

(210622117402) — FUNDAMENTAL THERMAL
ENGINEERING

STATISTICAL
THERMODYNAMICS
HEAT AND MASS TRANSFER

Xunchen Liu*

*School of Mechanical and Electronic Engineering
Shandong University of Science and Technology*

J14-411

*All miracles of nature, no matter how extraordinary they are, have always found
their explanation in the laws of physics*

*Jules Verne
Journey to the Center of the Earth*

*Lecture 1 (2 hour)
26th February 2025*

- 课本： 《热工基础》 王修彦、张晓东编，华北电力大学
- 参考书目
 - 《热工基础》 张学学，清华大学
 - 《工程热力学》 童钧耕，上海交通大学
 - 《传热学》 陶文铨，西安交通大学
 - 彭笑刚《物理化学讲义》 高等教育出版社，2012
 - Dale《Molecular driving force》
 - 印永嘉《物理化学简明教程（第四版）》 高等教育出版社，2012
 - Atkins《Physical Chemistry》
- 评分
 - 平时作业为课本每章后习题： 30% （课本每章的习题，自由选择若干道题作为作业。发邮件提交。邮件主题：热工基础—姓名—学号）
 - 期末闭卷考试： 70%

For more visit <https://liuxunchen.github.io/xliu-group/>.
*liuxunchen@sdu.edu.cn

课时分配：上课5周、10次课。前3周为热力学、后2周为传热学。

1. 第一、二章：基本概念、热力学

2. 第一、二章：热力学

3. 第三章：理想气体热力过程

4. 第四章：气体混合、水蒸汽、湿空气

5. 第五章：喷管和流动

6. 第六、七章：压气机、燃机、蒸汽机、制冷

7. 第八、九章：传热

8. 第十章：对流

9. 第十一章：辐射

10. 第十二章：传热过程、换热器、复习

1 INTRODUCTION

热是物质内能的宏观表现，热能的转化表现为做功与传热。

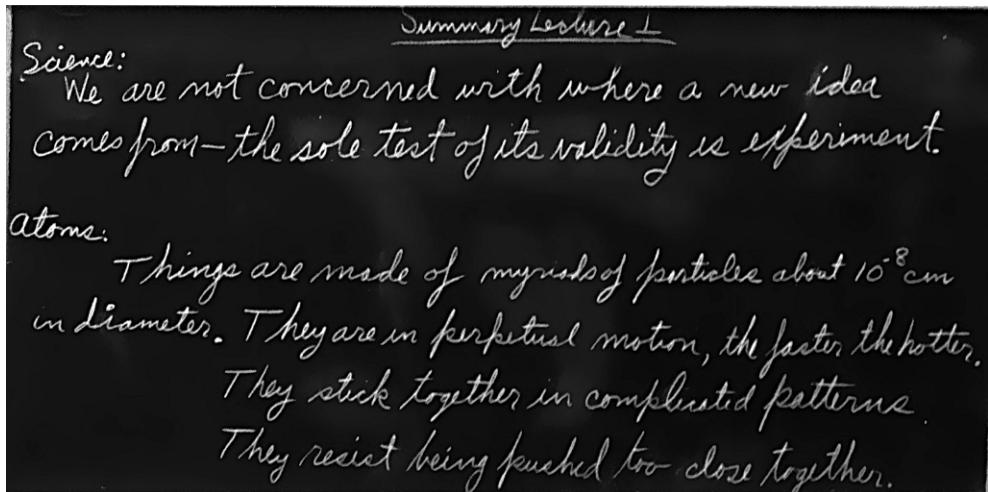


Figure 1: The first principle from Feynman Lectures.

图 1 是 Richard Feynman 所阐述的“世界最核心知识”。物质世界的根源是能量。根据大爆炸理论，我们观察到的物质世界由 137 亿年前的大爆炸产生，大爆炸的能量转化基本粒子并组合为原子核与电子，带正电荷的原子核与带负电荷的电子之间的吸引力将原子结合为分子。

在微观尺度上（原子的空间尺度约为 10^{-10} m），原子和分子在不停的运动之中，包含原子核的平动、转动、振动，也包含电子的运动。原子分子的结构和运动规律由量子力学描述，运动的能量表现为不连续的量子能级。

例如，分子的平动可以用宽度为 L ($V = L^3$) 的方形势阱的模型来做近似。能级结构为：

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, k = \frac{\pi n}{L} \quad (1)$$

其能级结构如图 2。可见当体系体积变化时，体系内部的平动能级结构也会变化。例如对外做功，体积增加（L 增加），体系内部能级差减小，对应着体系内能的减少。又例如，分子中原子核在平衡位置附近的振动可以近似为平衡位置附近的简谐振动。分子的振动可以很好的用简谐振子模型（harmonic oscillator）做近似。质点受力 (F) 和其离平衡位置的距离 (x) 成正比且方向相反 ($F = -kx$)，势能： $U = \frac{1}{2}kx^2$ 。简谐振子的能级结构为如图 3 所示的均匀分布的能级： $(k = m\omega^2)$

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (2)$$

- all things are made of atoms, 10^{-8} cm in dimension
- move around in perpetual motion, the faster the hotter
- They stick together in complicated patterns
- They resist being packed too close together

热运动、冷热的物理含义

弹簧等刚体的小振动就是典型的简谐振子的例子。简谐振子的另一个例子是惠更斯摆钟（Cycloid Pendulum Clock）

宏观物质内部粒子的能量，包括原子分子之间的势能、平动、转动、振动能级的能量和电子能级的能量，统称为内能。

内能在不同能级之间的转化遵循以下三条原则：

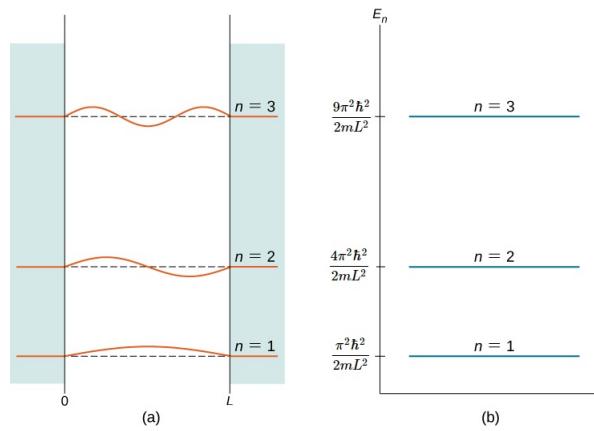


Figure 2: 方形势阱的能级结构

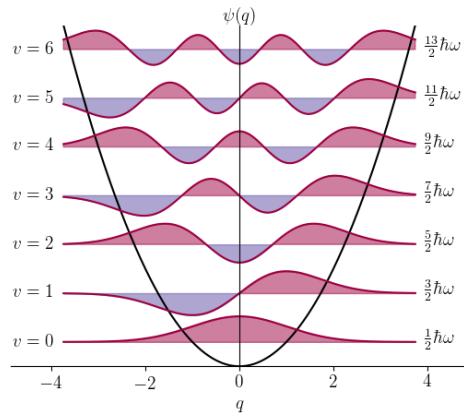


Figure 3: 简谐振子的能级结构

- 能量相同
- 对称性匹配
- 空间相近

能量也表现为光子，高能级和低能级之间可以发射和吸收光子，进行能量跃迁。例如当一个体系中的分子吸收了红外光子发生了振动能级的跃迁后，振动激发态的能量可以转移为转动态能量（vibrational-rotational energy transfer），最终转移为平动能，达到各种能级热平衡的分布。

UNIT

早期的物理单位依赖于纯物质或者某一个样品作为标准(Artifact)，例如米曾经被定义为通过巴黎的子午线从北极点到赤道距离的千万分之一，千克被定义为一升水的质量（图4为千克原器），温度的一度被定义为水的冰点和沸点的百分之一。

地球周长约为四千万米



Figure 4: International Prototype of the Kilogram (Le Grand K)

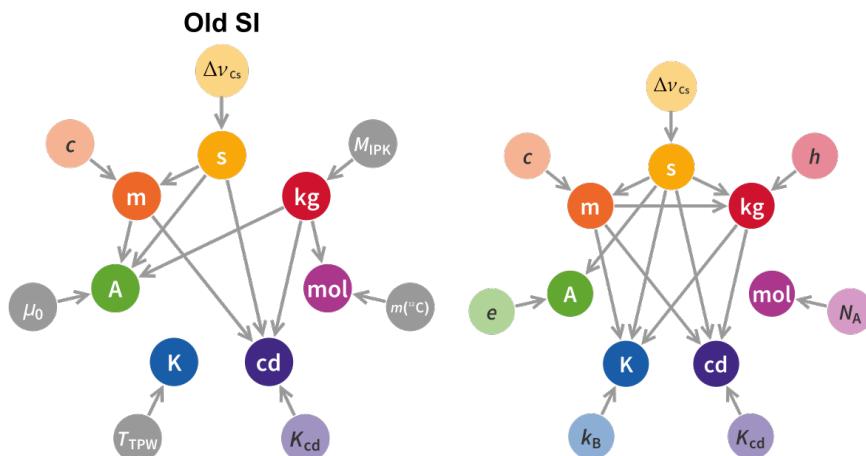


Figure 5: Old and New SI unit

现代物理量的单位由基本物理规律决定，图5给出了新旧SI单位之间的关系。首先定义的物理单位是时间。通过铯原子的电子在微波波段的精细结构(hyperfine structure, hfs) 跃迁频率定义了秒(s)：

在一个周期中数数测频率是最精确的测量方法

$$\Delta\nu(^{133}\text{Cs}_{\text{hfs}}) = 9192631770 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

即1秒内铯原子的这一个跃迁周期数为9192631770个。采用铯原子的原因是其冷原子比较容易制备（Figure 6），可以用来发展光钟（atomic clock）。

未来将发展核钟，例如用钍原子核一个能量特别低的跃迁可以在真空紫外波段发展核钟（nuclear clock）。另一个在射电天文光测上常见的电子精细结构跃迁跃迁是氢原子（宇宙中最多的元素）的21厘米线。

由光子的能量公式和相对论的质能关系，定义了能量也就是定义了质量。

$$E = h \cdot v \quad (3)$$

$$= m \cdot c^2 \quad (4)$$

其中 v 是光子的频率，单位是赫兹（Hz）； h 为Planck常数，物理意义为单位频率光子的能量。因此通过确定Planck常数，可以定义能量的单位焦耳（J）。

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} (\text{J} \cdot \text{Hz}^{-1})$$

由相对论可知光速不变，因此可以通过确定的光速来定义第二个物理单位，长度的单位米（m）。

$$c = 299792458 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$$

如何测量质量为1kg的砝码？

通过确定Planck常数，也定义了第三个物理单位，质量的单位千克（kg），千克和能量的单位焦耳有如下关系：

$$J = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

温度是宏观概念，单个粒子何谈温度？

第四个物理单位是温度的单位开尔文（K），其物理意义是改变单位熵值（ $\ln\Omega$ ）所需的能量，数值通过Boltzmann常数确定。

$$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

宏观物理量和微观物理量由Avogadro常数（N_A）联系，即1 mol 物质的量中的粒子数：

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$$

对于理想气体，在标准温度压力（271.15 K 101.325 kPa）下的摩尔体积为：

$$V = N_A k_B T / P = 22.41396954 \dots \text{L}^3 \text{mol}^{-1}$$

此时气体分子密度的Loschmidt常数为：

$$L = P / (k_b T) = 2.686780111 \dots \times 10^{25} \text{m}^{-3}$$

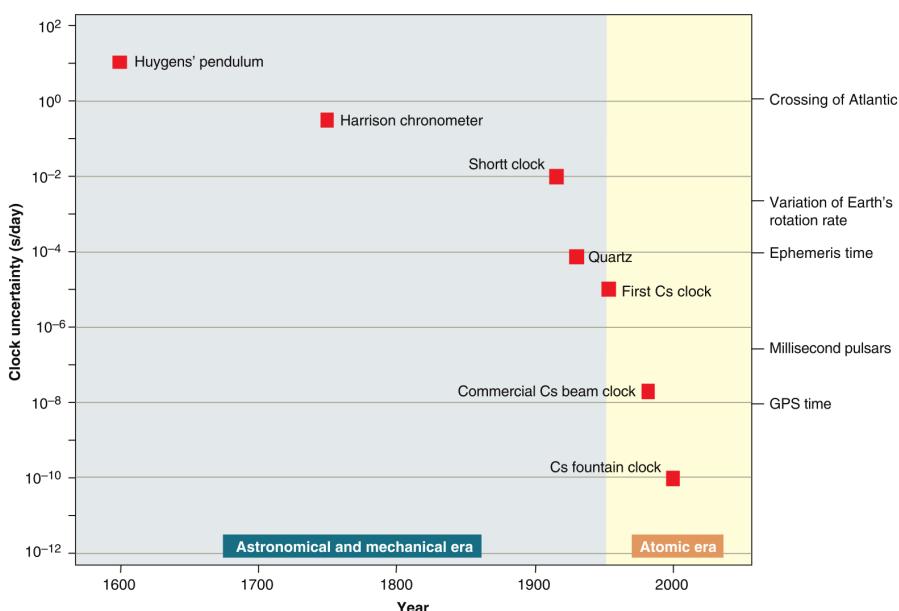


Fig. 1. Some of the major milestones in the improvement of clocks over the past 400 years. A clock with ~ 1 s uncertainty per day was required for crossing the Atlantic in 1750, and the Harrison chronometer demonstrated advancements that allowed such accurate navigation. The Short clock is the most accurate mechanical clock. Ephemeris time, as determined from astronomical observations, was accurate to ~ 0.1 ms per day. A clock based on a pulsar could have less than 1 μ s of uncertainty per day. GPS time represents what typically can be achieved with a single receiver.

www.sciencemag.org SCIENCE VOL 306 19 NOVEMBER 2004

1319

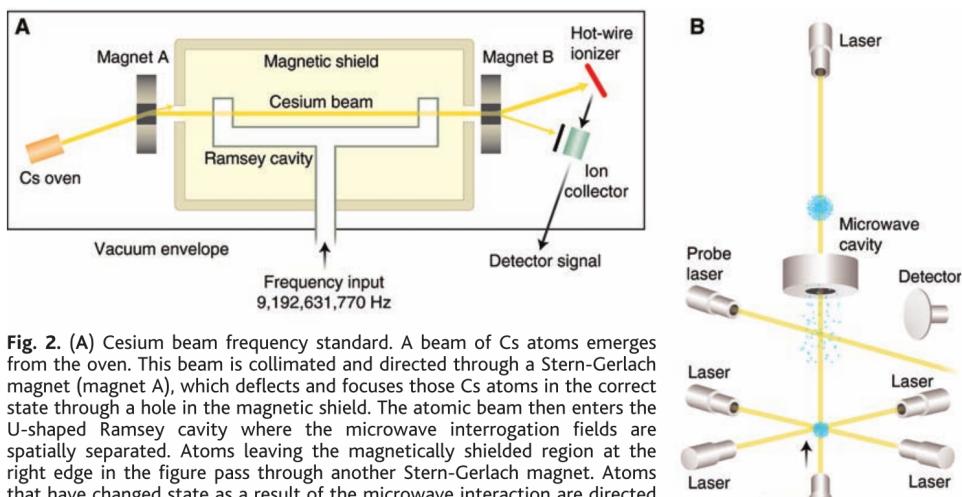


Fig. 2. (A) Cesium beam frequency standard. A beam of Cs atoms emerges from the oven. This beam is collimated and directed through a Stern-Gerlach magnet (magnet A), which deflects and focuses those Cs atoms in the correct state through a hole in the magnetic shield. The atomic beam then enters the U-shaped Ramsey cavity where the microwave interrogation fields are spatially separated. Atoms leaving the magnetically shielded region at the right edge in the figure pass through another Stern-Gerlach magnet. Atoms that have changed state as a result of the microwave interaction are directed to the hot-wire ionizer and detected. Maximizing the current induced in the hot-wire ionizer maximizes the number of atoms making the transition and thus assures that the frequency of the microwaves matches the atomic resonance frequency. (B) Cs fountain clock. The basic operation of the Cs fountain proceeds in a sequence of steps. First, a sample of $\sim 10^8$ cesium atoms is laser-cooled at the intersection of six laser beams to below 1 μ K. These atoms are next "launched" upward at ~ 4 m/s by frequency detuning of the laser beams. The lasers are then turned off and the Cs atoms continue along their ballistic flight path. These atoms now enter the microwave cavity. The passage through the cavity on the way up provides the first pulse of the two-pulse (Ramsey) microwave interrogation sequence. The atoms reach apogee above the microwave cavity and eventually fall through the microwave cavity a second time. Atoms that have made a transition in state due to the interaction with the microwave field are detected optically with a laser.

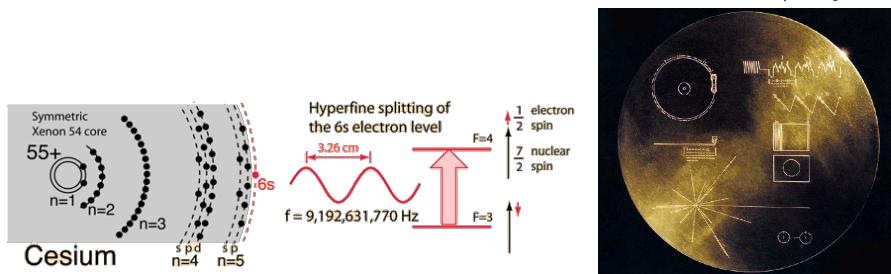


Figure 6: Cesium Frequency standard and Cs clock.

2 BASIC STATISTICAL THERMODYNAMICS

热力学和统计物理是统一的。

从微观角度出发，对物质体系的描述可以看作大量粒子通过随机跃迁产生的在所有可能的量子能级上的分布。

不同分布的出现概率是不同的。对宏观体系的粒子数量来说，只有一种最可能的分布数是远远超过其他分布方式的，称为最概然分布(most probable distribution)。体系平衡态的性质由最概然分布状态决定。

微观粒子分布的第二个基本原则是等概率原则，量子态能量相同则分布概率相同。等价地，体系最可能的分布，是量子态最大化的分布状态。具体来说，是系综和环境(ensemble and reservoir)总的量子态数量达到最大。

可以用系综平均取代时间平均。

首先讨论微正则系综(microcanonical ensemble, NVU)。对于一个孤立系统，有固定的能量(U)和尺寸(体积V、粒子数量N_i)，所有微观状态的概率是相同的。

$$p = \frac{1}{\Omega(U, V, N_i)} \quad (5)$$

体系的熵(entropy)定义为：

$$S = k_B \ln \Omega \quad (6)$$

等价的：

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i \quad (7)$$

随着时间的演化，当系统的约束条件变化后，系统会演化为一个新的平衡态，这个过程的熵永远是增加的。熵增原理决定了体系永远向着混乱度增加的方向进展。熵也被成为时间之矢，熵增的方向决定了体系热力学量的变化方向。

考虑正则系综(carnonical ensemble, NVT)。此时，体系的能量可以波动(涨落)，但是与环境的温度(T, β = 1/k_BT)相同。

$$P_i \propto \Omega_{E_B} = \Omega_{E-E_i} = e^{\ln(\Omega_{E-E_i})} \quad (8)$$

由于E_v远小于E，可以做泰勒展开：

$$\ln(\Omega_{E-E_i}) = \ln(\Omega_E) - \epsilon_i \left(\frac{d \ln \Omega_E}{d E} \right) + \dots \quad (9)$$

Gibbs 1902

由此可以得到著名的Boltzmann分布：

$$P_i \propto e^{-\beta \epsilon_i} \quad (10)$$

由归一化条件 $\sum P_i = 1$, 可以得到

$$P_i = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{Q} \quad (11)$$

定义指数因子的和为配分函数 (partition function) :

$$Q = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (12)$$

等价地, Boltzmann 分布也可以由拉格朗日乘子法得到。对于N个粒子, 分布在m个能级上的情况, 若每个能级上的分布数为 n_i , 即粒子按照 n_1, n_2, \dots, n_m 的方式分布: 其出现的概率为:

N个粒子的数量级为 e^N

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_m!} \quad (13)$$

最可能出现的分布方式可以将公式13用斯特林近似¹ 表示为对数函数, 然后通过求极值的方法得到。约束条件为总粒子数固定和体系的总能量(内能)固定。

$$N = \sum n_i \quad (14)$$

$$U = \sum p_i u_i \quad (15)$$

其中 $p_i = n_i/N$ 为某能级出现的概率。

将这两个约束条件用拉格朗日乘子法加到对数函数上, 就可以求得最可能的分布方式, Boltzmann 分布 (其中 $\beta = \frac{1}{k_B T}$) :

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}} \quad (16)$$

Boltzmann 分布是统计物理中的核心思想。当粒子相互作用可以忽略时, 微观粒子的量子统计规律可以很好地近似为Boltzmann 统计分布。 Boltzmann分布表明, 不同能级的分布概率与能量成指数下降的关系, 能级越高, 分布数越少, 分布数与指数因子 $e^{-\beta\epsilon_i}$ 成正比。

玻色子: *Bose-Einstein* 统计; 费米子: *Fermi-Dirac* 统计, 表 9

Boltzmann分布也和温度直接相关。对于理想气体, 粒子相互作用的势能可以忽略, 只考虑粒子分子运动的动能, 则体系的内能直接决定了粒子在动能能级上的Boltzmann分布, 从而决定了体系的温度。因此理想气体的内能是温度的单值函数, 理想气体的内能直接由温度的表现。一般而言, 非理想气体需要考虑分子之间相互作用的势能, 但分子动能仍由温度体现。当内能变化时, 温度也随之变化。温度低时, 只有少数几个低能级有显著的分布; 温度升高时, 更多的高能上的指数因子开始变大。

理想气体: 内能就是温度
温度就是内能

Q也是温度的函数, 随着温度上升迅速指数增加。配分函数的物理意义可

¹ 对大数的阶乘 $n!$, 斯特林近似(Stirling approximation)是常用的近似方法。

以看作是在某温度下体系等效占据了多少个量子态。配分函数是统计物理中的核心概念。配分函数是体系微观状态的统计信息，可以计算体系中所有的热力学信息。

可以证明，在不同变量表示下，Boltzmann分布是通用的，都有公式(17)的形式：

$$P_i = \frac{e^{-f_i}}{\sum e^{-f_i}} \quad (17)$$

不同变量表示下的配分函数都可以定义为

$$Q = \sum_i e^{-f_i} \quad (18)$$

体系熵的Legendre变换（Massieu function）都可以写成以下形式：

$$S[\dots] = k_B \ln Q \quad (19)$$

在NVE系综中，体系内能(U)是固定的；而在NVT系综中，体系的温度(β)是固定的，但能量的涨落非常小。

$$\langle(\delta U)^2\rangle = \left. \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right|_{N,V} = -\left. \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \beta} \right|_{N,V} = k_B T^2 C_V \quad (20)$$

此时NVT系综中能量涨落与平均值的比值随着粒子数量的增加而迅速减小，量阶为：

$$\frac{\sqrt{\langle(\delta U)^2\rangle}}{\langle U \rangle} \sim \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \quad (21)$$

例如，对于理想气体， $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ ，而 $\langle U \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$ ，

$$\frac{\sqrt{\langle(\delta U)^2\rangle}}{\langle U \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2} N}} \quad (22)$$

3 THERMODYNAMICS

热力学研究平衡态。平衡态的宏观性质不随时间变化，也与演化时间无关，而由内部性质决定。热力学根本问题，是假设从一个初始平衡态出发，发生传热、做功、传质后，达到的新的平衡态。

做功和传质也是等价的

热力学假设一：平衡态性质由体系的内能（U）、体积（V）和化学组成的摩尔数（N₁, N₂, ..., N_r）决定。

热力学假设二：熵是体系的平衡态函数，是广延量(extensive properties)，平衡态使得熵达到最大。

此时，

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (23)$$

热力学假设三：熵具有可加性、是内能的连续可微的增函数。

热力学假设四：熵趋于零的条件

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = 0 \quad (24)$$

也就是说：

$$S \rightarrow 0 \text{ as } T \rightarrow 0 \quad (25)$$

热力学第三定律

体系的熵与内能是单调正相关的，因此体系内能也可以写为熵的函数。

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (26)$$

从以上基本假设，可以得到

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (27)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (28)$$

可见，传热、做功、改变化学组成的演化方向分别由T, P, μ决定。例如，温度T、压力p、化学势μ被定义为：

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} \quad (29)$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} \quad (30)$$

$$\frac{\mu_i}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{U,V,N_{j \neq i}} \quad (31)$$

可以进一步得到熵和内能的欧拉形式:

$$S(U, V, N) = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \sum \frac{\mu_i}{T}N_i \quad (32)$$

$$U(S, V, N) = TS - pV + \sum \mu_i N_i \quad (33)$$

Gibbs-Duhem 关系:

$$SdT - Vdp + \sum N_i d\mu_i = 0 \quad (34)$$

从式 (15) 可以得到

$$dU = \sum U_i dp_i + \sum p_i dU_i \quad (35)$$

可以证明, 公式 (125) 等价于

$$dU = TdS - pdV \quad (36)$$

其中第一项对应传热、第二项对应做功

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (37)$$

此为热力学第一定律。注意这里的 $\delta Q, \delta W$ 只表示能量的变化。微观上传热与做功分别对应量子态的分布变化和量子态的能量变化。图 7 给出了传热与做功的微观概念。熵的变化只与能级上的分布有关, 与能级的绝对值无关, 因此只做功不传热时, 过程是可逆的、等熵的 (isoentropic)。

热力学第二定律有很多种说法, 其本质都是熵的最大化。由于温度随着熵的增加而增加, 能量 U 在熵和广义体积作为变量构成的平面上是一个下凹的函数, 与熵最大等价的是能量最小化。图 8 给出了两者的光系,

当选择不同的变量为参数时, 熵和能量有不同的表达方式, 表 1 和表 (2) 分别给出了在熵表示和能量表示下的写法。自由能的物理意义是做功的能力。例如, Helmholtz 自由能是等温体系的做功能力, 焓 (enthalpy) 是变体积等压体系的做功能力, Gibbs 自由能是等温等压体系的做功能力。由热力学第二定律, 当体系在等温等压环境中达到平衡态的条件是 Gibbs 自由能达到最小。

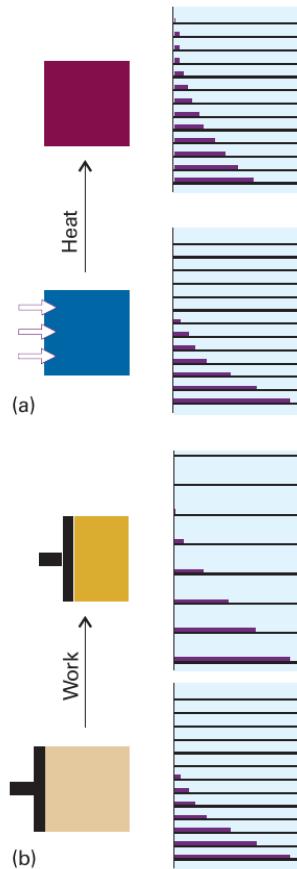


Figure 7: The first law

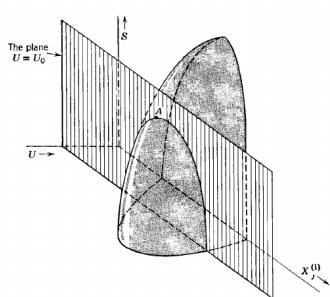
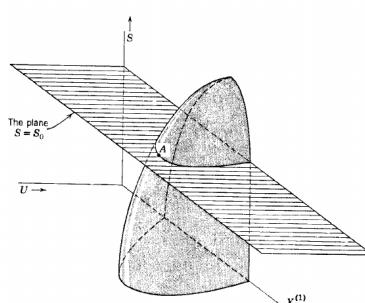
FIGURE 5.1
The equilibrium state A as a point of maximum S for constant U .FIGURE 5.2
The equilibrium state A as a point of minimum U for constant S .

Figure 8: The second law

parameters	partition function	entropy representation	entropy derivatives
U, V, N_i	$Q = \Omega$	$S(U, V, N_i) = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \sum \frac{\mu_i}{T}N_i$	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$
$1/T, V, N_i$	$Q = \sum_j \exp(-\frac{U_j}{kT})$	$S[1/T, V, N_i] = S - \frac{1}{T}U$	$dS[1/T, V, N_i] = -Ud\frac{1}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$
$U, V, -\frac{\mu_i}{T}$	$Q = \sum_j \exp(\sum_i \frac{\mu_i}{kT} N_{ij})$	$S[U, V, \frac{\mu_i}{T}] = S + \sum \frac{\mu_i}{T}N_i$	$dS[U, V, \frac{\mu_i}{T}] = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV + \sum N_i d\frac{\mu_i}{T}$
$1/T, V, -\frac{\mu_i}{T}$	$Q = \sum_j \exp(-\frac{U_j}{kT} + \sum_i \frac{\mu_i}{kT} N_{ij})$	$S[1/T, V, \frac{\mu_i}{T}] = S - \frac{1}{T}U + \sum \frac{\mu_i}{T}N_i$	$dS[1/T, V, \frac{\mu_i}{T}] = -Ud\frac{1}{T} + \frac{p}{T}dV + \sum N_i d\frac{\mu_i}{T}$
$U, \frac{p}{T}, N_i$	$Q = \sum_j \exp(-\frac{p}{kT} V_j)$	$S[U, \frac{p}{T}, N_i] = S - \frac{p}{T}V$	$dS[U, \frac{p}{T}, N_i] = \frac{1}{T}dU - Vd\frac{p}{T} - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$
$1/T, \frac{p}{T}, N_i$	$Q = \sum_j \exp(-\frac{U_j}{kT} - \frac{p}{kT} V_j)$	$S[1/T, \frac{p}{T}, N_i] = S - \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V$	$dS[1/T, \frac{p}{T}, N_i] = -Ud\frac{1}{T} - Vd\frac{p}{T} - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$
$U, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_i}{T}$	$Q = \sum_j \exp(-\frac{p}{kT} V_j + \sum_i \frac{\mu_i}{kT} N_{ij})$	$S[U, \frac{p}{T}, \frac{\mu_i}{T}] = S - \frac{p}{T}V + \sum \frac{\mu_i}{T}N_i$	$dS[U, \frac{p}{T}, \frac{\mu_i}{T}] = \frac{1}{T}dU - Vd\frac{p}{T} + \sum N_i d\frac{\mu_i}{T}$
$1/T, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_i}{T}$	$Q = \sum_j \exp(-\frac{U_j}{kT} - \frac{p}{kT} V_j + \sum_i \frac{\mu_i}{kT} N_{ij})$	$S[1/T, \frac{p}{T}, \frac{\mu_i}{T}] = S - \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V + \sum \frac{\mu_i}{T}N_i$	$dS[1/T, \frac{p}{T}, \frac{\mu_i}{T}] = -Ud\frac{1}{T} - Vd\frac{p}{T} + \sum N_i d\frac{\mu_i}{T} = 0$

Table 1: entropy representation

parameters	Gibbs' name	Free energy name	energy representation	energy derivatives
S, V, N_i	Microcanonical	-	$U = U(S, V, N_i) = TS - pV + \mu_i N_i$	$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i$
$1/T, V, N_i$	canonical	Helmholtz	$F[T, V, N_i] = U - TS$	$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i$
$S, V, -\frac{\mu_i}{T}$	-	-	$U[S, V, \mu_i] = U - \sum \mu_i N_i$	$dU[S, V, \mu_i] = TdS - pdV - \sum N_i d\mu_i$
$1/T, V, -\frac{\mu_i}{T}$	Grand canonical	-	$U[T, V, \mu_i] = U - TS - \sum \mu_i N_i$	$dU[T, V, \mu_i] = -SdT - pdV - \sum N_i d\mu_i$
$S, \frac{p}{T}, N_i$	-	enthalpy	$H = H(S, p, N_i) = U + pV$	$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dN_i$
$1/T, \frac{p}{T}, N_i$	-	Gibbs	$G = G(T, p, N_i) = U - TS + pV$	$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i$
$S, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_i}{T}$	-	-	$U[S, p, \mu_i] = U + pV - \sum \mu_i N_i$	$dU[S, p, \mu_i] = TdS + Vdp - \sum N_i d\mu_i$
$1/T, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_i}{T}$	-	-	$U[T, p, \mu_i] = U - TS + pV - \sum \mu_i N_i = 0$	$dU[T, p, \mu_i] = -SdT + Vdp - \sum N_i d\mu_i = 0$

Table 2: energy representation

Lecture 3 (2 hour)
5th March 2025

4 IDEAL GAS

理想气体是全同的无相互作用的单原子气体。假设每个粒子的配分函数为 q , 则N个粒子的总配分函数为:

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \quad (38)$$

和式 1是一样的

每个粒子的能级可由partical in a box 模型表示:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (39)$$

在不同能级的分布:

$$\epsilon_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (40)$$

$$\epsilon_n = (n^2 - 1)\epsilon_1 \quad (41)$$

求和得到单个粒子的一维平动的配分函数:

$$q_L = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\epsilon_1} \quad (42)$$

$$= \int_1^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\epsilon_1} dn \quad (43)$$

$$\approx \int_0^{\infty} e^{-n^2\beta\epsilon_1} dn \quad (44)$$

$$= \left(\frac{1}{\beta\epsilon_1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \right) \quad (45)$$

$$= \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{\frac{1}{2}} L \quad (46)$$

单个粒子在XYZ三个方向的总配分函数:

$$q_V = \left(\frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} V = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (47)$$

其中, $\Lambda = h/(2\pi mk_B T)^{\frac{1}{2}}$ 具有长度单位, 与质量和温度的平方根成反比, 称为分子的热运动波长 (thermal wavelength)。对于轻分子和高温下, 热运动

的波长也远远小于分子间距。例如氢气在1 bar 298 K下， $\Lambda = 71.2 \text{ pm}$ ，而分子间距平均为3 nm，可以看作是理想气体。

N个粒子的配分函数

$$Q(NVT) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \quad (48)$$

理想气体的内能也可以由配分函数计算得到

$$\langle U \rangle = \frac{\partial \ln Q}{\partial (-\beta)} \Big|_V \quad (49)$$

$$= -\frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \Big|_V \quad (50)$$

$$= \frac{1}{Q} \frac{V^N}{N!} \frac{3N}{\Lambda^{3N+1}} \frac{d\Lambda}{d\beta} \quad (51)$$

$$= \frac{1}{Q} \frac{V^N}{N!} \frac{3N}{\Lambda^{3N+1}} \frac{\Lambda}{2\beta} \quad (52)$$

$$= \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (53)$$

这和我们从分子运动论得到的结果 ($U = \frac{3}{2} nRT$) 是一致的。每个粒子的每个平动自由度的能量为 $\frac{1}{2} k_B T$ 。

理想气体的状态方程：

$$\beta p = \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \Big|_\beta = \frac{N}{V} = \rho \quad (54)$$

$$pV = Nk_B T = nRT \quad (55)$$

每个粒子体积功 $p \frac{V}{N} = k_B T$ 。

定义热容

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \quad (56)$$

$$\hat{c}_V = \frac{3}{2} k_B \quad (57)$$

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial (U + pV)}{\partial T} \Big|_p \quad (58)$$

$$\hat{c}_p = \frac{5}{2} k_B \quad (59)$$

对于双原子气体，如氮气、氧气， $\hat{c}_V = \frac{5}{2} k_B$, $\hat{c}_p = \frac{7}{2} k_B$ 。

理想气体的熵，物理意义为平均到每个粒子的熵，所对应的配分函数为平

均到每个粒子的体积所对应配分函数乘 $e^{\frac{5}{2}}$ 。

$$\frac{S}{N} = k_B \left(\ln q_{\frac{V}{N}} + \frac{5}{2} \right) \quad (60)$$

$$= k_B \left(\ln \frac{e^{\frac{5}{2}} k_B T}{p \Lambda^3} \right) \quad (61)$$

Sackur-Tetrode 公式

可以将理想气体的熵写为NVE函数:

$$S(U, V, N) = Nk_B \left[\ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} \right] \quad (62)$$

$$= Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + \ln \frac{V}{N} + S_0 \right) \quad (63)$$

$$S_0 = Nk_B \left(\frac{3}{2} \ln \frac{4\pi m}{3h^2} + \frac{5}{2} \right) \quad (64)$$

等温过程只需考虑体积变化

$$S_f - S_i = Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} = -Nk_B \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (65)$$

$$dS = Nk_B \frac{dV}{V} \quad (66)$$

当理想气体温度变化时的变压变容过程（多变过程），可以分解为定容变压加等温变容过程:

$$S_f - S_i = \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{U_f}{U_i} + Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (67)$$

$$= C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (68)$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + Nk_B \frac{dV}{V} \quad (69)$$

或者定压变容加等温变压过程:

$$S_f - S_i = \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{U_f}{U_i} + Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} - Nk_B \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (70)$$

$$= C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + Nk_B \ln \frac{T_f}{T_i} - Nk_B \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (71)$$

$$= C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - Nk_B \ln \frac{p_f}{p_i} \quad (72)$$

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - Nk_B \frac{dp}{p} \quad (73)$$

这两个过程是等价的，约去 $\frac{dT}{T}$ 项之后得到：

$$S_f - S_i = C_V \ln \frac{p_f}{p_i} + C_p \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (74)$$

$$dS = C_V \frac{dp}{p} + C_p \frac{dV}{V} \quad (75)$$

可见，在等熵（绝热）过程中

$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad (76)$$

$$pV^\gamma = Constant \quad (77)$$

其中 $\gamma = C_p/C_V$ 为热容比。单原子气体为 $5/3$ ，双原子气体为 $7/5$ 。

非理想气体：

对于多变过程的过程功：

$$\frac{1}{\gamma - 1} \quad (78)$$

$$w = \int_1^2 p dV = -\frac{1}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (79)$$

$$= -\frac{Nk_B}{n-1} (T_2 - T_1) \quad (80)$$

$$= -\frac{\gamma - 1}{n-1} C_V (T_2 - T_1) \quad (81)$$

技术功：

$$w_t = \int_1^2 V dp = n \cdot w \quad (82)$$

过程热量：

$$q = \Delta U + w = \left(1 - \frac{\gamma - 1}{n - 1}\right) C_V (T_2 - T_1) \quad (83)$$

可见等效的热容为

$$C_n = \frac{n - \gamma}{n - 1} C_V \quad (84)$$

各种热力过程的计算公式总结在表 4。

以 Carnot 循环为例。Carnot 循环是在高温和低温之间绝热过程结合等温过程的循环。可见对于 pV 图 9 中 Carnot 循环是在 T_1, T_2 两个温度间循环做功最大的热力循环方式（面积最大），是两种理想过程的结合。高温低温之间的绝热过程是等熵的，没有熵的增加。等温过程是理想的可逆过程，即做功足够慢，体系与环境充分热交换，保持同样的温度，不存在高温低温之间的传热和熵增加，因此体系与环境交换的热量可以完全再做功。

其中由绝热过程关系 $TV^{\gamma-1}$ 为常数得到

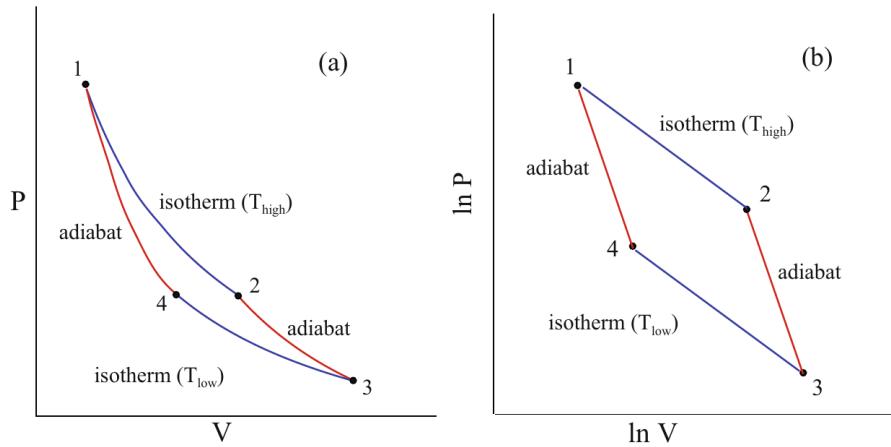


Figure 9: Carnot 循环

Table 3: 卡诺循环各过程做功与传热情况

卡诺循环过程	做功W	传热Q
等温膨胀 (1 - 2)	$w_{1 \rightarrow 2} = -Nk_B T_1 \ln(\frac{V_2}{V_1})$	$Nk_B T_1 \ln(\frac{V_2}{V_1})$
绝热膨胀 (2 - 3)	$w_{2 \rightarrow 3} = C_V(T_2 - T_1)$	0
等温压缩 (3 - 4)	$w_{3 \rightarrow 4} = -Nk_B T_1 \ln(\frac{V_4}{V_3})$	$Nk_B T_2 \ln(\frac{V_4}{V_3})$
绝热压缩 (4 - 1)	$w_{4 \rightarrow 1} = -C_V(T_2 - T_1)$	0
卡诺循环总做功	$w = Nk_B(T_1 - T_2) \ln(\frac{V_1}{V_2})$	$-Nk_B(T_1 - T_2) \ln(\frac{V_1}{V_2})$

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3} = \frac{T_1}{T_2} \quad (85)$$

Carnot循环的效率

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_3}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (86)$$

Table 4: 理想气体可逆过程计算公式 (定值比热容)

参数	过程类型				
pV^n	定容过程 $n = \infty$	定压过程 $n = 0$	定温过程 $n = 1$	定熵过程 $n = \gamma$	多变过程 n
过程特征	$V = \text{定值}$	$p = \text{定值}$	$T = \text{定值}$	$s = \text{定值}$	
TpV 之间的关系式	$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2}$	$p_1 V_1 = p_2 V_2$	$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ $T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$	$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n$ $T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1}$ $T_1 p_1^{\frac{1-n}{n}} = T_2 p_2^{\frac{1-n}{n}}$
Δu	$C_V(T_2 - T_1)$	$C_V(T_2 - T_1)$	0	$C_V(T_2 - T_1)$	$C_V(T_2 - T_1)$
Δh	$C_p(T_2 - T_1)$	$C_p(T_2 - T_1)$		$C_p(T_2 - T_1)$	$C_p(T_2 - T_1)$
Δs	$C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$	$C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$	$Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$ $-Nk_B \ln \frac{p_2}{p_1}$	0	$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} - Nk_B \ln \frac{p_2}{p_1}$ $C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$ $C_V \ln \frac{p_1}{p_2} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1}$
比热容C	$C_V = \frac{Nk_B}{\gamma-1}$	$C_p = \frac{\gamma Nk_B}{\gamma-1}$	∞	0	$\frac{n-\gamma}{n-1} C_V$
过程功 $w = \int_1^2 pdV$	0	$p(V_2 - V_1)$ $Nk_B(T_2 - T_1)$	$Nk_B T \ln \frac{V_2}{V_1}$ $-Nk_B T \ln \frac{p_2}{p_1}$	$-\Delta u$ $\frac{Nk_B}{\gamma-1}(T_1 - T_2)$ $\frac{Nk_B T_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]$	$-\frac{Nk_B}{n-1}(T_2 - T_1)$ $-\frac{\gamma-1}{n-1} C_V(T_2 - T_1)$ $\frac{Nk_B T_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$
技术功 $w_t = - \int_1^2 V dp$	$V(p_1 - p_2)$	0	w	$-\Delta h$ $\frac{\gamma Nk_B}{\gamma-1}(T_1 - T_2)$ $\frac{\gamma Nk_B T_1}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]$ $w_t = \gamma w$	$\frac{n Nk_B}{n-1}(T_1 - T_2)$ $\frac{n Nk_B T_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$ $w_t = n w$
过程热量 q	Δu	Δh	$T(s_2 - s_1)$ $q = w = w_t$	0	$\frac{n-\gamma}{n-1} C_V(T_2 - T_1)$

HOMEWORK 1

1. Boltzmann 分布是普遍存在的。

- 地球质量 $M_{\oplus} \approx 5.9722 \times 10^{24} \text{kg}$, 由于地球是球形对称的, 根据万有引力定律, 可以看作一个质点作用。推导重力作用下, 大气压力随高度下降的规律

$$F = \frac{GmM_{\oplus}}{r^2} = mg, G \approx 6.67430 \times 10^{-11} m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^2 \quad (87)$$

- 已知海平面标准压力 $P_0 = 101325 \text{ Pa}$, 估算地球大气层中有多少个分子
 - 推导气体运动论中的Maxwell-Boltzmann 分布
 - 假设有 N 个粒子, 总能量为 $3N$, 假设初始的能量为平均分布, 即每个粒子的能量都为 3 , 请编写计算机程序, 通过粒子之间发生充分多的随机能量交换, 得到平衡后的能量分布直方图。
2. 根据热力学数据查表: <https://janaf.nist.gov/>, 研究不同类型分子热容随温度的变化规律。

Lecture 4 (2 hour)
7th March 2025

5 STEAM

水有较大的热容，用于汽轮机发电。水的相图见图 10。在 p-T 图中，可见达到相平衡（phase equilibrium）时，水的饱和蒸汽压(p_e)与温度有如下关系：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (88)$$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_e = \frac{\Delta H_e}{T_e \Delta V} = \frac{\Delta h_e}{T_e} \frac{p_e}{k_B T_e} \quad (89)$$

$$d(\ln p_e) = -\frac{\Delta h_e}{k_B} d\left(\frac{1}{T_e}\right) \quad (90)$$

$$\ln p_e = A - \frac{\Delta h_e}{k_B T_e} \quad (91)$$

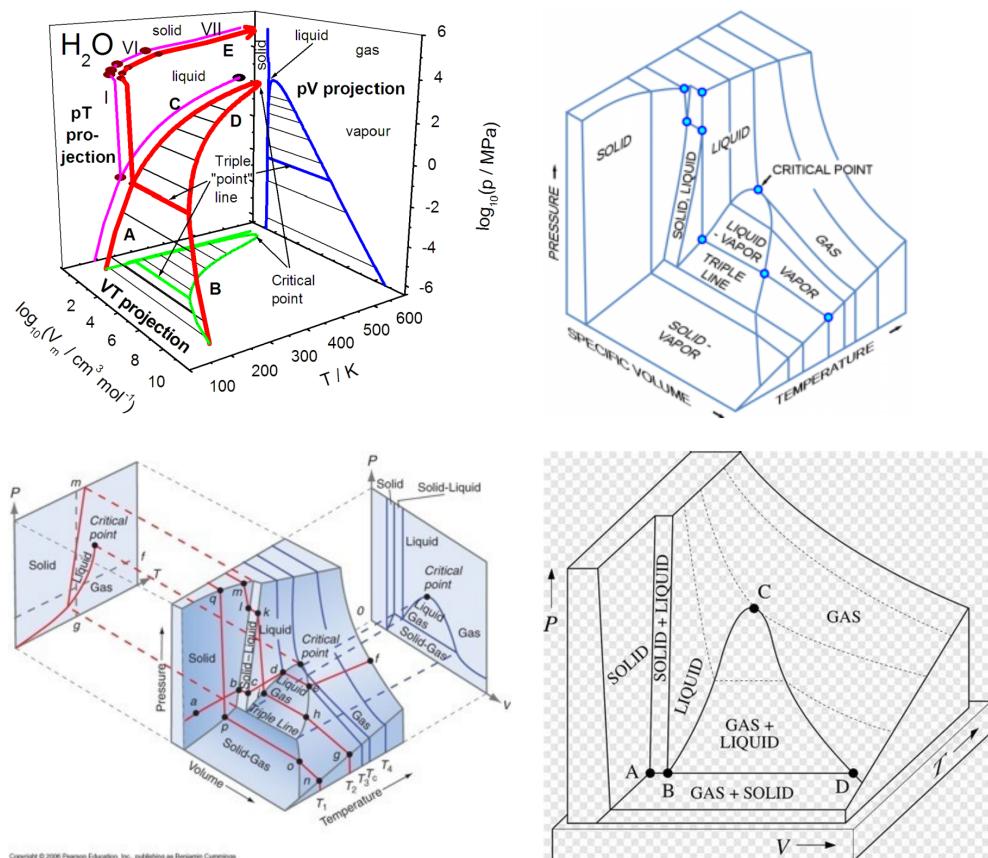


Figure 10: phase diagram of water

水蒸汽的焓等热物性数据可以用图 11， iapws-IF97 数据库计算。<https://www.iapws.org/relguide/IF97-Rev.html>

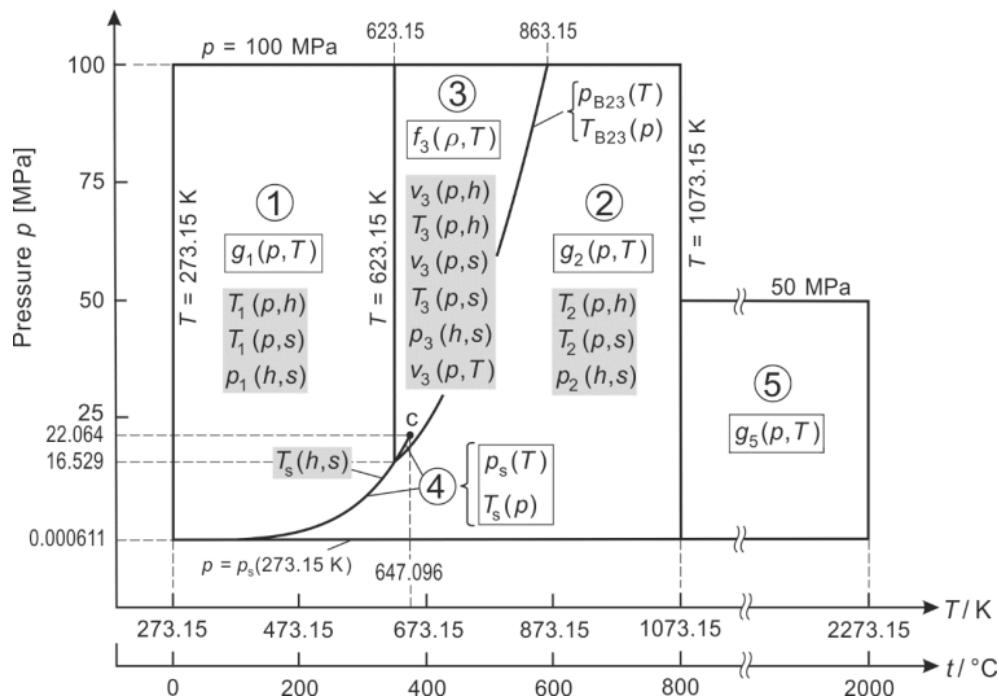
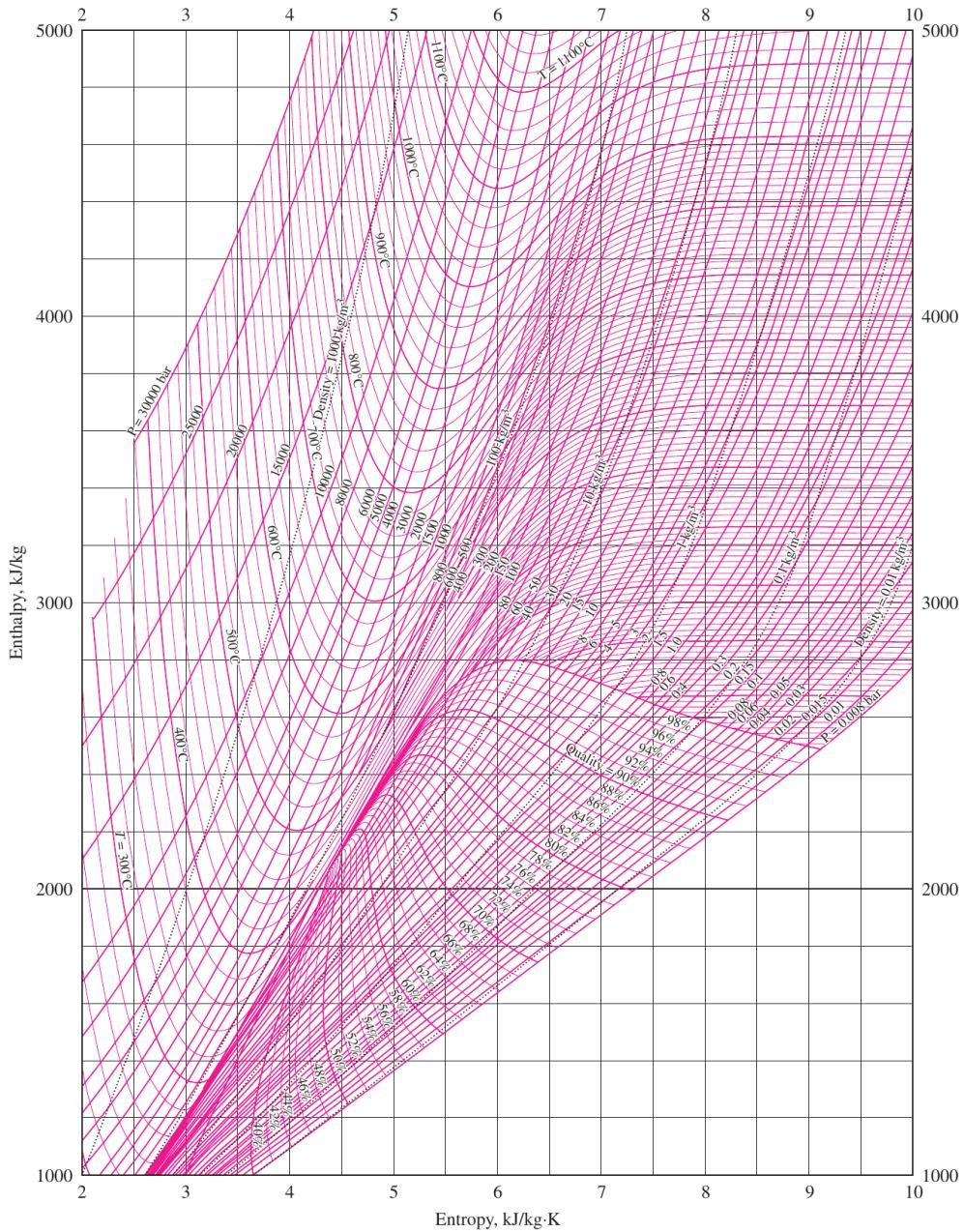


Figure 11: Mollier diagram of water

水的焓熵图（莫里尔图）如图 13。可以用于直接计算做功前后的焓变。

**FIGURE A-10**

Mollier diagram for water.

Copyright © 1984. From NBS/NRC Steam Tables/1 by Lester Haar, John S. Gallagher, and George S. Kell. Reproduced by permission of Routledge/Taylor & Francis Books, Inc.

Figure 12: Mollier diagram of water

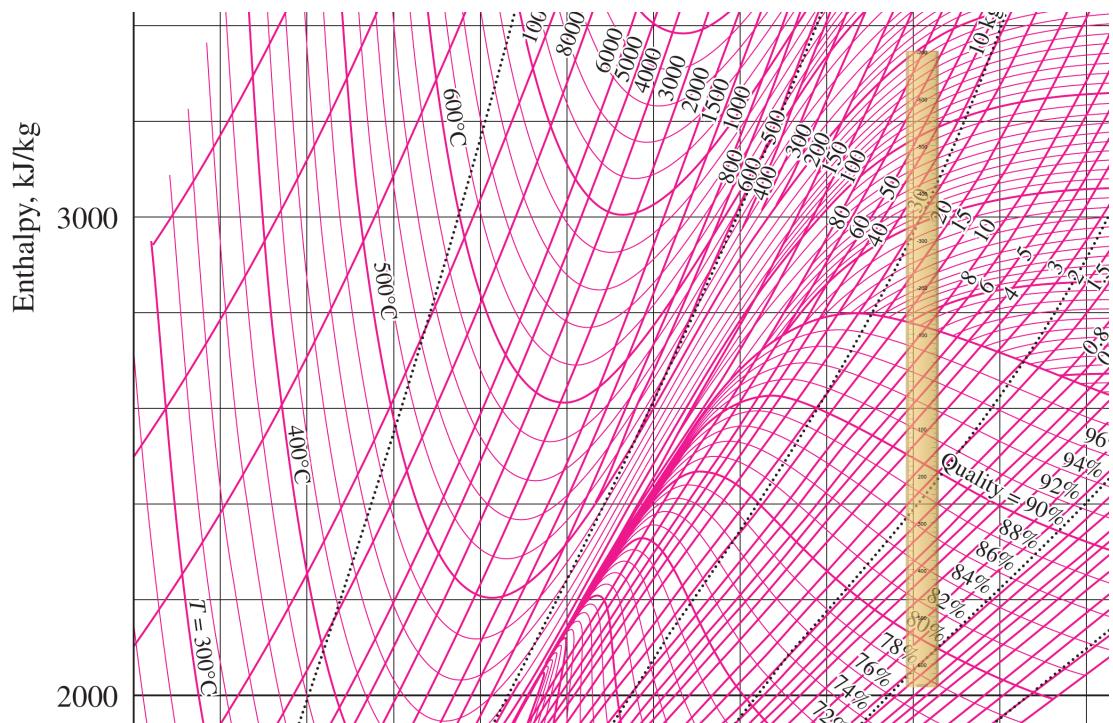


Figure 13: 例題4-3

6 1D FLOW

忽略黏性、传热（绝热条件）、重力、理想气体、比热为常数条件下的欧拉方程：

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\rho = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \\ \frac{d}{dt}\rho \vec{u} = \frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} + \rho \nabla \cdot (\vec{u} \otimes \vec{u}) = -\nabla p \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right) = 0 \end{cases} \quad (92)$$

只考虑一维流动情况时：

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{p}{\rho^\gamma}\right) = 0 \end{cases} \quad (93)$$

一维流动的守恒定律写为如下形式

$$\begin{cases} \rho u = C \\ p + \rho u^2 = C \\ h + u^2/2 = C \end{cases} \quad (94)$$

定常情况下，考虑能量守恒得到伯努利积分，包含动能和内能两部分，两者相加是守恒的。

$$\frac{u^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p}{\rho} = \frac{u^2}{2} + \frac{a^2}{\gamma-1} = \frac{u^2}{2} + h = \frac{u^2}{2} + c_p T = C \quad (95)$$

驻点参考量(Stagnation value)的物理意义是将动能（速度）全部转化为内能（标量）后的标量值。

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p_0}{\rho_0} = \frac{a_0^2}{\gamma-1} = h_0 = c_p T_0 = C \quad (96)$$

当 $u_* = a_*$ 时，有临界参考量 p_*, ρ_*, T_*, h_* 。可以看出速度和声速值符合椭圆

方程:

$$\frac{u^2}{2} + \frac{a^2}{\gamma - 1} = \frac{u_{max}^2}{2} = \frac{a_0^2}{\gamma - 1} = C \quad (97)$$

因此得到临界声速

$$\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)} a_*^2 = C \quad (98)$$

绝热条件下:

$$\frac{dp}{p} = \gamma \frac{d\rho}{\rho} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dh}{h} = \frac{2\gamma}{\gamma - 1} \frac{da}{a} \quad (99)$$

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{h}{h_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{a}{a_0} \right)^{\frac{2\gamma}{\gamma-1}} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} Ma^2 \right)^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (100)$$

其中, 由无量纲温度和无量纲速度 (马赫数) 的关系由以下关系得到:

$$\frac{u^2}{2} + \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT = \frac{\gamma}{\gamma - 1} RT_0 \quad (101)$$

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} Ma^2 \right)^{-1} \quad (102)$$

可见标量变化规律是相同的, 而且按顺序变小。速度决定了标量和驻点参考量的比值。给定任意某个位置的速度, 就可以得到速度变化后的特征参考量的变化比值:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{p_0}{p_2} = \left(\frac{1 + \frac{\gamma-1}{2} Ma_1^2}{1 + \frac{\gamma-1}{2} Ma_2^2} \right)^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (103)$$

这里引入了马赫数 $Ma = u/a$,

$$\frac{\rho'}{\rho} \sim -\frac{1}{2} Ma^2 \quad (104)$$

表明马赫数体现了可压缩性。

声速被看作是小扰动的传播速度:

$$p' = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S \rho' = a^2 \rho' \quad (105)$$

$$a = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma RT} \quad (106)$$

其中 $R = N_A k_B / M$ 。

如图 14 所示马赫角,

$$\sin \alpha = \frac{1}{Ma} \quad (107)$$

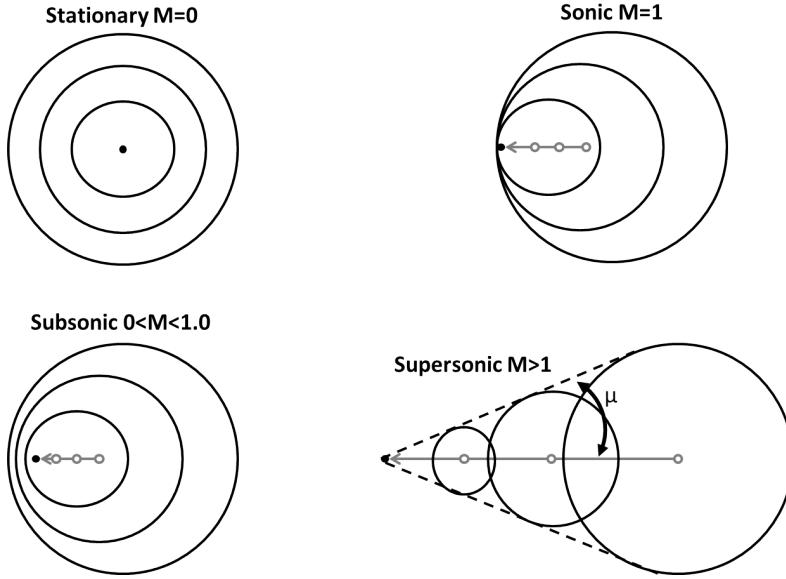


Figure 14: 声速的传播

绝热过程中，质量守恒分别加上能量守恒和动量守恒决定了h-s图中的Fanno线和Rayleigh线。激波发生在从超声速到亚声速点的切换过程。

下面考虑非绝热情况。考虑有热交换的一维流动情况（Rayleigh flow），守恒定律写为如下形式，其中 $u = Ma\sqrt{\gamma RT}$

$$\begin{cases} \rho u = C \\ p + \rho u^2 = C \end{cases} \quad (108)$$

得到以下关系：

$$\begin{cases} \frac{p_2}{p_1} = \frac{1 + \gamma Ma_1^2}{1 + \gamma Ma_2^2} \\ \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 \varphi_1}{p_1 \varphi_2} = \frac{p_2 u_2}{p_1 u_1} = \left[\frac{Ma_2(1 + \gamma Ma_1^2)}{Ma_1(1 + \gamma Ma_2^2)} \right]^2 \\ \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{u_1}{u_2} = \frac{Ma_1^2(1 + \gamma Ma_2^2)}{Ma_2^2(1 + \gamma Ma_1^2)} \end{cases} \quad (109)$$

在非绝热情况下，虽然标量值变化了，比如加热后总温上升，但前后两个状态点的标量比值，是由速度决定的。也可以将工况统一转化($\Delta S > 0$)到临界状态 ($Ma = 1$) 并转化($\Delta S = 0$)为驻点温度。对于由传热相联系的不同状态点来说，最终达到的 T_{0*} 是固定的，即达到声速时熵变（传热）最大点 (113)。

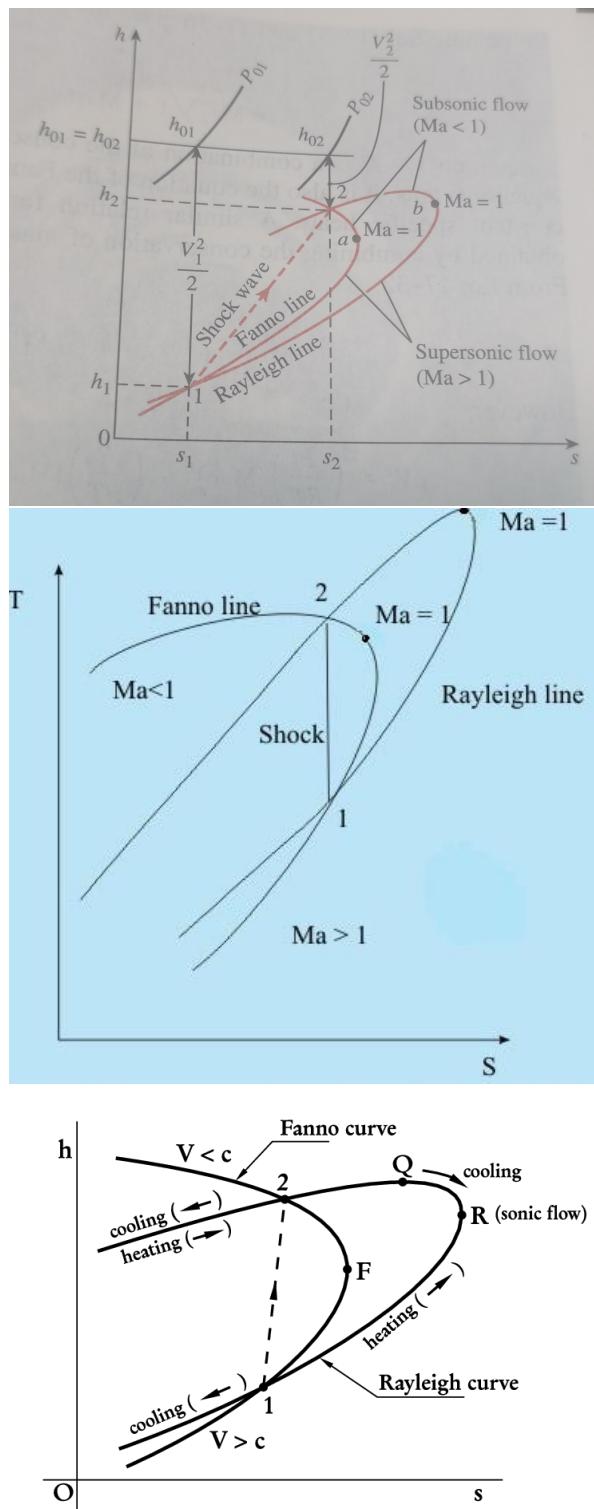


Figure 15: Fanno Line

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{p}{p^*} = \frac{1 + \gamma}{1 + \gamma Ma^2} \\ \frac{T}{T^*} = \left[\frac{Ma(1 + \gamma)}{(1 + \gamma Ma^2)} \right]^2 \\ \frac{\rho^*}{\rho} = \frac{u}{u_*} = \frac{Ma^2(1 + \gamma)}{1 + \gamma Ma^2} \\ \frac{T_i 0}{T_0^*} = \frac{T_i 0}{T_i} \frac{T_i}{T_i^*} \frac{T_i^*}{T_0^*} = \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} Ma^2 \right) \left[\frac{Ma(1 + \gamma)}{1 + \gamma Ma^2} \right]^2 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \right)^{-1} \\ \frac{p_0}{p_0^*} = \frac{\gamma + 1}{1 + \gamma Ma^2} \left[\frac{2 + (\gamma - 1)Ma^2}{\gamma + 1} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \end{array} \right. \quad (110)$$

此时得到如图 16 的 T-s 图中瑞利线。在右顶点有最大熵增

$$\left(\frac{ds}{dT} \right) = \frac{R}{T(\gamma-1)} + \frac{R}{T-u^2/R} \quad (111)$$

$$\left(\frac{ds}{dT} \right) = 0 \quad (112)$$

$$Ma = 1 \quad (113)$$

在上顶点有最大温升

$$\left(\frac{dT}{ds} \right) = 0 \quad (114)$$

$$Ma = 1/\sqrt{\gamma} \quad (115)$$

得到加热对流动速度的影响，在亚声速和超声速情况下是相反的影响。

Table 5: The effects of heating and cooling on the properties of Rayleigh flow

Property	Heating		Cooling	
	Subsonic	Supersonic	Subsonic	Supersonic
u	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow
Ma	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow
T_0	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow
T	$\uparrow \text{ for } Ma < 1/k^{1/2}$ $\downarrow \text{ for } Ma > 1/k^{1/2}$	\uparrow	$\downarrow \text{ for } Ma < 1/k^{1/2}$ $\uparrow \text{ for } Ma > 1/k^{1/2}$	\downarrow
ρ	\downarrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow
P_0	\downarrow	\downarrow	\uparrow	\uparrow
P	\downarrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow
S	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow

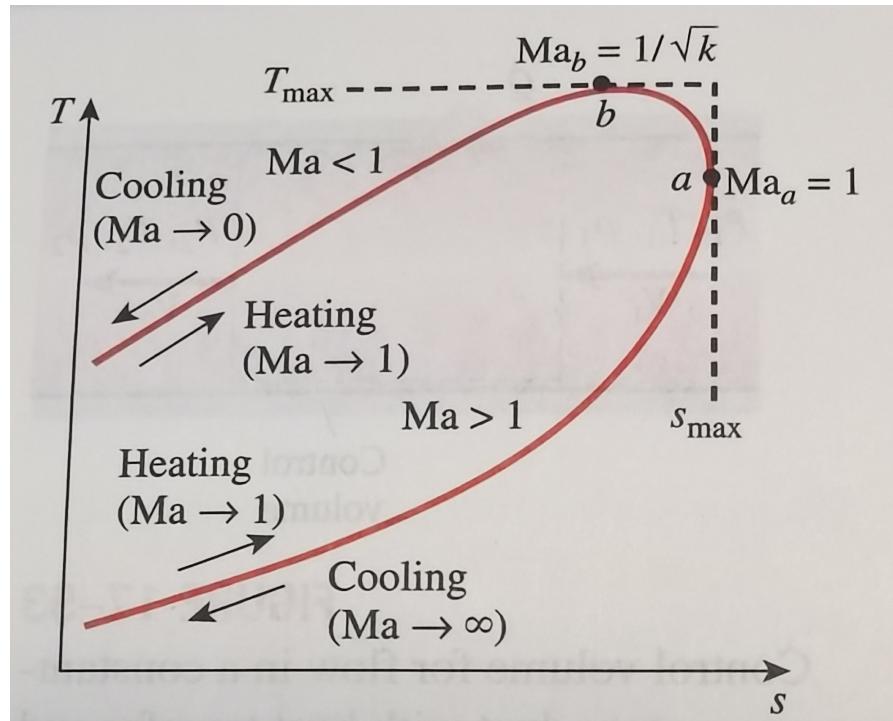


Figure 16: Rayleigh Line

7 NOZZLE

当一维流动结合截面面积（A）变化时的定常流动（时间导数为零）：守恒方程组：

$$\begin{cases} \rho u A = C \\ \rho u \frac{du}{dx} + \frac{dp}{dx} = 0 \\ \frac{d}{dx} \left(\frac{p}{\rho^\gamma} \right) = 0 \end{cases} \quad (116)$$

微分形式：

$$\begin{cases} \frac{d\rho}{\rho} + \frac{du}{u} + \frac{dA}{A} = 0 \\ \rho u du = -dp = -a^2 d\rho \\ \frac{d\rho}{\rho} = -Ma^2 \frac{du}{u} \end{cases} \quad (117)$$

从而得到马赫数决定的面积变化和速度变化的关系。

$$\frac{dA}{A} = (Ma^2 - 1) \frac{du}{u} \quad (118)$$

$$\frac{du}{u} = -\frac{1}{Ma^2 - 1} \frac{dA}{A} \quad (119)$$

可见亚声速和超声速情况下，流道面积的变化对速度和标量的影响是相反的。

Table 6: The effects of area on 1D isentropic flow

	A	u	p, ρ, T
Ma < 1	↑ ↓	↓ ↑	↑ ↓
Ma > 1	↑ ↓	↑ ↓	↓ ↑

可以得到面积与马赫数关系

$$A \cdot \rho \cdot u = C \quad (120)$$

$$A \cdot Ma \cdot \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} Ma^2\right)^{-\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} = C \quad (121)$$

$$\frac{A}{A_*} = \frac{1}{Ma} \left[\frac{2 + (\gamma - 1)Ma^2}{\gamma + 1} \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (122)$$

小孔节流时，可以认为内部有驻点参数 $p_0 T_0 \rho_0$ ，根据出口压力 p 即可得到出口马赫数 (100)。流量计算：

$$m = \rho_1 u_1 A_1 = \rho_0 a_0 A_1 \frac{\rho_1}{\rho_0} \frac{a_1}{a_0} Ma_1 \quad (123)$$

$$= \rho_0 a_0 A_1 \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma}}} \quad (124)$$

可见可以完全由压力控制小孔的流量。求导为零得到出口压力为临界压力时，有最大流量。即出口最大流速即为声速，形成雍塞 (choked)。

$$m_{max} = A p_0 \sqrt{\frac{\gamma}{RT_0}} \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{-\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (125)$$

可见只需要将外部背压降到临界压力之下（对于空气，这个值是0.5283），出口即可形成声速，外界继续降低压力也不会增加流量。只要保持内部总温总压稳定即可得到一个不受下流压力波动影响的控制流量的方法，下游压力波动也不会影响上游。

亚声速和超声速时，面积对流速和标量影响是相反的。根本原因是 Ma 决定了速度和密度对流量强度的作用占比不同(117)。当声速时有最大的局部流量强度(ρu)，并只会在最小截面上产生(123)。因此应设计收敛喷嘴(converging nozzle)，称为拉瓦尔喷嘴(Laval nozzle)。

更多可压缩空气动力学公式，请参考NACA-TR-1135, Equations, tables, and charts for compressible flow

<https://ntrs.nasa.gov/citations/19930091059>

HOMEWORK

1. 有一个9.5MW的电加热器，加热内径198mm的不锈钢圆管内空气气流。入口条件为温度50摄氏度、1MPa、20kg/s，求出口条件？(假设 $\gamma=1.4$ ， $c_p=1.00 \text{ kJ/kg/K}$ 。)
2. 某超声速风洞由高压气源、拉瓦尔喷管、试验段组成，参数为 $Ma = 3$ 、截面积 225cm^2 、零下20摄氏度、50kPa。求入口条件？喉道速度和标量？压气机功率？

Lecture 6 (2 hour)
14th March 2025

Lecture 7 (2 hour)
19th March 2025

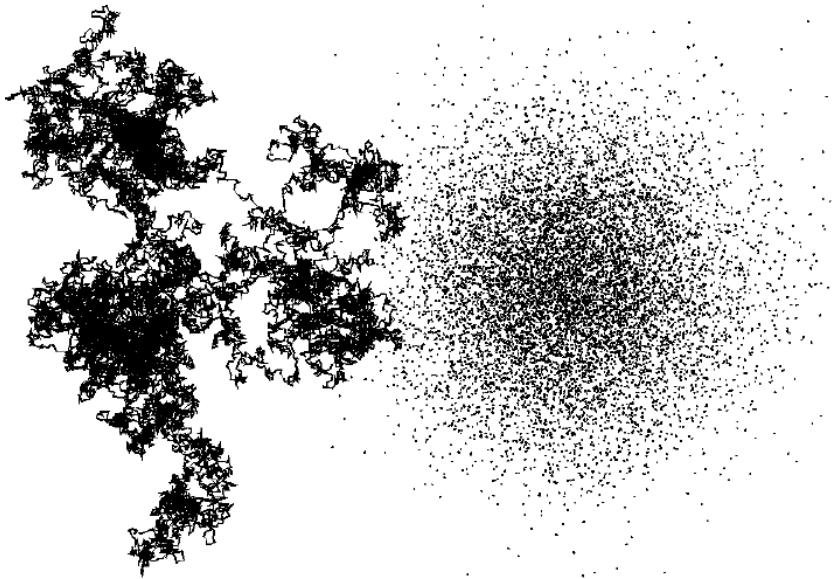


Figure 17: random walk

Lecture 8 (2 hour)
21st March 2025

8 THERMAL DIFFUSION

扩散过程可由粒子的随机行走模型导出。例如考虑一个一维的随机行走，粒子的位置成高斯分布。

$$G(x, t) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi t}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2 t}} \quad (126)$$

可以导出空间二阶的扩散方程和空间一阶的扩散流量J。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\sigma^2}{2t} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (127)$$

对于内能的热扩散，定义热流量 $q = -\lambda \nabla T$ ，得到热扩散方程：

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T = -\nabla \cdot (-\lambda \nabla T) = -\nabla \cdot q \quad (128)$$

又因为 $\frac{\partial U}{\partial T} = c_v \rho$, 有

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + \delta Q \quad (129)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c_v \rho} \nabla^2 T + \frac{\delta Q}{c_v \rho} \quad (130)$$

类似的, 质量扩散Fick's law :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (131)$$

动量扩散对应粘度:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = - \frac{\partial \sigma_s}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(-\nu \frac{\partial \rho u}{\partial x} \right) \quad (132)$$

通用的关于 ϕ 的控制方程中, 得到广义的扩散系数 Γ_ϕ 和源项 S_ϕ :

$$\frac{d}{dt}(\rho \phi) = \frac{\partial(\rho \phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{U} \phi) = \nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi) + S_\phi \quad (133)$$

定常无热源情况, 求解温度场方程简化为拉普拉斯方程。

$$\alpha \nabla^2 T = 0 \quad (134)$$

热扩散方程的解满足二阶导为零。

第一类边界条件, 规定边界温度。 (Dirichlet boundary condition)

Table 7: 不同壁面热传导相关公式

分类	平壁热传导	圆筒壁热传导	球壁热传导
微分方程	$-\frac{d}{dr}(-\lambda \frac{dT}{dr}) = 0$	$-\frac{d}{dr}(-(2\pi r)\lambda \frac{dT}{dr}) = 0$	$-\frac{d}{dr}(-(4\pi r^2)\lambda \frac{dT}{dr}) = 0$
通解形式	$T = C_1 r + C_2$ $\frac{T-T_1}{T_2-T_1} = \frac{r-r_1}{r_2-r_1}$	$T = C_1 \ln r + C_2$ $\frac{T-T_1}{T_2-T_1} = \frac{\ln r - \ln r_1}{\ln r_2 - \ln r_1}$	$T = C_1 \frac{1}{r} + C_2$ $\frac{T-T_1}{T_2-T_1} = \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_1}}{\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}}$
热流密度	$q = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta r} = -\frac{\Delta T}{\frac{\Delta r}{\lambda}}$	$q = -\frac{\lambda}{r} \frac{\Delta T}{\Delta \ln r} = -\frac{\Delta T}{\frac{\Delta \ln r}{\lambda}}$	$q = -\frac{\lambda}{r^2} \frac{\Delta T}{\Delta 1/r} = -\frac{\Delta T}{\frac{\Delta 1/r}{\lambda}}$
热流量	$Q = \frac{\Delta T}{\sum \frac{\Delta r}{\lambda}}$	$Q = \frac{\Delta T}{\sum \frac{\Delta \ln r}{2\pi r l \frac{\lambda}{r}}}$	$Q = \frac{\Delta T}{\sum \frac{\Delta 1/r}{4\pi r^2 \frac{\lambda}{r^2}}}$

第二类边界条件, 规定边界热流密度 (Neumann boundary condition)。

第三类边界条件, 规定边界传热系数和环境温度。(Robin boundary condition)

粒子种类	波函数对称性	能级布局数	粒子	统计分布
fermion 费米子	anti-symmetric	1	e, D, He ³	Fermi-Dirac
boson 玻色子	symmetric	∞	photon, H, He ⁴	Bose-Einstein

Lecture 9 (2 hour)
26th March 2025

9 RADIATION HEAT TRANSFER

不同自旋对称性的粒子的统计规律如下：

光子属于玻色子，高能级的粒子布局数少但是简并度高，因此光子数量随着光子能量(3)的分布有一个极值分布：

$$\frac{dN}{V} = \frac{8\pi v^2}{c^3} \frac{1}{e^{\beta hv} - 1} dv \quad (135)$$

可以得到单位频率下光场的能量分布：

$$u_v dv = hv \cdot \frac{dN}{V} = \frac{8\pi hv^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta hv} - 1} dv \quad (136)$$

Planck 定律给出了光强的分布：

$$u_v = \frac{8\pi h v^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta hv} - 1} \left[\frac{J}{m^3} \cdot \frac{1}{Hz} \right] \quad (137)$$

$$u_v = \frac{2hv^3}{c^2} \frac{1}{e^{\beta hv} - 1} \left[\frac{W}{m^2 sr} \cdot \frac{1}{Hz} \right] \quad (138)$$

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} \left[\frac{J}{m^3} \cdot \frac{1}{m} \right] \quad (139)$$

$$u_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\beta hc/\lambda} - 1} \left[\frac{W}{m^2 sr} \cdot \frac{1}{m} \right] \quad (140)$$

$c_1 L = 2hc^2$ is first radiation constant for spectral radiance

当考虑大平面的光谱辐射能力 E_λ :

$$E_\lambda = \pi \times \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1} \left[\frac{W}{m^2} \cdot \frac{1}{m} \right]$$

$c_1 = 2\pi hc^2$ is first radiation constant; $c_2 = hc/k_B$ is second radiation constant

Wien's law

$$\frac{xe^x}{e^x - 1} - 5 = 0 \quad (141)$$

$$x = 4.965114231 \dots \quad (142)$$

$$\lambda_{max} = \frac{c_2}{xT} \quad (143)$$

Stefan-Boltzmann:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} \quad (144)$$

* * *

POSTULATES OF QUANTUM MECHANICS*

在本课程中，我们主要学习量子力学的矩阵形式。量子力学的5个基本原理（postulates）体现了量子力学和经典力学有本质上的不同。^{2 3}

- 原理一 描写微观系统状态的数学量是Hilbert空间中的向量

在宏观低速情况下的经典力学中，变量为三维实数空间中的向量，其内积的顺序是可交换的。而微观尺度的量子力学讨论的对象是Hilbert空间（复数内积空间）中的向量。而Hilbert空间中内积的定义为：⁴

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int \phi^* \psi d\tau$$

这里，我们采用了Dirac符号表示内积。可见复数的内积和顺序有关。交换顺序内积得到的复数有共轭关系。

实数空间的内积用点乘表示，和顺序无关。

$$\langle \phi | \psi \rangle = \langle \psi | \phi \rangle^*$$

可见内积对右因子是线性的，对左因子是反线性的。可以建立对偶空间的概念，即左空间（bra）和右空间（ket）是转置共轭的对偶空间。右空间中的向量 $|\psi\rangle$ ，有其对偶的左空间中对应的向量 $\langle\psi|$ ，满足转置共轭（complex conjugate）关系：

$$\langle \psi | = |\psi \rangle^\dagger$$

对偶空间中的运算有如下共轭关系：

$$|\phi\rangle = |\alpha\psi\rangle = |\psi\rangle \alpha \leftrightarrow \langle \phi | = \langle \alpha\psi | = \alpha^* \langle \psi |$$

- 原理二

- 描写微观系统物理量的是Hilbert空间中的Hermit算符。⁵
- 物理量可以取的值，是Hermit算符的本征值。
- 物理量取值的概率是向量系数的复平方。

若 \hat{A} 是Hilbert空间中的算符，右空间（线性）中算符 \hat{A} 的转置共轭 \hat{A}^\dagger ，就是其在左空间（反线性）中的伴算符。

$$|\phi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \leftrightarrow \langle \phi | = \langle \psi | \hat{A}^\dagger$$

Hermit算符的定义是自伴算符，即转置共轭与自身相等。

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger$$

²喀兴林《高等量子力学》第二版第2章

³陈童，<https://newquanta.com/>《理论力学新讲》下载/，<https://newquanta.com/>《量子力学新讲》下载/

⁴数学基础见，潘必才《量子力学导论》第二版第2章；喀兴林《高等量子力学》第二版第1章

⁵物理量为何变成了线性算符？请读陈童《量子力学新讲》2.4

Hermit算符有如下性质:

1. Hermti算符的本征值为实数。

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \text{实数}$$

2. Hermit算符的不同本征值对应的本征矢量之间有正交关系。

3. 两个Hermit算符 \hat{A}, \hat{B} 若有共同的本征矢量，则两个算符满足对易关系

$$[A, B] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$$

取Hermit算符 \hat{A} 的本征值 $|a_i\rangle$ 作为基组，则一个物理状态（向量）可以写为其线性组合：

$$|\psi\rangle = \sum c_i |a_i\rangle$$

可见量子力学关于微观世界规律的知识是统计规律。物理量 A 的期望值：

$$\langle A \rangle = \sum |c_i|^2 |a_i\rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

位置和动量是两个基本物理量，其他物理量都是其函数

- 原理三对易关系 (**commute**)

- 每个粒子的位置算符 ($\hat{X}_{1,2,3}$) 和动量算符 ($\hat{P}_{1,2,3}$) 有对易关系

$$[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0, [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0, [\hat{X}_i, \hat{P}_i] = i\hbar \delta_{ij}$$

- 不同粒子的所有算符均相互对易

两个物理量若算符对易，则有共同本征矢量基组，可用共同的量子态描述，即可以一起确定。算符的（不）对易关系是量子力学最重要的特点（Figure 18），同一个粒子的位置和动量的不对易关系，导致了量子化测和不准原理。

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\overline{[A, B]}| \quad (145)$$

例如，粒子位置和动量之间的测不准关系：

$$\delta x \cdot \delta p \sim \hbar \quad (146)$$

- 原理四运动方程(**Schrödinger**)

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \frac{\hat{H} |\psi(t)\rangle}{i\hbar} \quad (147)$$

其中，体系Hamiltonian算符为体系能量算符。

不显含时间，无外



Figure 18: Uncertainty Principle and Schrödinger Equation

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (148)$$

可以进行变量分离，将量子态分为定态和含时部分： $|\psi(t)\rangle = |\psi\rangle f(t)$ 得到定态方程：

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (149)$$

这是体系Hamiltonian的本征值方程，可以得到本征值 (ϵ_j) 和本征态 ($|\alpha_j\rangle$)，和其对应的含时部分：

$$|\psi(t)\rangle = |\psi\rangle e^{\frac{-i\epsilon_j t}{\hbar}} \quad (150)$$

运动方程还可以写成Heisenberg形式：

$$\frac{d}{dt} A(t) = \frac{[A(t), \hat{H}]}{i\hbar} \quad (151)$$

Schrodinger 图像：
算符不含时，态含时
Heisenberg 图像：
算符含时，态不含时

- 原理五全同粒子 全同粒子的态矢量，对调任意一对，有对称不变（玻色子，例如光子）和反对称（费米子，例如电子）。

Table 8 比较了经典力学和量子力学在数学形式上的异同。

	Classical	Quantum
variable	三维实数内积空间(Euclidean) $\tilde{\mathbf{q}} = (q_x, q_y, q_z)$	无限维复数内积空间(Hilbert) $ \psi\rangle$
内积	$\tilde{\mathbf{q}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{q}}_2 = q_{x,1}q_{x,2} + q_{y,1}q_{y,2} + q_{z,1}q_{z,2}$ $\tilde{\mathbf{q}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{q}}_2 = \tilde{\mathbf{q}}_2 \cdot \tilde{\mathbf{q}}_1$	$\langle \mathbf{x} \mathbf{y}\rangle = \int x^*y d\tau$ $\langle \mathbf{x} \mathbf{y}\rangle = \langle \mathbf{y} \mathbf{x}\rangle^*$
加法	$\tilde{\mathbf{q}}_1 + \tilde{\mathbf{q}}_2$	
零		
负数		
乘法		$\langle x ay + bz\rangle = \langle x y\rangle a + \langle x z\rangle b$ $\langle ay + bz x\rangle = a^*\langle y x\rangle + b^*\langle z x\rangle$
norm	$ \tilde{\mathbf{q}} = \sqrt{\tilde{\mathbf{q}} \cdot \tilde{\mathbf{q}}}$	$\langle \mathbf{x} \mathbf{x}\rangle$
angle	$\tilde{\mathbf{q}}_1 \cdot \tilde{\mathbf{q}}_2 = \tilde{\mathbf{q}}_1 \tilde{\mathbf{q}}_2 \cos\theta$	
projection		
orthogonal	$\tilde{\mathbf{q}}_x \cdot \tilde{\mathbf{q}}_y = 0$	$\langle \mathbf{x}_0 \mathbf{x}_1\rangle = 0$
basis set	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$	$ a_i\rangle$
Transformation	Similarity $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P} = \mathbf{B}$	Unitary $\mathbf{U}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{U} = \mathbf{B}$
物理量	real functions $f(\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{p}})$	real eigenvalues $\langle x \mathbf{H} x\rangle$
对易关系	$[q_x, q_y] = 0, [p_x, p_y] = 0$ $[q_x, p_y] = \delta_{ij}$	$[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0, [\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0$ $[\hat{X}_i, \hat{P}_i] = i\hbar \delta_{ij}$
运动方程	$\dot{q} = \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial p}, \dot{p} = -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q}$ $\dot{q} = \{q, \mathbf{H}\}, \dot{p} = \{p, \mathbf{H}\}$	$\frac{\partial}{\partial t} \psi(t)\rangle = \frac{\hat{\mathbf{H}} \psi(t)\rangle}{i\hbar}$ $\dot{\mathbf{A}}(t) = \frac{[\mathbf{A}(t), \hat{\mathbf{H}}]}{i\hbar}$

Table 8: Comparison between Classical Mechanics and Quantum Mechanics.