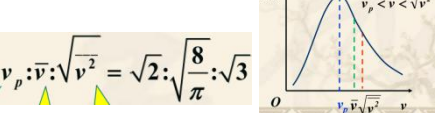
增大，曲线平矮

平均：积分

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

方均根：

$$\sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \bar{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$$



8. 应用

求气体状态方程：

$$K_{left \rightarrow right} = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty n m v_x^2 f(\vec{v}) dA dv_x dv_y dv_z$$

$$dF = K_{left \rightarrow right} + K_{right \rightarrow left} = nkT dA$$

求碰壁数

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

$$\Delta N = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty n v_x f(v) dA dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} dA$$

$$\Gamma = \frac{\Delta N}{dA} = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad \text{第 0 章} \quad \Gamma = \frac{1}{6} n \bar{v}$$

泻流：小孔漏气，线度小于自由程

$$\bar{\lambda} = 10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\Delta N = \frac{1}{4} n \bar{v} dA = \frac{1}{4} n \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} dA$$

$$N = N_0 e^{-\frac{\bar{v} A}{4V} t} \quad \frac{dN}{N} = -\frac{\bar{v} A}{4V} dt$$

9. 玻尔兹曼分布

玻尔兹曼将其推广到分子在保守力场中的情况！

$$f_{MB}(\vec{r}, \vec{v}) = f(x, y, z; v_x, v_y, v_z) = \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-(\epsilon_k + \epsilon_p)/kT}$$

$$n(\vec{r}) = \frac{dN}{dx dy dz} = n_0 e^{-\epsilon_p/kT} \quad \text{分子数密度分布律}$$

$$z = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{p_0}{p}$$

高度相差不大估算高度

离心机 $ep = -1/2 m \omega^2 r^2$

10. 能量均分定理与理想气体的热容量
单原子 3 自由度，双原子 6 (3 平 2 转 1 振)，多原子最多 3N (3+3+3N-6)

在温度为 T 的平衡状态下，系统中分子的每个自由度都有相等的平均动能，其大小为 $kT/2$ ，简称能量均分定理。只在平衡成立，简谐振动时震动能量乘二

11. 理想气体内能和热容量

$$U = N \bar{\epsilon} = \frac{1}{2} (t + r + 2s) N k T$$

$$= \frac{1}{2} (t + r + 2s) \nu R T$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2} (t + r + 2s) \nu R$$

在低温时只有平动，常温开始时有转动，高温时才有振动，经典理论无法解释。振动高温有贡献，转动几十 K 开始贡献

$$\epsilon_s = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu, n = 0, 1, 2, \dots \quad \Delta \epsilon_s \approx 6 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\epsilon_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1), l = 0, 1, 2, \dots \quad \Delta \epsilon_r \approx 2.44 \times 10^{-21} \text{ J}$$

中科大 ZY 整理