



Thermology

热学 - 期末复习

Version 1.4.2

容与

rongyu221104@163.com

Typeset with L^AT_EX

1 导论

温标

$$T(p) = 273.16 \text{ K} \cdot \frac{p}{p_{\text{tr}}} \quad (1)$$

其中 p_{tr} 为气体在 273.16 K 的压强.

理想气体状态方程

$$pV = \nu RT \quad p = nkT \quad (2)$$

其中普适气体常量: $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, Boltzmann 常量: $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

理想气体压强公式

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_t \quad (3)$$

分子热运动平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad (4)$$

理想气体分子间平均距离

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (6)$$

1. 分子固有体积修正: $p \rightarrow \infty, V_m \rightarrow b$

2. 分子间吸引力修正: $\Delta p_i = \frac{2\Delta kn\bar{v}}{6} = \frac{n^2 K \bar{v}}{3} = \frac{N_A^2 K \bar{v}}{3V_m^2} = \frac{a}{V_m^2}, p_{\text{内}} = p_{\text{壁}} + \frac{a}{V_m^2}$

非 1 mol 气体的 Van der Waals 方程

$$\left(p + \nu^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT \quad (7)$$

2 平衡态分子动理论

Maxwell 速率分布

$$f(v) = 4 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (8)$$

典型速度值

1. 最概然速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (9)$$

2. 平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (10)$$

3. 方均根速率

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (11)$$

气体分子碰壁数

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} \quad (12)$$

能量均分原理: 每个自由度的平均动能为 $\frac{1}{2}kT$.

理想气体内能

$$\begin{aligned} U &= \nu \cdot \frac{i}{2}RT \\ dU &= C_V dT = \nu C_{V,m} dT \end{aligned} \quad (13)$$

3 非平衡态理论

Newton 黏性定律

1. 黏性力

$$F = -\eta \frac{du}{dz} S \quad (14)$$

2. 动量流密度

$$J_P = -\eta \frac{du}{dz} \quad (15)$$

热传导 Fourier 定律

1. 热流

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz} S \quad (16)$$

2. 热流密度

$$J_T = -\kappa \frac{dT}{dz} \quad (17)$$

碰撞截面

$$\sigma = \pi d^2 = \frac{1}{4}\pi(d_1^2 + d_2^2) \quad (18)$$

平均碰撞频率

$$\bar{Z} = n\bar{v}_{12}\sigma = \sqrt{2}n\bar{v}\sigma \quad (19)$$

平均自由程

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (20)$$

4 热力学第一定律

热力学第一定律

$$Q = \Delta U + A \quad (21)$$

微分形式:

$$dQ = dU + p dV \quad (22)$$

焓

$$H = U + pV = U + \nu RT \quad (23)$$

可逆过程	等温	等容	等压
热量 Q	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$\nu C_{V,m} \Delta T$	$\nu(C_{V,m} + R) \Delta T = \nu C_{P,m} \Delta T$
内能变化 ΔU	0	$\nu C_{V,m} \Delta T$	$\nu C_{V,m} \Delta T$
做功 A	$\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	0	$p \Delta V = \nu R \Delta T$

绝热方程

$$pV^\gamma = C \quad (24)$$

其中, 比热容比:

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} \quad (25)$$

多方过程方程

$$pV^n = C_1 \quad TV^{n-1} = C_2 \quad T^n p^{1-n} = C_3 \quad (26)$$

$$\begin{cases} \text{等温: } pV = C & \Rightarrow n = 1 \\ \text{等体: } V = C & \Rightarrow n \rightarrow \infty \\ \text{等压: } p = C & \Rightarrow n = 0 \\ \text{绝热: } pV^\gamma = C & \Rightarrow n = \gamma \end{cases}$$

可逆过程	绝热	多方
热量 Q	0	$\nu(C_{V,m} - \frac{R}{n-1}) \Delta T = \nu \frac{\gamma-n}{1-n} C_{V,m} \Delta T$
内能变化 ΔU	$\nu C_{V,m} \Delta T = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma-1} = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{\gamma-1}$	$\nu C_{V,m} \Delta T$
做功 A	$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma} = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{1-\gamma}$	$\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-n} = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{1-n}$

可逆过程	等温	等容 $C_{V,m}$	等压 $C_{P,m}$	绝热	多方 $C_{n,m}$
摩尔热容	∞	$\frac{i}{2}R = \frac{R}{\gamma - 1}$	$\frac{i+2}{2}R = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$	0	$\frac{\gamma - n}{1 - n}C_{V,m}$

热机效率

$$\eta = \frac{A_{\text{净}}}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} \quad (27)$$

Carnot 循环

$$\eta_C = 1 - \frac{T_{\text{低温}}}{T_{\text{高温}}} \quad (28)$$

制冷效率

$$w = \frac{Q_{\text{吸}}}{A_{\text{净}}} = \frac{Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}} - Q_{\text{吸}}} \quad (29)$$

Carnot 逆循环

$$w_C = \frac{T_{\text{低温}}}{T_{\text{高温}} - T_{\text{低温}}} \quad (30)$$

5 热力学第二定律

Clausius 表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体, 而不产生其他影响.

Kelvin 表述: 不可能从单一热源吸热使之完全变为功, 而不产生其他影响.

Carnot 定理

$$\eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_{\text{低温}}}{T_{\text{高温}}} \quad (31)$$

Clausius 不等式

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (32)$$

Clausius 熵 (热温商)

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Delta S = \int \frac{dQ}{T} \quad (33)$$

理想气体的熵变计算 $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \nu C_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + \nu C_{P,m} \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned} \quad (34)$$

过程	等温	等容	等压	绝热
熵变	$\nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$ (可逆: $\Delta S = \frac{Q}{T}$)	$\nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$	$\nu C_{P,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$	0 (不可逆: $\Delta S \neq 0$)

热力学基本方程

$$dU = T dS - p dV \quad (35)$$

p - V 图 & T - S 图

$$\begin{cases} A = \int p dV & (p-V \text{ 图}) \\ Q = \int T dS & (T-S \text{ 图}) \end{cases} \quad (36)$$

对于循环过程:

$$\begin{cases} \oint p dV = A_{\text{净}} \\ \oint T dS = Q_{\text{净}} \end{cases} \quad (37)$$

$$\oint dU = 0 \implies Q_{\text{净}} = A_{\text{净}} \quad (38)$$

即 p - V 图与 T - S 图中封闭曲线所围面积均等于循环过程做的净功, 顺时针为正循环, $A_{\text{净}} > 0$, 净功也等于净吸热量.

熵增原理: 绝热独立系统, 经过某一过程, 总体 $\Delta S \geq 0$.

Boltzmann 熵 (Boltzmann 关系)

$$S = k \ln \Omega \quad (39)$$

6 物态与相变

液体表面张力系数

$$F = \sigma l \quad dW = \sigma dS \quad (40)$$

弯曲液面压强差 (Laplace 公式)

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$$

毛细现象毛细管内液面高度变化 (Jurin 公式)

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r} \quad (41)$$

Clapeyron 方程 (汽化热 L_v , 熔化热 L_m , 升华热 L_s)

1. 气液相变

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(V_g - V_l)} \quad (42)$$

2. 固液相变

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(V_l - V_s)} \quad (43)$$

3. 固气相变

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T(V_g - V_s)} \quad (44)$$

饱和蒸汽压与温度的关系式 ($V_g \gg V_l$)

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &\approx \frac{L_v}{TV_g} = \frac{pL_v}{\nu RT^2} \\ \implies \ln \frac{p}{p_0} &= -\frac{L_v}{\nu R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \end{aligned} \quad (45)$$

Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (49)$$