

热学基础知识与温度

原子质量单位(1/12的12C): 1u = 1.6605655 x 10^-27 kg
通常条件(室温, 1atm)下: 气体分子数密度数量级: 10^19/cm^3, 液体: 10^22 ~ 10^23/cm^3
分子间作用力半经验公式: f = A/r^12 - B/r^6 (s>t)
平衡距离 r\_0 = (A/B)^(1/6) 分子间相互作用势能 E\_p = A/r^12 - B/r^6

范德瓦耳斯方程: (p + a/v^2)(v - b) = RT
Onnes方程: pv = A + B/v + C/v^2 + D/v^3 + ...
或: pv = A' + B'p + C'p^2 + D'p^3 + ...
P = RT/(v-b) - a/v^2 = RT/(v-b) [1 + b/v + (b^2/v^2) + ...] - a/v^2

平均速率 v\_bar = sqrt(3p/rho) = sqrt(3p/(rho))
平均碰撞频率 Z = sqrt(2) n v\_bar pi d^2
平均自由程 lambda = 1/(sqrt(2) n pi d^2)

孤立系统: 与外界无相互作用
封闭系统: 与外界有质量相互作用
开放系统: 与外界有质量相互作用(包括能量交换)
绝热系统: 与外界无热相互作用

热力学第一定律: 热功当量: 1 cal = 4.1855 J
任何物体在等容过程中吸收的热量 = 内能增量
Cv = (du/dT)\_v, Cp = (dh/dT)\_p
Mayer公式: Cp,m - Cv,m = R

泊松方程: pV^gamma = C1, TV^(gamma-1) = C2, p^(1-gamma) T^gamma = C3
洛夏德实验(简谐振动测gamma):
瓶中气体达到平衡时(x=0)压强为p, 则 p = p\_0 + mg/A

道尔顿分压定律: 混合气体压强 = 各组分分压之和
pV = nRT

抽气速率 u, 容器容积 V, 问需多长时间才能使容器中气压由 p\_0 降至 p? [设温度恒定. 在 t 到 t+dt 时刻内容器气体压强由 p 变到 p+dp, 排出气体为 udt. 则 PV = (p+dp)(V+udt), 略去高次无穷小量: udt = -pV dp/p

多方过程: pV^n = C1, TV^(n-1) = C2, p^(1-n) T^n = C3
多方过程摩尔热容 Cn,m = (gamma-n) Cv,m
当 n > gamma 时: Cn,m > 0, delta T > 0 时吸热; 当 1 < n < gamma 时: Cn,m < 0, delta T > 0 时放热

节流膨胀过程: 绝热条件下, 高压气体经过多孔塞节流到低压一侧的稳定流动过程. 焦耳-汤姆孙效应: 在节流过程中气体温度随压强变化的现象. 节流膨胀过程是一个等焓过程. 焦耳-汤姆孙系数 alpha\_i = (dT/dp)\_H

对 alpha\_i 的讨论: 对实际气体, dh = (du/dT)\_p dp + (du/dp)\_T dp
由 dh = 0 得 alpha\_i = (du/dT)\_H = -(du/dp)\_T / (du/dT)\_p = -1/cp [(du/dp)\_T]
(du/dp)\_T = (du/dT)\_p + (du/dT)\_v = (du/dT)\_v, 压强较小时(制冷区, gamma > gamma\_c): (du/dp)\_T < 0; 压强较大时(制热区, gamma < gamma\_c): (du/dp)\_T > 0

实际气体的反转曲线方程与最大反转温度 alpha\_i = -1/cp [(du/dp)\_T + (du/dp)\_v]
利用 (du/dT)\_v = T(du/dT)\_p - p, alpha\_i = -1/cp [T(du/dT)\_p (du/dp)\_v + V + p(du/dp)\_T]
对 1 mol van der Waals 气体 p = RT/(v-b) - a/v^2, 代入上式 alpha\_i = RTbv^2 - 2av(v-b)^2 / [cp(2av(v-b)^2 - RTv^3)]

实际气体的反转曲线方程与最大反转温度 alpha\_i = -1/cp [(du/dp)\_T + (du/dp)\_v]
利用 (du/dT)\_v = T(du/dT)\_p - p, alpha\_i = -1/cp [T(du/dT)\_p (du/dp)\_v + V + p(du/dp)\_T]
对 1 mol van der Waals 气体 p = RT/(v-b) - a/v^2, 代入上式 alpha\_i = RTbv^2 - 2av(v-b)^2 / [cp(2av(v-b)^2 - RTv^3)]

实际气体的反转曲线方程与最大反转温度 alpha\_i = -1/cp [(du/dp)\_T + (du/dp)\_v]
利用 (du/dT)\_v = T(du/dT)\_p - p, alpha\_i = -1/cp [T(du/dT)\_p (du/dp)\_v + V + p(du/dp)\_T]
对 1 mol van der Waals 气体 p = RT/(v-b) - a/v^2, 代入上式 alpha\_i = RTbv^2 - 2av(v-b)^2 / [cp(2av(v-b)^2 - RTv^3)]

正循环(顺时针)热机: 工作物质从高温热源吸收热量, 内能增加, 通过对外做功使内能减小, 再通过向低温热源放热, 系统内能进一步减小而回到原来的状态. 热机效率 eta = W/Q1 = (Q1 - Q2)/Q1

理想气体卡诺循环: 1-2 绝热膨胀, 2-3 等温膨胀, 3-4 绝热压缩, 4-1 等温压缩. 效率 eta = 1 - T2/T1 = (V2/V1)^(1-gamma) - 1 / (V3/V2)^(1-gamma) - 1

逆卡诺制冷机: 工作物质从低温热源吸收热量和外界对工作物质做功一起以热量的形式传递给高温热源而恢复到初始状态. 制冷系数 epsilon = Q2/W = Q2/(Q1 - Q2)

热力学第二定律与嫡: 可逆过程(R): 系统和外界都恢复到原来的状态. 不可逆过程(I): 系统恢复到原来的状态, 但不包含摩擦、磁滞、电阻等耗散效应. 过程是不可逆的. 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的.

卡诺定理: ①在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ②在相同的高温热源和相

卡诺定理: ①在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ②在相同的高温热源和相

热力学第二定律与嫡: 可逆过程(R): 系统和外界都恢复到原来的状态. 不可逆过程(I): 系统恢复到原来的状态, 但不包含摩擦、磁滞、电阻等耗散效应. 过程是不可逆的. 一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的.

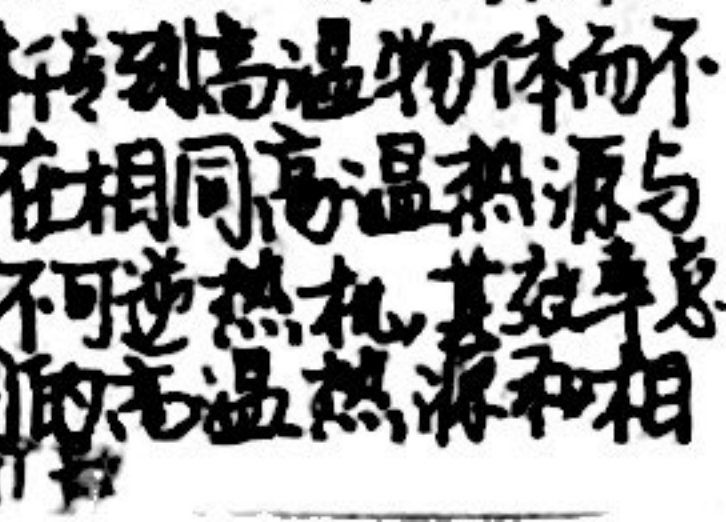
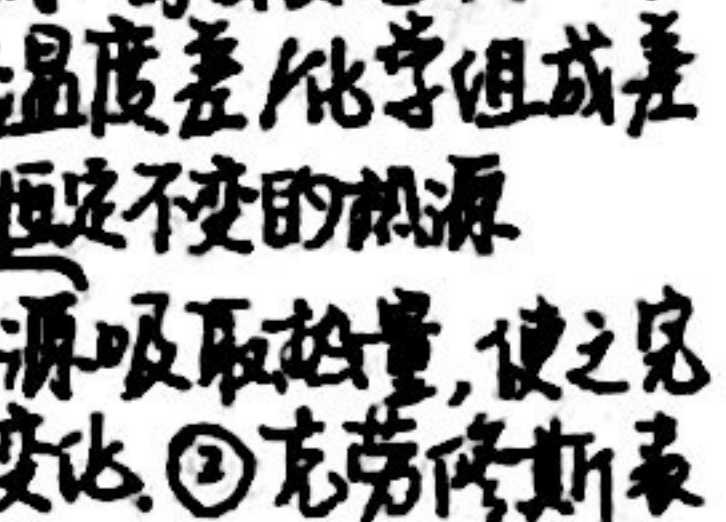
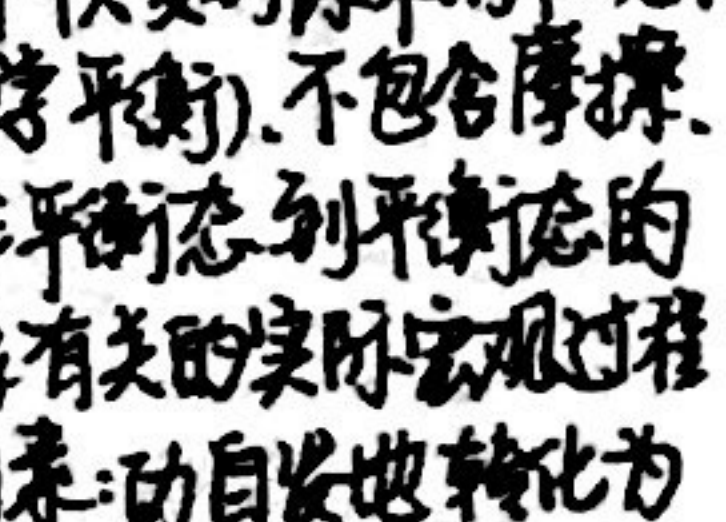
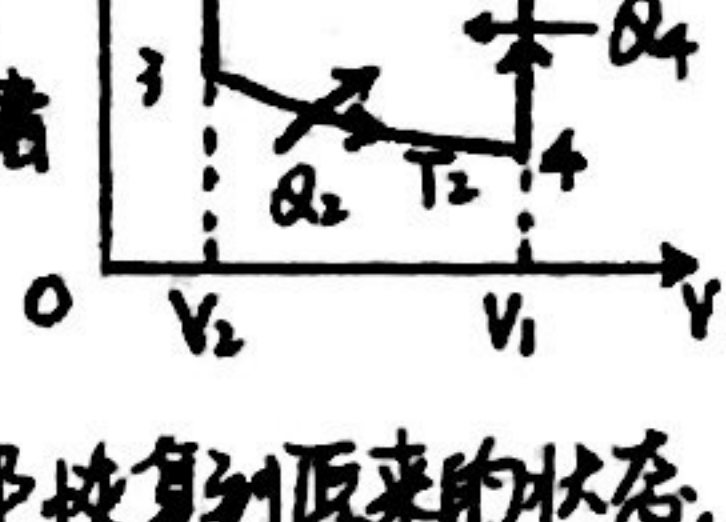
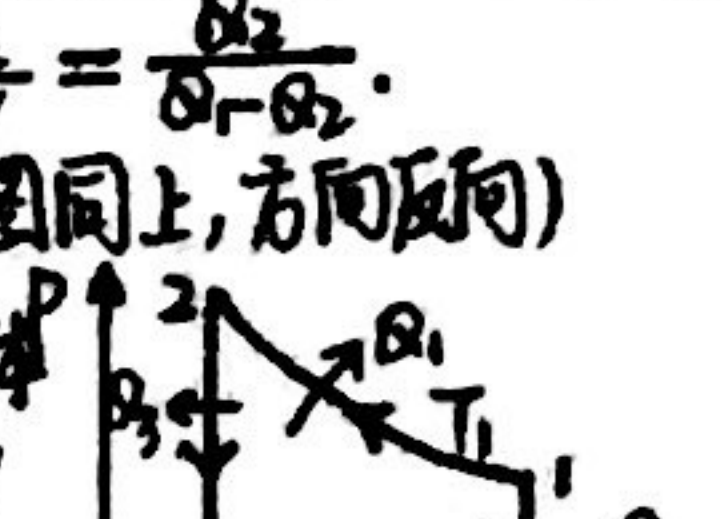
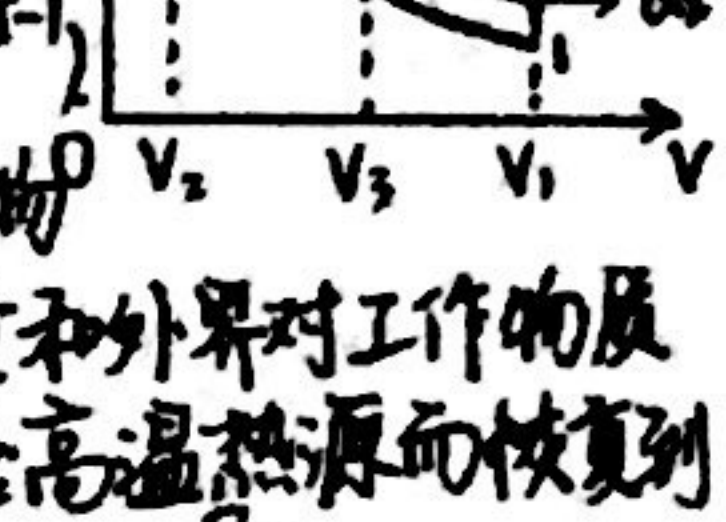
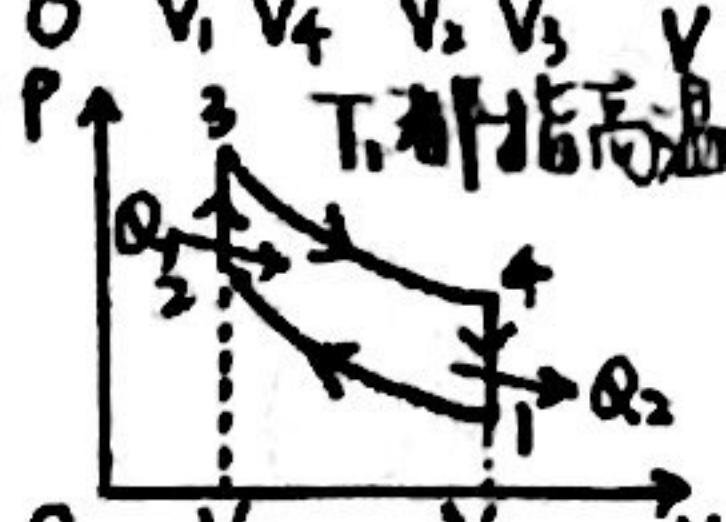
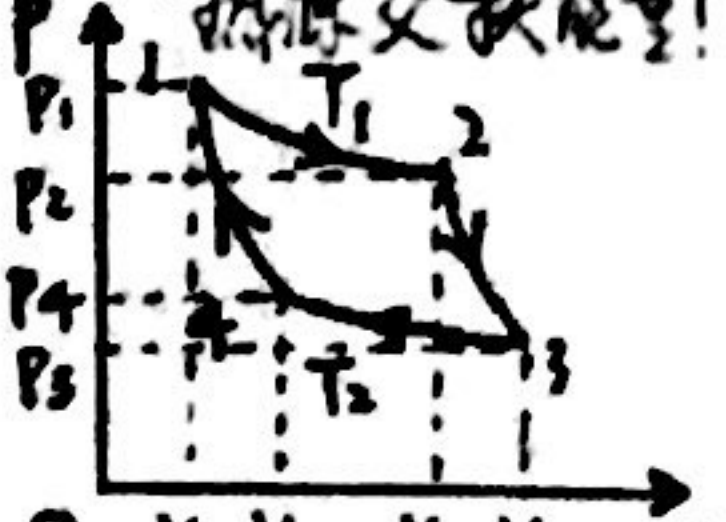
卡诺定理: ①在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ②在相同的高温热源和相

卡诺定理: ①在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ②在相同的高温热源和相

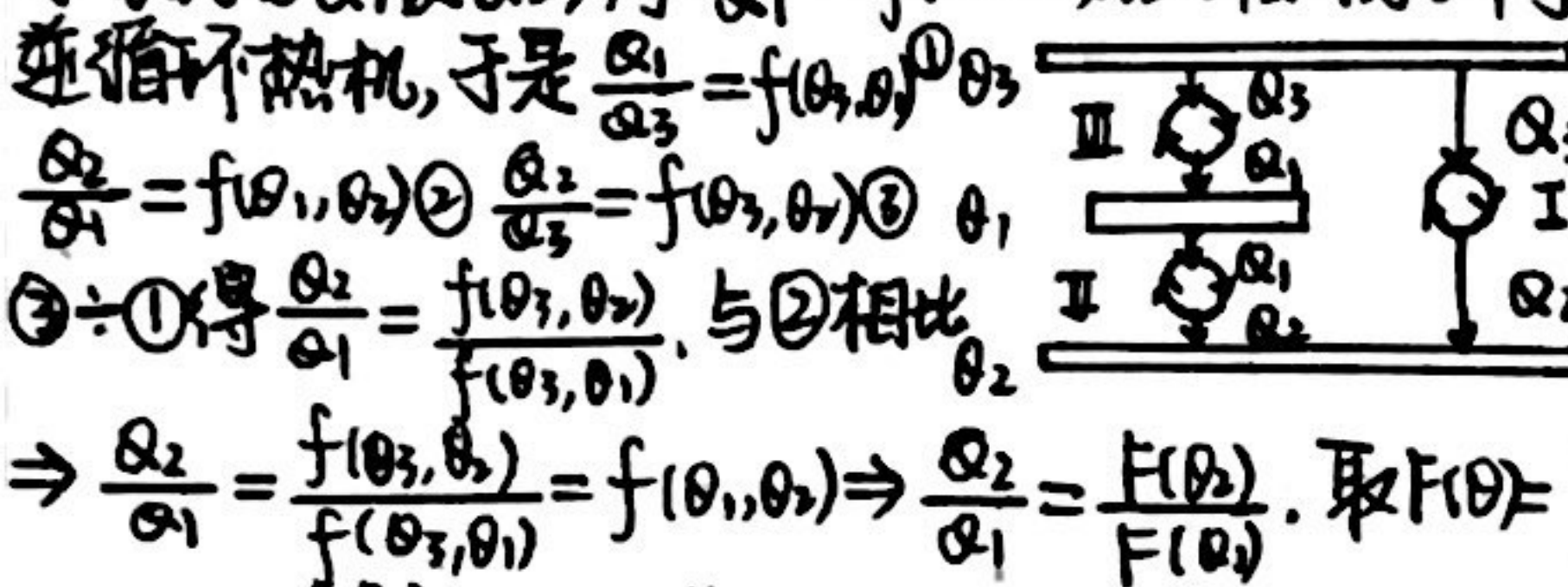
卡诺定理: ①在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ②在相同的高温热源和相

卡诺定理: ①在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ②在相同的高温热源和相

卡诺定理: ①在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切不可逆热机, 其效率总小于可逆热机的效率. ②在相同的高温热源和相



同的低温热源间工作的一切可逆热机效率都相等,而与工作物质无关。[可逆热机:由无摩擦准静态过程组成的可逆循环热机]设由热力学温标表示的两个热源的温标分别为 $\theta_1$ 及 $\theta_2$ ,在这两个热源间工作的可逆卡诺热机所吸、放的热量大小分别为 $Q_1$ 及 $Q_2$ ,则 $\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2)$ 设计如图三个可逆循环热机,于是 $\frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \frac{Q_3}{Q_3}$



$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_1, \theta_2)}{f(\theta_1, \theta_2)} = f(\theta_1, \theta_2) \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{F(\theta_2)}{F(\theta_1)}$  取 $F(\theta) = \frac{1}{\theta}$ ,  $\theta_1, \theta_2 = \left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)\theta_2$  (也称开尔文温标/绝对温标)

一般P-V系统(不一定是理想气体)的U-V关系

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

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

$$-1/\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \times \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V-Pb}{UR}, \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{UR}{V-Pb} + \frac{2U^2a}{V^3} \Rightarrow C_p - C_v = \frac{V-Pb}{V} \cdot \frac{2Ua}{V^2}$$

热温比:系统从热源吸收的热量 $Q$ 同热源温度 $T$ 之比。

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$  (一个任意热力学系统在只和两个热源接触进行热交换的循环过程中,系统循环一周的热温比之和不可能大于零)

熵定义式:  $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$  或  $dS = \frac{dQ}{T}$

热力学基本方程:  $TdS = dU + PdV$  (包含热一+热二,仅适用于可逆变化过程)若系统的状态经历一可逆微小变化,它与恒温热源 $T$ 交换热量 $dQ$ ,则该系统熵变 $dS = \frac{dQ}{T}$

可逆过程  $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$  (对任一可逆过程,  $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ ) 求熵差积分路径可逆!

理想气体的熵:  $S = \nu \int_{T_0}^T C_{v,m} \frac{dT}{T} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0$

$$\nu C_{v,m} \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0 = \nu C_{v,m} \ln T + \nu R \ln V + S_1$$

$$\nu C_{p,m} \ln T + \nu R \ln p + S_2$$

$$\nu C_{p,m} \ln T_0 + \nu R \ln p_0 = \nu C_{v,m} \ln T + \nu C_{p,m} \ln V + S_3$$

(其中 $S_3 = S_0 - \nu C_{v,m} \ln p_0 - \nu C_{p,m} \ln V_0$ )

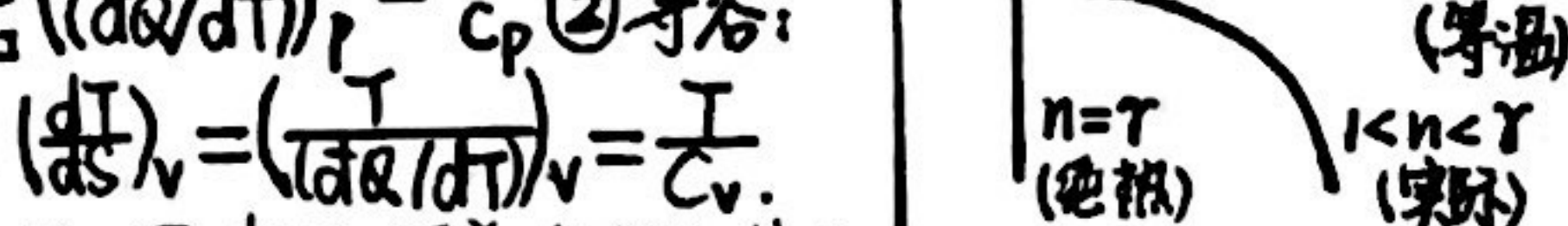
热二数学表达式:  $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$  或  $dS \geq \frac{dQ}{T}$  (T为热源温度而非系统本身温度) (提示:绝热过程 $dQ=0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$ )可推广到孤立系统。

熵增加原理:孤立系统内发生的一切实际过程都是使系统熵增加的过程。(与热相联系的自发过程)理想气体等容升压过程系统与外界环境总熵变为0(系统和外界构成绝热系统,因为经历的过程可逆,所以大系统的熵不变)。

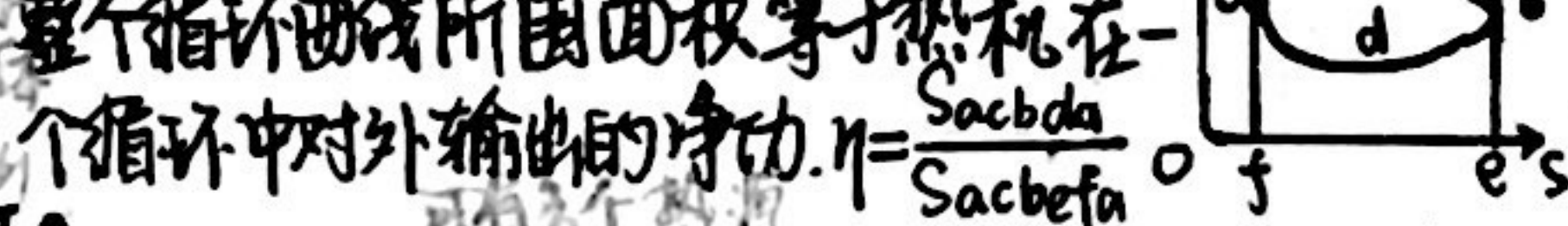
$$dU = TdS - PdV$$

$$C_v dT = TdS - PdV$$

T-S图/温熵图/示热图:  $\left(\frac{dT}{dS}\right)_P = \left(\frac{dT}{dQ/T}\right)_P = \frac{T}{C_p}$   $\left(\frac{dT}{dQ/dT}\right)_P = \frac{T}{C_p}$   $\left(\frac{dT}{dS}\right)_V = \left(\frac{T}{dQ/dT}\right)_V = \frac{T}{C_v}$



T-S图中任一可逆过程曲线下的面积就是在该过程中吸收的热量 $Q$ 。整个循环曲线所围面积等于热机在一个循环中对外输出的净功 $W = \frac{S_{acbd}}{S_{acbefa}}$



$T_1, T_2$ 间任一可逆循环热机效率 $< T_1, T_2$ 间卡诺循环热机效率。

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

玻尔兹曼关系:  $S = k \ln W$  (W为系统宏观状态所对应的微观状态数)一个微观状态需 $6N$ 参量来确定。

麦克斯韦-玻尔兹曼分布律 理想气体微观模型: ①分子本身的大小比起它们之间距离可以忽略不计。②除碰撞瞬间外分子间相互作用力可以忽略。③分子间的碰撞为弹性碰撞。

理想气体压强:  $P = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$   $n$ : 分子数密度  $\bar{\epsilon}_k$ : 分子热运动平均平动动能

温度的统计解释:  $T = \frac{2}{3k} \bar{\epsilon}_k$   $k$ : 玻尔兹曼常数  $m$ : 分子质量  $\mu$ : 摩尔质量

平均速率  $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$  (对定摩尔质量的理想气体,其分子热运动平均速率完全由其温度决定;一定温度下,气体摩尔质量越小,其平均速率越大,可推知气体分子中速率大的分子越多)若不是全空间,则表示 $u \sim u_2$ 速率区间内分子平均速率

麦克斯韦速度分布函数: 不同假数: 先求每个分量冲  $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/kT}$

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$$

$$\chi! = \Gamma(\chi+1) = \int_0^{+\infty} t^\chi e^{-t} dt$$

二维情形:  $f(\vec{v}) = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$  (x>-1) 需求积分  $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/kT} d\left(\sqrt{\frac{m}{kT}} u_x\right)$  设  $\xi = \sqrt{\frac{m}{kT}} u_x$ , 则为  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$

Gauss积分:  $I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-x^2} dx$   $I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ ,  $I_1 = \frac{1}{2}$

$$I_n = \frac{n-1}{2n} I_{n-2}$$

$$I_2 = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$
,  $I_3 = \frac{1}{2}$ ,  $I_4 = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}$ 

$$I_5 = \frac{15}{16}\sqrt{\pi}$$
,  $I_7 = \frac{35}{64}\sqrt{\pi}$

麦克斯韦速率分布函数:  $f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$

二维情形:  $f(v) = \frac{m}{kT} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$  最概然/最可几速率:  $\frac{df(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$

平均速率  $\bar{v} = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$   $\mu$ : 摩尔质量

方均根速率  $\sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$

对理想气体:  $v_p : \bar{v} : \sqrt{v^2} = 1 : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$  ( $v_p$ 为泊分布,  $\bar{v}$ 研究碰撞,  $\sqrt{v^2}$ 计算平均动能)

应用: ①求理想气体状态方程 [在气体内部任一点A,取一面元 $dA$ ,速度在 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 的分子:单位时间内左边分子给右边分子的动量为  $m v_x \cdot v_x dA \cdot n f(\vec{v}) d\vec{v} = n m v_x^2 f(\vec{v}) d\vec{v} dA$  则  $K_{左 \rightarrow 右} = \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n m v_x^2 f(\vec{v}) d\vec{v} dA d v_x d v_y d v_z$  单位时间内通过面元的净x方向总动量为  $K_{左 \rightarrow 右} + K_{右 \rightarrow 左}$  单位时间内左边分子通过面元对右边分子的净作用力  $dF = K_{左 \rightarrow 右} + K_{右 \rightarrow 左} = \frac{2}{3} n k T dA$  故  $p = n k T$ , 即  $pV = nV k T = N k T = \frac{N}{N_A} N_A k T = \nu R T$  ②求碰撞数与泻流: [在容器内壁取一面元 $dA$ ,取向为x轴正方向,则单位时间内同面元碰撞且速度分量在  $v_x \sim v_x + dv_x$  的分子数为  $f(\vec{v}) d\vec{v} \cdot n \cdot v_x dA = n v_x f(\vec{v}) d\vec{v} dA$ , 则  $\Delta N = \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n v_x f(\vec{v}) d\vec{v} dA d v_x d v_y d v_z = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} dA \Rightarrow \Gamma = \frac{\Delta N}{\Delta A} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$  (平均速率) 若在容器壁上开一小孔 $dA$ 且 $dA$ 非常小,以至于从小孔跑出来的分子数非常少,对气体平衡态影响很小,可忽略。这样的容器壁小孔漏气现象称为泻流。泻流条件:小孔截面线度 $\leq$ 气体分子平均自由程 $\lambda$ 而 $\lambda$ 约 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ cm。泻流出的分子运动情况与容器内情况相同,单位时间内泻流出分子数  $\Delta N = \frac{1}{4} n \bar{v} dA = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} dA \Rightarrow \Delta N \sim \sqrt{T}$ ,  $m \downarrow, \Delta N \uparrow$ 。

玻尔兹曼分子按能量分布定律/M-B分布律:  $f_{MB}(\vec{r}, \vec{v}) = f(x, y, z; v_x, v_y, v_z) = \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_{tr}}{kT}}$

玻尔兹曼分子数密度分布律:  $n(\vec{r}) = n_0 e^{-\epsilon_{tr}/kT}$  (任可保守力场中运动的任何物质颗粒系统)

重力场中微粒按高度分布:取 $z=0$ 处单位体积内分子数为 $n_0$ ,则 $n = n_0 e^{-m g z / k T}$  将气体看作理想气体,  $p = n k T = n_0 k T e^{-m g z / k T} = p_0 e^{-m g z / k T} = p_0 e^{-\mu g z / k T}$  ( $p_0$ :  $z=0$ 气压,  $\mu$ : 气体摩尔质量)  $z = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{p_0}{p}$  (高度相差不大时)  $p_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

②超速离心机分离大分子/微粒的原理:离心势能  $\epsilon_p(r) = -\int^r m \omega^2 r' dr = -\frac{1}{2} m \omega^2 r^2$  故  $n(r) = n_0 e^{m \omega^2 r^2 / 2 k T}$  ( $n_0$ 为 $r=0$ 处分子数密度)

单原子分子(自由质点): 3个自由度,如He, Ar等。双原子分子: 6个自由度(3平动+2转动+1振动)。多原子分子最多 $3N$ 个自由度(3平动+3转动+(3N-6)振动)。(当分子受到某种限制时,其自由度将减少)。

$\text{CO}_2$ 气体分子是线型对称分子(3平动+2转动+1振动) 能量均分定理:在温度为 $T$ 的平衡状态下,系统中分子的每个自由度都有相等的平均动能,其大小为 $\frac{kT}{2}$ 。(来源于分子之间的频繁碰撞,以及能量可以在分子之间和分子不同形式、不同自由度的动能之间相互转移)

若温度为 $T$ 的平衡态理想气体分子有 $t$ 个平动自由度+ $r$ 个转动自由度+ $s$ 个振动自由度,则每个分子平均热运动能量  $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)kT$

单原子分子( $t=3, r=s=0$ ):  $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$ 。双原子分子( $t=3, r=2, s=1$ ):  $\bar{\epsilon} = \frac{7}{2}kT$ 。(不仅适用于理想气体,也适用于液体和固体,气体靠分子间大量无规则的碰撞来实现;液体固体靠分子间强相互作用来实现)

理想气体(平衡态)内能  $U = N \bar{\epsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)\nu R T$   $C_v = \frac{1}{2}(t+r+2s)\nu R$  单原子分子:  $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$ 。双原子分子( $\text{H}_2$ ): ①  $T < -183^\circ\text{C}$ :  $C_{v,m} \approx \frac{3}{2}R$  (平动)。②  $0 < T < 800^\circ\text{C}$ :  $C_{v,m} \approx \frac{5}{2}R$  (平动+转动)。③  $T > 2000^\circ\text{C}$ :  $C_{v,m} \approx \frac{7}{2}R$  (平动+转动+振动)。

量子理论:振动能跳跃式变化,转动能取值不连续,不能用能量均分定理。

室温 $T$ 下 $\nu$ mol: 单U =  $\frac{3}{2}\nu R T$  双U =  $\frac{5}{2}\nu R T$  多U =  $3\nu R T$

要使物本温度从 $T_1$ 变为 $T_2$  ( $T_1 \ll T_2$ )过程准静态,需要本任一瞬时物本中各部分间温度差均在非常小范围内可采用一系列温度彼此相差 $\Delta T$ 的绝热热源依次接触等温热传导是准静态过程,只有无耗散的准静态过程才是可逆过程(耗散:功自发转化为热的现象,摩擦,粘性力,做功电阻,硅钢片磁滞)已知物理量!