Chapter 12 气体动理论

平衡态：孤立的热力学系统宏观性质长时间不变

理想气体物态方程：

$$\underbrace{p}_{\text{气体压强}}\overbrace{V}^{\text{气体体积}}=\underbrace{N}_{\text{气体总分子数}}\overbrace{k}^{\text{玻常量}}T$$

T — 开尔文温度

$$pV=\underbrace{\nu}_{\text{气体总物质的量}}\underbrace{N_A}_{\text{阿常量}}kT$$

$$pV=\nu\underbrace{R}_{\text{摩尔气体常量}}T$$

$$p=nkT$$

$n=\frac{N}{V}$，分子数密度

大量分子组成的气体系统的统计假设

(1) 空间均匀 $n=\frac{dN}{dV}=\frac{N}{V}$

(2) 空间各向同性 $\begin{cases}\overline{v_x}=\overline{v_y}=\overline{v_z}=0\\ \overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}=\frac{\overline{v^2}}{3}\end{cases}$

理想气体压强公式:

$$P=nm\underbrace{\overline{v_x^2}}_{x\text{方向平均平方速率}}=\frac{1}{3}nm\overline{v^2}=\frac{1}{3}\rho\overline{v^2}$$

$$=\frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k}$$

分子平均平动动能 $\overline{\varepsilon_k}=\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ — 平均平方速率

单个分子质量

平均平动动能 & 温度

$$\begin{cases} p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k} \\ p = nkT \end{cases} \Rightarrow \varepsilon_k = \frac{3}{2} kT$$

$$(\because v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

自由度：确定一个物体空间位置所需坐标数目

- 平动自由度 t —— 平动动能
- 转动自由度 r —— 转动动能
- 振动自由度 v —— 振动动能（不考虑）

$$i = t + r$$

	单原子	刚性双原子分子	刚性多原子分子
t	3	3	3
r	0	2	3
i	3	5	6
$\bar{\varepsilon}$	$\frac{3}{2}kT$	$\frac{5}{2}kT$	$3kT$

$E = \frac{i}{2}\nu RT$ $\quad$ $E \propto T$

麦克斯韦气体分子速率分布定律（无势能）

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

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

三种统计速率:

1. 方均根 $v_{rms}=\sqrt{\overline{v^2}}=\sqrt{\frac{3kT}{m}}$ (能量相关)

2. 最概然 (概率最大) $v_p=\sqrt{\frac{2kT}{m}}$ (分布相关)

3. 平均速率 $\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ (碰撞相关)

$$v_p<\bar{v}<v_{rms}$$

玻尔兹曼能量分布律 (考虑势能)

$$n=n_0 e^{\frac{-\varepsilon_p}{kT}}$$

重力场: $\varepsilon_p=-mgz$, $n=n_0 e^{\frac{-mgz}{kT}}$

又 $p = nkT$

有：$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$

平均碰撞频率 & 平均自由程

自由程：分子相邻的两次碰撞间自由通过的路程

平均碰撞频率 $\bar{z}$：单位时间内一个分子与其他分子碰撞的平均次数

平均自由程 $\bar{\lambda}$：λ平均值

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} \qquad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

简化模型 $\begin{cases} \text{分子} \rightarrow \text{刚性小球} \\ \text{分子有效直径 } d \\ \text{其他分子静止} \end{cases}$

得：$\bar{z} = \pi d^2 \bar{v} n$

又考虑实际，有：

$$\bar{z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$$

$$\begin{cases} \bar{\lambda} = \dfrac{\bar{v}}{\bar{z}} = \dfrac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \\ p = nkT \end{cases}$$

$$\Rightarrow \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad (p, T \text{ 决定})$$

Chapter 13 热力学基础

准静态过程：略

功：W
热量：Q
内能：E

热力学第一定律：

$$Q = E_2 - E_1 + W$$

$$= \Delta E + W$$

等容过程：无做功 $W=0$

$$Q = \nu \underline{C_{V,m}} (T_2 - T_1) = \Delta E$$

摩尔定容热容：

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$$

等压过程：

$$Q = \nu \underline{C_{p,m}} (T_2 - T_1)$$

摩尔定压热容　　$C_{p,m} = \frac{i+2}{2} R$

$$\boxed{\begin{array}{l} \text{摩尔热容比：} \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{i+2}{i} \\ \\ \text{热容：} \quad C = \frac{dQ}{dT} \\ \\ \text{比热容：} \quad c = \frac{dQ}{m\,dT} = \frac{C}{m'} \end{array}}$$

$$\frac{k}{m} = \frac{R}{M}$$

等温过程：$W = Q = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$= \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

绝热过程：

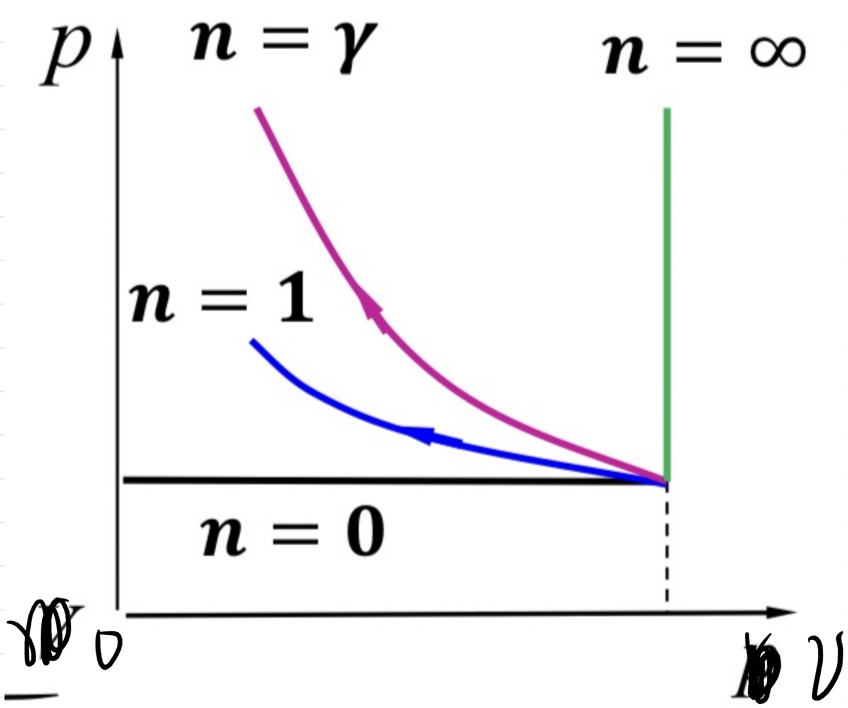
$$\begin{cases} V^{\gamma-1}T=C \\ pV^{\gamma}=C \\ p^{\gamma-1}T^{-\gamma}=C \end{cases}$$

记一个再结合 $pV=\nu RT$ 可得其他

多方过程：利于记忆

$$pV^{n}=C$$

$$\begin{cases} n=0 & \text{等压} \\ n=1 & \text{等温} \\ n=\gamma & \text{绝热} \\ n=\infty & \text{等容} \end{cases}$$

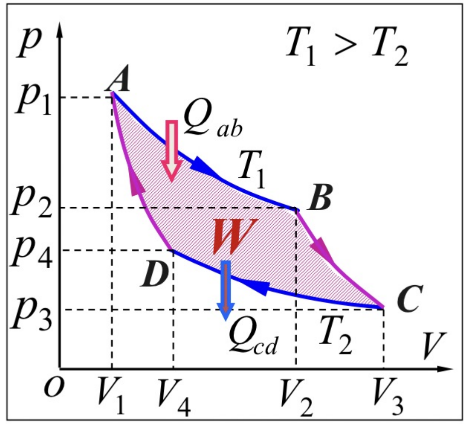


循环过程： 系统变化，最后回到原状态

$\Delta E = 0$ (内能不变)

$\Rightarrow Q = W$

热机效率&致冷系数：



热机(正循环) 顺时针 $W>0$

致冷机(逆循环)逆时针 $W<0$

热机效率： $\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

制冷系数： $e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$

卡诺循环：

二等温 + 二绝热

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (T_2 < T_1)$$

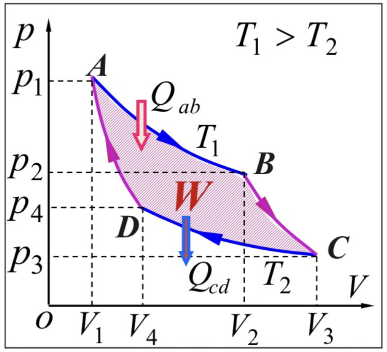
低　高

$$e = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (T_2 < T_1)$$

低　高

$$= \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

$$= \frac{Q_2}{W}$$



卡诺定理：

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

$$\eta' = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \le \eta$$

$$\begin{cases} < & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \end{cases}$$

熵：　$S = \int \frac{dQ}{T}$

等温比 $\frac{dQ}{T}$

可逆过程 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

熵变与过程无关！

可逆时有 $\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T}$

不可逆时可用可逆过程等价

玻尔兹曼关系式：

$$W = \frac{1}{2^N}$$

$$S = k \ln \underline{W}$$

热力学概率

Chapter 15 量子物理

任何物体在任何温度下都会向外发出电磁波（热辐射）

单色辐出度 $M_\lambda(T)$

热力学温度为 T 的物体在单位时间、单位面积，波长 λ 附近（$\lambda+d\lambda$）辐射的电磁波能量，记为

$M_\lambda(T)$ 或 $M(\lambda,T)$　单位：$W\ m^{-3}$

辐出度 $M(T)$

热力学温度为 T 的物体在单位时间、单位面积，所有波长辐射的电磁波能量之和记为

$M(T)$　　单位：$W\cdot m^{-2}$

$$M(T)=\int_0^{+\infty} M_\lambda(T)\,d\lambda$$

黑体 = 绝对黑体 is same

任何温度下，能吸收一切外来电磁辐射（无反射和透射）的物体

黑体的一些性质:

(1) 斯特藩-玻耳兹曼定律:

$M(T) = \sigma T^4$　　$\sigma = 5.67 \times 10^{-8}\ W/m^2K^4$　　S749

(2) 维恩位移定律:

$T\lambda_m = b$　　$b = 2.898 \times 10^{-3}\ m\cdot K$

普朗克能量子:

最小能量: $\varepsilon = h\nu$　　S711

$n\varepsilon$　　n为量子数

$$M_\lambda(T) = \frac{2\pi h c^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1}$$

k 玻尔兹曼常数

光电效应: (体现粒子性)&波动性

光照射下,金属及其化合物中的电子逸出现象

规律:

1) 饱和光电流强度与光强成正比 (ν不变)

2) 遏止电势差 U_0 与 ν 成线性正相关 $U_0 = k\nu + C$

3) 入射光 ν 大于 ν_0 时才能产生光电效应，ν_0 称为截止频率

4) 瞬时

光的波粒两象性

(1) 粒子性：质量、动量、能量

能量：$\varepsilon = h\nu = mc^2$

静质量：$m_0 = 0$

质量：$m = \frac{h\nu}{c^2}$

动量：$\begin{cases} p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \\ \vec{p} = \frac{h}{\lambda}\vec{e_n} \end{cases}$

对任一：$mc^2 = m_0c^2 + E_k$

对光子：$m_0 = 0 \rightarrow E_k = mc^2 = h\nu = pc$

康普顿效应：粒子性

$$\boxed{\begin{gathered} \Delta\lambda = \lambda_c(1-\cos\theta) \\ \lambda_c = \frac{h}{m_0c} \end{gathered}}$$

★记

氢原子玻尔理论:

里德伯公式: $\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ $\begin{cases} k = 1, 2, 3 \\ n = k+1, k+2, \cdots \end{cases}$

玻尔的氢原子理论:

假设:
(1) 定态 → 半径不连续的轨道
(2) 角动量量子化 → $\boxed{L = mvr = n\frac{h}{2\pi}}$
(3) 频率条件 → 跃迁时发射光子 $h\nu_{kn} = |E_k - E_n|$

$$\begin{cases} mvr = n\frac{h}{2\pi} \\ \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2} = m\frac{v^2}{r} \end{cases} \Rightarrow \boxed{r_n = n^2\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = r_1 n^2}$$

$r_1 = 5.29 \times 10^{-11}\ m$

$$E_k = \frac{1}{2}m v_n^2 = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_n = E_k + E_p = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r_n} = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2}$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{1}{n^2} = E_1\frac{1}{n^2}$$

必记

$$E_1 = -13.6\ eV$$

德布罗意波:

任何实物粒子都有波粒二象性

$$E = E_0 + E_k$$

$$E^2 = E_0^2 + p^2c^2$$

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{\sqrt{E_k^2 + 2E_k m_0 c^2}}}$$

记☆

不确定关系:

$$\boxed{\begin{cases} \Delta x \Delta p_x \geq h \\ \Delta y \Delta p_y \geq h \\ \Delta z \Delta p_z \geq h \end{cases} \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$$

记☆

薛定谔方程:

一个假设，无法理论推导，只能实验验证

波函数本身是没有物理意义的!

一维自由粒子:

$$\psi(x,t) = \psi_0 e^{-i2\pi(\nu t - \frac{x}{\lambda})}$$

$$= \psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)}$$

概率密度: $w = |\psi(x,t)|^2$

条件:

(1) 归一化: $\iiint |\psi|^2 dV = 1$

(一维) $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$

(2) 标准化: $\begin{cases} \text{单值:} \\ \text{连续:} \\ \text{有限} \end{cases}$

记

一维粒子薛定谔 (自由)

(设 $v \ll c$)

$$\psi = \psi_0 e^{-i\frac{2\pi}{h}(Et - px)}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = -\dfrac{i2\pi}{h} E\psi \\ \dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\dfrac{p^2}{h^2}\psi \end{cases}$$

$(v \ll c)$ $E = E_k = \dfrac{p^2}{2m}$ (不考虑相对论)

$$\boxed{-\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = i \cdot \frac{h}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t}}$$

若有势场 E_p

$$E = E_k + E_p$$

$$\boxed{-\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + E_p(x,t)\psi = i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial\psi}{\partial t}}$$

一维定态：（势能 E_p 与时间无关，仅与坐标有关）

$E_p(x)$， $\psi(x,t) = \psi(x)\Phi(t)$ $\Phi(t) = e^{-iE(\frac{2\pi}{h})t}$

$$\boxed{\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + 2m\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2(E - E_p)\psi(x) = 0}$$

三维薛定谔：

$$-\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\nabla^2\psi + E_p(x,y,z,t)\psi = i\left(\frac{h}{2\pi}\right)\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

一维势阱（固体金属内自由电子模型）

☆ $E_p = \begin{cases} 0 & 0<x<a \\ \infty & x\leq 0,\ 或 x\geq a \end{cases}$

E_p 与 t 无关，

$$\boxed{\begin{aligned}&\psi(x)=\begin{cases}0 & x\le 0 \text{ 或 } x\ge a\\ \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x, & 0<x<a \quad n=1,2\cdots\end{cases}\\ &|\psi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2\frac{n\pi}{a}x \quad 0<x<a\\ &E_n=n^2\frac{h^2}{8ma^2} \quad n=1,2\cdots\end{aligned}}$$

记

$$E_1=\frac{h^2}{8ma^2}$$

一维方势垒 & 隧道效应

$$E_p(x)=\begin{cases}E_{p_0} & 0<x<a\\ 0 & \text{other}\end{cases}$$

氢原子的薛定谔方程:

$$E_p=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$\nabla^2\psi+2m\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2\left(E+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi=0$$

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

量子化条件 & 三个量子数

$$\boxed{E_n=\frac{1}{n^2}E_1 \qquad n=1,2,3,\cdots \qquad E_1=-\frac{me^4}{8\varepsilon_0 h^2}}$$

记☆

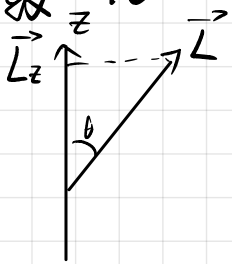
1) n: 主量子数，决定能量取值

2. 角动量量子化和角量子数 l

$$L=\sqrt{l(l+1)}\frac{h}{2\pi} \qquad l=0,1,2\cdots n-1$$

n确定 $\Rightarrow l$

3. 角动量空间量子化和磁量子数 m_l



$$\vec{L_z}=m_l\frac{h}{2\pi}, \quad m_l=0,\pm1,\cdots,\pm l$$

l确定 $\Rightarrow m_l$确定

4. 自旋角动量和自旋磁量子数:

$$S=\sqrt{s(s+1)}\frac{h}{2\pi}$$

$s = \frac{1}{2}$, $S = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{h}{2\pi}$

$S_z = \pm\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$

氢原子基态径向波函数和电子分布概率

基态: $n=1,\ l=0$

$$\boxed{R = \left(\frac{4}{a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}}$$ 记☆

$$|\psi|^2 dV = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2 r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

$$\boxed{p\,dr = |R|^2 r^2 dr}$$ 记☆

多电子原子电子分布

$$\boxed{Z_n = 2n^2}$$ 记☆