

① 等压膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  }  $dV = \alpha V dT - \beta V dp$   
 等压压缩系数  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  }  $V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0)]$

于是等压过程中膨胀液体/固体做功为:  $W = \int_{p_1}^{p_2} \beta \frac{M}{\rho} dp = \frac{\beta M}{\rho} (p_2 - p_1)$

① 系统的热容量  $C = \frac{dQ}{dT}$  表示了系统温度升高 1K 所吸收的热量

概念

导出公式

$\Rightarrow$  延伸① 比热容 (单位质量)  $c = \frac{C}{m}$  ② 摩尔比热容 (1 mol 物质)  $C_m = \frac{C}{n}$  于是有  $Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = \int_{T_1}^{T_2} m c dT = \int_{T_1}^{T_2} n C_m dT$

有两种常见热容量: ①  $C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$  定压热容量 ②  $C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v$  定容热容量

② 热力学第一定律微分式:  $dQ = dU + p dV$   $Q = \Delta U + W$

a. 定容时有  $(dQ)_v = (dU)_v \Rightarrow C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$

对理想气体而言  $U$  与  $H$  只与  $T$  有关, 所以对理想气体有  $C_p = \frac{dH}{dT}$

b. 等压时有  $(dQ)_p = (dU + p dV)_p = d(U + pV)_p \Rightarrow$  焓  $H = U + pV$  则  $C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

对 1 mol 理想气体:  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$   $C_{v,m}$  为定\*摩尔热容量

$\Rightarrow$  延伸②: 热容比/比热比  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$  汽化热  $\rightarrow$  分子

有“绝热”到  $dQ = 0$

对于理想气体, 由于  $dU = C_v dT$ , 有:  $dQ = C_v dT + p dV$   $p dV + V dp = R dT$

由于  $C_v = C_p - R$ , 有:  $dQ = C_p dT - V dp$   $dQ = dU + p dV$

③ 绝热过程中由于  $dQ = 0 \Rightarrow pV^\gamma = C_1$  (Poisson 方程)  $TV^{\gamma-1} = C_2$   $p^{\frac{1}{\gamma}} T^{-\frac{1}{\gamma}} = C_3$

我们有  $C_{v,m} = \frac{R}{\gamma-1}$   $C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma-1} \Rightarrow C = C_v - \frac{R}{\gamma-1}$  为子热容

气体节流过程中  $\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$  为焦-汤姆森系数, 理想气体焦-汤姆森系数为 0, 不会有焦-汤姆森效应。

范德瓦耳斯方程  $pV = RT + bp - \frac{a}{V}$ , 其最大反转温度为  $T_{max} = \frac{2a}{bR}$

④ 热机效率: 对外所做的功  $W$  占从高温热源吸收热量  $Q_1$  的比例, 即为  $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$   $Q_2$  为向系统外放出的热量

卡诺循环  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ,  $\eta$  完全由两热源的温差决定

制冷机: 从低温热源吸收热量  $Q_2$  占所需消耗功  $W$  的比例, 即为  $\epsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

卡诺热机的制冷效率为  $\epsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$  对双星, 只考虑其在低温热源吸热

⑤ 卡诺定理: 在相同的高温热源与低温热源之间工作的不可逆热机效率小于可逆热机效率, 并且所有可逆热机效率相等

也就是说在相同的高温热源与低温热源之间工作的不可逆制冷机  $\epsilon$  小于可逆制冷机的  $\epsilon$  (循环制冷机)

⑥ 任一系统内能  $U = U(T, V)$  则  $dU = C_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$   $\Rightarrow dQ = C_v dT + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$

有一般而  $p-V$  系统内能  $U$  与体积  $V$  之间的关系:  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p T - p$ , 且有  $C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

⑦ 克劳修斯恒等式: 可逆循环过程循环一周的热温比之和为:  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

... 不可逆循环过程循环一周的热温比之和为:  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

⑧ 熵:  $S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}$ ,  $dS = \frac{dQ}{T}$  对于理想气体有  $S(T, V) = C_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0$   $S(T, p) = C_p \ln \frac{p}{p_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} + S_0$   $S(p, V) = C_v \ln \frac{p}{p_0} + C_p \ln \frac{V}{V_0} + S_0$

热力学基本方程:  $T dS = dU + p dV \Rightarrow T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$

可逆过程熵变  $\Delta S$  为 0.

小速度产生热流  $\leftrightarrow$  扩散至真空

分子平动动能只与温度有关

⑨ 最概然速率  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

分子速率统计平均值  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

分子热运动平动动能统计平均值  $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$

分子热运动方向根速率  $\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

MB 分布:  $f_{MB}(r, v) = \frac{N_0}{N} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$  其中  $\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$  为分子动能

能量均分定理:  $T$  平衡态下, 将若干个分子中每个分子上每个自由度都有相等平均运动动能, 为  $\frac{1}{2} kT$

若  $T$  平衡态下理想气体分子有  $t$  个平动自由度,  $r$  个转动自由度, 和  $s$  个振动自由度, 则每个分子平均运动动能  $\bar{\epsilon} = (t+r+2s) \frac{1}{2} kT$

$\epsilon_j$ : 对单原子分子,  $t=3$   $r=s=0$ ,  $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$

对双原子分子,  $t=3$   $r=2$   $s=1$ ,  $\bar{\epsilon} = \frac{7}{2} kT$

对  $n$  原子分子,  $t=3$   $r=3$   $s=3n-6$ ,  $\bar{\epsilon} = 3(n-1) kT$

$T$  平衡态下, 将若干个分子的内能为  $U = \frac{1}{2} (t+r+2s) nRT$

单位时间碰撞在单位面积上的分子数为  $\frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}}$  (非直观近似以  $\frac{1}{4}$ )

等温气压公式  $p(z) = p_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{RT}}$   $p_0$  为  $z=0$  处的气压强度,  $m$  为分子质量  $\Rightarrow$  可以得到高度公式为  $z = -H \ln \frac{p(z)}{p_0}$  其中  $H = \frac{RT}{mg} = \frac{RT}{Mg}$   
 波尔兹曼分布律:  $n = n_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{RT}}$

⑩ 分子碰撞截面:  $\sigma = \pi d^2$ ,  $d$  为分子有效直径 碰撞数 (1.1)  $\Gamma \approx \frac{N_A}{V} \left( \frac{3P}{4Mv_0} \right)^{\frac{1}{2}}$   
 平均碰撞频率:  $\bar{z} = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma = \sqrt{2} \pi d^2 N_A \left( \frac{3P}{4Mv_0} \right)^{\frac{1}{2}}$   $v_0$  为气体的方均根速度  
 平均自由程:  $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2} p \sigma}$   
 热传导度: 单位时间内通过  $z_0$  处单位横截面的热量  $j_e = -K \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0}$ ,  $K$  为热导率. 理论公式为  $K = \frac{1}{2} n \bar{v} C_e$ ,  $C_e$  为  $z_0$  处分子的动能  
 一维热传导方程 (z 轴):  $\frac{dT}{dt} = \left( \frac{K}{\rho c} \right) \frac{d^2 T}{dz^2}$ , 其中  $\rho$  为密度,  $c$  为比热,  $K$  称为热扩散系数  $= \frac{1}{2} (t + r_{\text{res}}) \frac{K}{\rho d} \sqrt{\frac{Kt}{\pi m}}$   
 $\hookrightarrow$  对单原子分子气体,  $K = \frac{5}{2} \frac{kT}{\rho d} \sqrt{\frac{Kt}{\pi m}}$

⑪ 牛顿黏滞定律:  $f = -\eta \left( \frac{dv_x}{dz} \right)_{z_0}$ ,  $\eta$  为黏滞系数;  $T \uparrow \eta \downarrow$ ,  $\rho \uparrow \eta \uparrow$ . 理论公式为  $\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{m k T}{\pi}}$

有:  $C_v = \frac{K}{\eta}$

扩散分子流密度: 单位时间内通过  $z_0$  处单位横截面的扩散分子数  $j_n = -D \left( \frac{\partial n}{\partial z} \right)_{z_0}$ .  $D$  为扩散系数, 公式为  $D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi d^2} \rho \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}}$

扩散方程:  $\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$

有:  $\frac{D \rho}{\eta} = 1$

⑫ 表面张力系数:  $f = \sigma l$ . 液体附加压强公式:  $p_{\text{外}} - p_{\text{内}} = \frac{2\sigma}{R}$   $p_{\text{外}} - p_{\text{内}} = \frac{2\sigma}{R}$

单元功 = 相平衡条件:  $s_i, u_i, v_i$  分别表示  $i$  个系统内相平衡时摩尔熵, 内能, 体积

定义化学势:  $\mu = u - Ts + pV \Rightarrow \begin{cases} \mu_1 = \mu_2 \\ p_1 = p_2 \\ T_1 = T_2 \end{cases}$

克拉珀龙方程:  $\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$   $L$  为摩尔潜热,  $L = T(s_2 - s_1)$

$\hookrightarrow$  平衡时液体与气相

饱和蒸气:  $v_{\text{液}} = v_{\text{饱和}}$ , 其在液为饱和蒸气

沸腾条件: 饱和蒸气 = 外界压强

$\hookrightarrow$  单位质量的汽化

汽化曲线斜率方程:  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v_g - v_l)} \approx \frac{L_v p}{RT^2}$ ,  $v_g, v_l$  为水蒸气与水比较 (m<sup>3</sup>/kg),  $L_v$  为水的汽化热 (J/kg)

范德瓦耳斯方程的临界参量:  $T_c = \frac{8a}{27bR}$   $p_c = \frac{a}{27b^2}$   $v_c = 3b$ , 临界系数:  $K_c = \frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{3}{8}$

熔解曲线斜率方程:  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(v_l - v_s)}$  系数  $> 0$ , 斜率为正. 但也有  $< 0$  的情况如冰, B<sub>2</sub> 等

升华曲线斜率方程:  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T(v_g - v_s)} \approx \frac{L_s p}{RT^2} \Rightarrow \ln p = -\frac{L_s}{RT} + c$

相变:  $s = -\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p$ ,  $v = \left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_T$   $C_p = T \frac{\partial^2 A}{\partial T^2}$   $\alpha = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p$   $\beta = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T$   
 (熵) (摩尔体积) (定压比热) (膨胀系数) (压缩系数)

偏导可分子分母倒过来以符号运算

(c)  $(\frac{\partial U}{\partial V})_p = \frac{C_p}{V_a} - p$

$C_{v,m} = (\frac{\partial U}{\partial T})_v = c$

$C_{p,m} = (\frac{\partial H}{\partial T})_p = c + p(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

2.16 设有 1 mol 气体遵守状态方程

$(\frac{\partial H}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_p + p(\frac{\partial V}{\partial T})_p = (\frac{\partial U}{\partial T})_p + \frac{1}{(V-a)}$   
 $(p + \frac{a}{V^2})(v-b) = RT$

式中  $v$  为摩尔体积, 气体的摩尔内能由  $u = cT - \frac{a}{v}$  给出, 式中  $a, b, c, R$  都是常数, 试求摩尔热容量  $C_{v,m}$  和  $C_{p,m}$ .

2.20 已知氮的定容摩尔热容  $C_{v,m} = 5 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $R = 2 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ , 将 1 kg 氮在等压下从  $-20^\circ\text{C}$  加温至  $100^\circ\text{C}$ , 求

- (a) 需要吸收多少热量?
- (b) 氮的内能增加了多少?  $\checkmark$  内能增量:  $\Delta Q = n \cdot C_{v,m} \Delta T$
- (c) 对外做多少功?  $\checkmark Q_{\text{吸}} - \Delta U$
- (d) 如果是等容加温, 则需要多少热量?  $\checkmark V = \frac{RT}{p} + b$

2.23 某气体服从状态方程  $p(V-b) = RT$ , 内能  $U = C_v T + u_0$ ,  $C_v$  和  $u_0$  为常数. 求出准静态绝热过程中所满足的过程方程.

$\checkmark$  绝热过程  $dQ = 0$

$dQ = dU + p dV = C_v dT + R dT - \frac{RT}{p} \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow \frac{C_v + R}{R} \frac{dT}{T} = \frac{dp}{p}$  即  $p \cdot T^{-\frac{C_v + R}{R}} = \text{const}$

2.24 在定压热容  $C_p$  和定容热容  $C_v$  是常数的条件下, 若理想气体在某一准静态过程中的热容  $C$  也是常数, 那么这个过程的过程方程是:  $pV^{(C_p - C)/(C_v - C)} = pV^n = \text{常数}$ , 其中  $n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$ .

有:  $C = \frac{n C_v - C_p}{n - 1} \Rightarrow n = \frac{C_p - C}{C_v - C}$  证毕

2.25 一卧式绝热汽缸有一无摩擦、不导热的活塞, 活塞两侧各有 54 L 处于 1 atm 和 273 K 的惰性单原子理想气体, 在左端对气体缓慢加热, 直到活塞把右侧气体压缩到 7.59 atm, 求

- (d) 传给左侧气体的热量是多少?  $\checkmark Q = W + \Delta U = W + n \cdot C_{v,m} \Delta T$

2.34 一卡诺循环, 热源温度为  $100^\circ\text{C}$ , 冷却器温度为  $0^\circ\text{C}$ . 如维持冷却器温度不变, 提高热源温度, 使一循环的净功增加为原来的两倍. 设此二循环工作于相同的两绝热线之间, 工作物质为理想气体. 试求:

$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$   $\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}}$

- (a) 此热源的温度增为多少度?  $\frac{Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}}} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow W = Q_{\text{吸}} - Q_{\text{放}} = (\frac{T_1}{T_2} - 1) Q_{\text{放}}$
- (b) 这时效率为多大? 同理  $W' = (\frac{T_1'}{T_2} - 1) Q_{\text{放}}$

(a)  $\frac{W}{W'} = \frac{T_1 - T_2}{T_1' - T_2}$  于是  $T_1' = T_2 + (T_1 - T_2) \frac{W'}{W} = 2T_1 - T_2 = \dots$   
 (b)  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0.42$

3.11 考虑一工作于两热源之间的热机, 两热源的热容与温度无关且均为  $C$ , 其初始温度分别是  $T_1$  和  $T_2$ , 热机工作到两热源有相同的温度  $T_f$  为止.

- (1) 论证  $T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$ ;
- (2) 这热机的最大输出功是多少?

自由膨胀外界做功为 0  
 $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{总}}$

(1)  $\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow 2 \ln T_f \geq \ln T_1 T_2 \Rightarrow T_f \geq \sqrt{T_1 T_2}$   
 (2)  $W = C(T_1 - T_f) - C(T_f - T_2) = C(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2$

4.13 一容器的器壁上开有一直径为 0.20 mm 的小圆孔, 容器内贮有  $100^\circ\text{C}$  的水银, 容器外被抽成真空, 已知水银在此温度下的蒸气压为 0.28 mmHg. 试求:

- (2) 每小时有多少克水银从小孔泻出?

$n = \frac{P}{kT}$   $n$  分子数密度.

$m = \frac{A \cdot T \cdot t \cdot M}{N_A} = \frac{A \cdot t \cdot M \cdot \frac{1}{4} \bar{v}}{N_A} = \frac{A t M \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{P}{kT}}{N_A} = 0.014 \text{ g}$

注意:  $M$  单位应为  $\text{kg/mol}$  而不是  $\text{g/mol}$