温度 $T=\frac{2}{3k}\bar{\varepsilon}_k$ $\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$ (一定摩尔质量理想气体). $\sqrt{\overline{v^2}}$ 完全由温度决定 $[\vec{x},\vec{v}]\sim[\vec{x}+d\vec{x},\vec{v}+d\vec{v}]$

分布函数是概率密度函数. $F(\vec{x},\vec{v},t)d^3\vec{x}d^3\vec{v}$ 表示某特定分子在t时刻出现在六维空间概率

忽略体积 $F(\vec{x},\vec{v},t)=f(\vec{v})=f(v_x,v_y,v_z)$.

归一化条件 $\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}f(v_x,v_y,v_z)dv_xdv_ydv_z=1$.

麦克斯韦速率分布率 $F(\vec{v})=C\exp[-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)]$

$f(\vec{v})=(\frac{m}{2\pi k_BT})^{\frac{3}{2}}\exp[-\frac{mv^2}{2k_BT}]$ 热速度 $v_{th}=\sqrt{\frac{k_BT}{m}}$

◦ 速率分布 $g(v)=4\pi(\frac{m}{2\pi k_BT})^{\frac{3}{2}}\exp[-\frac{mv^2}{2k_BT}]v^2$

◦ 能量分布 $h(\epsilon)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(\frac{1}{k_BT})^{\frac{3}{2}}\sqrt{\epsilon}\exp[-\frac{\epsilon}{k_BT}]$ [推导]

归一化决定C: $\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}C\exp[-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)]dv_xdv_ydv_z=1$

$\Rightarrow C=(\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}}$ $I=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\beta v_x^2}dv_x=\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$

平均动能定β. $\bar{\epsilon}_k=\frac{3}{2}k_BT$

$\bar{\epsilon}_k=\iiint\frac{1}{2}mv^2(\frac{\beta}{\pi})^{\frac{3}{2}}\exp[-\beta v^2]dv_xdv_ydv_z$

$=\frac{3}{2}k_BT\Rightarrow\beta=\frac{m}{2k_BT}\Rightarrow f(\vec{v})=$

$(\frac{m}{2k_B\pi T})^{\frac{3}{2}}\exp[-\frac{mv^2}{2k_BT}]=()^{\frac{1}{2}}\exp^{-v_x^2}\cdot()^{\frac{1}{2}}()^{\frac{1}{2}}$

① 热速度 $v_e=\sqrt{\frac{k_BT}{m}}$ $f(v)=4\pi(\frac{m}{2k_B\pi T})^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}v^2$

② 最概然速率: $v_p=\sqrt{2}v_e=\sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$ 该速率vp在分布函数max处取到 $\frac{df(v)}{dv}|_{v=v_p}=0$ 即 $2v_p+v_p^2(-\frac{2mv_p}{2kT})=0$

③ 统计平均速率 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8}{\pi}}v_e=\sqrt{\frac{8k_BT}{m\pi}}$

④ 方均根速率 $\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{3}v_e=\sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$

$\overline{v^2}=\frac{\int_0^\infty v^2Nf(v)dv}{N}=\int_0^\infty v^2f(v)dv=\frac{3kT}{m}$

在(v, v+dv)气体分子概率=f(v)dv，设气体分子总个数N

在(v, v+dv)个数 Nf(v)dv，在(v, v+dv)气体分子速率和

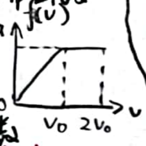
为vNf(v)dv. 所有气体分子速率和=$\int_0^\infty vNf(v)dv$.

$\bar{v}=\frac{\int_0^N vdN}{N}=\frac{\int_0^\infty vNf(v)dv}{N}=\int_0^\infty vf(v)dv=\sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$

最可几速率

① 大数N个粒子，速率分布函数

$f(v)=\begin{cases}a\frac{v}{v_0}, & 0\le v\le v_0\\ a, & v_0\le v\le 2v_0\\ 0, & v>2v_0\end{cases}$



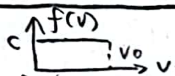
求① a ② v>v₀与v<v₀粒子数

速率分布函数归一化条件

① $\int_0^\infty f(v)dv=1\Rightarrow\frac{1}{2}v_0a+v_0a=1\Rightarrow a=\frac{2}{3v_0}$

② $N_{v>v_0}=N\int_{v_0}^\infty f(v)dv=N\int_{v_0}^{2v_0}adv=\frac{2}{3}N$

② $f(v)=\begin{cases}C, & 0\le v\le v_0\\ 0, & v>v_0\end{cases}$



①求常数C ②粒子平均速率 ③方均根

① $\int_0^\infty f(v)dv=1\Rightarrow Cv_0=1\Rightarrow C=\frac{1}{v_0}$ ② $\bar{v}=\int_0^\infty vf(v)dv=\frac{v_0}{2}$ ③ $\overline{v^2}=\int_0^\infty v^2f(v)dv\Rightarrow\sqrt{\overline{v^2}}=\frac{\sqrt{3}}{3}v_0$

③ 设N个粒子系统的速率分布函数为

$dN_v=\begin{cases}Kdv, & v_0>v>0\\ 0, & v>v_0\end{cases}$

(1) 画分布函数图 (2) 用N与v₀定常量K

(3) 用v₀表示平均、方均根

(1) $\boxed{\frac{dN_v}{N}=f(v)dv}\Rightarrow f(v)=\begin{cases}\frac{K}{N}, & v_0>v>0\\ 0, & v>v_0\end{cases}$

积分

(2) 按归一化 $\int_0^{v_0}f(v)dv=\int_0^{v_0}\frac{K}{N}dv=1$ $K=\frac{N}{v_0}$

(K(归一化常数))

(3) $\bar{v}=\int_0^\infty vf(v)dv=\frac{v_0}{2}$

$\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\int_0^\infty f(v)v^2dv}=\frac{v_0}{\sqrt{3}}$

单原子分子 自由度 i=3 t+r+2s, 3+0+0 $\frac{1}{2}k_BT$

双 i=5 (3+2+0) 多非直 i=6 (3+2+1). 运动动能

能量均分原理: 在T的平衡状态下，每个自由度有相同平均热

$\bar{\epsilon}=\frac{i}{2}k_BT$ (单$\frac{3}{2}$, 双$\frac{5}{2}$). 内能 $U=N\bar{\epsilon}=N\frac{i}{2}k_BT$

平 转 振

mol 内能 $u=\frac{i}{2}RT$ $C_{V,m}=\frac{1}{2}(t+r+2s)R$

$C_V=(\frac{\partial U}{\partial T})_V=\frac{i}{2}\nu R=\frac{1}{2}(t+r+2s)\nu R$ 双原子分子理气

容积 $2\times10^{-3}m^3$ 容器, 内能 $U=6.57\times10^2J$ 刚性

(1) 气体压强 (2) 若容器中分子总数 $5.4\times10^{23}$ 个

求分子平均平动能与气体温度 (1) i=5. $\bar{\epsilon}=\frac{i}{2}kT$ $U=\frac{m}{\mu}N_A\bar{\epsilon}$

$=\frac{m}{\mu}\frac{i}{2}N_AkT=\frac{m}{\mu}\frac{i}{2}kT\Rightarrow p=\frac{m}{\mu}RT/V=\frac{2U/i}{V}$ (2) $p=nkT=\frac{N}{V}kT$

气体压强: 作用于容器内壁单位面积上的压强 $\Rightarrow T=\frac{pV}{Nk}$, $\bar{\epsilon}_k=\frac{3}{2}kT$ 理想N₂在可膨胀容

碰撞频率 $Z=\sqrt{2}\pi d^2n\bar{v}$ 器, 压强 $3\times10^5Pa$ 不变 T从50°C→10°C 释放总热量

平均自由程: $\bar{\lambda}=\frac{\bar{v}}{Z}=\frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$ (1) 摩尔数 (2) 内能改变 (3) 所做功 ⇒ (1)(2)(3) "前"气体的

$C_{p,m}=\frac{7}{2}R$ (1) $\nu=\frac{Q}{C_{p,m}\Delta T}$ (2) $\Delta U=\nu C_{V,m}\Delta T$ (3) $W=p(V_2-V_1)$

容器A.B连通活塞打开(器壁绝热) $p_AV_A=n_ART_A$, $p_BV_B=n_BRT_B$

设空气比热C，摩尔质量μ，交换过程绝热，混合气体最终温度T

$Q_A+Q_B=n_A\mu C(T-T_A)+n_B\mu C(T-T_B)=0$ $T=\frac{n_AT_A+n_BT_B}{n_A+n_B}$ 又 $pV=(n_A+n_B)RT$ 求p

$C_n=\frac{C_n}{m}$ 比热(一般随T变化) [等容 $Q=\nu C_{V,m}\Delta T$, 等压 $Q=\nu C_{p,m}\Delta T$]

S(T, V)=… 仅对于无摩擦准静态过程成立，不是准的要转化成准静态才能算熵

可逆过程: 一个过程发生后，可以沿原过程反向进行，并使系统与外界都再回到它们初始状态

某一区间F(v)平均值 ▲ $\int_{v_1}^{v_2}F(v)f(v)dv/\int_{v_1}^{v_2}f(v)dv$.

温度梯度

热传导: (非平衡态: T.n.宏观流速等不均匀分布⇒宏观运输) 能量输运→温差恒定

↳分子热运动与其频繁碰撞(因温差而引起热运动能量输运的过程→热传导

气体扩散(气体分子ρ大→ρ小地方迁移现象: 扩散) 稳定扩散(差定) 物质输运

球形液膜(内外两液面) A B C 密度梯度很薄 $p_A-p_C=\frac{4\sigma}{R}$ (内外压强差)

输运现象本质是大量分子在无规则运动，都是多次碰撞去交换不同物理量(微观)

范德瓦耳斯气体S ⇒ 由 $C_V=(\frac{\partial U}{\partial T})_V=T(\frac{\partial S}{\partial T})_V$ 及麦氏关系 $(\frac{\partial S}{\partial V})_T=(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ 得

$TdS=C_VdT+T(\frac{\partial p}{\partial T})_VdV$ 同除T, $dS=C_VdT/T+(\frac{\partial p}{\partial T})_VdV$ $(\frac{\partial p}{\partial T})_V=\frac{R}{V-b}$ (vdw)

代入积分 $S=C_V\ln T+R\ln(V-b)+S_0$

扩散与压强、分子数密度有关，而热传导仅依赖温度

平均自由程 ∝ 体积，碰撞频率 $\propto p/\sqrt{T}$

S作为(T, V)函数 $(T_1,V_1)\to(T_2,2V_1)$ 由自由膨胀时气体内能不变条件得到

1mol 范德瓦尔斯气体向真空自由膨胀 从V₁→2V₁

气体的初温T₁，求气体熵变，设摩尔定容比热cᵥ常数 $du=c_VdT+[T(\frac{\partial p}{\partial T})_V-p]dV$

由 $p=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$ 得 $du=c_VdT+\frac{a}{V^2}dV$ 积分得 $\Delta u=c_V(T_2-T_1)-\frac{a}{2V_1}+\frac{a}{V_1}=0$ 得 ~~$T_2=-\frac{a}{2c_VV_1}+T_1$~~

得 $T_2=T_1-\frac{a}{2c_VV_1}$ 把 $(T_1,V_1)\to(T_2,2V_1)$ 用一个可逆过程联系起来

$dS=\frac{1}{T}du+\frac{p}{T}dV=c_V\frac{dT}{T}+\frac{R}{V-b}dV$ 积分 $\Delta S=c_V\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T}+\int_{V_1}^{2V_1}\frac{R}{V-b}dV$

$=c_V\ln(1-\frac{a}{2V_1c_VT_1})+R\ln\frac{2V_1-b}{V_1-b}$ 对理想气体 a=b=0 $\Delta S=R\ln2$

试确定: (1) 该情况下气体压强 (2) 1个分子在1m路程与其他分子碰撞次数

某种有效直径为 $2.6\times10^{-10}m$ 气体分子在25°C平均自由程为 $2.63\times10^{-7}m$

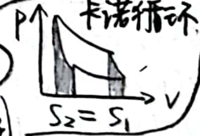
(1) $\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}\Rightarrow n=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2\bar{\lambda}}\Rightarrow p=nk_BT=\frac{k_BT}{\sqrt{2}\pi d^2\bar{\lambda}}$ 代入 $p=5.21\times10^4Pa$.

(2) 长L路程与他其他分子碰撞次数 $Z=L/\bar{\lambda}$

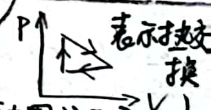
一定量理气 T₁, T₂ ⇒ 最概然 $v_{p1}$, $v_{p2}$ ⇒ 分子速率分布函数max $f(v_{p1})$与$f(v_{p2})$

$T_1>T_2$, $v_{p1}>v_{p2}$, $f(v_{p1})<f(v_{p2})$

室温下双原子分子理想气体

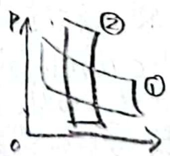


卡诺循环 $S_2=S_1$



表示热交换

与x轴围成面积 T.S与x轴围成做功



围面积相等. $\eta①<\eta②$ $Q①>Q②$ 又高温热源处吸热

等压膨胀，系统对外做功与从外界吸热 $W/Q=2/7$

封闭系统不可逆循环后

系统熵↑ × 系统从外界吸收的热量大于系统对外界做的功 ×

环境的熵↑ ✓ 环境内能↓ ×

孤立系统不可逆循环 → 熵增

符号 $N_A=6.022\times10^{23}\,mol^{-1}$ H 1 C 12 N 14 O 16 F 19 Ne 20 Cl 35.5 Ar 40

$R=8.3149\,J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}\approx 2\,cal\,mol^{-1}K^{-1}$ | $N_A=\mu/M$ | $1atm=1.01325\times10^5\,Pa$

$k_B=R/N_A=1.380662\times10^{-23}\,J\cdot K^{-1}$ | $\nu$ 摩尔数 | $V=\nu V_0$ | $\mu$ 摩尔质量 $(kg\cdot mol^{-1})$

$1u=1.6605\times10^{-27}\,kg$ (1/12 个 $^{12}C$ 原子)(原子质量单位) $n=N_A/V_0=\rho N_A/\mu$

n: 单位体积分子数(分子数密度/个) | $p=\frac{1}{3}nm\bar{v}^2=\frac{1}{3}\rho\bar{v}^2$ | $\rho=\frac{\mu}{V_0}=\frac{N\cdot m}{V}=n\cdot m$

m: 单个分子质量 M 总质量 N 总分子数 $V_0=22.41\,L\cdot mol^{-1}$ 标况 1mol 理想气体体积 气体常数 R

$k_B$ 玻尔兹曼常数

碰壁数 $\Gamma=\frac{1}{4}n\bar{v}$，$\Gamma\approx\frac{1}{6}n\bar{v}$

交换: 能√ 物√ 开放 / 能√ 物× 封闭 / 能× 物× 孤立

强度量: 与 $\rho$ (平均值) 相关；广延量: 与物质的量成比例

$pV=\nu RT$ | $p=nk_BT$ | $pV=Nk_BT\Rightarrow pV=\frac{M}{\mu}RT$ 得 $\rho=p\mu/RT$

热零: A, B 同时与 C 热平衡 ⇒ A, B 热平衡

相比理气算出的 p 更小，因为考虑到了由不同分子间引力所引起的内压强

实际气体 Van der Waals $(p+a\frac{\nu^2}{V^2})(V-\nu b)=\nu RT\Rightarrow$ 1mol 气体 $(p+\frac{a}{V^2})(V-b)=RT$

理气 $\alpha=\frac{1}{T}$ $\beta=\frac{1}{p}$ $\frac{dV}{V}=\frac{dT}{T}-\frac{dp}{p}$

固/液 $dV/V=\alpha dT-\beta dp$ 等压膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$ 等温压缩系数 $\beta=-\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial p})_T$

热一: $\Delta U=Q+W$ (吸热、外界对系统) [定容热容量] $C_V=(\frac{dQ}{dT})_V=(\frac{\partial U}{\partial T})_V=\frac{i}{2}Nk=\frac{i}{2}\nu R$ i 自由度

$W=-\int_{V_1}^{V_2}pdV\ (V_1\to V_2)$ 热容量 $C=\frac{dQ}{dT}$，比热容(单位质量) c [定压热容量] $C_p=C_V+\nu R$ 理气

$Q=\int_{T_1}^{T_2}CdT=\int_{T_1}^{T_2}mc\,dT\ (T_1\to T_2)=cm\Delta T$ J/(mol·K). $C_p=(\frac{dQ}{dT})_p=(\frac{dU}{dT}+p\frac{dV}{dT})_p=(\frac{\partial H}{\partial T})_p$ 以不偏导 "="

焓 $H=U+pV$ 反应热 $Q=H_2-H_1$ $dU(T,V)=(\frac{\partial U}{\partial T})_VdT+(\frac{\partial U}{\partial V})_TdV=0$ 后者 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T=0$ $U=U(T)$ 内能只与 T 有关(焦耳定律)

热容比/比热比 $\gamma=C_p/C_V$ (单 5/3、双 7/5、多 4/3) $\gamma>1$ $C_p=\nu C_{p,m}$ $C_V=\nu C_{V,m}$

单位质量热容 $c_V, c_p$ (c 小写) 单位 mol $C_{V,m}$，$C_{p,m}$ 一般 $\in(1,2)$

$C_{V,m}=C_{p,m}-R$，$C_{p,m}=\gamma C_{V,m}$，$C_{V,m}=\frac{R}{\gamma-1}$，$C_{p,m}=\frac{\gamma R}{\gamma-1}$

① $dQ=dU+pdV=C_VdT+pdV$ ② $dQ=dH-Vdp=C_pdT-Vdp$

③ $dQ=\frac{C_{V,m}}{R}Vdp+\frac{C_{p,m}}{R}pdV$

活塞振动测 $\gamma$ m(无 f). 重力、截面积 A, 角频率 ω 近似绝热，测 ω → 得 γ

$m\ddot{x}=(p-p_0)A-mg$，$\frac{dp}{p}+\gamma\frac{dV}{V}=0\Rightarrow\frac{p-p_0-mg/A}{p_0+mg/A}=-\gamma\frac{Ax}{V_0}$

$\Rightarrow m\ddot{x}=-(p_0+mg/A)\gamma\frac{A^2x}{V_0}\Rightarrow\omega=\sqrt{\gamma\frac{(p_0+mg/A)A^2}{mV_0}}$

α 与 V dw 气体 U 还是 V 函数

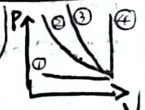
$pV=RT$，$p=V\tan\theta\Rightarrow$ $V^2\tan\theta=RT$ $\frac{dV}{dT}=\frac{R}{2p}$ 热一 $dQ=dU+pdV\Rightarrow C_mdT=C_{V,m}dT+pdV$

$dQ=[(\frac{\partial U}{\partial T})_p+p(\frac{\partial V}{\partial T})_p]dT+[(\frac{\partial U}{\partial p})_T+p(\frac{\partial V}{\partial p})_T]dp$ $dU=(\frac{\partial U}{\partial p})_Tdp+(\frac{\partial U}{\partial T})_pdT$ (dV 同理) $U(T,p)$

$(\frac{\partial U}{\partial T})_p=C_p-pV\alpha$ $\alpha=\frac{1}{V}(\frac{\partial V}{\partial T})_p$，$C_p=(\frac{dQ}{dT})_p=(\frac{\partial H}{\partial T})_p=(\frac{\partial U}{\partial T})_p-p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

$dQ=(\frac{\partial U}{\partial p})_Vdp+[(\frac{\partial U}{\partial V})_p+p]dV$

$(\frac{\partial U}{\partial p})_V$ $(\frac{\partial U}{\partial V})_p=\frac{C_p}{V\alpha}-p$ $(\frac{\partial U}{\partial V})_p=(\frac{\partial U}{\partial T})_p/(\frac{\partial V}{\partial T})_p=\frac{(\frac{\partial U}{\partial T})_p+(\frac{\partial V}{\partial T})_pp}{(\frac{\partial V}{\partial T})_p}-p=\frac{(\frac{\partial H}{\partial T})_p}{(\frac{\partial V}{\partial T})_p}-p=\frac{C_p}{V\alpha}-p$ $U(p,V)$



① n=0 等压 ② n=1 等温 ③ n=γ 等绝热 ④ n=∞ 等容

等容 $dV=0$，$dW=pdV=0$，$W=0$ $\Delta U=Q=\int_{T_1}^{T_2}\nu C_{V,m}dT=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)=\nu C_{V,m}\Delta T$ 吸收热量

$[dQ=dU, dQ=C_{V,m}dT\Rightarrow Q=C_{V,m}\frac{V}{R}(p_1-p_0)]$ $[p_1<p_0$ 等容减压，$Q<0$ 释放能量] → 内能变化

等压 $Q=\int_{T_1}^{T_2}\nu C_{p,m}dT=\nu C_{p,m}\Delta T$，$W'=\int_{V_1}^{V_2}pdV=p(V_2-V_1)=\nu R(T_2-T_1)=\nu C_{V,m}\Delta T$

$\Delta U=Q-W'=\nu(C_{p,m}-R)\Delta T=\nu C_{V,m}\Delta T$ $[V_1<V_0\Rightarrow$ 等压收缩，$Q<0$ 释放能量，总体 T↓]

$[dQ=C_pdT=dH\Rightarrow Q=C_p(T_1-T_0)=C_{p,m}\frac{p}{R}(V_1-V_0)]$ 吸收热量 → 内含变化

等温 $dT=0$，$dU=0$，$\Delta U=0$，$Q=W=\int_{V_1}^{V_2}pdV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{\nu RT}{V}dV=\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$ [不理想 → 焦耳定律不成立]

$[dQ=C_VdT+pdV=pdV=\frac{\nu RT}{V}dV]$ 吸收热量 → 压强做功

多方过程 $pV^\gamma=C'$ (n 多方指数)

绝热 $pV^\gamma=C_1$，$TV^{\gamma-1}=C_2$，$p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C_3$ ①③中 $dQ=0\Rightarrow Vdp=-\gamma pdV$ n=1 等温 n=γ 绝热 n=0 等压

$Q=0$，$\Delta U=\nu C_{V,m}(T_2-T_1)$ $W=\frac{p_1V_1-p_2V_2}{\gamma-1}=\nu C_{V,m}(T_1-T_2)$ 斜率 $k=(\frac{dp}{dV})_T=-\frac{p}{V}$ $k=(\frac{dp}{dV})_S=-\frac{\gamma p}{V}$ n=∞ 等容

求多方过程的摩尔热容 $C_n$ (n 是多方指数) 由热一: $dQ_n=C_ndT=C_{V,m}dT+pdV\Rightarrow C_n=C_{V,m}+p(\frac{dV}{dT})_n$

由 $pV^n=C$，$pV=RT\Rightarrow(\frac{dV}{dT})_n=-\frac{1}{n-1}\cdot\frac{V}{T}\Rightarrow C_n=C_{V,m}-\frac{R}{n-1}$

$=\frac{nv_{th}}{\sqrt{2\pi}}=\frac{1}{4}n\bar{v}$ ($\bar{v}=v_{th}\sqrt{\frac{8}{\pi}}$) $p=\Gamma\cdot2m\bar{v}=\frac{1}{2}nm\bar{v}$

碰壁数 $\Gamma\approx\frac{1}{6}n\bar{v}$ $(=\frac{1}{4}n\bar{v})$ $\Gamma=\lim_{\Delta t\to0}\frac{\Delta N}{\Delta t\cdot S}=n\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\int_{-\infty}^{\infty}dv_z\int_0^{\infty}f(\vec{v})dv_x=n\int_0^{+\infty}\frac{v_x}{v_{th}\sqrt{2\pi}}\exp[-\frac{v_x^2}{2v_{th}^2}]dv_x$

碰撞频率 $Z=\frac{1}{\tau}=\frac{\bar{u}}{\lambda}$ (粒子平均速度 $\bar{v}$，两粒子碰撞相对 $\bar{u}=\sqrt{2}\bar{v}$) $=\sqrt{2}\pi d^2n\bar{v}$ (d 分子有效直径)

p−V 图 闭合曲线面积(外界对系统做功) ↻ 面积为负(正循环) ↺ 面积为正(逆循环).

$W=Q$ (内能不变) 先吸收 $Q_1$ 后放出 $Q_2$ 热机效率 $\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}$ $Q_2=Q_1(1-\eta)$ $W=Q_1\eta$ 对外功

卡诺循环 1→2, 3→4 等温；2→3, 4→1 绝热；1→3 膨胀；3→1 压缩

1→2 内能不变 吸 Q = 对外功 由绝热条件: $T_HV_1^{\gamma-1}=T_LV_4^{\gamma-1}$，$T_HV_2^{\gamma-1}=T_LV_3^{\gamma-1}$ $\Rightarrow V_3V_1=V_4V_2$ $\Delta Q=0$

$Q_1=\int_{V_1}^{V_2}pdV=\nu RT_1\log\frac{V_2}{V_1}$ $T_H$ 高 $T_L$ 低

3→4 系统释放废热 $\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=1-\frac{T_L\log(V_3/V_4)}{T_H\log(V_2/V_1)}=1-\frac{T_L}{T_H}$

$Q_2=\nu RT_2\log\frac{V_3}{V_4}$ $Q\propto T$

可逆过程: 无摩擦的准静态过程(卡诺). 不可逆过程: 热传递(热传导/对流/辐射) 功变热 扩散、气体自由膨胀

热二: [开尔文表述] 不可能从单一热源吸收热量 温度/压强不同物质混合后. (机械能摩擦生热)

使之完全成为有用的功而不引起其他变化 [克劳修斯] 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(第二类永动机)

证明两条绝热线不能相交(不只对理想气体)

反证: 假设可以相交，引入等温线(虚)与两条绝热线(实)构成正循环，则该循环从单一热源吸热做功，违反热力学第二定律. → 广延量可叠加 $dS=dQ/T$

一般 p−V 系统内能 U 与 V 关系

$(\frac{\partial U}{\partial V})_T=T(\frac{\partial p}{\partial T})_V-p\Rightarrow$ 理气 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T=0$

$C_p=C_V+T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_p\Rightarrow$ 理 $C_p=C_V+\nu R$

熵(状态函数) 沿绝热线变化 $dQ=0\to$ 等熵线

绝热过程不可逆时 $dQ=0$ 但熵↑ $dS>0$

e.g 理气绝热自由膨胀 V↑ S↑ 无热交换(绝热)

T−S 图 等温线与绝热线不交于两点(一个 // y，一个 // x).

ν mol 理想气体的熵: $pV=\nu RT$，当以 T−V 为状态参量，对一个微小可逆过程 → 有 $dS=\frac{dQ}{T}$，$dU=\nu C_{V,m}dT$. (等容 dV=0) $Q\propto T$

$\Rightarrow dS=\nu C_{V,m}\frac{dT}{T}+\nu R\frac{dV}{V}$ (等温 dT=0).

$\Rightarrow S(T,V)-S_0=\int_{(T_0,V_0)}^{(T,V)}dS=\nu C_{V,m}\log\frac{T}{T_0}+\nu R\log\frac{V}{V_0}$ 孤立系统 S↑ 不可逆.

$C_p=C_V+\nu R$

$S(T,V)=C_V\ln T+\nu R\ln V+C_1$，$C_1=S_0-C_V\ln T_0-\nu R\ln V_0$ ① ①→② $pV=\nu RT$，$p_0V_0=\nu RT_0$

$S(T,V)=C_p\ln T-\nu R\ln p+C_2$，$C_2=S_0-C_p\ln T_0+\nu R\ln p_0$ ② ①→③ $pV=\nu RT$，$p_0V_0=\nu RT_0$

$S(T,V)=C_V\ln p+C_p\ln V+C_3$，$C_3=S_0-C_V\ln p_0-C_p\ln V_0$ ③ 热力学基本方程 $(\frac{\partial S}{\partial U})_V=\frac{1}{T}$

$dQ=dU-dW\Rightarrow TdS=dU+pdV$ ① $dS=(\frac{\partial S}{\partial U})_VdU+(\frac{\partial S}{\partial V})_UdV$ ② ⇒ $(\frac{\partial S}{\partial V})_U=\frac{p}{T}$

① 理气膨胀 ν mol V V → 2V $\Delta S=(C_V\ln T+\nu R\ln 2V+C_1)-(C_V\ln T+\nu R\ln V+C_1)=\nu R\ln2$

② 功变热 (100Ω 电阻通电后通 10A 电流 300s，散热极快，与 300K 大气热源同温)

(a) 电阻熵变化量 (b) 大气与电阻作为一个系统时系统的熵变化量. 全部转换为热量 Q

(a) 初→终态热力学状态不变(300K) $\Delta S_R=0$ (b) 电力做功 $W=I^2Rt=3\times10^6J$ 被大气热源吸收

大气热源熵变化值 $\Delta S_a=\frac{Q}{T}=\frac{W}{T}=10^4J/K$，$\Delta S=\Delta S_a+\Delta S_R$

③ 不同性质气体扩散 $\Delta S_a=\nu_aR\ln\frac{V_a+V_b}{V_a}$，$\Delta S_b=\nu_bR\ln\frac{V_a+V_b}{V_b}$ $\Delta S=\Delta S_a+\Delta S_b$ | $V_a$ | $V_b$ | $\nu_a$ mol a 气体 $\nu_b$ mol b 气体

统计解释: 压强 $\Delta I=nm\bar{v_x^2}\Delta S$ (n 数密度，m 分子质量) $\bar{v_x^2}=\frac{1}{3}(\bar{v_x^2}+\bar{v_y^2}+\bar{v_z^2})=\frac{1}{3}\bar{v}^2$

$S\cdot\Delta t$ 碰面多少粒子 $\Delta N=\Delta t\cdot v_x\cdot S\cdot\frac{1}{2}$ $\Delta I=\frac{1}{3}nm\bar{v}^2\Delta S=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon_k}\Delta S$ $\bar{v_x^2}$ 是气体分子热运动速度的 x 分量方均

板感受总动量 $2mv_x\Delta N$ $\bar{\varepsilon_k}=\frac{1}{2}m\bar{v}^2$ 是气体分子热运动的平均平动动能

压强 $p=\frac{F}{S}=\frac{2m\bar{v_x}\Delta N}{S\Delta t}=mn\bar{v_x^2}=nk_BT$ $p=\frac{F}{\Delta S}=\frac{\Delta I}{\Delta S}=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon_k}=nm\bar{v_x^2}=\frac{1}{3}nm\bar{v}^2$ 的统计平均