

## 平衡状态

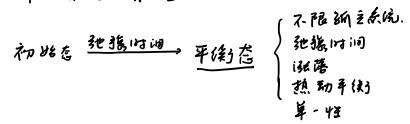
2021年11月12日星期五 上午8:38

### 热力学系统

孤立系统：无作用

封闭系统：有质量，无物质

开放系统：有质量，有物质



几何、力学、化学、电磁、热学参数

### 热力学第三定律

A C 平衡，B C 平衡  $\Rightarrow$  A B 平衡

温度：热运动强弱程度

### 温标

三要素：物理量、固定点、特性关系

$$d\alpha = dU - pdV$$

↑  
一元气体，不含分子势能

# 物态方程

2021年11月13日星期六 下午5:30

## 简单系统平衡态

$$f(T, p, V) = 0$$

$$\text{膨胀系数 } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{压强系数 } \beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{等温压缩系数 } \kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{由} \\ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = -1 \end{array} \right\} \Rightarrow \alpha = \kappa_T \beta P$$

## 物态方程

$$\text{理想气体 } PV = nRT$$

$$\text{范德瓦尔斯 } (P + \frac{an^2}{V^2}) (V - nb) = nRT$$

$$\text{昂尼斯 } P = \left( \frac{nRT}{V} \right) \left[ 1 + \frac{n}{V} B(T) + \left( \frac{n}{V} \right)^2 C(T) \dots \right]$$

$$\text{简单固体 } V(T, P) = V_0(T_0, 0) \left[ 1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T P \right]$$

$$\text{顺磁性固体 } f(M, H, T) = 0, M = \frac{C}{T} H$$

↑ 常数  
↑ 磁化强度  
↑ 外磁场强度.

Eg! 液体  $\alpha, \kappa$  较小，可作常数，物态方程？

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

由  $\alpha = \kappa \beta P$  可知

由  $\alpha = k\beta P$  可知

$$\beta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \text{const.}$$

# 功

2021年11月13日星期六 下午10:22

## 体积膨胀功

$$\text{外界对气体做功: } W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

### 等温过程

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

### 等压过程

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - P(V_2 - V_1) = - nR(T_2 - T_1)$$

### 等容过程

$$dV = 0, \quad W = 0$$

## 表面张力功

$$dW = 2\sigma l dx = \sigma \frac{dA}{\text{面积}}$$

↑ 张力系数      ↑ 面积

### 电场

$$dW = E dg$$

# 热—

2021年11月13日星期六 下午10:32

## 能量守恒与转化定律

$$Q + W = \Delta U$$

$$\Delta U = Q + \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad \text{准静态}$$

## 热容量与焓.

热容量  $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (\text{广延量})$

等容热容量  $C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

等压热容量  $C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U + P \Delta V}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

## 焓

$$H = U + PV$$

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

# 理想气体的内能

2021年11月14日星期日 下午2:20

$$PV = nRT$$

$$U = U(T)$$

内能积分式  $U = U_0 + \int C_V dT$

$$H = U + PV = U + nRT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + nR$$

$$\text{即 } C_P - C_V = nR$$

$$\text{假设 } \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

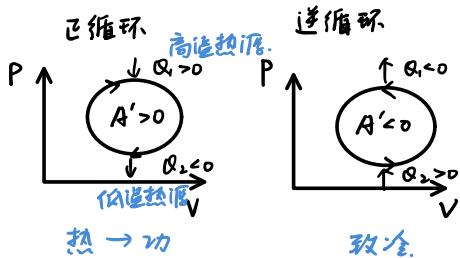
$$\text{则 } C_V = \frac{nR}{\gamma-1} \quad C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma-1}$$





## 循环

2020年12月3日星期四 下午4:25  
特征：状态复原， $\Delta U=0$



$$\text{效率 } \eta = \frac{A'}{\Delta Q} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1 + \Delta Q_2} \quad \text{致冷系数 } \epsilon = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1 + \Delta Q_2}$$

准静态循环性质  $\oint \frac{\partial Q}{T} = 0$

$$dU = dQ - PdV = C_V dT$$

$$\frac{dQ}{T} - \frac{nRT dU}{V T} = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{T} - \frac{nR}{V} dU = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

始末状态不变： $V_1 = V_2$ ， $T_1 = T_2$

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

热温比定义了一个态函数 — 焓

$$\begin{aligned} \text{eg1} \quad Q_{12} &= C_V(T_2 - T_1) = C_V T_1 \\ Q_{23} &= C_P(T_3 - T_2) = 2C_P T_1 \\ Q_{34} &= C_V(T_4 - T_3) = -2C_V T_1 \\ Q_{41} &= C_P(T_1 - T_4) = -C_P T_1 \end{aligned}$$

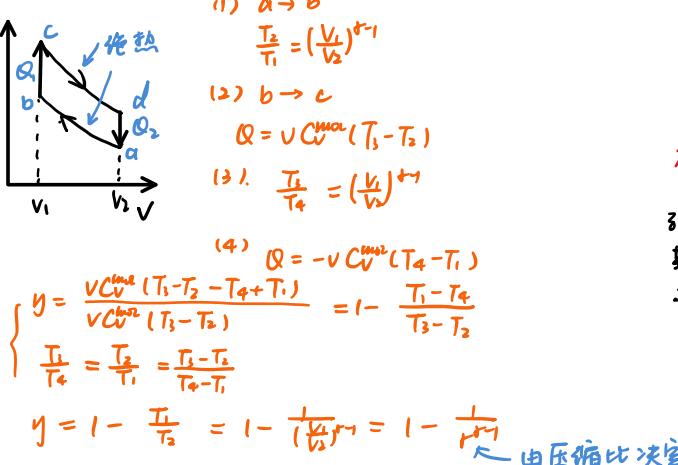
总吸热  $Q = C_V T_1 + 2C_P T_1$

对外做功  $A = PV_i = nRT_1$

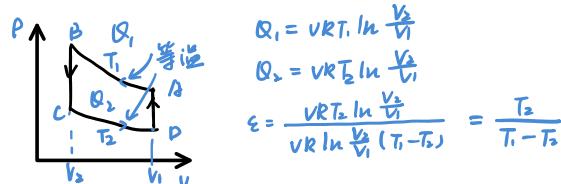
$$\eta = \frac{nRT_1}{T_1(C_V + 2C_P)} = \frac{R}{C_V + 2C_P} = \frac{1}{3} \approx 33.3\%$$

奥托循环 (空气加热循环)

- (1)  $a \rightarrow b$   
 $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$
- (2)  $b \rightarrow c$   
 $Q = V C_V^{\text{mo}} (T_3 - T_2)$
- (3).  $\frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{k-1}$
- (4).  $Q = -V C_V^{\text{mo}} (T_4 - T_1)$



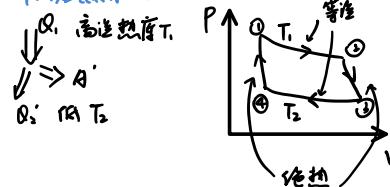
逆向斯特全循环 (逆热式制冷机工作循环)



## 理想气体卡诺循环及其效率

两个恒温热库交换热量的准静态循环

卡诺热机？



(1) ①→② 等温膨胀

$$Q_1 = VRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) ②→③ 绝热膨胀

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

$$\therefore \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{VRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + VRT_2 \ln \frac{V_4}{V_1}}{VRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{actually } 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad \begin{cases} \text{: 可逆循环} \\ \text{: 不可逆循环} \end{cases}$$



卡诺逆循环 (制冷)

$$\text{致冷系数 } \epsilon = \frac{Q_2'}{Q_1 - Q_2'} = \frac{T_2'}{T_1 - T_2'}$$

e.g. 水箱 20°C, 5°C,  $2 \times 10^7 \text{ J}$

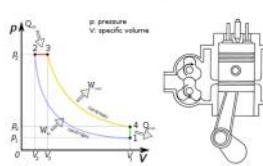
$$\epsilon = \epsilon_{\text{卡诺}} \times 55\% = \frac{278.15 \text{ K}}{15 \text{ K}} \times 55\% = 10.2$$

$$\epsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \Rightarrow Q_1 = \frac{\epsilon + 1}{\epsilon} Q_2 = 2.2 \times 10^7 \text{ J}$$

$$A = Q_1 - Q_2 = 2 \times 10^6 \text{ J}$$

$$P = \frac{A}{L} = \frac{2 \times 10^6 \text{ J}}{24 \times 3600} W = 23.15 \text{ W}$$

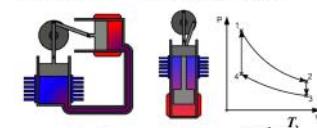
其它循环：迪赛尔循环(Diesel cycle)



两个绝热过程 + 一个等体过程 + 一个等压过程

斯特林过程是为数不多，可以体现出可逆性的过程。

其它循环：外燃机——斯特林循环(Stirling cycle)



主要优点：①在极限回热的理想条件下，其循环热效率可等于相同温度界限内卡诺循环的热效率。②循环逆向运转时，则可成为性能系数最高的制冷循环或热泵循环。

## 系统

质量交换、能量交换

3m立 sys	X	X
封闭	X	✓
开放	✓	✓



## 热二

2021年11月14日星期日 下午9:55

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad Q_2 \rightarrow 0$$

开尔文表述：

不能设计一种循环热机，只从单一热源吸收完全用于做功而不引起其它变化

另一表述：

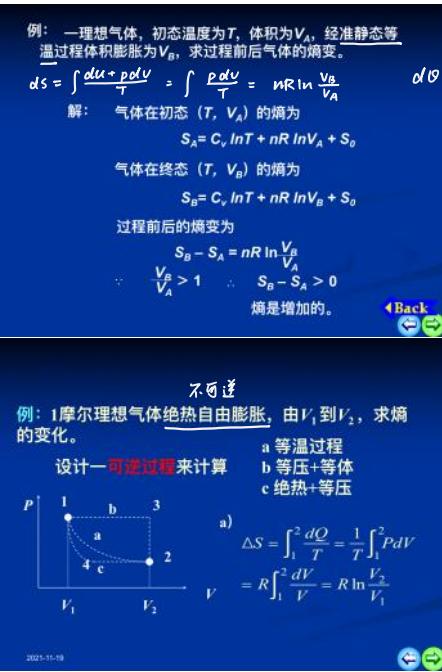
No 第二类的动机

克劳修斯表述

No 低温传高温

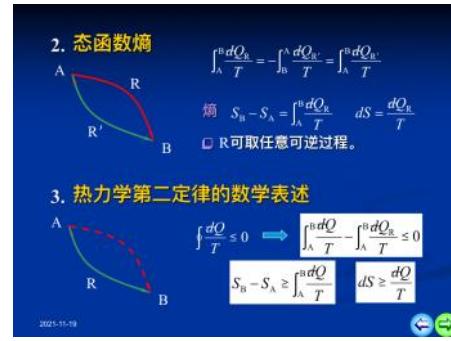
## 克劳修斯不等式与熵变

2021年11月19日星期五 上午8:35

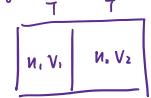


## 克劳修斯不等式

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (\text{可逆取等})$$



eg1.



两种充气体结合。

$$\Delta S_1 = \int \frac{du + pdv}{T} = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

$$\Delta S_2 = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

例3：热量 $Q$ 从高温热源 $T_1$ 传到低温热源 $T_2$ ，求熵变。

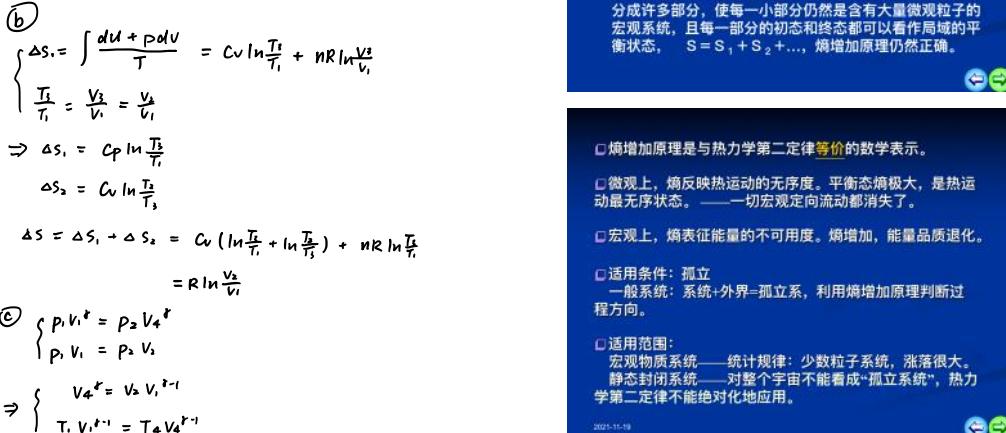
系统总的熵变等于高低温热源熵变之和

高低、温热源熵变分别为

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} \quad \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) >$$

例4：保持压强不变的情况下，将质量相同的两块冰块热熔成水。求平衡时熵变。（设等压热容 $C_p$ 是常数）



□ 熵增加原理是与热力学第二定律等价的数学表示。

□ 微观上，熵反映热运动的无序度。平衡态熵极大，是热运动最无序状态。——一切宏观定向流动都消失了。

□ 宏观上，熵表征能量的不可用度。熵增加，能量品质退化。

□ 适用条件：孤立  
一般系统：系统+外界=孤立系，利用熵增加原理判断过程方向。

□ 适用范围：  
宏观物质系统——统计规律：少数粒子系统，涨落很大。  
静态封闭系统——对整个宇宙不能看成“孤立系统”，热力学第二定律不能绝对化地应用。

$$\Delta S_1 = C_p \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$C_p(T - T_1) = C_p(T_2 - T)$$

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

# 自由能和吉布斯函数

2021年11月19日星期五 上午9:12

## § 1.18 自由能和吉布斯函数

### 等温过程

热力学第二定律的普遍表述  $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$

系统经等温过程  $\longrightarrow S_B - S_A \geq \frac{Q}{T}$

根据热力学第一定律  $U_B - U_A = Q + W$

$\longrightarrow (U_A - TS_A) - (U_B - TS_B) \geq -W$

1 定义

$$F = U - TS$$

自由能

$\longrightarrow F_A - F_B \geq -W$  亥姆霍兹自由能

表明：在等温过程中，系统对外界所作的功-W不大于其自由能的减少。



### 2 最大功定理

$$F_A - F_B \geq -W$$

系统的自由能的减少是在等温过程中从系统所能获得的最大功。

### 3 等温等容过程

假设只有体积变化功，系统的体积不变  $W = 0$

$$\text{由 } F_A - F_B \geq -W = 0 \longrightarrow F_B - F_A \leq 0$$

即

$$\Delta F \leq 0$$

表明：在等温等容过程中，系统的自由能永不增加。

在等温等容过程中（除了T、V之外还有什么变？），系统进行的方向总是自由能F减少的方向。平衡态时，系统的自由能F达到最小值。



#### 4 等温等压过程

系统经等温过程  $\longrightarrow S_B - S_A \geq \frac{Q}{T}$

根据热力学第一定律  $U_B - U_A = Q + W$

其中外界对系统所作的功

$$W = -p(V_B - V_A) + W_1$$

等压过程中外界对系  
统所作的体积变化功

体积变化功外  
其它形式的功

$$\longrightarrow (U_A - S_A T + P V_A) - (U_B - S_B T + P V_B) > -W_1$$

#### 5 定义

$$G = U - TS + PV \quad \text{吉布斯函数 (吉布斯自由能)}$$

$$\longrightarrow G_A - G_B \geq -W_1$$

表明：在等温等压过程中，除体积变化功外，系统对外界所作的功-W不大于吉布斯函数的减少。



#### 6

$$G_A - G_B \geq -W_1$$

吉布斯函数的减少是在等温等压过程中，除体积变化功外，从系统所能获得的最大功。

#### 7 等温等压过程

假如只有体积变化功，没有其他形式的功  $W_1 = 0$

$$\text{由 } G_A - G_B \geq -W_1 = 0 \longrightarrow G_B - G_A \leq 0$$

即

$$\Delta G \leq 0$$

表明：在等温等压过程中，系统的吉布斯函数永不增加。

在等温等压过程中（除了T、p之外还有什么变？），系统进行的方向总是吉布斯函数G减少的方向。

平衡态时，系统的吉布斯函数G达到最小值。



### 三个常用系统过程的判别

系统	态函数	判别	平衡态
孤立(或绝热)	$S$	$\Delta S \geq 0$	$S$ 取最大值
等温等容	$\frac{F}{U - TS}$	$\Delta F \leq 0$	$F$ 取最小值
等温等压	$\frac{G}{U - TS + PV}$	$\Delta G \leq 0$	$G$ 取最小值



## ④ 莫氏关系

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \\ \Rightarrow T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{aligned}$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} S = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = T \end{array} \right.$$

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{array} \right.$$

$$G = U - TS + PV$$

$$dG = TdS - SdT + pdV - Vdp = -SdT + Vdp$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \end{array} \right.$$

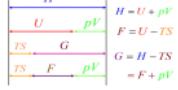
小结：态函数的基本规律和麦克斯韦关系

基本方程	偏导方程	麦克斯韦关系
$U = AT - TS + pV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P, P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
$H = AT + TS + pV$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V, P = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$
$F = AT - TS + pV$	$T = -\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_V, P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T$
$G = AT + TS - PV$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

麦克斯韦关系的应用：可以做一些推导，从实验测量的物理量以

物态方程和热容等可以直接从实验测量的物理量表达出来。

几个热力学函数之间关系的示意图



## ⑤ 变换关系的简单应用

①  $S = (T, V)$ 

$$\text{内能 } U = U(S, V) = U(S(V, T), V) = U(V, T)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = TdS - pdV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - pdV$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Cu = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p \end{array} \right.$$

得麦克斯韦关系： $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$  代入得

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

对理想气体： $PV = nRT$ 

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

对绝热条件： $(P + \frac{\partial P}{\partial T})(V - \frac{\partial V}{\partial T}) = RT$ 

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

②  $S = (T, P)$ 

$$H = H(S, P) = H(S(T, P), P) = H(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dH = TdS - pdV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + [T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V]dP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V$$

$$\boxed{\text{推导： } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

$$\text{故有 } \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

③  $S = S(P, V)$ 

$$U = U(S, V) = U(S(P, V), V) = U(P, V)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = TdS - pdV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - pdV$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} Cu = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p \end{array} \right.$$

$$\text{得麦克斯韦关系：} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - S$$

附：雅各比行列式

$$U = U(x, y), \quad V = V(x, y)$$

$$\boxed{\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x} & \frac{\partial x}{\partial y} \\ \frac{\partial y}{\partial x} & \frac{\partial y}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial y} - \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x}}$$

$$\text{性质：} 1. \quad \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \right|_y = \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \right|_x = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x} & \frac{\partial x}{\partial y} \\ \frac{\partial y}{\partial x} & \frac{\partial y}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial y}$$

$$2. \quad \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \right|_x = -\left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \right|_y = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x} & \frac{\partial x}{\partial y} \\ \frac{\partial y}{\partial x} & \frac{\partial y}{\partial y} \end{vmatrix} = -\frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial y} = \text{左式}$$

$$3. \quad \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \right|_z = \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \right|_{x,y} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \cdot \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)}$$

$$4. \quad \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \right|_z = \frac{1}{\left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} \right|}$$

## 可用数常具

- ① 莫氏关系
- ② 能合方程
- ③ 雅可比行列式
- ④ 麦克斯韦

例1. 例一：求近似热膨胀系数和等温压缩系数之比等于莫尔斯常数与定压容积之比。

$$\begin{aligned} K_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad K_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ \frac{K_T}{K_P} &= \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V}{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} = \frac{C_P}{C_V} \end{aligned}$$

其中  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V$ 

$$\begin{aligned} \text{BP: } C_P - C_V &= T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V \\ &= TPV \cdot \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V\right] \left(\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right) \\ &= TPV \cdot \# \\ &= \frac{TV^2}{K_T} \end{aligned}$$

$$\text{BP: } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V$$

$$\text{PS: } \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\begin{aligned} \text{BP: } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial P} &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ \frac{\partial V}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial P} &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

由麦克斯韦得上式成立。









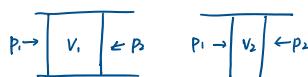






## 气体节流和绝热膨胀

2021年11月23日星期二 上午10:53



$$\Delta = 0$$

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

$H_1 = H_2$  等焓过程

焦耳系数

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad dP \rightarrow 0, \quad \begin{cases} \mu > 0 & \text{升温} \\ \mu = 0 & \text{不变} \\ \mu < 0 & \text{降温} \end{cases}$$

$$H = H(T, P)$$

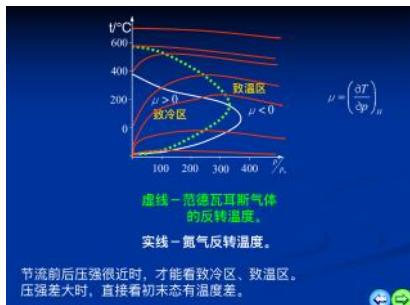
$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -1$$

$$\mu = \frac{\frac{\partial (T, H)}{\partial (P, H)}}{\frac{\partial (P, H)}{\partial (P, T)}} = - \frac{\frac{\partial H}{\partial P}}{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_P} = - \frac{V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P} = \frac{V}{C_P} (T \alpha - 1)$$

$$\text{理想气体 } \alpha(T) = \frac{1}{T}, \quad \mu = 0$$

$$\text{实际气体 } \begin{cases} \alpha(T) < \frac{1}{T} & \text{升温} \\ \alpha(T) > \frac{1}{T} & \text{降温} \\ \alpha(T) = \frac{1}{T} & \text{反转温度} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha(T) < \frac{1}{T} & \text{升温} \\ \alpha(T) > \frac{1}{T} & \text{降温} \\ \alpha(T) = \frac{1}{T} & \text{反转温度} \end{cases}$$



节流前后的压强很小时，才能看致冷区、致温区。  
压强差大时，直接看初末态有温度差。



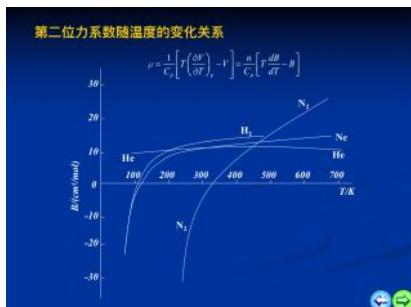
## 昂尼吉斯气体的焦耳系数

$$P = \frac{nRT}{V} [1 + \frac{\nu}{V} B(\tau)]$$

$$\approx \frac{nRT}{V} [1 + \frac{P}{R\tau} B(\tau)]$$

$$V = n [\frac{RT}{P} + B]$$

$$\mu = \frac{1}{C_P} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] = \frac{n}{C_P} \left[ T \frac{dB}{d\tau} - B \right]$$



# 基本热力学函数的确定

2021年11月28日星期日 上午12:16

## 一. $u, T, V$ 为状态参数.

$$\text{内能 } du = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

$$u = \underbrace{\int C_V dT}_{\text{实验测定}} + \underbrace{\left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV}_{\text{系泊子物态方程}} + u_0$$

$$\text{熵 } ds = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$s = \int \left[ \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right] + s_0$$

## 二. $u, T, p$ 为状态参数

$$dH = C_P dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$H = \int \left[ C_P dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \right] + H_0$$

$$ds = \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$s = \int \left[ \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right] + s_0$$

$$U = H - PV$$

## eq1. 状态参数 $T, p$ .

求  $H, S, G$ .

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

$$= C_P dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$ds = \frac{C_P}{T} dT - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\text{理想气体 } PV = nRT \quad V = \frac{nR}{P} T$$

$$\begin{cases} dH = C_P dT \\ ds = \frac{C_P}{T} dT - \frac{nR}{P} dP \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} H = C_P T + H_0 \\ S = C_P \ln T - nR \ln P + S_0 \end{cases}$$

$$G = H - TS$$

$$= C_P T + H_0 - T C_P \ln T + nR \ln P - S_0 T$$

若  $C_P$  为常量，则

$$\begin{aligned} G &= \int C_P dT - T \int C_P \frac{dT}{T} + nR \ln P + H_0 - TS_0 \\ &= -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_P dT + nR \ln P + H_0 - TS_0 \end{aligned}$$

$$G_m = G_0(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

其中标准化常数

## eq2. $T, V$ 为状态参数.

范氏气体  $u, s$

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

$$u = \int C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + u_0$$

$$u = \int C_V dT - \frac{a}{V_m} + u_{m0}$$

$$s = \int \left[ \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right] + s_0$$

$$s = \int \frac{C_{Vm}}{T} dT + R \ln(V_m - b) + s_{m0}$$

## eq3. 简单固体物态方程

$$V(T, P) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - k_T P]$$

或其内能和熵

$$\text{不妨令 } v_i = V_0 - \alpha V_0 T_0 \cdot 10^{-3}$$

$$v = v_i + V_0(\alpha T - k_T P)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$$

$$\begin{aligned} \text{内能 } u &= \int C_V dT + \int \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV + u_0 \\ &= \int C_V dT + \int \left[ T \frac{\alpha}{k_T} - P \right] dV + u_0 \\ &= \int C_V dT + \int \frac{1}{k_T} \cdot \frac{V - v_i}{V_0} dV + u_0 \\ &= \int C_V dT + \frac{1}{2V_0 k_T} (V - v_i)^2 + u_0. \end{aligned}$$

$$\text{熵 } s = \int \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

$$= \int \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{k_T} V + s_0$$

$$G_o(T) = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_p m dT + H_{mo} - TS_{mo} + RT \ln p_0$$

若热容量为常量，则

$$G_o(T) = C_p m T \ln T + C_p m T + H_{mo} - TS_{mo} + RT \ln p_0$$

## 特性函数

2021年11月28日星期日 上午11:22

定义：在适当选取独立变量的条件下，只知道一个热力学函数就可以求得其余全部热力学函数，从而把~~该系统~~平衡性质完全确定，这函数称作特性函数。

eg.  $U = U(s, v)$ . 独立变量  $s, v$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s dv$$

$$dU = T ds - p dv.$$

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_v \\ p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_s \end{cases}$$

故函数：

$$H = U + Pv = U - V \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_s$$

$$F = U - Ts = U - S \left.\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)\right|_v$$

$$G = H - Ts = U - V \left.\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\right|_s - S \left.\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)\right|_v$$

故  $U$  是  $S, V$  为参数的特性函数

$$dH = T ds + V dp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp.$$

$$\Rightarrow \begin{cases} H \text{ 是 } S, P \text{ 为参数的特性函数} \\ F \quad T, V \\ G \quad T, P. \end{cases}$$

应用上最重要的特性函数是自由能和吉布斯函数。  
1. 自由能  $F(T, V)$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$\text{因此 } S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

若知道自由能  $F(T, V)$ , 其它热力学函数容易求出。

$$U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

2. 吉布斯函数  $G(T, P)$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P}$$

若知道  $G(T, P)$ , 其它热力学函数容易求出。

$$U = G + TS - PV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - P \frac{\partial G}{\partial P}$$

eg 1. 证明  $P, H$  为状态参量，特性函数为  $S$ ，有

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P}, \quad V = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H dP + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P dH$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= Tds + Vdp. \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P = \frac{1}{T} \Rightarrow T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P}$$

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H + V \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P\right] dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P dH$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H + V \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P = 0 \Rightarrow V = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_H}{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_P}$$

eg 2.

例2：已知表面张力系数  $\sigma(T)$ , 以  $T$ 、面积  $A$  为状态参量，求表面系统的热力学函数

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow dF = -SdT + \sigma dA$$

全微分：

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A dT + \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T dA$$

$$\Rightarrow \begin{cases} S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A \leftarrow A \text{ 是常量} \Rightarrow T \text{ 是变量.} \Rightarrow dF = \sigma dA \Rightarrow F = \sigma A \\ \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T \end{cases}$$

$$S = -A \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

$$\therefore U = F + TS = \sigma A - AT \frac{\partial \sigma}{\partial T}$$

## 热辐射的热力学理论

2023年1月30日星期二 上午8:44

黑体辐射(近似黑体)

黑体辐射内能、密度以及其分布

频率分布只取决于温度。

物态方程

$$P = \frac{1}{3} u$$

辐射后效、辐射能量密度

热力学性质

① 内能  $U(T, V) = V u(T)$  只与  $T$  有关

② 热容量  $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$  单位时间辐射单位面积

由跨导方程：

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P$$

$$\Rightarrow U = \frac{1}{3} \frac{dU}{dT} V - \frac{u}{3}$$

$$\Rightarrow 4u = T \frac{du}{dT}$$

$$\Rightarrow u = \alpha T^4$$

$$\Rightarrow U = \alpha V T^4$$

$$\Rightarrow P = \frac{4}{3} \alpha T^4$$

① 吉布斯函数

$$G = U + PV - TS \\ = \alpha VT^4 + \frac{1}{3} \alpha V T^3 - \frac{4}{3} \alpha V T^4 \\ = 0$$

② 辐射通量密度

$$J_v = \frac{1}{4} \pi u$$

平均、单位时间辐射单位面积

## 黑体辐射

5. 黑体辐射

A. 绝对黑体

$\epsilon_{\nu,abs}$ ：物体在频率在  $\nu$  附近的辐射能量的吸收系数。

$\epsilon_{\nu,rad}$ ：单位时间内辐射到物体的单位面积上。辐射率在  $d\nu$  范围的辐射强度。

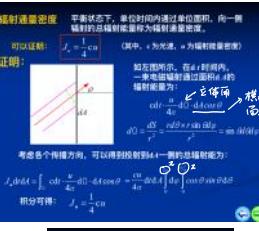
$\epsilon_{\nu,dis}$ ：单位时间内从物体的单位面积辐射频率在  $d\nu$  范围的辐射能量。

吸收与发射达到平衡  $\epsilon_{\nu,abs} = \frac{1}{4} \epsilon_{\nu,rad}(\nu, T) d\nu$

$\frac{\epsilon_{\nu,abs}}{\epsilon_{\nu,rad}} = \epsilon(\nu, T)$  比值与频率有关，与物体无关。

吸收系数等于1即完全吸收的物体称为绝对黑体

对于黑体辐射有： $\epsilon_{\nu,rad} = \frac{1}{4} \epsilon(\nu, T) J_v$  所以，平衡辐射也称黑体辐射



2.15 假设太阳是黑体，根据下列数据求太阳表面的温度：单位时间内心射到地球大气层外单位面积上的太阳辐射能量为  $1.35 \times 10^3 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s}$  (该值称为太阳常数)，太阳半径为  $6.956 \times 10^8 \text{ m}$ ，太阳与地球平均距离为  $1.496 \times 10^{11} \text{ m}$ ，太阳与地球半径  $R_s$ ，  
解：以  $R_s$  为太阳半径，立体角  $d\Omega$ ， $R_{av}$  为太阳与地球的平均距离，  
 $\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^{2\pi} d\theta d\Omega = 1.35 \times 10^3 R_{av}^2 d\Omega$   
辐射通量  $T = (\frac{1.35 \times 10^3 R_{av}^2}{\sigma R_s^2})^{1/4}$   
代入有  $T \approx 5760 \text{ K}$

$$\begin{cases} P = \frac{4}{3} \alpha T^4 \\ u = \alpha V T^4 \end{cases}$$

$$ds = \frac{1}{3} du + \frac{1}{3} dv$$

$$= 4\alpha V T^2 dT = \alpha T^3 dV + \frac{1}{3} \alpha T^3 dv$$

$$= 4\alpha T^2 V dT + \frac{4}{3} \alpha T^3 dv$$

$$= \frac{4}{3} \alpha dV (VT^3)$$

积分得  $S = \frac{4}{3} \alpha V T^3$

可逆绝热过程  $\Rightarrow dS = 0 \Rightarrow T^3 V = \text{const}$

改变电流大小来改变电磁场时

$$dW = UI dt$$



法拉第定律：

$$U = N \frac{d\Phi}{dt} = N \frac{d(BA)}{dt}$$

安培定律：

$$HL = NI$$

$$\Rightarrow dW = NA \frac{dH}{dt} \left( \frac{1}{N} HL \right) dt$$

$$= BH dB$$

$$= VH dB$$

又：  $B = \mu_0(H + M)$   
 磁感应强度  $\uparrow$  磁场强度  $\downarrow$  磁化强度

$$\therefore dW = V d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 VH dB$$

$$dW = V d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 H dm$$

 $m = VM$ 

不计磁化强度，只考虑介质部分

$$dW = \mu_0 H dm$$

忽略介质体积变化

$$dW = T ds - p dv$$

$$= T ds + \mu_0 H dm$$

类比  $C = C(T, V)$ 

函数关系

$$G = G(T, H)$$

全微分

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T dH$$

$$G = U - TS - \mu_0 HM + PV$$

$$dG = Tds - pdV - TdS - SdT - \mu_0 H dm$$

$$= -SdT - \mu_0 H dm.$$

$$\Rightarrow \begin{cases} -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H \\ -\mu_0 H = \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_H = \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \\ -\mu_0 \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T = \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \end{cases}$$

⇒ 不计介质的麦氏关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

$$\text{类比 } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

$$P \rightarrow -\mu_0 H$$

$$V \rightarrow m$$

绝热去功

$$S = S(T, H)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -1$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H \text{ 常数关。}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -\frac{\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H}{C_v + T \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H} \text{ 绝热去功热容量}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -\frac{\mu_0 T \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H}{C_v + T \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H} \text{ 绝热去功的温度}$$

对玻璃瓶加热，升高温度（均温过程）  $m = \frac{Q}{\Delta T_H}$ 

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{C_v}{C_v + \mu_0 T} \mu_0 H$$

讨论：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H > \frac{C_v}{C_v + \mu_0 T} > 0$$

(1) 因  $\mu_0, C_v, C_H$  都大于零，所以  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H > 0$ 。  
 这说明在绝热条件下加热玻璃瓶时，将引起玻璃瓶内物质的温度下降，这称为绝热去功的负效应。

(2) 由绝热物理学可知，在降温过程中，固体的热容  $C_v = T^{-1}$ ，从而有  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{C_v}{C_v + T} < 0$  可见，温度降低，降温效果更好。

(3) 用这种方法已获得了 0.001K 的低温。

磁化强度增加后磁能高的关系

看气体极化

$$dU = Tds + \mu_0 HM - pdV$$

$$G = U - TS - \mu_0 HM + PV$$

$$dG = -SdT - \mu_0 H dm + Vdp$$

$$G = T + H + P$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} dH + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H} dP$$

$$\Rightarrow \begin{cases} -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H,P} \\ -\mu_0 H = \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,P} \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \text{类比 } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H} = \frac{\partial V}{\partial T} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{H,P}$$

描述压缩状态

↑

描述压缩  
伸缩状态



## 经典粒子

经典性  
轨迹运动  
可以分辨  
能量连续

## 量子描述

波粒二象性。

德布罗意关系:  $\lambda = h/w$ ,  $p = h/k$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 

## 不确定关系

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

↑ 动量不确定度  
坐标不确定度

## 波函数概念

 $\Psi = \Psi(x, p)$  不能同时有确定值。因此由  $\Psi^*(x, p) \Psi(x, p)$  表示在时刻  $t$  处粒子出现的概率密度。

## 状态的分类

经典粒子的运动状态称为量子态。由量子数表示，其数目为粒子的自由度数。全同性原理。

全同粒子不可分辨。

## 量子描述

$$\text{德布罗意假设 } \mu_2 = \pm \frac{e\hbar k}{2m}$$

$$\text{所以 } \Psi = \pm \sqrt{\frac{2\pi}{2mE}} e^{\pm i\frac{e\hbar k}{m} x}$$

## 一维自由粒子

自由粒子限制在区间  $[0, L]$  的一维量子态。  
 $L = n\lambda = \frac{n\hbar}{m}$  (状态数)。  
 $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi n}{L}$   
 $p = \hbar k = \frac{2\pi n \hbar}{L}$   
 $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{2\pi^2 n^2 \hbar^2}{L^2}$   
 $\Delta E = E_m - E_n = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (2n+1)$   
 $L \rightarrow \infty \Rightarrow \Delta E \rightarrow 0$ , 确定  $E$  时需要无限多

## 三维自由粒子

$$\left\{ \begin{array}{l} P_x = \hbar k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \\ P_y = \frac{2\pi}{L} m_y \\ P_z = \frac{2\pi}{L} n_z \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} = (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)^{1/2} \\ &= \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + m_y^2 + n_z^2) \end{aligned}$$

对于同一  $E$  的量子态，可包含多个量子态——能级简并。

## 线性谐振子

$$E = (n + \frac{1}{2}) \hbar w$$

若谐振子简并，一个能级又有多个量子态。

 $n=0$  时 1 个量子态。粒子状态与  $\mu$  之间傅立叶对应关系

$$d\Psi = dp_1 \cdots dp_n dp_{n+1} \cdots dp_{n+3}$$

1D:

2D:

$$d\Psi = dx dy dz dp_1 dp_2 dp_3$$

## 定义

$$D(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi \hbar}{h^3} (2\omega)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

V 内, 在到  $\varepsilon + d\varepsilon$  范围内自由粒子可能状态数  
单位能量间隔内态数  $\propto$  波数  $\varepsilon$

## 量子态数

$$\begin{aligned} d\Psi d\Psi' d\Psi'' &= \frac{L^3}{(2\pi \hbar)^3} dp_1 dp_2 dp_3 \\ &= \frac{V}{h^3} dp_1 dp_2 dp_3 \end{aligned}$$

$\uparrow$  三维  $h^3$  的相体积  
 $\uparrow$  相体积

## 在力学空间的可能状态数

$$V \frac{P^3}{h^3} \sinh(P/h)$$

eg. 一维自由粒子,  
 $P_x = \frac{2\pi \hbar}{L} n_x$

$$P_{max} - P_{min} = \frac{2\pi \hbar}{L} = \frac{h}{L}$$

eg. 三维谐振子,  
 $\varepsilon = (n_x + \frac{1}{2}) \hbar w$  对应一个能量级。

相体积等于所失面积为  $h$ 。若对动量方向不限制, 在  $V/h$  中, 粒子  $p = p + dp$  范围内

$$\int_0^{2\pi} dp \int_0^{\infty} \frac{V}{h^3} \frac{P^2 \sinh(P/h)}{h} dP = \frac{4\pi V}{h^3} P^3 dP$$

$$\hookrightarrow P = \sqrt{\frac{2mE}{h^2}}$$

$$\hookrightarrow dp = \sqrt{\frac{m}{2E}} dE$$

$$\Rightarrow \frac{4\pi V}{h^3} P^3 dP = \frac{2\pi V}{h^3} (2\omega)^{\frac{3}{2}} \int_E^\infty dE$$

## 系统微观运动状态到描述

2021年12月14日 星期二 上午9:45

全同粒子系统，近独立粒子系统

$$E = \sum_i E_i$$

玻尔兹曼系统

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{粒子可分辨} \\ \text{每个量子态上粒子数不唯一} \end{array} \right.$$

### 等概率原理

平衡状态，孤立系统。  
系统各可辨的微观状态出现概率相等的

确定宏观条件 N, E, V.

确定系统的微观状态要求确定每个粒子所处的量子态。

eg.  $\frac{N}{W}$  粒子， $\frac{W}{N}$  量子态。  
共  $\frac{W^N}{N!}$  个可能微现状态。

不可分辨的全同粒子系统

确定由全同近独立粒子组成的系统的微观状态归结为确定每一个量子态上的粒子数。

考虑全局性原理

#### ① 玻色系统

$\frac{N}{W}$   
自旋量子数为整数

$\left\{ \begin{array}{l} \text{粒子不可分辨} \\ \text{每个量子态上粒子数不限} \end{array} \right.$

#### ② 费米系统

$\frac{N}{W}$   
半整数

$\left\{ \begin{array}{l} \text{不可分辨} \\ \text{最多一个粒子(泡利原理)} \end{array} \right.$

## 分布和微观状态

2021年12月14日 星期二 上午10:27

系统有确定的 N, E, V 且为孤立系统, 系统有大量的微观态.

能级  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_L$

简并度  $w_1, w_2, \dots, w_L$

粒子数  $a_1, a_2, \dots, a_L$

有约束条件

$$\sum_i a_i = N, \quad \sum_i a_i \varepsilon_i = E$$

### ① 玻耳兹曼系统

{ 粒子可分辨.  
每个量子态上粒子数不限.

①  $a_1$  个粒子占据  $\varepsilon_1$  上  $w_1$  个量子态的占据方式数  $w_1^{a_1}$

② 各微波普遍在内, 系统总占据方式数  $\prod w_i^{a_i}$

③ 由于粒子可分辨, 两微波间有  $\frac{N!}{\prod a_i!}$  种安排方式

④ 系统分布的总微观状态数为:

$$\Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod a_i!} \prod w_i^{a_i}$$

e.g. 6个可分辨粒子, 2个能级,  $w_1=3, w_2=4$

$a_1=4, a_2=2$ , 总占据方式?

$$\begin{array}{cccccc} \varepsilon_1 & - & - & - & - & a_1=2 \quad 4^2 \\ \varepsilon_2 & - & - & - & - & a_2=4 \quad 3^0 \end{array}$$

若粒子不可分辨, 则有  $4^2 \cdot 3^4$  种.

即  $\prod w_i^{a_i}$

考虑粒子可分辨, 则有  $\frac{A_1!}{A_2! \cdot A_4!}$

↑ 排列  
↑ 同量子态内顺序

### ② 玻色系统

{ 粒子不可分辨.  
每个量子态上粒子数不受限制.

① 量子态数  $(w_L-1)!$

② 粒子数  $a_L!$

③ 若交换共有  $\frac{(w_L+a_L-1)!}{a_L!(w_L-1)!}$  种可能

$$\Omega_{BE} = \prod_i \frac{(w_i+a_i-1)!}{a_i!(w_i-1)!}$$

e.g. 6个玻色子, 两个能级,  $w_1=3, w_2=4$

$a_1=4, a_2=2$ .

$$\begin{array}{cccccc} \varepsilon_1 & - & - & - & - & a_1=4 \\ \varepsilon_2 & - & - & - & - & a_2=2 \end{array}$$

### ③ 费米系统

{ 粒子不可分辨  
每个量子态最多容纳1个粒子.

$w_1$  个量子态中选  $a_1$  个量子态.

$$C_{w_1}^{a_1} = \frac{w_1!}{a_1!(w_1-a_1)!}$$

$$\Omega_{FD} = \prod_i \frac{w_i!}{a_i!(w_i-a_i)!}$$

# 三种分布

2021年12月14日 星期二 上午10:37

## §6.6 玻耳兹曼分布

微观状态数是分布 $\{a_i\}$ 的函数，可能存在这样一个分布，它使系统的微观状态数最多。

根据等概率原理，微观状态数最多的分布，出现的概率最大，称为最可分布（最概然分布）。

玻耳兹曼系统粒子的最概然分布——玻耳兹曼分布。

麦克斯韦-玻尔兹曼分布。

### 一、玻尔兹曼分布的推导 (M.B. 系统)

1 写出分布及对应的微观状态数

$$\frac{\varepsilon_1}{\omega_1}, \frac{\varepsilon_2}{\omega_2}, \dots, \frac{\varepsilon_l}{\omega_l}, \dots \Omega_{MB} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

② 取对数，用斯特金公式化简。

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

斯特金近似公式

$$\ln(m!) = m \ln m - m \quad (m \gg 1)$$

代入得

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

③ 用拉格朗日乘子法求极值。

$$N = \sum_l a_l, \quad E = \sum_l \varepsilon_l a_l$$

$$\delta(\ln \Omega - \alpha N - \beta E) = \delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

$$\begin{aligned} \delta(\ln \Omega) &= - \sum_l (\ln a_l \delta a_l + \delta a_l) + \sum_l \ln \omega_l \cdot \delta a_l \\ &= \sum_l \ln \frac{\omega_l}{a_l} \delta a_l - \sum_l \delta a_l \end{aligned}$$

$$\sum_l \left[ \ln \frac{\omega_l}{a_l} \left( -1 - \alpha - \beta \varepsilon_l \right) \right] \delta a_l = 0$$

$$a_l = w_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

麦克斯韦-玻耳兹曼分布（玻耳兹曼统计学的最概然分布）

$\alpha, \beta$  由约束条件决定

$$N = \sum_l a_l = \sum_l w_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$E = \sum_l a_l \varepsilon_l = \sum_l \varepsilon_l w_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

## §6.7 玻色分布和费米分布

### 一、玻色分布

包含微观状态数目最大的分布出现的概率最大，是系统的最概然分布。

$$\Omega_{BE} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} \quad \omega_l + a_l - 1 \gg 1; \omega_l - 1 \gg 1$$

$$\ln \Omega_{BE} = \sum_l (\omega_l + a_l - 1) \ln(\omega_l + a_l - 1) - \sum_l (\omega_l - 1) \ln(\omega_l - 1) - \sum_l a_l \ln a_l$$

$$\delta \ln \Omega_{BE} \approx \sum_l \delta a_l [\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l]$$

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0 \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

$$\delta[\ln \Omega_{BE} - \alpha N - \beta E] \approx \sum_l \delta a_l \left[ \ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l \right] = 0$$

② 取对数，用斯特金公式化简。

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

斯特金近似公式

$$\ln(m!) = m \ln m - m \quad (m \gg 1)$$

代入得

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

$$\ln \frac{\omega_l + a_l}{a_l} - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0 \quad \frac{\omega_l + a_l}{a_l} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_l}$$

$$\omega_l + a_l = a_l e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \quad \omega_l = a_l (e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1)$$

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

此式给出了玻色系统粒子的最概然分布，称为 玻色分布。

### 二、费米分布

费米分布的推导略。

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

### 三种分布的关系

$$a_l = \frac{w_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} \quad \text{if } e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} \gg 1 \quad a_l = w_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

$$\text{if } \frac{a_l}{w_l} \ll 1 \quad \text{neg}$$

极限时，分布相同，但微观状态数不同。

### 热力学量的统计表达式

2020-09-12 周五 20:00-21:30

基础系统和满足经典极限条件 ( $m \gg \alpha_i$ )

的玻尔兹曼分布遵从假定:

$$N = \sum_i \alpha_i = \sum_i m_i e^{-\beta E_i}$$

引入自由度数概念:

$$\begin{cases} Z, \text{总粒子数}, \\ Z = \sum_i Z_i, \\ N = e^{-\beta E} Z, \end{cases}$$

热力学函数

① 内能

$$\begin{aligned} U &= \sum_i \alpha_i = \sum_i m_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E} \sum_i m_i e^{-\beta E_i} \\ &= e^{-\beta E} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i m_i e^{-\beta E_i} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z, \\ &= -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \end{aligned}$$

② 广义力 Y

$$dW = \sum_i Y_i dy_i$$

$Y = \frac{\partial S}{\partial Y_i}$

$$Y = \sum_i \frac{\partial S}{\partial y_i} \alpha_i = \sum_i \frac{\partial S}{\partial y_i} m_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E} \sum_i \frac{\partial S}{\partial y_i} m_i e^{-\beta E_i}$$

$$= \frac{N}{Z} (-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \frac{\partial S}{\partial y_i} m_i e^{-\beta E_i}) = \frac{N}{Z} (-\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial S}{\partial y_i}) Z, \\ = -\frac{N}{Z} \frac{\partial^2 S}{\partial y_i \partial \beta} Z.$$

设  $y_i = V$ ,  $Y = -p$  时  $Y$  为压强

$$p = \frac{N}{V} \frac{\partial S}{\partial V}$$

③ 广义功和热量

$$dW = Y dy = dy \geq \frac{\partial}{\partial y} \alpha_i = \sum_i \alpha_i dy_i$$

因此:

$$U = \sum_i \alpha_i \alpha_i$$

$$\begin{aligned} dU &= \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \sum_i \alpha_i \alpha_i dy_i \\ &= \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \sum_i dy_i \alpha_i + \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \sum_i \alpha_i dy_i \\ &\quad \downarrow \text{部分不变} \quad \downarrow \text{部分改变} \\ &\quad \text{部分不变} \quad \text{部分不变} \end{aligned}$$

玻耳兹曼关系

$$\begin{cases} N = e^{-\beta E}, \\ U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \end{cases}$$

④ 自由能 F

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - NkT \ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} - NkT \ln Z + NkT \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= -NkT \ln Z, \end{aligned}$$

满足经典极限的玻尔兹曼 (黄米) 系统

$$\begin{cases} U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \\ Y = -\frac{N}{P} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z, \\ N = e^{-\beta E}, \\ Z = \sum_i \alpha_i e^{-\beta E_i} \end{cases}$$

微状态数

$$\begin{aligned} d\Omega &= dU - Y dy \\ &= -N \beta \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + \frac{\partial}{\partial y} \ln Z \right) dy \\ &= -N \beta d\ln Z - N \frac{\partial \ln Z}{\partial y} dy \\ &= -N \beta d\ln Z + N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} dy \\ &= N \beta d\ln Z - N \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} dy \\ &\quad \downarrow \text{部分不变} \\ &\quad \text{部分不变} \end{aligned}$$

$$\therefore S = k \left[ N \ln N + \sum_i \alpha_i \ln \alpha_i - \frac{\partial}{\partial \beta} \alpha_i \ln \alpha_i \right] = k \ln Z$$

$$F = -NkT \ln Z + kT \ln N!$$

eq1.  $P = -\sum_i \alpha_i \frac{\partial}{\partial V}$

$$\alpha_{mfp,0} = \frac{P}{Zm} = \frac{1}{Zm} (2\pi k)^2 (m^2 + m_y^2 + m_z^2)$$

即  $P = \frac{2m}{3V}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial V} &= \frac{1}{Zm} (2\pi k)^2 (m^2 + m_y^2 + m_z^2) \cdot \frac{2V^{-\frac{3}{2}}}{3V} \\ &= \frac{2\pi k^2}{m} (m^2 + m_y^2 + m_z^2) \cdot \frac{2}{3} V^{-\frac{1}{2}} \\ &= \frac{2\pi k^2}{m} (m^2 + m_y^2 + m_z^2) \cdot V^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U &= \sum_i \alpha_i \alpha_i \\ &= \frac{2\pi k^2}{m} (m^2 + m_y^2 + m_z^2) \cdot \frac{2}{3} \alpha_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} eq2. \quad P &= -\sum_i \alpha_i \frac{\partial}{\partial V} = -\frac{U}{\frac{2\pi k^2}{m} (m^2 + m_y^2 + m_z^2) \cdot \frac{2}{3} V} \\ &= \frac{U}{\frac{2\pi k^2}{m} L^3} \cdot \frac{2}{3} L^{-2} \\ &= \frac{2U}{3L^3} = \frac{2U}{3V} \end{aligned}$$



## 推导理想气体物态方程

- 球气体  $\alpha_1 \gg w_1$ , 遵从玻尔兹曼分布

$$\text{单个粒子数} \quad \xi = \frac{1}{2\pi m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在相空间  $dxdydz dp_x dp_y dp_z$  中占有  $\xi$  的部分

运动状态数 目为  $w_1 = \frac{dxdydz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$

$$Z_1 = \sum_i w_i e^{-\mu_k T} = \sum_i \frac{dxdydz dp_x dp_y dp_z}{h^3} e^{-\mu_k T}$$

$$= \frac{V}{h^3} \iiint dxdydz \iiint e^{-\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

$$= \frac{V}{h^3} \left( \frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^3$$

$$= V \left( \frac{2\pi m}{h^2 p} \right)^{\frac{3}{2}}$$

与  $V$  无关  
得  $e^{-\mu_k T} = \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m}{h^2 p} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1$

①  $\frac{N}{V}$  很小  $\Rightarrow$  气体稀薄.

②  $T$  很高

③ 分子质量  $m$  很大.

另一种表达方式

$\frac{N}{V} \gg 1$   
 $\Rightarrow \left( \frac{V}{N} \right) \left( \frac{2\pi m}{h^2 p} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1$   
分子的平均速率很大  $\lambda = \frac{2\pi}{h} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \approx \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$   
 $\Rightarrow \left( \frac{h}{\lambda} \right)^2 \gg N \left( \frac{1}{2\pi m k T} \right)^{\frac{3}{2}}$

经典极限条件: 气体十分稀薄时满足

最大熵密度的平均热焓  $\bar{H}$

$$\text{压强 } P = \frac{N}{h^3} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial V} = \frac{N}{h^3} \frac{\partial}{\partial V} \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2 p} \right) \right]$$

$$= \frac{N}{h^3} \frac{\partial \ln V}{\partial V}$$

$$\Rightarrow PV = NkT \quad \text{对 } \text{对 } PV = NRT$$

$$Nk = NR$$

$$\Rightarrow k = \frac{R}{N_A}$$

eq 2. ① 从  $N$  个原子中选  $n$  个  $C_n^N$

球壁碰撞数  $C_n^N$

$$J_n = (C_n^N)^n$$

$$S = k \ln J_n = 2k \ln C_n^N$$

②  $F = \mu u - TS$

$$= \mu u - 2kT \ln \frac{N!}{(N-n)! (N-n)!^{N-n}}$$

$$= \mu u - 2kT \left[ \frac{1}{2} \ln (N-n) + \frac{1}{2} \ln (N-n) - \frac{1}{2} \ln (N-n) - (N-n) \ln (N-n) \right]$$

$$\text{平衡时 } \frac{\partial F}{\partial n} = 0.$$

$$u + (N-n+1) \cdot 2kT + 2kT \left[ \ln (N-n) + 1 \right] = 0.$$

$$u = \frac{N}{e^{2kT} + 1} \approx Ne^{-\frac{2kT}{N}}$$











## 麦克斯韦速度分布律

2021年1月21日 星期四 上午10:32

玻耳兹曼分布 N个分子体积为V

分子平均平动动能:  $E = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)$  ①

平均状态函数:  $w = \frac{N}{V!} dP_x dP_y dP_z$  ②

玻耳兹曼分布:  $a = w e^{-E/kT}$  ③

体积Vn, 平均动能在  $dP_x dP_y dP_z$  范围内的分子数:

$$n = \frac{V}{V!} e^{-E/kT} dP_x dP_y dP_z$$
 ④

对称性, 防止重复, 简并度: 3/2!

$$a = \frac{V}{V!} e^{-E - \frac{3}{2}kT} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) dP_x dP_y dP_z$$
 ⑤

求解公式:

$$N = \frac{V}{V!} \iiint e^{-E - \frac{3}{2}kT} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)^{\frac{1}{2}} dP_x dP_y dP_z$$
 ⑥

$$\text{有积分 } \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$
 ⑦

$$\text{故 } N = \frac{V}{V!} e^{-E - \frac{3}{2}kT} (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}}$$
 ⑧

$$\therefore e^{-E} = \frac{N}{V} (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}}$$
 ⑨

将⑨回代到 ⑤:

$$a = N (\frac{1}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} dP_x dP_y dP_z$$

麦克斯韦分布

$$\begin{cases} P_x = mV_x \\ P_y = mV_y \\ P_z = mV_z \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dP_x = m dV_x \\ dP_y = m dV_y \\ dP_z = m dV_z \end{cases}$$

$$a = N (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)} dV_x dV_y dV_z$$

$$\frac{a}{V} = \frac{N}{V} (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(V_x^2 + V_y^2 + V_z^2)} dV_x dV_y dV_z$$

$$f(v_x, v_y, v_z) = e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

气体分子速率分布:

$$f(v_x, v_y, v_z) dV_x dV_y dV_z = N (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} \sin v dV_x dV_y dV_z$$

积分得

$$\int_0^{+\infty} dv_x \int_0^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} dv_z N (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^2 \sin v dV_x dV_y dV_z$$

$$= 4\pi (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^2 dv = f(v) dv$$

单位体积内, 速率在 dv 范围内的分子数

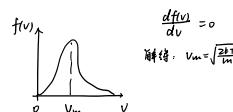
$f(v) dv$  为麦克斯韦速率分布函数

$$\text{满足 } \int_0^{+\infty} f(v) dv = \int_0^{+\infty} 4\pi (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} v^2 \sin v dv = n$$

$$w(v) = f(v) / \int_0^{+\infty} f(v) dv = f(v) / n$$

物理量单位转换.

最概然分布



$$\text{平均速率 } \bar{v} = \int v w(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\text{方均根速率 } v_r = \sqrt{\int v^2 w(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

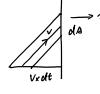
$$\text{最可几速率 } v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

碰撞数

单位时间碰撞单位面积器壁上的分子数

$\frac{dC}{dt} \frac{dA}{da} dt = dt \text{ 内, 碰撞 } dA \text{ 面积上 } v \text{ 速速率在 } dv_x dv_y dv_z \text{ 范围内分子数}$

单位时间, 面积, 在速率  $dv_x dv_y dv_z$  范围内的分子数



柱体体积  $v dv da$

$$dv da dt = f(v) dv dv_y dv_z \cdot v_x dt da.$$

单位体积内速率范围内的分子数.

$f(v) dv$ .

$$T = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_0^{+\infty} f(v) dv_x$$

$$= n (\frac{m}{2\pi kT})^{\frac{3}{2}} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT} v^2} dv \right]^3$$

$$= n (\frac{kT}{2\pi m})^{\frac{3}{2}} = \frac{n}{V} \sqrt{\frac{8\pi kT}{m}}$$

$$= \frac{n}{V} \bar{v}$$

$$eq. \quad \frac{E_1 - E_2}{V_1 - V_2} = k \bar{v} = \frac{n}{V} \bar{v} = \frac{n}{V} \bar{v}$$

$$\text{动量守恒 } m \bar{v}_1 = m \bar{v}_2 + m \bar{v}_3$$

$$\text{能量守恒 } E = \frac{1}{2} m \bar{v}_1^2 + \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2 + \frac{1}{2} m \bar{v}_3^2$$

$$\text{速度 } v_i = \frac{v_1 - v_2}{2} + \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2 - \frac{1}{2} m \bar{v}_3^2$$

$$= \bar{v} \bar{v}_2 + \bar{v} \bar{v}_3 - \frac{1}{2} m \bar{v}_3^2$$

$$v_0 = \bar{v} - \bar{v}_2 = \bar{v} - \frac{1}{2} m \bar{v}_2$$

速度在  $dv_2$  之间的概率分布

$$e^{-\frac{m}{2kT} v_2^2} dv_2$$

$$\text{将 } \bar{v} = \frac{v_1 - v_2}{2} + \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2$$

$$dv_2 = C \frac{dv_2}{m} \text{ 带入上式得新的概率分布}$$

$$e^{-\frac{m}{2kT} \frac{(v_1 - v_2)^2}{4} - \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2} \cdot \frac{C}{m} dv_2$$

$$1/2 - v_2.$$

$$\int_0^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT} \frac{(v_1 - v_2)^2}{4} - \frac{1}{2} m \bar{v}_2^2} \cdot \frac{C}{m} dv_2$$

## 考式模型.

高密度  
P. S. 关系  
碰撞频率  
速度分布  
能量分布

## 能量均分定理

2021年12月24日 星期五 上午8:24

对温度为T的平衡状态的经典系统，能量

甲-平分项的值为  $\frac{1}{2}kT$

系统麦氏概率分布

粒子重心运动状态数  $\frac{\Delta W}{h^3} = \frac{1}{h^3} dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r$

经典粒子连续，则  $\Delta W$  的体积范围内粒子数为

$$a = \frac{\Delta W}{h^3} e^{-\alpha - \beta E}$$

$$= \frac{1}{h^3} e^{-\alpha - \beta E} dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r$$

$$= \frac{N}{Z h^3} e^{-\beta E} dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r$$

$$\text{在 } \Delta W \text{ 内分子概率 } \frac{a}{N} = \frac{1}{Z h^3} e^{-\beta E} dp_1 \cdots dp_r dq_1 \cdots dq_r$$

$$\text{归一化条件 } \int \frac{a}{N} = 1 = w(p, q)$$

能量表达式任一平方项的平均值。

## 应用

### 单原子

平动动能  $\frac{3}{2}kT$

总内能  $\frac{3}{2}NkT$

热容热容量  $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = \frac{3}{2}Nk$

定压热容量  $C_P = C_V + nR = \frac{3}{2}Nk + nkNA = \frac{5}{2}Nk$

### 双原子

$$E = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2I}(P_\theta^2 + \frac{1}{sin\theta^2}P_\phi^2) + \frac{1}{2\mu}P_r^2 + u(r)$$

↑ 平动动能

↑ 转动能量

↑ 相对运动

↑ 互作势能

$m = m_1 + m_2$  : 质量之和。

$I = \mu r^2$  转动惯量。

$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  约化质量。

$$\varepsilon = \frac{5}{2}kT$$

$$U = \varepsilon N = \frac{5}{2}NkT$$

$$C_V = \frac{5}{2}Nk$$

$$C_P = \frac{5}{2}Nk + nR = \frac{7}{2}Nk$$

### 固体热容量

在平衡位置简谐振动

$$\text{原子-键自由度上 } \varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2$$

$$\text{3个自由度 } \frac{1}{2}kT \times 6 = 3kT$$

$$N个原子 \quad U = 3NkT$$

$$\Rightarrow C_V = 3Nk$$

$$C_P = C_V + \frac{T V \alpha^2}{k_T} = 3Nk + \frac{T V \alpha^2}{k_T}$$

