

热学

一、状态量、动能

1. 理想气体状态方程

$$PV = \frac{M}{\mu} RT \quad \mu: \text{摩尔质量} \quad R = \frac{P_0 V_m}{T_0} = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$PV = \nu RT \quad \nu: \text{物质的量} \quad \nu = \frac{M}{\mu} = \frac{N}{N_A}$$

$$PV = \frac{N}{N_A} RT \quad P = n K_B T \quad \text{玻尔兹曼常数 } K_B = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

↓
分子数密度 $\frac{N}{V}$

2. 统计假设

1) 分子空间分布均匀 $n = \frac{N}{V}$ 2) 运动各向同性

⇒ 沿各方向平均分子数相等; 速度沿各方向分量的平均值相等

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \Rightarrow \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$$

3. 微观假设

1) 同类分子大小质量相同, 每个分子可看成质点, 体积忽略

2) 分子遵循牛顿定律, 只发生完全弹性碰撞

3) 分子间其它相互作用忽略

4. 压强公式 (由2,3推出) 适用于单原子分子

对 A_1 面 分子 i 受冲量 $I_i' = -2m v_{ix}$

A_1 面受冲量 $I_i = 2m v_{ix}$

i 分子来回一次需时间 $T = \frac{2l_1}{v_{ix}}$ 碰撞频率 $\nu = \frac{1}{T}$

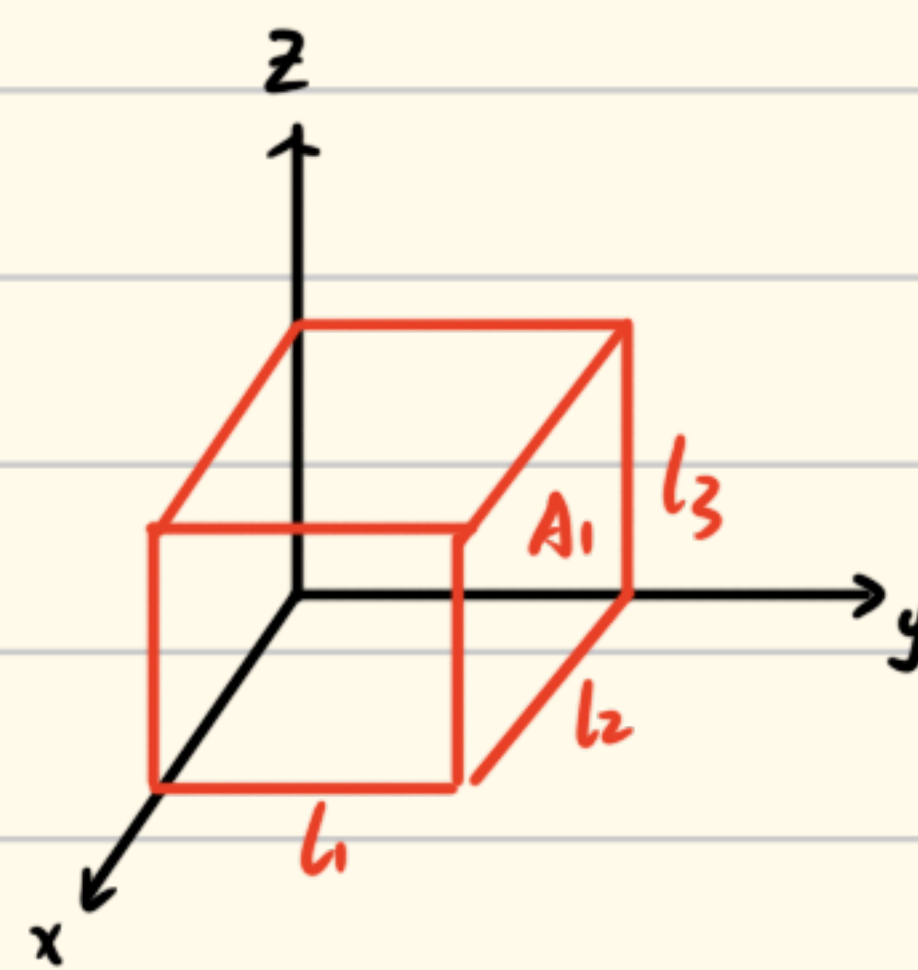
单位时间 i 分子对 A_1 冲量 $I_i \nu = f_i = \frac{m v_{ix}^2}{l_1}$

单位时间 N 个分子对 A_1 面冲量 $F = \sum_{i=1}^N f_i = \sum_{i=1}^N \frac{m v_{ix}^2}{l_1}$

A_1 面压强 $p = \frac{F}{S_{A_1}} = \frac{F}{l_2 l_3} = \frac{m}{V} \sum v_{ix}^2 = mn \overline{v_x^2}$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{3} mn \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_t}$$

$$\overline{\epsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \text{ (平均动能)}$$



5. 温度与动能

$$\begin{cases} \text{压强 } p = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_t} \\ \text{状态方程 } p = n K_B T \end{cases} \Rightarrow \overline{\epsilon_t} = \frac{3}{2} K_B T \text{ (平均平动动能)}$$

温度是分子平均平动动能的量度

6. 方均根速率 (与平均速率 \bar{v} 不同)

$$\text{由 } \overline{\epsilon_t} = \frac{3}{2} K_B T \Rightarrow \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} K_B T$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 K_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{\mu}}$$

推论: 温度不变, 分子质量越大, 方均根速率越小

二、气体动理论

1. 自由度

n 原子分子, $i_m = 3n$

单原子分子 $i = 3$ 如: He 氦气

刚性双原子分子 $i = 3 + 2 = 5$ 如: O_2

非刚性双原子分子 $i = 3 + 2 + 1 = 6$ $T < 500K$, 分子内振动略

平动 转动 振动

2. 能量均分定理

$$\bar{\epsilon}_t = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 \quad (\text{只有平动})$$

定理: 平衡态气体每个自由度都有相同的平均能量 $\frac{1}{2} k_B T$

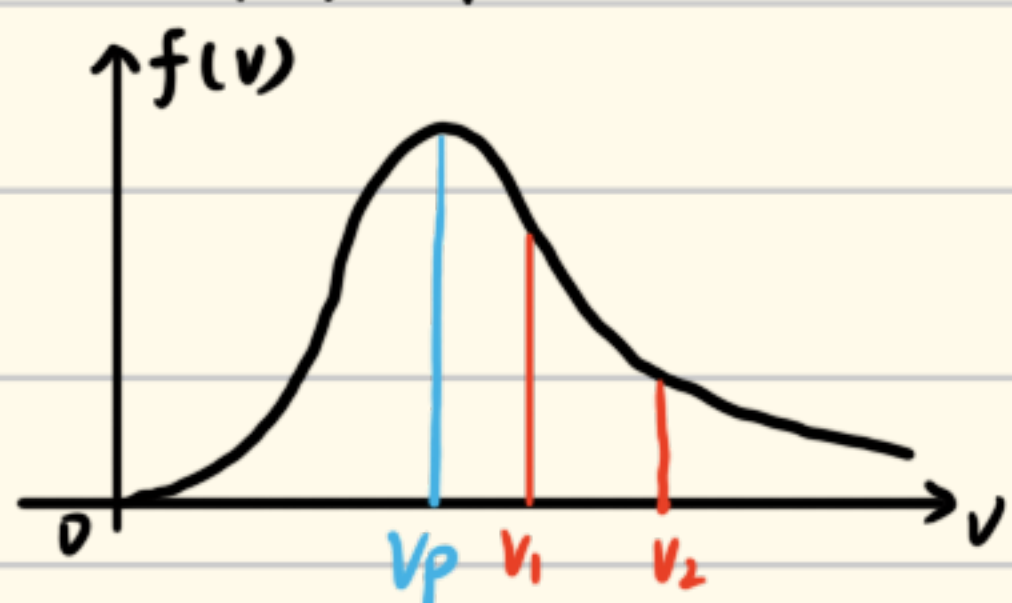
$$\Rightarrow \text{分子平均总动能 } \bar{\epsilon}_k = \frac{i}{2} k_B T$$

3. 内能: 全部微观粒子的能量总和

$$1 \text{ mol 理想气体 } E_m = \frac{i}{2} RT$$

$$\text{质量 } M \text{ 气体 } E_m = \frac{M}{\mu} \cdot \frac{i}{2} RT = \frac{i}{2} \nu RT$$

4. 速率分布



定义: v 到 $v+dv$ 分子数比率

$$\frac{dN}{N} = f_T(v) dv \quad f(v) = \frac{dN}{N dv}$$

$$\text{归一化条件 } \int_0^\infty f(v) dv = 1$$

$$v_1 \sim v_2 \text{ 分子数 } \frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

$$\text{平均速率 } \bar{v} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv} \quad \text{方均根速率 } \bar{v} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} v^2 f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

v_p : 最可几 (最概然) 速率 极值点

5. 麦克斯韦速率分布

无外力, 无外场的平衡态理想气体的速率分布函数

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \int_0^\infty f(v) dv = 1$$

$$\sqrt{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

$$\text{得 } \sqrt{v^2} : \bar{v} : v_p = \sqrt{3} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{2} \approx 1.73 : 1.60 : 1.41$$

单分子质量

都正比于 $\sqrt{\frac{T}{m}}$

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\Rightarrow f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{v^2}{v_p^3} \cdot e^{-v^2/v_p^2}$$

6. 玻尔兹曼分布律

$$\text{分子数密度 } n = n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}}$$

$$dN = n_0 \left(\frac{u}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz$$

$$\text{重力场中 } n(h) = \frac{p_0}{k_B T} e^{-\frac{\rho_0 g h}{RT}}$$

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{\rho_0 g h}{RT}}$$

7. 分子平均自由程

$$A \text{ 以相对速率 } u \text{ 运动 } \bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$$

$$\text{平均碰撞频率 } \bar{z} \propto \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v}$$

$$\Delta t \text{ 内分子平均走过 } \bar{v} \Delta t, \text{ 碰撞 } \bar{z} \Delta t$$

$$\text{平均自由程 } \lambda = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

8. 实际气体状态方程

b 为分子固有体积的 4 倍

$$p_0(V_0 - nb) = RT \quad (\text{体积修正})$$

$$\text{压强修正 } p = \frac{RT}{V - nb} - p_{\text{内}} \quad p_{\text{内}} = \frac{a}{V^2}$$

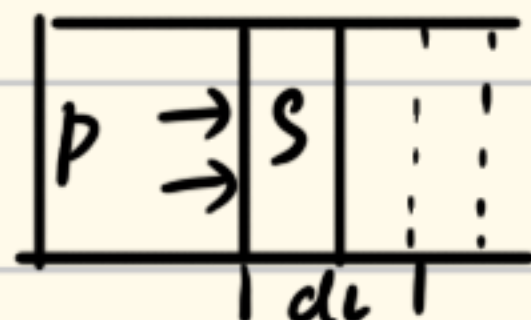
a, b 由实验确定

$$\text{范德瓦耳斯方程 } (p + a\frac{v^2}{V^2})(V - nb) = \nu RT$$

三. 热力学第一定律与准静态过程

1. 准静态过程: 过程中的任意时刻, 系统都无限接近于平衡态

2. 气体推动活塞做功: $dW = Fdl = pSdl = p dV$



$$W_{ac} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (\text{过程量, 非状态函数})$$

3. 热力学第一定律: 系统从外界吸收的热量 Q 与外界对系统做功 A 之和,

等于系统内能的增量 ΔE

$$\Delta E = Q + A$$

$$dQ = dE + p dV$$

4. 等体(容)过程

吸热只用于升温

$$dV = 0 \quad dQ_V = dE = \nu \frac{i}{2} R dT$$

$$\text{等体摩尔热容 } C_{V,m} = \frac{dQ_V}{\nu dT} = \frac{i}{2} R$$

$$\text{内能增量 } \Delta E = \nu C_{V,m} \Delta T$$

5. 等压过程

体积由 V_1 变化至 V_2 , 对外做功 $W_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1)$

$$Q_p = \Delta E + p(V_2 - V_1)$$

吸热用于升温 and 对外做功

$$= \nu (C_{V,m} + R) T$$

$$dQ_p = \nu (C_{V,m} + R) dT \quad \therefore C_{p,m} = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{dQ_p}{dT} = C_{V,m} + R = (\frac{i}{2} + 1)R \quad (\text{迈耶})$$

$$\text{理想气体摩尔热容比 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i}$$

6. 等温过程

吸热只用于对外做功

$$dT = 0, dE = 0 \quad Q_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad \text{又 } p = \frac{\nu RT}{V}$$

$$Q_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$C_T = \frac{dQ}{\nu dT} \rightarrow \infty$$

7. 绝热过程

没有从外界吸热, 没有热交换

$$dQ = \nu C_{V,m} dT + p dV = 0$$

$$pV^\gamma = \text{const} \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{R}{C_{V,m} - R} \quad p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = \text{const}$$

$$W_Q = -\nu C_{V,m} (T_2 - T_1) = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$$

8. 多方过程

$$pV^n = \text{const}$$

$$C_m = \frac{dQ}{\nu dT} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = \frac{R}{\gamma-1} - \frac{R}{n-1} = \frac{n-\gamma}{(n-1)(\gamma-1)} R$$

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$$

$1 < n < \gamma$, 热容 $C < 0$ 是可能的 (恒星演化初期)

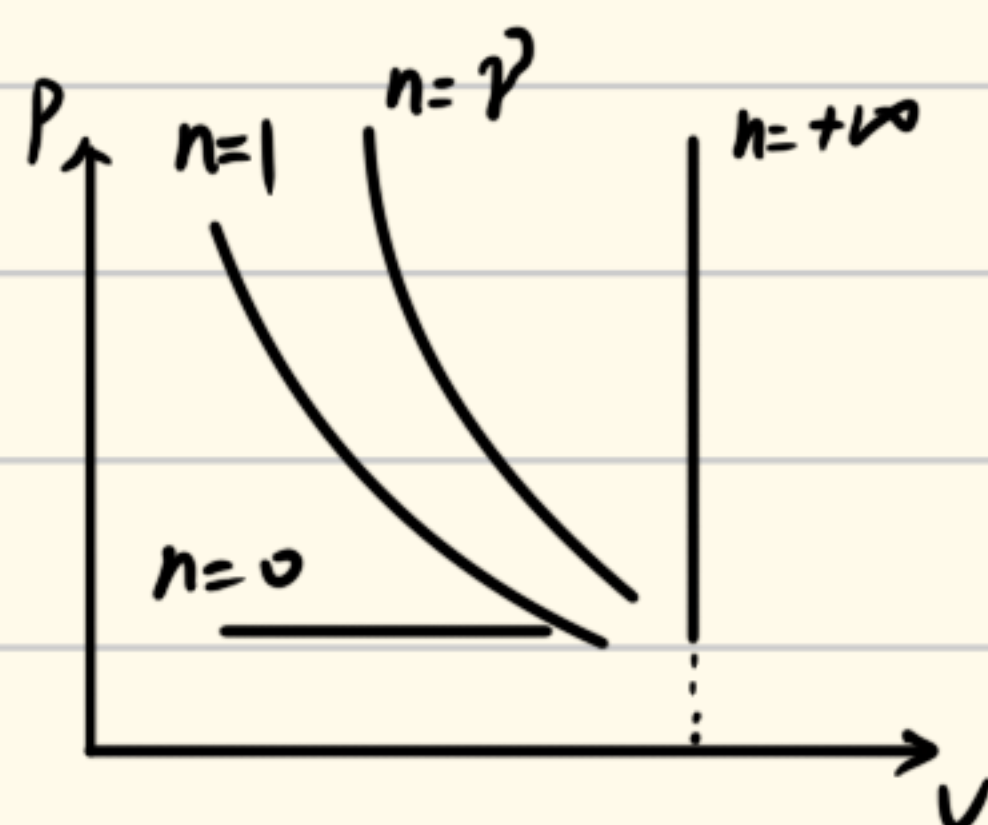


表 8.3 理想气体的几种多方过程

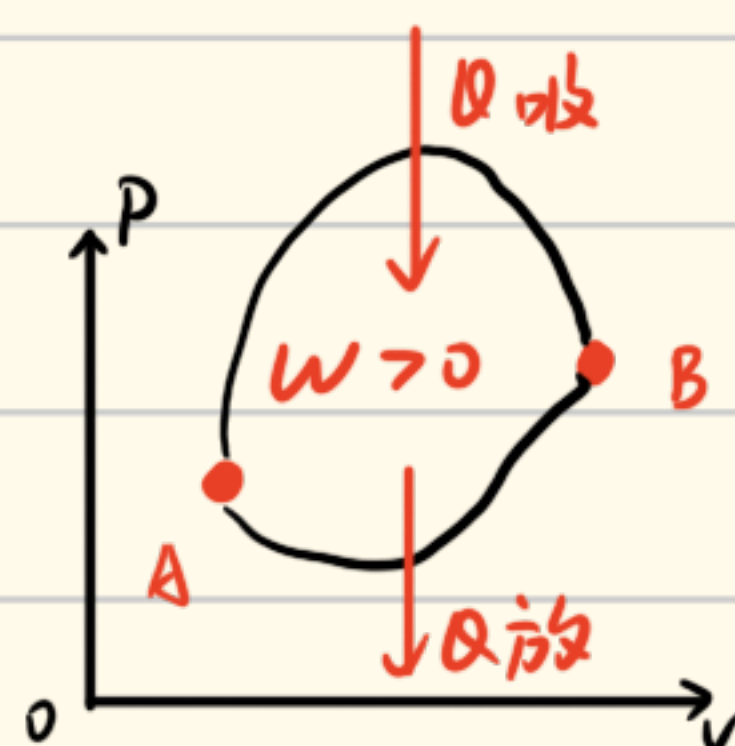
过程名称	等压过程	等温过程	绝热过程	等体过程	多方过程
多方指数	0	1	γ	$\pm\infty$	n
过程方程	$\frac{V}{T} = \text{常量}$	$pV = \text{常量}$	$pV^\gamma = \text{常量}$	$\frac{p}{T} = \text{常量}$	$pV^n = \text{常量}$
p - V 曲线斜率	$-0\left(\frac{p}{V}\right)$	$-1\left(\frac{p}{V}\right)$	$-\gamma\left(\frac{p}{V}\right)$	$-(\pm\infty)\left(\frac{p}{V}\right)$	$-n\left(\frac{p}{V}\right)$
摩尔热容	$C_{p,m}$	$\pm\infty$	0	$C_{v,m}$	$C_m = \frac{n-\gamma}{n-1}C_{v,m}$
气体对外界所做的功 ($-A$)	$p\Delta V = \nu R\Delta T$	$\nu RT \ln \frac{V_b}{V_a} = p_a V_a \ln \frac{p_a}{p_b}$	$\frac{\Delta(pV)}{1-\gamma} = -\nu C_{v,m}\Delta T$	0	$\frac{\Delta(pV)}{1-n}$
气体吸收的热量 Q	$\nu C_{p,m}\Delta T$	$\nu RT \ln \frac{V_b}{V_a}$	0	$\nu C_{v,m}\Delta T$	$\nu C_m\Delta T = \nu C_{v,m}\Delta T + \frac{\Delta(pV)}{1-n}$
气体内能的增量 ΔE	$\nu C_{v,m}\Delta T$	0	$\nu C_{v,m}\Delta T = \frac{\Delta(pV)}{\gamma-1}$	$\nu C_{v,m}\Delta T$	$\nu C_{v,m}\Delta T$

9. 热力学循环

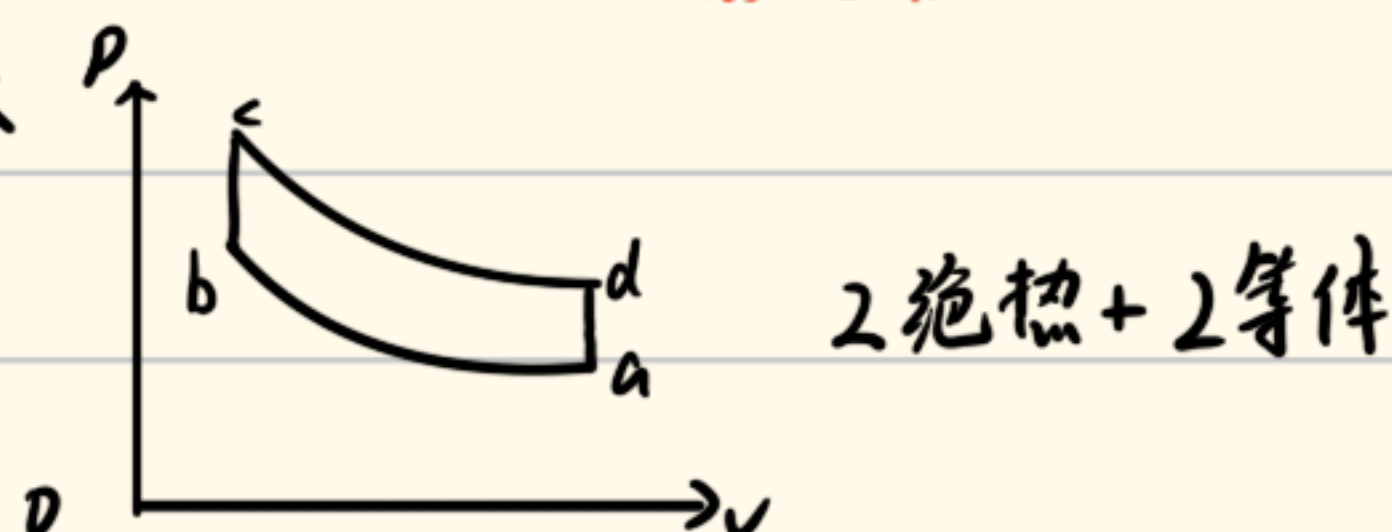
经一个循环 $\Delta E = 0$

热机效率 $\eta = \frac{W}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}}$

制冷系数 $e = \frac{Q_{\text{放}}}{A} = \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}}$

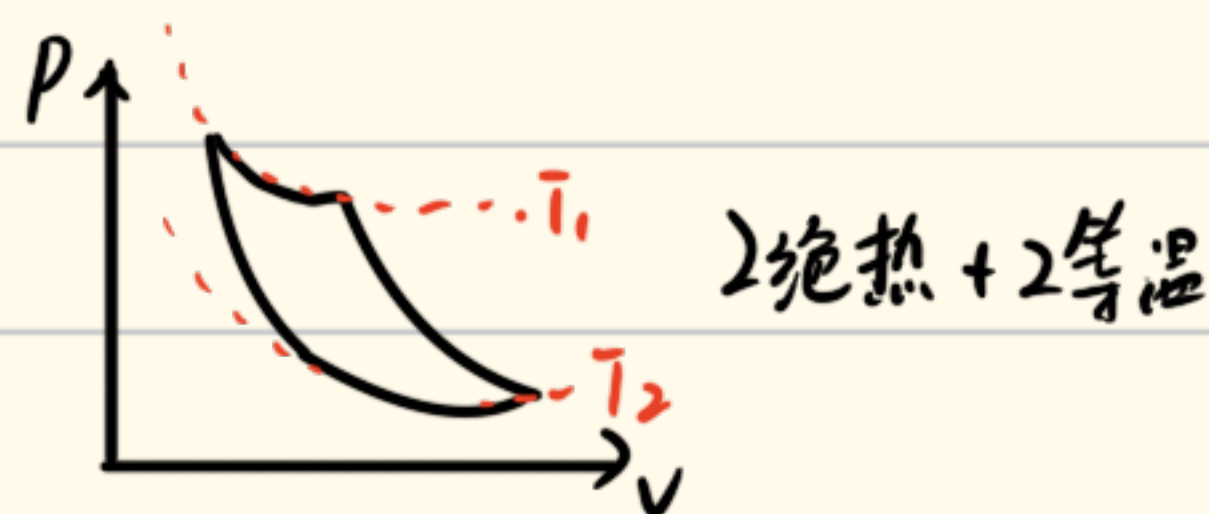


10. 奥托循环



$$\eta = 1 - \left(\frac{T_c}{T_b}\right) = 1 - r^{\gamma-1} \quad \text{压缩比 } r = \frac{V_a}{V_b}$$

11. 卡诺循环



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

$$\text{制冷机 } e = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

四. 热力学第二定律与熵

- 开尔文表述: 不可能从单一热源吸取热量使之完全变成功, 而不产生其他变化
- 克劳修斯表述: 不可能使热量从低温热源传递到高温热源, 而不产生其他变化
- 卡诺定理: (1) 在两个温度一定的热源间, 一切卡诺循环效率相同, 与工作物质无关
(2) 在两个温度一定的热源间, 一切不可逆循环效率必然小于卡诺循环 $\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

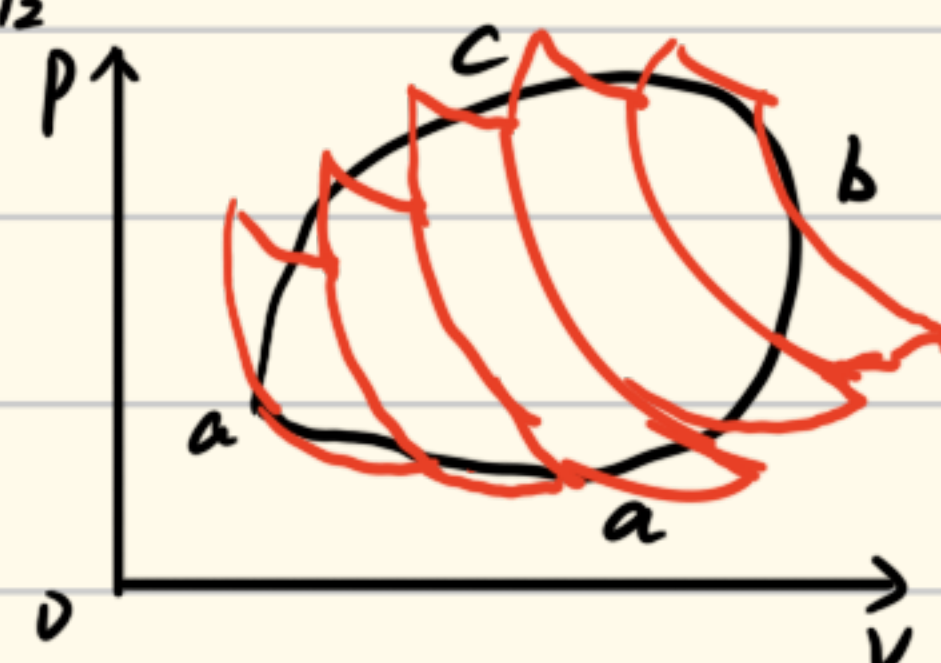
4. 态函数 熵 (S)

$$\text{对于卡诺循环 } \eta_1 = \frac{Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \triangleq \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

推广: 任意可逆循环 $acbd a$, 都可用卡诺循环逼近

$$\text{每个小循环 } \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \quad \text{求和 } \sum \frac{dQ_i}{T_i} = 0$$

$$\text{小循环数目} \rightarrow \infty \quad \text{则 } \oint \frac{dQ}{T} = 0$$



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{acb} \frac{dQ}{T} + \int_{bca} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \int_{acb} \frac{dQ}{T} = \int_{adb} \frac{dQ}{T} \quad \text{积分与路径无关!}$$

引入态函数 S 的增量 $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

热力学第一定律可改写 $TdS = dE + PdV$

熵有可加性 $S = \sum_{i=1}^N S_i$

计算特定状态的熵, 需选参考点 (绝对零度, 0°C)

5. 理想气体状态变化时的熵变

1) 绝热可逆: $dQ=0 \quad \Delta S=0$

2) 等体: $\Delta S = \int_a^b \frac{dQ_v}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\nu C_v dT}{T} = \nu C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

3) 等压: $\Delta S = \nu C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

4) 等温: $\Delta S = \int_a^b \frac{dQ_T}{T} = \frac{1}{T} \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$

5) 任意两态间: $ds = \frac{dE}{T} + \frac{PdV}{T} = \nu C_v \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V}$

$$\Delta S = \int_{T_a}^{T_b} \frac{\nu C_v dT}{T} + \int_{V_a}^{V_b} \frac{\nu R dV}{V} = \nu C_v \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu R \ln \frac{V_b}{V_a}$$

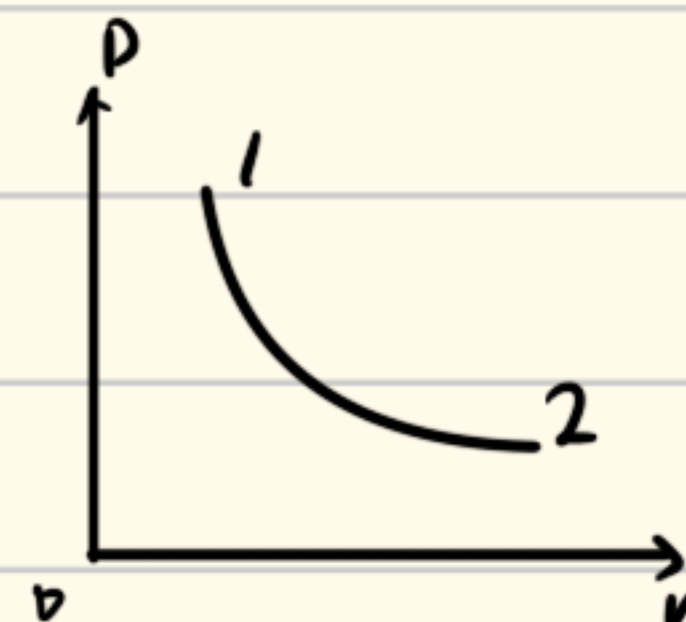
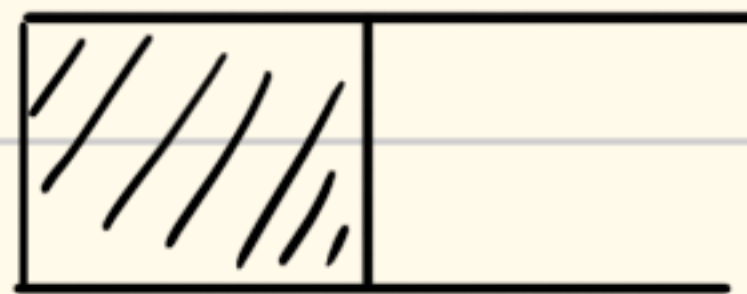
可用状态方程代换变量 $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$

6. 相变过程的熵变 $\Delta S = \frac{Q_{\text{相变}}}{T}$

7. 绝热不可逆过程的熵变

例如: 体积自由膨胀一倍

从态1 (V_1, P_1, T_1) 到态2 (V_2, P_2, T_2)



$dQ=0$, 气体不对外做功 $\Rightarrow \Delta E=0 \Rightarrow T_1=T_2$

用可逆等温线连接态1和态2 (只用于计算)

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{PdV}{T} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

8. 熵增原理: 孤立系统的自发过程总是向熵增大的方向演化; $\Delta S \geq 0$

当熵最大时, 系统达到平衡态 (第三种表述)

三种表述等价

9. 热力学第二定律的统计学意义

玻尔兹曼熵公式 $S = k_B \ln \Omega$ \rightarrow 热力学概率 (微观态数目)

