

# 热学部分授课内容

- 热学课程前半部分讨论热力学第一与第二定律，后半部分以**分子动理论**为基础，引入基础统计学概念讨论分子速度和能量分布，并介绍一些简单的热学系数的定性解释和相变概念。
- 通过课程学习，可以理解各种基本热学参量的定义，并用于分析各种热学过程，理解**分子运动论**的概念，可以利用分子运动分布规律定量与定性的分析一些气体输运过程中的参数。

# 热学部分课时安排

单元（章节）	主要教学内容	教授学时数	总授时数
热学			
第一章	热学基础知识与温度	4	4
第二章	热力学第一定律及其应用	6	10
第三章	热力学第二定律与熵	4	14
第四章	麦克斯韦-玻尔兹曼分布律	4	18
第五章	气体运输的分子动理论基础	4	22
第六章	固、液性质简介与相变	4	26

# 主要参考书籍

- 主要教材
  - 《热学》（第二版），张玉民，科学出版社，2006。
- 推荐参考书目
  - 《热学》（第四版），秦允豪，高等教育出版社，2018。
  - 《热学》（第二版），赵凯华，罗蔚茵，高等教育出版社，2005。

# 课堂提问

- 在**实体课堂**的环境下，我们鼓励学生举手或直接发言来提问，可以在课程进行的任意时刻打断我的讲话。

# 课程考核和计分方式

- 考核方式：考试+平时成绩。
- 成绩记入：20% 作业成绩，80% 期末成绩。
- 热学考试在学期结束时，全校统考，50%题目统一命题。

# 作业

- 作业主要是教科书习题，鼓励同学之间互相讨论，但不允许相互抄袭。
- Most physicists and physics students will affirm that they learned the subject by working the problems.



William D. Phillips, NIST, Nobel Laureate Physics 1997

# 热学 第一章

## 热学基础知识与温度

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

# 本章内容

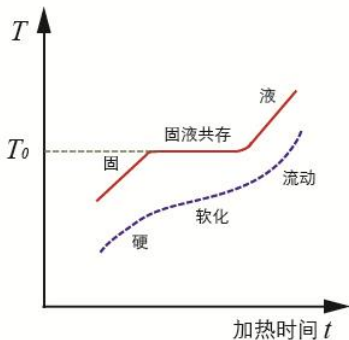
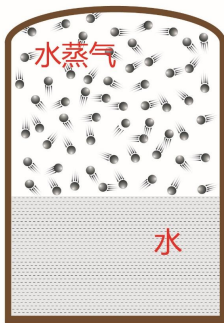
- 热学研究对象、内容和方法
- 平衡态
- 温度与温度计
- 物态方程
- 理想气体方程与初级微观描述
- 范德瓦尔斯方程
- 课后作业



# 热学研究对象、内容和方法

# 热学的研究对象

- 热学研究的是有关物质的热运动以及与热相联系的各种规律。
- 宏观物质由大量微观粒子组成，而微观粒子在作无规则热运动，反过来决定了宏观物质的热性质。



# 宏观与微观

- 研究的是由很多微观粒子组成的系统

## 感性认识：

A、阿伏伽德罗常量  $N_A = 6.023 \times 10^{23} / mol$

B、一个人每次呼吸气体大约是 $10^{22}$ 个分子

C、每秒钟数10个分子，数完1 mol的分子需要 $10^{15}$ 年

- 所以，研究每个粒子的运动函数是没有意义的。
- 我们关心的是物体的宏观性质，也就是微观量的统计平均值。

# 宏观系统的描述方法

- 大多数粒子统计所得的平均值就是平衡态系统（之后会定义）的宏观可测定的物理量。
- 热力学是热物理学的宏观理论。它从对热现象的大量的直接观测和实验测量中总结出来的普适的基本理论。
- 应用的数学工具就是逻辑推理及演绎，得到有关物质的各种宏观性质之间的联系，宏观物理过程进行的方向和限度等结论。
- 宏观的描述方法在热力学发展的早期很成功，具有相当的普遍性和可靠性。
- 但它主要研究平衡态下的性质，不能解释偏离这个状态下的现象。
- 它忽略物质的微观结构，不是一个基础性的理论。

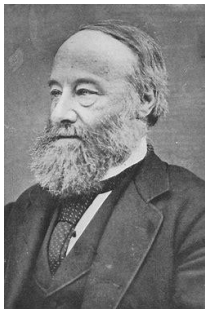
# 微观系统的描述方法

- 微观系统的分析利用的是分子动力学或统计物理的方法。
- 统计物理学是热物理学的微观描述方法，它从物质由大数分子、原子组成的前提出发，运用统计的方法，把宏观性质看做由微观粒子热运动的统计平均值决定，由此找到微观量与宏观量的关系。
- 微观理论比宏观理论更加深刻。
- 微观描述问题的局限性在于它在数学上常会遇到很多困难，从而不得不作对微观模型进行简化假设。
- 热力学与统计物理互相联系，连接了宏观和微观两个领域。

# 本门课的研究内容

- 热力学基础
  - 热力学第零定律：讨论温标和状态方程
  - 热力学第一定律：讨论热力学过程中的功、能、热量、热机效率
  - 热力学第二定律：讨论可逆与不可逆过程、熵与熵增加原理
- 分子动理论的初步知识
  - 麦克斯韦和玻尔兹曼分布
  - 气体的热传导、输运和扩散过程的微观理论
- 气、液、固相变等物理学方面的基础知识
  - 固、液的性质
  - 气液相变与临界点

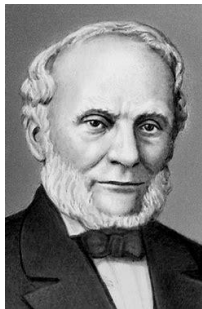
# 热学的发展



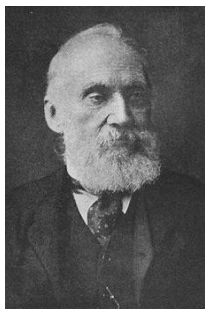
James Joule  
(1818-1889)  
詹姆斯·焦耳，  
英国物理学家



Hermann Von  
Helmholtz (1821-  
1894)  
赫尔曼·赫姆霍兹，  
德国物理学家、生  
理学家



Rudolf Clausius  
(1822-1888)  
鲁道夫·克劳修  
斯，德国数学家、  
物理学家

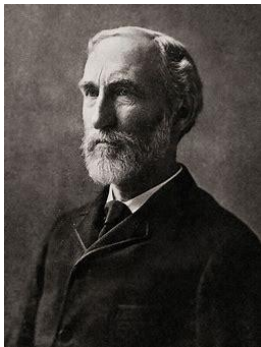


William Thomson,  
Lord Kelvin (1824-  
1907)  
威廉·汤姆逊，开尔  
文勋爵，英国物理  
学家

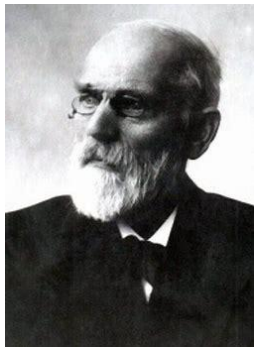
# 统计力学的发展



Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)  
路德维希·玻尔兹曼，  
奥地利物理学家



Josiah Willard Gibbs  
(1839-1903)  
约西亚·吉布斯，美国  
物理学家



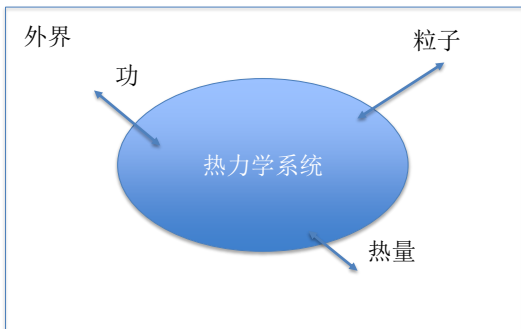
Johannes Diederik  
van der Waals (1837-  
1923)  
约翰尼斯·范德瓦尔斯，  
荷兰物理学家



# 平衡态

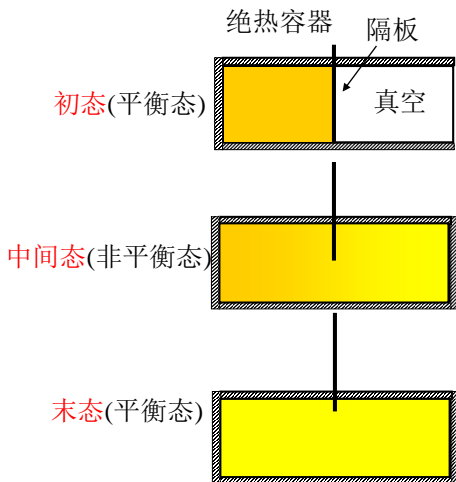
# 热力学系统的平衡态 I

- 与力学不同，热学中一般不考虑系统作为一个整体的宏观的机械运动
- 它关心的是系统内部状态有关的物理量（压强、温度..）



# 热力学系统的平衡态II

- 在发生膨胀的过程中，容器内各处压强都不相同且随时间变化，这时系统就处在非平衡态
- 只要不受外界影响，经过足够长的时间，气体压强必将区域一致而不再随时间变化，这时系统处于平衡态。
- 平衡态的定义是在不受外界条件的影响下，经过足够长的时间后，系统达到不随时间变化的宏观状态。



# 热力学系统的平衡态III

- 平衡态的定义是在不受外界条件的影响下，经过足够长的时间后，系统达到不随时间变化的宏观状态。
- 如果只是系统不随时间变化，那么只是稳态，不一定是平衡态。
- 比如有热流或粒子流的情况下，各处宏观状态也会达到稳态，但它不是平衡态。
- 另外，也不是说各处状态一样才是平衡态。比如重力场下的恒温气体，气压就有分布。
- 平衡是热动平衡（微观运动的宏观平均效果不变）。



沸水

冰水

# 热力学系统的平衡态IV

- 自然界中平衡是相对的、特殊的、局部的与暂时的，不平衡才是绝对的、普遍的、全局的和经常的。
- 这门课主要讨论平衡态及接近达到平衡态时的非平衡过程。
- 判断热力学里的平衡状态时，通常不考虑系统的整体运动：
  - 热学平衡条件：系统内温度处处相等，没有热流。
  - 力学平衡条件：系统内各部分之间，系统与外界之间达到力学平衡。在没有外力场的情况下，力学平衡反映为压强处处相等。
  - 化学平衡条件：无外场的情况下，系统各部分的化学成分也处处相同。比如扩散现象。
- 处于平衡态的系统，可以用不含时的宏观坐标（即热力学参量）来描述。
- 也只有处于平衡态的系统才可以用热力学参量为坐标轴的状态图（如P-V图、P-T图）上一个确定的点来表示其状态。

# 温度与温标

# 温度 I

- 通俗的说，温度高的物体热一些，热传递时有热量流出。
- 在历史上的很长一段时间，热量被当作物质（热质）。热质说认为温度高的物体有较多的热质。
- 热质说可以解释一部分热学现象，很多伟大的科学家如拉瓦锡、拉格朗日、卡诺等都曾受其影响。
- 直到19世纪中叶，热力学第一定律建立起来之后，热质说被完全摒弃。

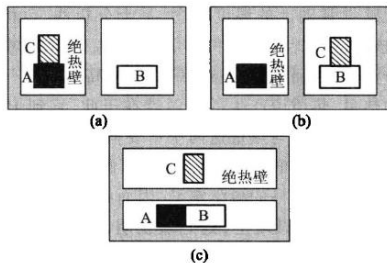
# 温度II

- 微观上说，温度是处于热平衡系统的微观粒子热运动强弱程度的量度。
- 在微观领域，温度对应的是运动的分布，而不是运动的绝对量。
- 在物理上温度与相对能量相关（玻尔兹曼分布）。如果粒子数的能量分布出现翻转，则可能出现“负温度”。激光就是这样产生的。



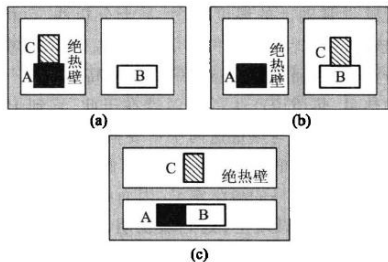
# 热力学第零定律 I

- 绝热壁：若两系统用绝热壁隔开，系统间如果没有物质交换或通过相互作用力做功，则两个系统的状态各自独立变化，彼此无影响。
- 透热壁：两系统通过透热壁相互接触、影响，经过热接触后达到平衡态，即热平衡。如果二者状态不发生变化，则表明二者已经达到热平衡。



# 热力学第零定律II

- 实验表明：在不受外界影响的情况下，只要A、B同时与C处于热平衡，即使A、B没有热接触，它们仍处于热平衡状态，这就是热平衡定律，或者热力学第零定律。
- 热力学第零定律是拉尔夫·福勒在1931年总结出来的。



Sir Ralph Howard Fowler  
1889-1944

拉尔夫·福勒

英国物理学家，他的工作  
横跨了量子物理、热力学  
和天文学。卢瑟福的女婿，  
狄拉克的老师。

# 热力学第零定律III

- 由热力学第零定律，可以得到一个结论：互为平衡态的物体之间必然存在一个相同的特征。
- 这个特征就是温度。
- 同时，热力学第零定律给出了判断温度是否相同的方法。可以借助一个“标准”的物体，分别与两物体进行热接触。这个“标准”的物体就是温度计。
- 热力学第零定律只能判断物体的温度是否相同，但不能比较尚未达到热平衡的物体间的温度差别。
- 因此，需要引入温度的数值表示方法。

# 经验温标三要素

- 温标就是温度的数值表示方法。
- 任何物体只要它的某个属性随温度发生变化，就可以用来计量温度。这就有了经验温标的三要素：
  1. 测温属性：即随温度变化的属性
  2. 选择固定点：如冰的正常熔点是 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，水的正常沸点是 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
  3. 进行分度：即规定测温参量随温度的变化关系。

# 摄氏与华氏温标



Daniel Gabriel Fahrenheit

1686-1736

丹尼尔·华伦海特

荷兰物理学家

提出华氏温标。

水的冰点为32度，沸点为212度，二者之间180等分。

$$T_f = \frac{9}{5}T_C + 32$$



Anders Celsius

1701-1744

安德斯·摄尔修斯

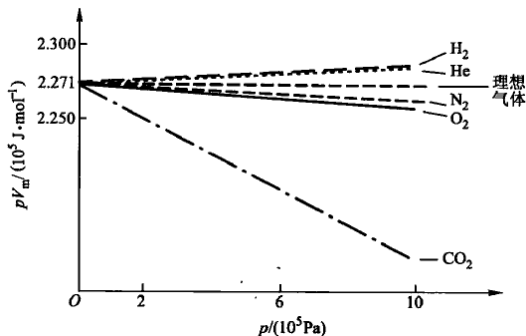
瑞典物理学家、天文学家

1742年提出摄氏温标。

当时，他提出的固定点是水的沸点为0度，冰点为100度。之后的科学家将固点颠倒使用至今。

# 理想气体温标 I

- 理想气体是严格遵守玻意耳定律、盖·吕萨克定律、查理定律的气体。
- 这是理想模型，是各种实际气体在压强 $P$ 趋于零时的极限情况。



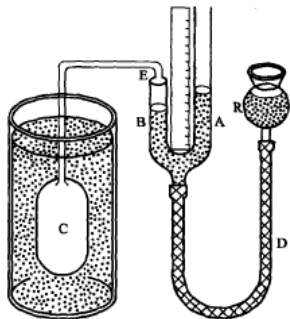
# 理想气体温标II

- 选用性质接近理想气体的低压氦气或低压氢气。

$$T(P) = \frac{PV_0}{\nu R}$$

- 设该气体温度计在水的三相点处压强为  $P_{tr}$

$$P_{tr} = \frac{\nu R}{V_0} \times 273.16 \text{ K} \quad T(P) = \frac{P}{P_{tr}} \times 273.16 \text{ K}$$



# 热力学温标

- 开尔文爵士在热力学第二定律的基础上可以引入新的温标，它与测温物质的性质无关，与理想气体的温标抑制。
- 根据卡诺定理，工作在两个不同温度的恒温源间的一切可逆卡诺热机的效率与工作物质无关：

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



# 国际实用温标

- 按照最接近热力学温标的数值选取了16个平衡点的温度  
如：氢三相点（13.8033K）、氙三相点（54.3584K）、  
水三相点（273.16K）、锡凝固点（505.078K）、  
铝凝固点（933.473K）、铜凝固点（1357.77K）
- 利用一系列固定的平衡点温度、一些基准仪器、几个相应的补插公式，使与热力学温标的误差不会超出精密气体温度计的误差范围。

# 温度计 I

## 实用温度计简介

膨胀测温法：玻璃液体温度计、双金属温度计

压力测温法：压力表式温度计、蒸汽压温度计

电磁学测温法：电阻温度计、温差热电偶温度计、半导体温度计、频率温度计

声学测温法：声学温度计、噪声温度计

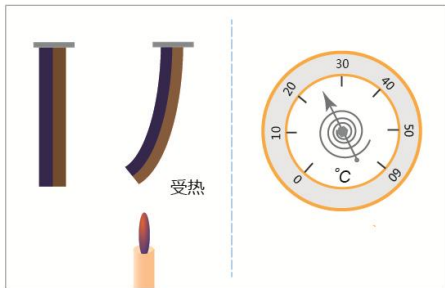
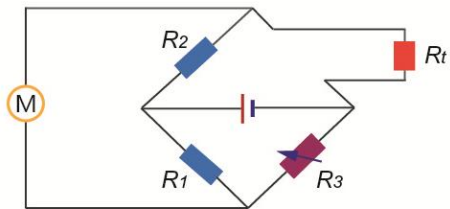
辐射测温法：光学高温计、比色高温计、辐射高温计

# 温度计II

- 热电偶温度计：利用两种不同的金属丝接头处的温度差所造成的电动势来测温。

	工作温度	温差电动势率( $\sim RT$ )
镍铬 / 金铁	4.2 ~300 K	16 mV/K
铜 / 康铜	77 ~673 K	40 mV/K
镍铬 / 康铜	77 ~1273 K	50 mV/K
铂铑 / 铂	0 ~1600 °C	5.98 mV/K
镍铬 / 镍硅	0 ~1200 °C	40 mV/K

# 温度计III



# 物态方程

# 状态函数

- 不管系统状态如何改变，对于给定的系统，处于平衡态时的各热力学参数之间总存在着确定的函数关系：

$$f_i(T_i, P_i, V_{im}) = 0$$

气、液、固      摩尔体积

- 满足上式的方程有三个变量，若其中一个变量保持不变，则其他两个变量之间可以建立微商关系。
- 实验上通常通过测量这些变量来得到状态方程。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

等温压缩系数

体膨胀系数

压强系数

# 状态参数I

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

等温压缩系数

体膨胀系数

压强系数

- 定义线膨胀系数

$$\beta_L = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_P, \quad \beta_V = 3\beta_L$$

- 微分循环关系

$$\begin{aligned} T(P, V) = 0 &\rightarrow dT = 0 \\ \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP_T + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV_T &= 0 \\ \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= -\frac{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}{\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V} \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= -1 \\ \beta_V &= P\kappa_T\alpha_V \end{aligned}$$

# 状态参数II

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

等温压缩系数

体膨胀系数

压强系数

$$\beta_V = P\kappa_T\alpha_V$$

- 三个状态参数中只有两个是独立的。
- 等压体膨胀系数 $\beta$ ：在压强不变的条件下，温度每变化1 K引起的体积变化量与其体积之比。它反映了物体在温度变化时其体积膨胀或收缩的难易程度。
- 等温压缩系数 $\kappa$ ：在温度不变的条件下，压强每变化一个单位引起的体积变化量与其体积之比的负值。它反映了当物体被加压或减压时其体积收缩或增大的难易程度。



# 状态参数III

- 一般金属的线膨胀系数 $\beta_L \sim 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 。
- 1896年，纪尧姆发明了殷钢合金（Invar，36%镍+63.8%铁+0.2%碳），热膨胀系数降低一个量级以上。
- 这带动了机械表精度提高一个量级。



Charles Edouard Guillaume  
1861-1938  
查尔斯·纪尧姆  
瑞士物理学家  
1920年获诺贝尔物理学奖

# 例1-1

已知某气体的体膨胀系数 $\beta$ 和等温压缩系数 $\kappa$ 为：

$$\beta = \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{3a}{VT^2} \right), \quad \kappa = \frac{1}{P} \left( 1 + \frac{a}{VT^2} \right)$$

其中 $a$ 是常数。求气体的状态方程。

# 例1-2

$$\beta = \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{3a}{VT^2} \right), \quad \kappa = \frac{1}{P} \left( 1 + \frac{a}{VT^2} \right)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \beta_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \alpha_V = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = -V\kappa dP + V\beta dT$$

$$\frac{dV}{V} = -\kappa dP + \beta dT = -\frac{1}{P} \left( 1 + \frac{a}{VT^2} \right) dP + \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{3a}{VT^2} \right) dT$$

# 例1-3

$$\frac{dV}{V} = -\kappa dP + \beta dT = -\frac{1}{P} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right) dP + \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right) dT$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{1}{1 + \frac{a}{VT^2}} \frac{dV}{V} + \frac{1 + \frac{3a}{VT^2}}{1 + \frac{a}{VT^2}} \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{dV}{V} + \frac{\frac{a}{VT^2}}{1 + \frac{a}{VT^2}} \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} + \frac{\frac{2a}{VT^2}}{1 + \frac{a}{VT^2}} \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} - \frac{1}{1 + \frac{a}{VT^2}} d\left(\frac{a}{VT^2}\right)$$

# 理想气体方程和初级微观描述

# 理想气体状态方程I

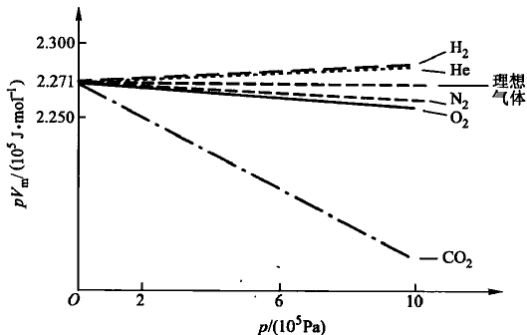
- 玻意耳-马略特定律：在 $T$ 不变时，不同气体的 $pV$ 都随 $p \rightarrow 0$ 而趋于同一极限，即 $pV = C$ 。
- 查理定律：当 $V$ 不变时，理想气体 $p/T = C$ 。
- 盖-吕萨克定律：当 $P$ 不变时，理想气体 $V/T = C$ 。

$$PV = \frac{m}{M}RT = \nu RT \quad PV_m = RT$$

- $T=273.15 \text{ K}$ ,  $P=1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_m=22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
- $R=8.31 \text{ J/mol.K}$
- 满足理想气体方程的气体就是理想气体。

# 理想气体状态方程II

- 实际气体多数情况下可近似为理想气体。
- 温度越高、压强越低，近似越好。



# 理想气体状态方程III

- 混合理想气体的物态方程：

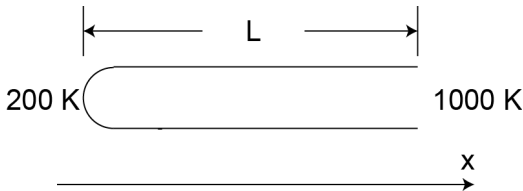
$$PV = \sum_i \nu_i RT$$
$$P = \sum_i \nu_i \frac{RT}{V} = \sum_i P_i$$

- 这就是混合气体的分压定律。



## 例2-1

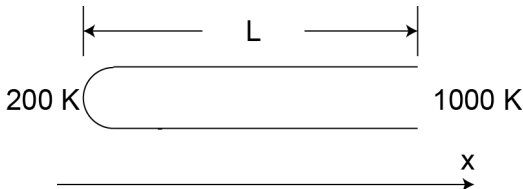
一端开口，横截面处处相等的长管中充有压强为 $P$ 的空气。先对管子加热，使它形成从开口端温度为 $1000\text{ K}$ 均匀变为闭端 $200\text{ K}$ 的稳定温度分布。然后把管口封闭，使整体温度降为 $100\text{ K}$ ，问此时管内压强多大？



## 例2-2

$$T(x) = 200 + (1000 - 200)\frac{x}{L} \text{ K}$$

- 初态各处温度不等，整体系统不处在平衡态，不能用同一(P,V,T)描述。
- 但细分dx，每一小段气体可认为处于准平衡态。
- 在稳态情况下，管内的气压应处处相等。
- 末态封管后，系统达到平衡态。



## 例2-3

- 初态:

$$PdV = d\nu(x)RT(x)$$

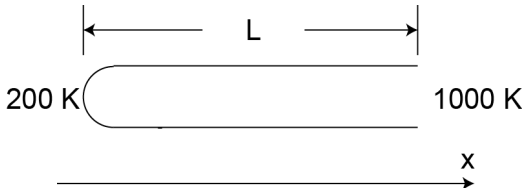
$$PSdx = d\nu(x)RT(x)$$

$$\int d\nu(x) = \frac{PS}{R} \int \frac{dx}{T(x)}$$



$$\nu = \frac{PSL}{800R} \ln 5$$

$$T(x) = 200 + (1000 - 200) \frac{x}{L} \text{ K}$$



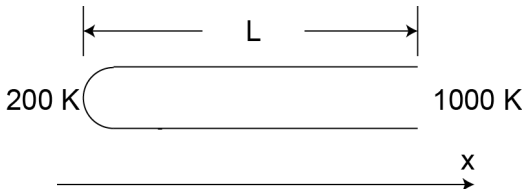
# 例2-4

- 末态:

$$\nu = \frac{PSL}{800R} \ln 5$$

$$\nu RT' = P'V$$

$$P' = \frac{\ln 5}{8} P$$



# 理想气体微观理论的假定

- 理想气体的微观理论有两个基本假定：
  - 分子本身的线度比起分子间距离小得多而忽略不计；
  - 除碰撞瞬间，分子间相互作用忽略不计；
  - 分子在两次碰撞间作匀速直线运动；
  - 处于平衡态的理想气体，分子间及分子与容器间的碰撞使完全弹性碰撞。
  - 处于平衡态的气体具有分子的混沌性：
    - 在没有外场的情况下，处于平衡态的气体分子应均匀分布在容器中；
    - 分子运动没有运动速度的择优方向，也就是，在任一宏观瞬间（远大于碰撞时间），朝某一方向运动的粒子与朝另一方向运动的粒子一样多。
    - 除相互碰撞，分子间速度与位置都相互独立。

# 分子线度估计

- 1 m<sup>3</sup>理想气体的分子数为 $n_0$ 。
- 标准条件下，1 mol气体占22.4 L：  
$$n_0 = 6.02 \times 10^{23} / 22.4 \times 10^{-3} = 2.7 \times 10^{25} / \text{m}^3 = 2.7 \times 10^{25} / \text{m}^3$$
- 这时，分子间平均距离：

$$L = (1/n_0)^{1/3} = 3.3 \text{ nm}$$

- 之后，利用统计方法可知分子的平均自由程要比这个距离大一个量级。
- 分子的半径可由液氮（ $T=77 \text{ K}$ ,  $P=0.1 \text{ MPa}$ ）的密度得到：  
 $\rho = 0.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。
- 氮的摩尔质量是 $M = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$ 。
- 由 $M = N_A m = N_A \rho / n = N_A \rho (4\pi r^3) / 3$ 得到， $r = 2.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。
- 这与原子的Bohr半径 $a_B = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$ 量级一致。

# 理想气体压强的微观解释I

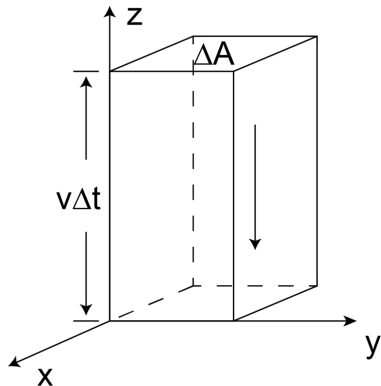
单位时间内的碰壁分子数为

$$\Delta N = n' \Delta A \bar{v} \Delta t$$

$$n' = \frac{n}{6}$$

分子单位面积的碰壁速率为

$$\Gamma = \frac{\Delta N}{\Delta A \Delta t} = \frac{n\bar{v}}{6}$$



之后用速度分布规律可以得到修正的结果  $\Gamma = \frac{n\bar{v}}{4}$

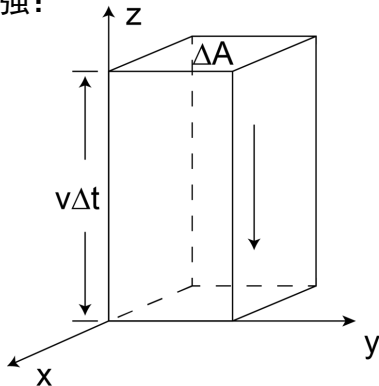
# 理想气体压强的微观解释II

平衡状态下没有宏观粒子流，压强：

$$P = \frac{F}{S} = \frac{dP_k/dt}{S}$$

$$\frac{dP_k/dt}{S} = \Gamma \cdot 2m\bar{v} = \frac{n\bar{v}}{6} \cdot 2m\bar{v}$$

$$P = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2$$



这个关系最早由克劳修斯获得。它建立了宏观量（压强）与微观量（分子运动动能）的关系。



# 理想气体的微观方程

$$PV = \nu RT = \nu N_A kT$$

$$P = \frac{\nu N_A kT}{V} = nkT$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

- R是描述1 mol气体的普适量。
- k是秒速单个粒子热能的普适量。
- k又被写成 $k_B$ ，玻尔兹曼常数。

# 温度的微观含义

$$P = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 \approx \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3}n\bar{E}_k$$

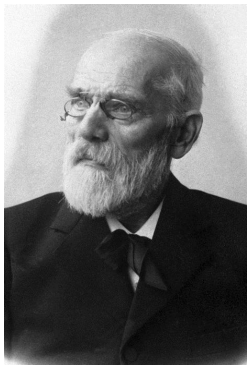
$$P = nk_B T$$

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$$

- 平均热运动的动能只与 $k_B T$ 有关。
- 每个分子运动自由度分得 $k_B T/2$ 的能量。这就是能量均分定律。

# 范德瓦尔斯方程

# 范德瓦尔斯



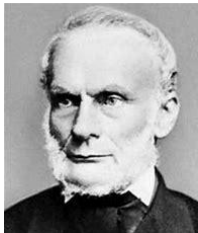
约翰尼斯·迪德里克·范德  
瓦耳斯 (1837-1923)

Johannes Diderik van der Waals

荷兰

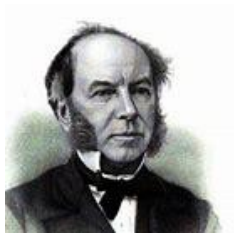
1910 Nobel physics award for his work on the equation of state for gases and liquids

# 范德瓦尔斯工作的历史背景



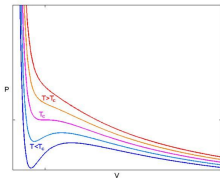
Rudolf Clausius  
(1822-1888)

克劳修斯1857年用  
分子动理论观念解  
释了气体状态方程



Thomas Andrews  
(1813-1885)

安德鲁斯1860年代气  
液连续相变的工作，  
并提出临界温度概念



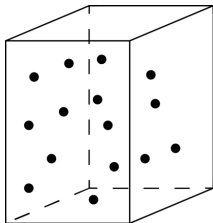
# 范德瓦尔斯的工作

- 受克劳修斯的分子动理论的影响，范德瓦尔斯希望通过这种观点来解释安德鲁斯的实验结果
- 1873年，范德瓦尔斯在其第一篇论文，也是其博士毕业论文On the continuity of the gas and liquid state上提出他修正过的方程
- 通过这个方程他解释了气液相变的连续性和临界点的性质

# 范德瓦尔斯的修正I

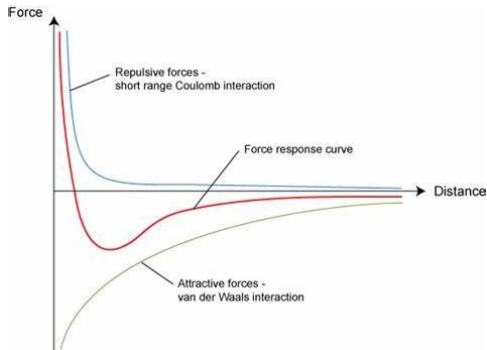
- 分子固有体积修正
- 分子运动的自由空间要比测量得到的体积小

$$PV_m = RT \implies P(V_m - b) = RT$$



# 范德瓦尔斯的修正II

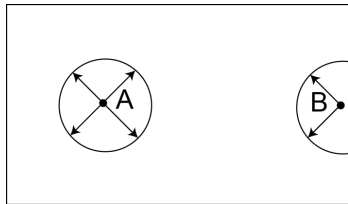
- 分子作用力修正





# 分子作用力修正I

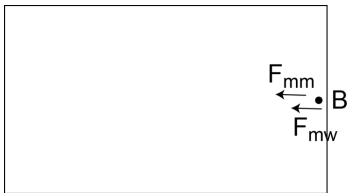
- 对空间中的分子A，由于周围分子的均匀分布，分子作用力修正相互抵消为零
- 为靠近测量面的分子B，分子作用力修正体现为分子受到一个吸引力 $F_{mm}$
- $F_{mm}$ 的方向与壁对分子动量变化引起的力 $F_{mw}$ 的方向一致



# 分子作用力修正II

- 分子的动量变化由 $F_{mw}$ 和 $F_{mm}$ 共同作用引起
- 根据之前的分子动理论，测量得到的气压 $P$ 只由 $F_{mw}$ 引起
- 因此测量得到的气压 $P$ 比理想气体气压偏小 $\Delta P_{mm}$

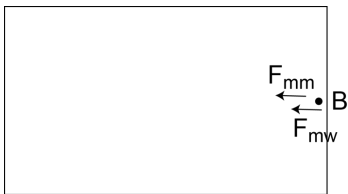
$$\Delta P_{mm} \propto \Gamma \cdot n \propto n^2 = \frac{a}{V_m^2}$$



# 分子作用力修正II

- 分子的动量变化由 $F_{mw}$ 和 $F_{mm}$ 共同作用引起
- 根据之前的分子动理论，测量得到的气压 $P$ 只由 $F_{mw}$ 引起
- 因此测量得到的气压 $P$ 比理想气体气压偏小 $\Delta P_{mm}$

$$\Delta P_{mm} \propto \Gamma \cdot n \propto n^2 = \frac{a}{V_m^2}$$



# 范德瓦尔斯方程

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

气体	$a$ (Pa·m <sup>6</sup> ·mol <sup>-2</sup> )	$b$ (10 <sup>-6</sup> ·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
氦	0.00345	23.4
氢	0.0248	26.6
氧	0.138	31.8
氮	0.137	38.5
氩	0.132	30.2

# 范德瓦尔斯方程II

- 范德瓦尔斯方程比理想气体方程进了一步，但它仍然是个近似方程。一般说来，压强不是很高（如：5 Mpa以下），温度不是太低的真实气体，范氏方程是很好的近似。
- 范德瓦尔斯方程是许多近似方程中最简单、使用最方便的一个。经推广后可近似地应用于液体。
- 范德瓦尔斯方程物理图象鲜明，能同时描述气、液及气液相互转变的性质，说明临界点的特征，从而说明相变与临界现象的特点。

# 范德瓦尔斯方程III

## 理想气体和范德瓦尔斯气体比较

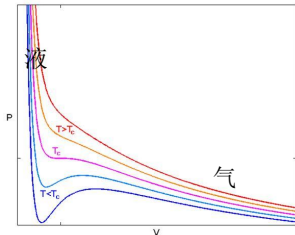
压强 (atm)	$pv$ (atm·L)	$(p + \frac{a}{v^2})(v-b)$ (atm·L)
1	22.41	22.41
100	24.00	22.6
500	30.85	22.0
1000	38.55	18.9

# PV图

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$\frac{\partial P}{\partial V_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}$$

- 当T很大时,  $\frac{\partial P}{\partial V_m} < 0$
- 当T降低时, 开始有零点出现
- 当T进一步降低时, 有两个零点



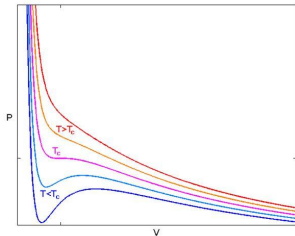
# 临界点

- 只有一个零点的时候就是临界点状态

$$\frac{\partial P}{\partial V_m} = 0 \quad \frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} = 0$$

$$V_{cm} = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$\frac{RT_c}{P_c V_{cm}} = \frac{8}{3}$$

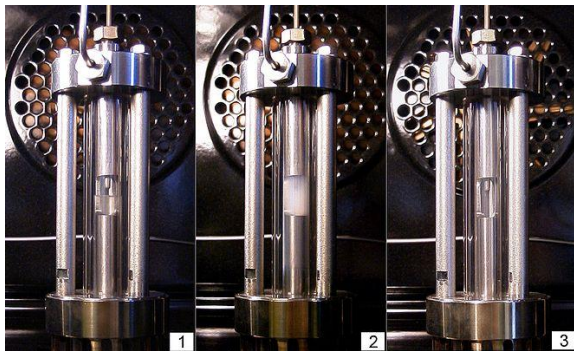


- 在临界点会出现临界乳光现象，这时气液界面非常模糊，见课本图6.16。



# 临界乳光

- 在临界点会出现临界乳光现象，这时气液界面非常模糊，见课本图6.16。
- 下图是乙烯的实验图。



# 课后作业

- 1.5/1.7/1.9/1.10/1.11/1.12/1.13
- 完成例1

# 热学 第二章

## 热力学第一定律 I

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

# 本章内容

- 可逆与不可逆过程
- 功与热量
- 热力学第一定律
- 热容与焓
- 第一定律对理想气体的应用
- 焦耳-汤姆逊效应
- 循环过程、热机效率
- 课后作业

# 可逆与不可逆过程

# 热力学过程

- 热力学过程是热力学系统从一个状态变化到另一个状态的过程。
- 它可以按不同标准分类：
  - 按过程中经历的各个状态的性质，可分为准静态与非准静态过程
  - 按过程的可逆性，可以分为可逆与不可逆过程

# 准静态过程

- 在这个过程中，系统由初始的平衡态出发经过一系列中间的态（非平衡态），最终达到末态的平衡态。
- 平衡态可以由状态图上的一个点表示，但非平衡态就不能用状态图上的一个点表示出来。
- 一种理想的状态变化过程是，状态参量每次作微小的变化，当系统达到平衡态后，才作下一个微小的变化。这样变化直到系统达到末态。
- 这样，就可以将整个变化过程中的每个节点在状态图上用点表示出来。
- 这就是准静态过程，它是一个进行的无限缓慢，以致系统连续不断地经历一系列平衡态的过程。

# 缓慢的相对性

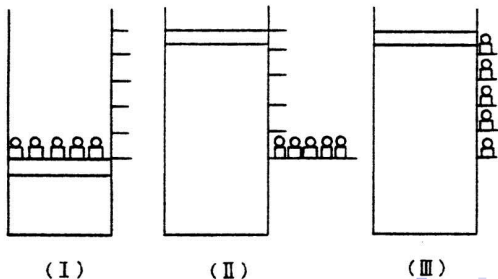
- 准静态过程是理想的情况，实际中我们只要要求系统变化足够缓慢就可以。
- 足够缓慢是一个相对概念。它对比的时间尺度是系统的弛豫时间 ( $\tau$ ) 。
- 处于平衡态的系统受到外界的瞬时微小扰动后，若取消扰动，系统将恢复到原来的平衡状态，系统所经历的这一段时间就称为弛豫时间，这个过程称为弛豫过程。
- 例如：实际发动机气缸内的压缩过程。
  - 气体的弛豫时间： $\tau \approx 0.001$ 秒；气体经历一次压缩的时间： $\Delta t_{\text{过程进行}} \approx 0.2$ 秒
  - $\Delta t_{\text{过程进行}} \approx 200\tau$ ，可当作准静态过程处理。



# 准静态力学过程的例子 I

如图示：活塞上移走砝码有两种方法：

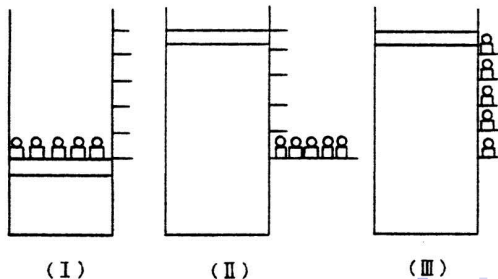
1. 全部砝码水平地移到右搁板上，由于活塞上方所施力突然减少一定数值，活塞将迅速推向上，多次振动后活塞稳定在某一高度，这就是(II)。
2. 先移走一个砝码，并且只有新平衡态建立以后才移走下一个砝码，就是(III)。



# 准静态力学过程的例子II

(I)  $\rightarrow$  (III) 的过程可近似认为任何时刻系统内部的压强处处相等，因而可看作准静态过程。

- ①每次系统压强变化很小，
- ②经过足够长时间才移动下一个砝码。



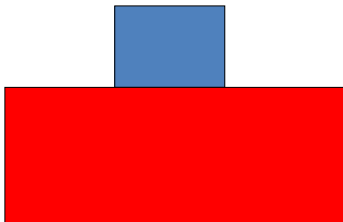
# 推广

- 由此可以作进一步推广。只有系统内部各部分之间及系统与外界之间都始终同时满足力学、热学、化学平衡条件的过程才是准静态过程。
- 实际过程，只要系统内部各部分或系统与外界之间压强差、温度差、或同一成分在各处的浓度差之间的差别与系统的平均压强、平均温度、平均浓度之比很小时，就可以认为达到力学、热学、化学平衡条件了。

# 准静态热学过程的例子 I

- 把一温度为 $T_1$ 的固体与一温度为 $T_0$  ( $T_1 \ll T_0$ ) 的恒温热源接触，热量源源不断从热源输入固体中，最后固体温度也变为 $T_0$ 。
- 由于在热传导过程中，固体温度处处不同，它不满足热学平衡条件，因而经过的每一个中间状态都不是平衡态，该过程不是准静态过程。

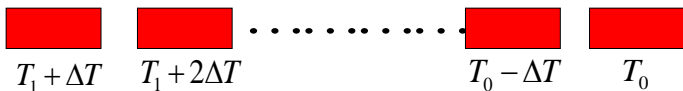
温度 $T_1$ 的固体



温度 $T_0$ 的热源

# 准静态热学过程的例子II

- 要使物体温度从  $T_1$  变为  $T_0$  过程是准静态的，应要求任一瞬时，物体中各部分间温度差均在非常小范围之内。
- 可采用一系列温度彼此相差  $\Delta T$  的恒温热源，这些热源的溫度从  $T_1 + \Delta T$  逐步增加到  $T_0$ ，使物体依次与这些热源接触。



- 在这样的过程中，中间经历的每一个状态都可认为是平衡态，因而整个过程可认为是准静态过程。

# 可逆过程

- 可逆过程：

初态  $\longleftrightarrow$  末态

- 系统从初态出发经历某一过程变到末态，若可以找到一个能使系统和外界都复原的过程（这时系统回到初态，对外界也不产生任何影响）则原过程是可逆的。

# 不可逆过程

- 不可逆过程：



- 系统从初态出发经历某一过程变到末态，若总找不到一个能使系统和外界同时复原的过程，则原过程是不可逆的。
- 在不可逆过程中时间的方向是确定的。
- 如：墨水在溶液中的扩散、摩擦生热
- 在判断过程是可逆还是不可逆时，要考虑耗散不可逆因素；力学不可逆因素；热学不可逆因素；化学不可逆因素。
- 任何一个不可逆过程中必包含四种不可逆因素中的某一个或某几个。

# 耗散过程

- 只有无耗散的准静态过程才是可逆过程。
- 耗散过程是功自发转化为热的现象。
- 除摩擦过程外，其它的耗散过程的例子还有：
  - 液体或气体流动时克服黏性力做的功转化为热量。
  - 电流克服电阻做的功转化为热量；
  - 电介质电容器工作时发热等。



# 功和热量

# 功

- 功是力学相互作用下的能量转移。
  - 热力学系统的平衡条件是同时满足力学、热学和化学平衡条件。
  - 力学平衡条件被破坏时所产生的的对系统的影响被称为“力学相互作用”。
  - 在力学相互作用下系统与外界之间转移的能量就是功。
- 注意：
  - 只有系统状态变化过程中才有能量的转移。功与系统状态无对应关系，它不是状态参量。
  - 功有正负之分，外界对气体做功为 $W$ ，气体对外界做功为 $W'=-W$ 。

# 外界对气体做功 I

- 功不是态函数的全微分，所以它的微元作特殊标记

$$dW = P_e A dx$$

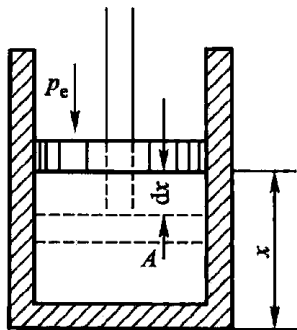
$$dV = -A dx$$

$$dW = -P_e dV$$

- 在无摩擦的准静态过程中，外界施于气体的压强与气体的压强P相等

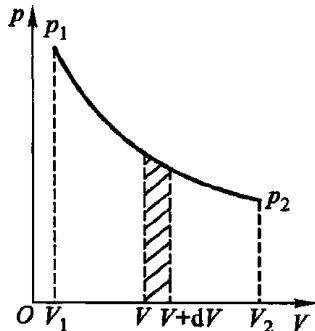
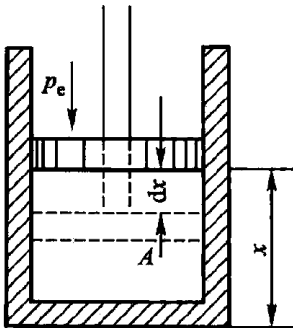
$$dW = -P dV \quad dW' = P dV$$

- $dV < 0$ ，外界对系统做功； $dV > 0$ ，系统对外界做功



# 外界对气体做功II

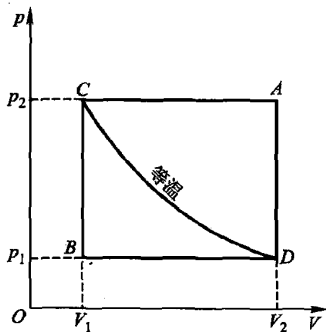
$$dW = -PdV \quad dW' = PdV$$



# 功与路径有关 I

$$dW = -PdV \quad dW' = PdV$$

- 功与变化路径有关，功不是系统状态的属性，不是状态的函数。
- 功的微元不满足多元函数中全微分的条件，仅表示沿某一路径的无穷小变化。



# 功与路径有关II

$$dW = -PdV \quad dW' = PdV$$

- 等温过程

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_1}{V_2} = \nu RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- 等压过程

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1)$$

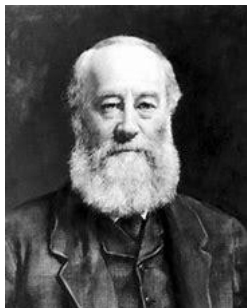
- 等体过程

$$W = 0$$

# 热量

- 热量和功是系统状态变化中伴随发生的两种不同的能量传递形式。
- 他们都与状态变化的中间过程有关。不是系统状态的函数。
- 它们的区别在于：
  - 功是由力学相互作用引起的，只有广义位移时，才有功的出现。
  - 热是源于热学相互作用，只有存在温度差时，才有热量传递。
- 类似的，也有化学相互作用。比如，扩散、渗透、化学反应等有化学相互作用。

# 焦耳



James Joule

1818-1889

詹姆斯·焦耳

英国物理学家、数学家、啤酒酿造者。道尔顿的学生。因在热力学和电学方面的贡献获得英国皇家学会最高荣誉。

- 焦耳系统研究了一系列与热相关的参数，最终确定了热功当量：

$$1 \text{ Cal} = 4.1868 \text{ J}$$



# 迈耳和赫姆霍兹



Julius Mayer  
1814-1878

朱利叶斯·迈耳

德国物理学家、医生。从哲学思辨的角度论述了自然界各种能量转化的等效性。



Hermann Helmholtz  
1821-1894

赫曼·亥姆霍兹

德国物理学家、生理学家。发展了焦耳的工作，讨论了各种形式（力、热、电、化学）的科学成果，严谨地论证了各种运动中能量守恒，第一次以数学形式提出能量守恒和转化规律。

# 热力学第一定律

# 能量守恒与转化定律

- 自然界的一切物体都具有能量，能量有不同的形式。
- 它能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递的过程中能量的数量不变。
- 换句话说，不消耗任何形式的能量而对外做功的机械（第一类永动机）是做不出来的。
- 迈耳、焦耳、亥姆霍兹被一致认为是热力学第一定律的三位发现者。

# 内能

- 内能是系统内部所有微观粒子的微观无序运动以及相互作用势能之和。
- 内能是状态的函数。
- 处于平衡态系统的内能是确定的。
- 内能与系统的状态一一对应。
  - 力学系统里，系统的总机械能与系统的状态一一对应；
  - 热学系统中，与系统状态对应、单位是能量的物理量是内能。
  - 注意内能只能用来描述系统的热力学、统计力学的性质，一般不包括整体运动的机械能。

# 绝热过程

- 绝热过程指的是系统与外界之间没有热量交换。
- 焦耳通过一系列的实验发现，一切绝热过程使水升高相同温度所需要的功是相等的：

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}}$$

- 上式就是内能定理。

# 热力学第一定律的数学表达式

- 考虑热力学过程中从外界吸热 $Q$ 和外界做功 $W$ ，有系统内能的变化为：

$$U_2 - U_1 = Q + W$$

- 对无限小的过程，有：

$$dU = dQ + dW$$

- 对准静态过程：

$$dU = dQ - PdV \quad dQ = dU + PdV$$

- 上式是克劳修斯在1850年写出的表达式。

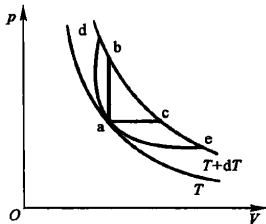
# 热容与焓

# 热容

- 热容表达了物体吸收热量后温度的变化情况，它的定义为：

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

- 如图示，以理想气体为例，相同的  $dT$  变化，吸收的热量却不相同。所以不同过程的热容也是不同的。
- 常用的是：
  - 比定容热容  $c_v$ ，摩尔比定容热容  $C_{v,m}$
  - 比定压热容  $c_p$ ，摩尔比定压热容  $C_{p,m}$





# 定容热容

- 系统的热容与系统的质量 $m$ 、摩尔数 $\nu$ 是成正比的。
- 定容热容指的是热力学过程中系统体积不变时的热容。

$$c_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{(\Delta Q)_V}{m\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{m\Delta T} \Big|_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

$$C_{V,m} = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = mc_V = \nu C_{V,m}$$

- 这里用到了任何物体在等体过程中吸收的热量等于内能的增量：

$$(\Delta Q)_V = \Delta U$$

# 定压热容与焓

- 在定压过程中，有：

$$(\Delta Q)_P = \Delta(U + PV)$$

- 定义新的变量，焓： $H=U+PV$
- 等压过程中吸收的热量等于焓的增加量。

$$c_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{(\Delta Q)_P}{m\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta h}{\Delta T} \Big|_P = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$$

$$C_{P,m} = \frac{\partial H_m}{\partial T} \Big|_P$$

$$C_P = mC_P = \nu C_{P,m}$$

# 定压热容与焓II

- 一般把 $H$ 和 $C_p$ 看做 $T$ 、 $P$ 的函数； $U$ 和 $C_v$ 看成 $T$ 、 $V$ 的函数。
- 因为在地球表面上的物体一般处在恒定的大气压之下，且测定定压热容在实验上比较容易进行。所以，在实际应用中，焓与定压热容有更高的实用价值。

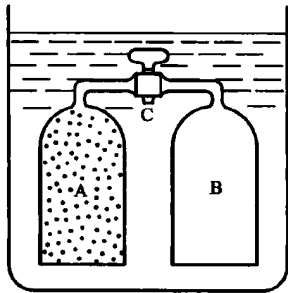
# 第一定律在理想气体中的应用

# 理想气体内能

- 如图示，焦耳的自由膨胀实验。
- 其中，A内有气体，B内无气体；打开阀门后，观测水温变化。整个过程中整体系统绝热。
- 实验发现，对自由膨胀过程有：

$$U_1(T_1, V_1) = U_2(T_1, V_2) = \text{Constant}$$

- 说明理想气体的内能与体积无关，只是温度的函数。这就是焦耳定律。
- 所以理想气体满足四个条件：理想气体方程、分压定律、阿伏伽德罗定律、焦耳定律



# 理想气体热容

- 定容热容

$$c_V = \frac{du}{dT}, \quad C_{V,m} = \frac{du_m}{dT} \quad C_V = \nu C_{V,m}$$

- 定压热容

$$H = U + PV = U(T) + \nu RT$$

$$c_P = \frac{dh}{dT}, \quad C_{P,m} = \frac{dH_m}{dT}, \quad C_P = \nu C_{P,m}$$

- 二者之间的关系（迈耶公式）：

$$dH_m = \nu C_{P,m} dT$$

$$C_{P,m} - C_{V,m} = \frac{d(PV_m)}{dT} = R$$

# 理想气体的热量吸收

$$dQ = \nu C_{V,m} dT + PdV$$

- 等体过程

$$dQ = \nu C_{V,m} dT, \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT$$

- 等压过程

$$dQ = \nu C_{P,m} dT, \quad Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{P,m} dT$$

- 等温过程

$$dQ = PdV, \quad Q = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# 理想气体的绝热过程 I

- 绝热过程:  $U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}}$

$$dQ = \nu C_{V,m} dT + PdV$$

$$PV = \nu RT, \quad PdV + VdP = \nu R dT,$$

$$-PdV = \nu C_{V,m} dT$$

$$dT = \frac{PdV + VdP}{\nu R}$$

$$(C_{V,m} + R)PdV = -C_{V,m}VdP, \quad C_{P,m}PdV = -C_{V,m}VdP$$

- 定义比热容比:  $\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}}$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

- 泊松公式:  $PV^\gamma = \text{constant}$



# 理想气体的绝热过程II

$$PV^\gamma = \text{constant} \quad TV^{\gamma-1} = \text{constant} \quad \frac{P^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{constant}$$

- 在PV图上:

- 对等温过程有:  $PV_m = RT = \text{constant}$ ,  $\left. \frac{\partial P}{\partial V_m} \right|_T = -\frac{P}{V_m}$

- 对绝热过程有:  $\left. \frac{\partial P}{\partial V_m} \right|_s = -\frac{\gamma P}{V_m}$

- 绝热过程中的功与温度的关系

$$W_s = U_2 - U_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$W_s = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$

$$W_s = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

# 绝热压缩气体 I

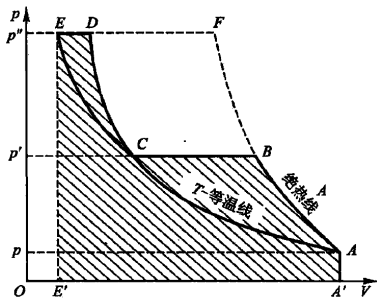
- 气缸运动的速度很快，热量传递相对来说很慢，因此气缸内气体的热力学过程可以认为是一个绝热的过程

$$\frac{P^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = constant$$
$$T_2 = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

- 取  $T_1=300$  K,  $\gamma=1.4$ :
  - 若  $P_2/P_1=10$ ,  $T_2=579$  K=306 °C
  - 若  $P_2/P_1=100$ ,  $T_2=845$  °C
- $P_2/P_1$  太大，导致  $T$  太大，会达到润滑油的着火点（300 °C）

# 绝热压缩气体II

- $P_2/P_1$ 太大，导致 $T$ 太大，会达到润滑油的着火点（300 °C）
- 因此，如果想避免这一点，则可作分步压缩。
- 从A到E态的过程是A-B-C-D-E。其中B-C和D-E是冷却过程。



# $\gamma$ 测量

- 洛恰特方法，这里瓶塞振动很快，气体来不及与外界交换热量。
- Eduard Ruchardt (1888-1962)，德国物理学家。

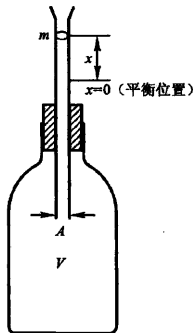
$$(P_0 + \frac{mg}{A})V^\gamma = P'(V + Ax)^\gamma$$

$$P' = \frac{P_0 + \frac{mg}{A}}{(1 + \frac{Ax}{V})^\gamma} \approx (P_0 + \frac{mg}{A})(1 - \frac{\gamma Ax}{V})$$

$$F = [P' - (P_0 + \frac{mg}{A})]A = -\frac{\gamma A^2 x}{V}(P_0 + \frac{mg}{A}) = -kx$$

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma(P_0 + \frac{mg}{A})A^2}}$$

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 T^2 (P_0 + \frac{mg}{A})}$$



# 多方过程I

- 所有满足 $PV^n = \text{constant}$  ( $n$ 实数) 的过程都是理想气体的多方过程。

$$PV^n = C_1, \quad TV^{n-1} = C_2, \quad \frac{P^{n-1}}{T^n} = C_3$$

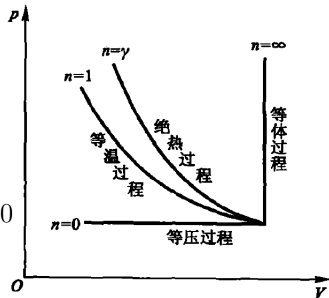
- 定义多方过程的热容为 $C_{n,m}$ :

$$dQ = \nu C_{n,m} dT = \nu C_{V,m} + PdV$$

$$C_{n,m} = C_{V,m} + P \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_n$$

$$TV^{n-1} = C_2, \quad V_m^{n-1} dT + (n-1)TV_m^{n-2} dV_m = 0$$

$$\left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right|_n = -\frac{1}{n-1} \frac{V_m}{T}$$

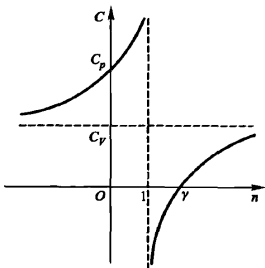


# 多方过程II

$$C_{n,m} = C_{V,m} + P \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_n$$

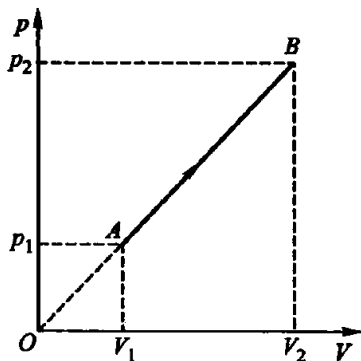
$$\left. \frac{\partial V_m}{\partial T} \right|_n = -\frac{1}{n-1} \frac{V_m}{T}$$

$$C_{n,m} = C_{V,m} - P \frac{1}{n-1} \frac{V_m}{T} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m} \frac{\gamma - n}{1 - n}$$



# 例1-1

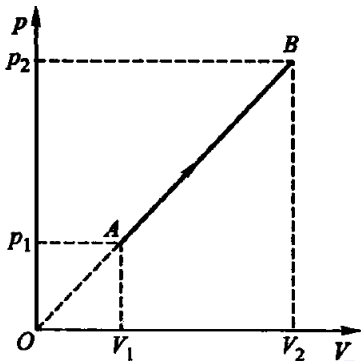
对双原子分子理想气体， $\gamma=7/5$ 。1 mol氧气从PV图上的A点到B点。已知 $T_1$ 和 $T_2$ ，求该过程中吸收的热量。



# 例1-2

- A到B的过程是 $P=CV$ 的多方过程， $n=-1$ 。
- 吸热为：

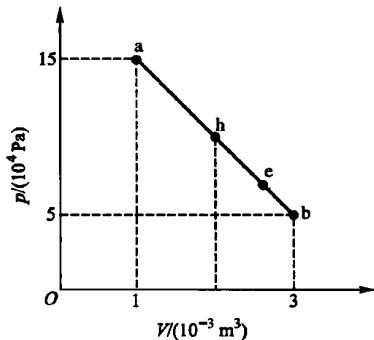
$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_{n,m} dT = C_{V,m} \frac{\gamma - n}{1 - n} (T_2 - T_1) = 3R(T_2 - T_1)$$





# 例2-1

对单原子分子的理想气体， $\gamma=5/3$ 。求下图中a到b的过程中吸热和放热情况。



# 例2-2

- $P_a V_a = P_b V_b = 15 \text{ Pa m}^3$

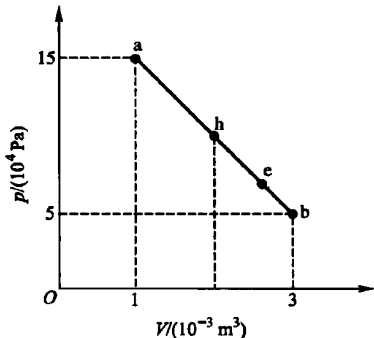
$$P = 2 \times 10^5 - 5 \times 10^7 V$$

$$T = \frac{PV}{\nu R} = \frac{2 \times 10^5 V - 5 \times 10^7 V^2}{\nu R}$$

- 在h点，T取极值

$$V_h = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

- 从a点到h点，T增加，内能增加。同时，V增加，系统对外做功。所以，系统必然吸热。
- 从h点到b点，T减小，内能减小。同时，V继续增加，系统继续对外做功，需要判断内能和对外做功哪个数值大。



## 例2-3

- 从h到b的过程并不是多方过程，但将其分解成许多微小的过程。其任一微小的过程可以用多方过程逼近。

$$PV^n = C, \quad \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{nC}{V^{n+1}} = -\frac{nP}{V}$$

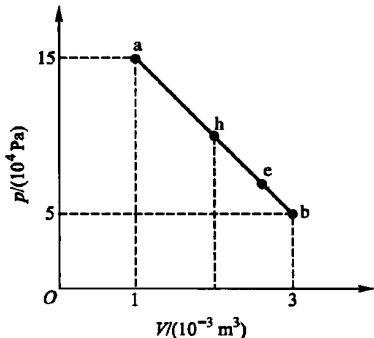
- 当 $n=\gamma$ 时，系统处于绝热过程，不吸热也不放热。此时，有

$$-5 \times 10^7 = -\frac{\gamma P}{V} = -\gamma \left( \frac{2 \times 10^5}{V} - 5 \times 10^7 \right)$$

- 将 $\gamma=5/3$ 代入，有临界点c:

$$V_c = 2.5 \times 10^5 (10^{-3} \text{m}^3)$$

- 从h到c，系统吸热；从c到b，系统放热。



# 课后作业

- 2.7/2.8/2.9/2.12/2.13/2.14/2.15/2.16/2.19

# 热学 第二章

## 热力学第一定律 II

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

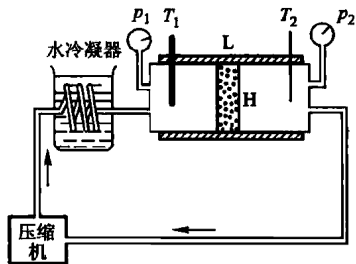
# 本章内容

- 可逆与不可逆过程
- 功与热量
- 热力学第一定律
- 热容与焓
- 第一定律对理想气体的应用
- 焦耳-汤姆逊效应
- 循环过程、热机效率
- 课后作业

# 焦耳-汤姆逊效应

# 焦耳-汤姆逊实验 I

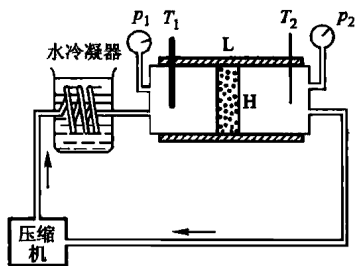
- 1852年，焦耳与汤姆逊（Lord Kelvin）在研究气体内能性质时作了气体自由膨胀的实验，同时设计了多孔塞实验。由此发现了焦耳-汤姆逊效应。
- 在一个绝热良好的管孔里，装有对气流有较大阻滞作用的物体（如棉花）作为多孔塞H。
- 在多孔塞左边气体不断流入右边，并达到稳定流动的状态。在多孔塞两边形成压差。





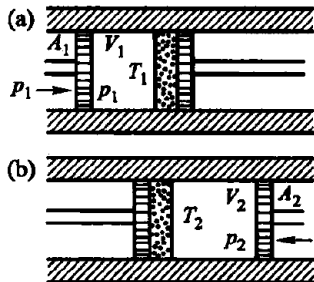
# 焦耳-汤姆逊实验II

- 实验发现H两边的温度不同，温差与气体的种类以及多孔塞两边的压强值有关。
- 高压气体通过多孔塞流到低压一边的稳定流动称为节流过程。



# 节流过程分析

- 可以将系统简化成右图所示的两个过程。
- 左边的活塞做功： $W_1 = P_1 A_1 L_1 = P_1 V_1$
- 气体推动右边活塞做功  $W_2 = -P_2 V_2$
- 外界对气体做功  
 $W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2$
- 因为这是一个绝热过程，有：  
 $\Delta U = W = P_1 V_1 - P_2 V_2$   
 $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$
- 所以节流过程是个等焓过程。



# 理想气体的节流过程

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{1}{C_P} \left[ \frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T + \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T \right]$$

对理想气体：U=U(T)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{C_P} \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T = 0$$

# 实际气体的节流过程 I

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{1}{C_P} \left[ \frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T + \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T \right]$$

- 对实际气体，我们要考虑分子间的相互作用（势能）：
  - 内能  $U = E_k + E_p$ ， $U$  不再只是温度的函数 ( $E_k$ )，同时也是气压的函数 ( $E_p$ )。
  - 对范德瓦尔斯分子：

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$$PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

忽略二阶小量，有： $PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m}$

# 实际气体的节流过程II

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{1}{C_P} \left[ \frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T + \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T \right]$$

$$PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m}$$

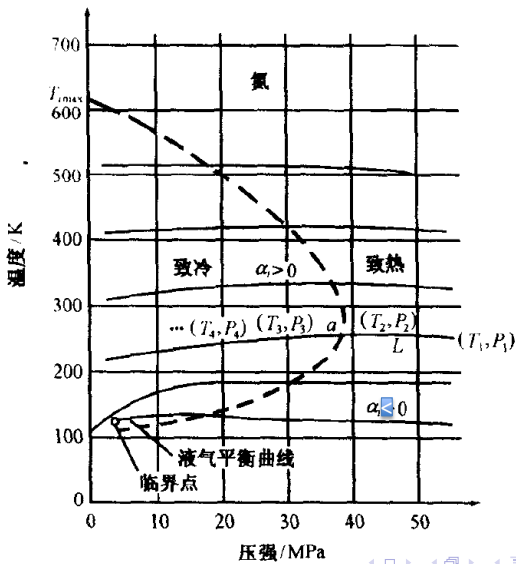
- 考虑分子间的势能曲线
- 当P比较小时，r较大，引力占主导作用，b较小

$$\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T = \frac{\partial E_p}{\partial P} \Big|_T < 0 \quad PV_m = RT - \frac{a}{V_m}, \quad \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T < 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H > 0$$

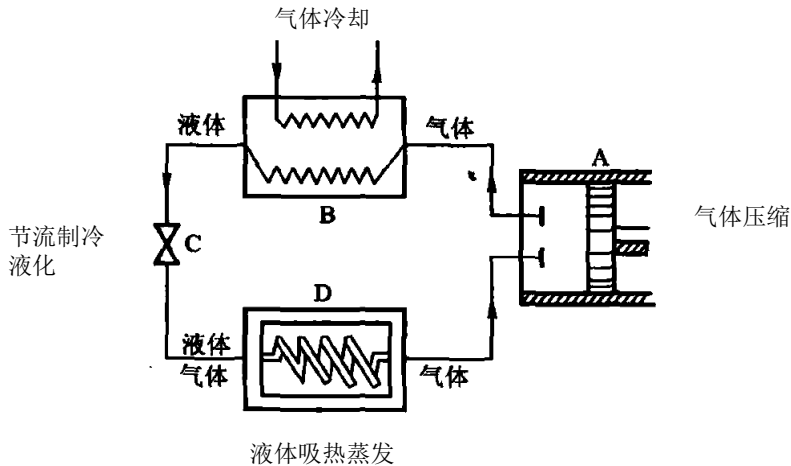
- 当P比较大时，r较小，斥力占主导作用，a较小

$$\frac{\partial U}{\partial P} \Big|_T = \frac{\partial E_p}{\partial P} \Big|_T > 0 \quad PV_m = RT + bP, \quad \frac{\partial PV}{\partial P} \Big|_T > 0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0$$

# 实际气体的节流过程III



# 节流过程应用：蒸汽压缩式制冷机

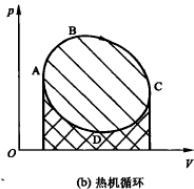
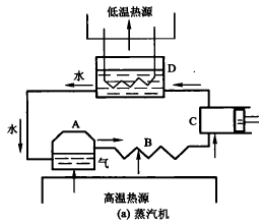


# 循环过程、热机效率



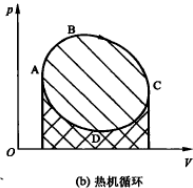
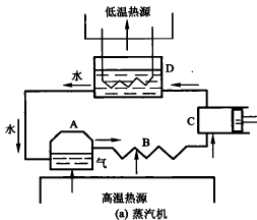
# 热机

- 热机是把燃料燃烧产生的热能转化为功的装置
- 热机的三个组成部分：
  - 循环工作的物质；
  - 两个以上的温度不同的热源，使工作物质从高温热源吸热，向低温热源放热。
  - 对外做功的装置。



# 热机循环

- 由于工作物质要向低温物体放热，所以从高温物体吸热增加的内能不能全部用来转化成有用功。
- A-B,  $T$ 增加,  $U$ 增加。对外做功, 同时吸热。
- 但从B到A, 为了回到原来的状态, 升高的温度要降低, 所以内能减小。增加的体积要减小, 所以外界对系统要做功。这样就必然伴随着放热。
- 所以, 任何热机不可能只吸热, 不放热, 也不可能只与一个热源接触。



# 热机效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1}$$

- $W'$ 是热机对外做功数值。
- $Q_1$ 是热机从高温源吸取的总热量。
- $|Q_2|$ 是热机向低温源放出的总热量。

$$|Q_1| - |Q_2| = W'$$

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

# 卡诺与克拉珀龙



Nicolas Carnot  
1796-1832

尼古拉斯·卡诺

法国物理学家、工程师。36岁死于霍乱。他一生只发表过一篇专著《论火的原动力》，在那里他提出了一种理想的循环：卡诺循环。

- 卡诺去世后，克拉珀龙才读到他的工作，并写了一篇文章。
- 十年之后，开尔文偶然读到克拉珀龙的文章，才知道卡诺的工作。
- 克劳修斯同样是从开尔文和克拉珀龙的文章中了解到卡诺的工作。
- 我们现在对卡诺工作的了解都是基于克拉珀龙对卡诺思想的借鉴。



Benoit Clapeyron  
1799-1864

贝诺·克拉珀龙

法国物理学家、土木工程师。设计了法国的第一条铁路线。在热学上，研究和发展的卡诺的理论，并在相变研究中有重要的贡献。

# 卡诺循环

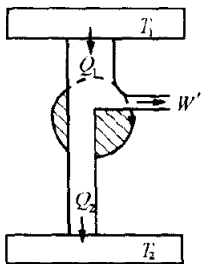
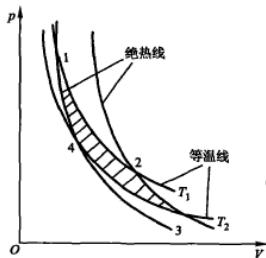
- 1-2: 等温膨胀吸热  $Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- 3-4: 等温压缩放热  $Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$
- 2-3: 绝热膨胀:

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \quad \frac{V_2}{V_3} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

- 4-1: 绝热压缩

$$T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}, \quad \frac{V_1}{V_4} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

- 卡诺循环效率  $\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$

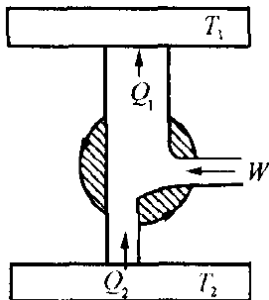


# 卡诺循环逆过程

- 对卡诺循环的逆过程，对应的是制冷机，其效率为：

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

- 对固定的 $T_1$ 来说， $T_2$ 越小，效率越低。



# 内燃机循环

- 除了卡诺循环，在内燃机循环中，还有两类重要的循环：
  - 奥托循环
  - 狄赛尔循环



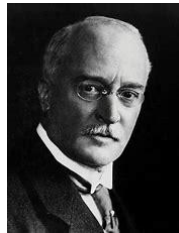
Etienne Lenoir  
1822-1900

艾蒂安·勒努瓦  
比利时工程师，发明了  
内燃机



Nikolaus Otto  
1832-1891

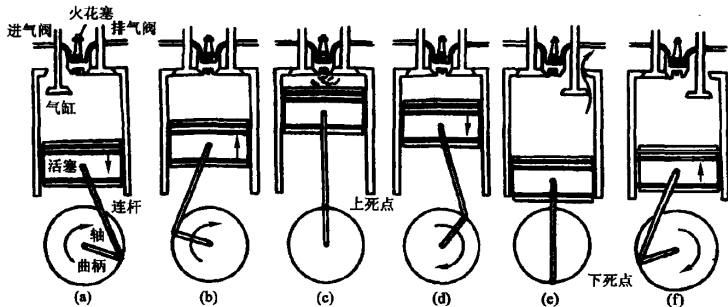
尼古拉斯·奥托  
德国工程师，发明了基于奥  
托循环的发动机（汽油机）。



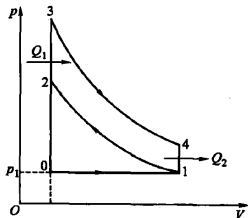
Rudolf Diesel  
1858-1913

鲁道夫·狄赛尔  
德国工程师，发明了基于狄  
赛尔循环的发动机（柴油  
机）。

# 奥托循环 I



0-1 过程：进气 1-2 过程：压缩 2-3 过程：加热 3-4 过程：膨胀 4-1 过程：排气 1-0 过程：扫气



- 1-2 绝热压缩
- 2-3 等体加热：火花塞打火，点燃气体
- 3-4 绝热膨胀
- 4-1 等体放热：放出部分气体



# 奥托循环II

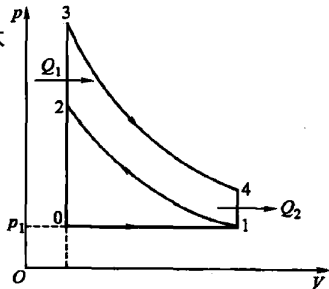
- 1-2 绝热压缩  $\Delta Q = 0$
- 2-3 等体加热：火花塞打火，点燃气体  
 $Q_1 = \nu C_{V,m}(T_3 - T_2)$
- 3-4 绝热膨胀  $\Delta Q = 0$
- 4-1 等体放热：忽略放出的气体

$$Q_2 = \nu C_{V,m}(T_1 - T_4)$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

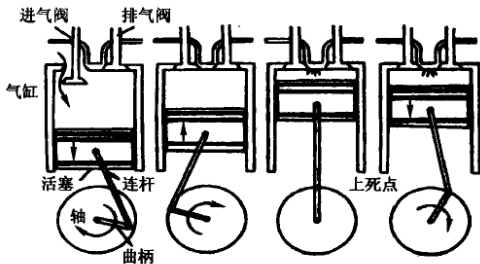
$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma} = 1 - K^{1-\gamma}$$

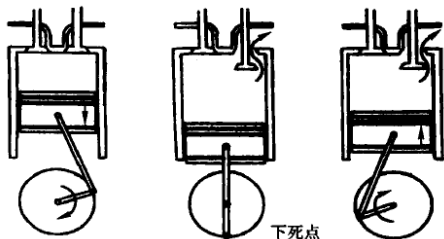


K: 压缩比, K越大, 效率越高

# 狄塞尔循环 I



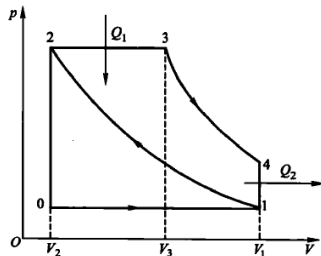
0-1 过程：进气 1-2 过程：压缩 2-3 过程：加热



3-4 过程：工作

4-1 过程：排气

1-0 过程：扫气

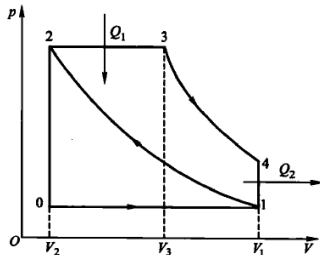


- 1-2 绝热压缩
- 2-3 等压加热：此时空气温度超过柴油燃点。向气缸内喷入部分柴油，柴油与空气混合燃烧放热。
- 3-4 绝热膨胀
- 4-1 等体放热：放出部分气体

# 狄塞尔循环II

- 1-2 绝热压缩  $\Delta Q = 0$
- 2-3 等压加热:  
$$Q_1 = \nu C_{P,m}(T_3 - T_2)$$
- 3-4 绝热膨胀  $\Delta Q = 0$
- 4-1 等体放热: 忽略放出的气体

$$Q_2 = \nu C_{V,m}(T_1 - T_4)$$



$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{C_{V,m}(T_4 - T_1)}{C_{P,m}(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)}$$

$$\rho = \frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = K^{\gamma-1}$$

$$\eta(\rho, K, \gamma) = ?$$

# 课后作业

- 2.21/2.23/2.24/2.26/2.34/2.36
- 完成狄赛尔循环的效率推导

# 热学 第三章

## 热力学第二定律与熵

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

# 本章内容

- 热力学第二定律
- 卡诺定理
- 克劳修斯等式与不等式
- 熵与熵增加原理
- 热力学第二定律的统计解释
- 课后作业

# 热力学第二定律

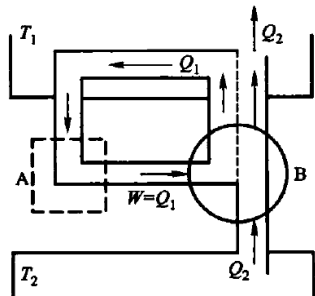
# 两种表述

- 热力学第二定律有两种表述：
- 1851年，Lord Kelvin总结出—条规律：不可能从单一热源吸收热量，使之完全转化为有用功而不产生其他影响。
- 1852年，克劳修斯给出另—种表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。或者，热量不可能自发地从低温物体传递到高温物体。
- 这两种表述是等价的。



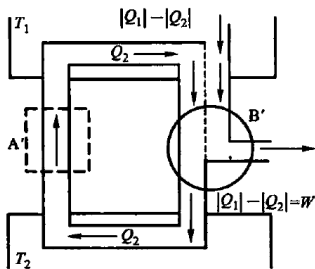
# 两种表述的等价性 I

- 我们用反证法证明两种表述是等价的。
- 假设开尔文表述不成立，可得到克劳修斯表述也不成立。
- 设一违反开尔文表述的热机A从 $T_1$ 热源吸收能量 $Q_1$ ，把它们都转化为功 $W=Q_1$ 。
- 利用 $W$ 去驱动另一制冷机B ( $T_2 < T_1$ )
- B从 $T_2$ 吸收热量 $Q_2$ ，与 $Q_1$ 一起向 $T_1$ 放出热量 $W+|Q_2| = |Q_1|+|Q_2|$ 。
- 将AB看作一部联合制冷机，它在一个循环中从低温 $T_2$ 中吸热 $|Q_2|$ ，并传递给高温 $T_1$ 。
- 这就违背了克劳修斯的表述。



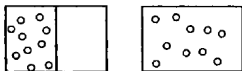
# 两种表述的等价性II

- 反之，我们也假设克劳修斯表述不成立，从而得到开尔文表述也不成立。
- 设一违反克劳修斯表述的热机A'从 $T_2$ 热源吸收能量 $Q_2$ ，并传递给 $T_1$ ，而不需给外界做功。
- 有另一热机B'，从 $T_1$ 吸热 $Q_1$ ，向 $T_2$ 放热 $Q_2$ ，输出功 $W = |Q_1| - |Q_2|$ 。
- 将A'B'看作一部联合制热机，相当于从 $T_1$ 吸热 $|Q_1| - |Q_2|$ ，全部用来做功。
- 这就违背了开尔文的表述。

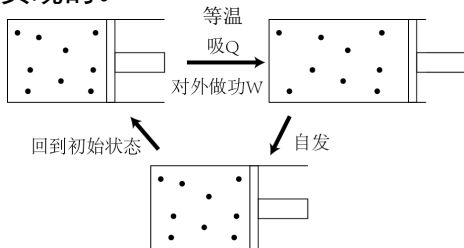


# 可逆过程的判断

- 利用两种表述可以判断热力学过程是否可逆。
- 考虑气体向真空的自由膨胀，最后均匀的充满容器。



- 如果这个过程可逆，则违背了热力学第二定律，所以第二类永动机是无法实现的。



# 热力学的三个定律

- 热力学第二定律本质是发现了，与热相关的自然现象中，它们自发实现的过程都是不可逆的。
- 从转换效率来说，吸热不能完全转化为功。
- 热力学第一定律强调了从能量守恒的角度来说，功与热量的等价性。
- 热力学第零定律不能判别物体温度的相对高低，第二定律可以从热量自发流动的方向判别物体温度的高低。

# 卡诺定理

# 卡诺定理

- 1824年，卡诺在其唯一的一篇著作中提出了卡诺循环和卡诺定理：
  1. 在相同的高温源和低温源间工作的一切可逆热机的效率是相等的，与工作物质无关。
  2. 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切热机中，不可逆热机的效率都不会大于可逆热机的效率。
- 虽然卡诺是在“热质说”的观点下提出了他的结论。但卡诺定理可以在热力学第二定律下证明。

# 卡诺定理的证明 I

- 如图，a是可逆机，设 $\eta_a < \eta_b$ ，使a、b的功输出W与W'相等

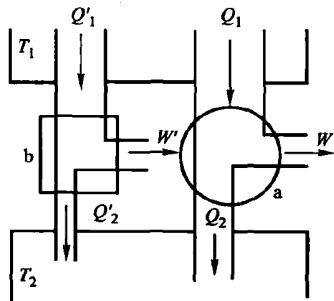
$$|Q_1| - |Q_2| = |Q'_1| - |Q'_2|$$

- 卡诺热机效率：

$$\eta_a = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} < \frac{|Q'_1| - |Q'_2|}{|Q'_1|} = \eta_b$$

$$|Q_1| > |Q'_1|$$

$$|Q_1| - |Q'_1| = |Q_2| - |Q'_2| > 0$$

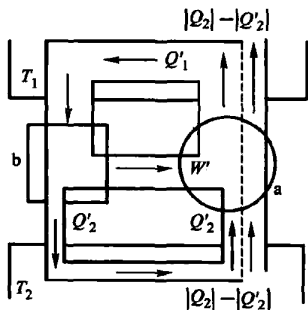


# 卡诺定理的证明II

- 将a作制冷机使用，a、b联合运转。
- a与b的联合机使热量 $|Q_2| - |Q'_2|$ 自发的从 $T_2$ 流向 $T_1$ 。
- 这样就违背了第二定律的克劳修斯表述。
- 所以， $\eta_a$ 不小于 $\eta_b$ 。
- 同理，若b为可逆机， $\eta_b$ 不小于 $\eta_a$ 。
- 所以，当a与b都为可逆机时， $\eta_a = \eta_b$ 。

• 对于热机 
$$\eta_r = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

• 对于制冷剂 
$$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$





# 例1-1

温度为 $T_1$ 的房间向温度为 $T_2$ 的室外放热，速率为 $\alpha(T_1-T_2)$ 。  
由卡诺机向屋内供热，输入功率为 $dW/dt$ 。求：

1. 卡诺机给房间供热的最大热流率 $dQ_{1m}/dt$ 。
2. 若 $T_2$ ， $\alpha$ 和 $dW/dt$ 已知，热泵以最有效的方式运转供热，求房间的平衡温度 $T_1$ 。

# 例1-2

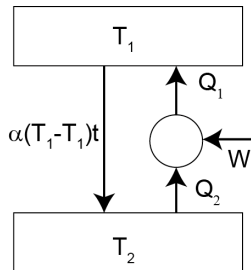
低温向高温输入能量，对低温来说是制冷机

$$Q_1 = W + Q_2 = (1 + \varepsilon)W$$

$$\varepsilon_m = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$Q_{1m} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} W$$

$$\frac{dQ_{1m}}{dt} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \frac{dW}{dt}$$

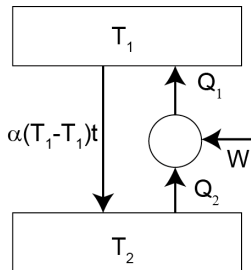


# 例1-3

达到热平衡时:

$$\frac{dQ_{1m}}{dt} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \frac{dW}{dt} = \alpha(T_1 - T_2)$$

$$\frac{dW}{dt} = \alpha \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1}$$

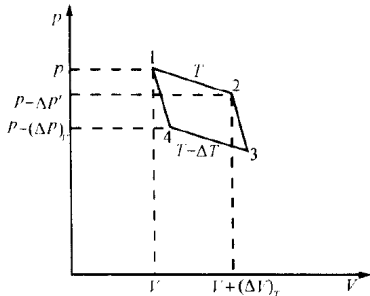


# 内能与体积的关系 I

- 对于实际气体，内能不只是温度的函数（焦耳-汤姆逊效应）。
- 设内能是T和V的函数。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

- 设想P-V系统在温度T与T-ΔT两热源之间进行一个非常小的卡诺循环。



# 内能与体积的关系II

- 设想P-V系统在温度T与T-ΔT两热源之间进行一个非常小的卡诺循环。
- 1-2等温过程吸热(ΔQ)<sub>T</sub>,
- 卡诺循环的效率为:

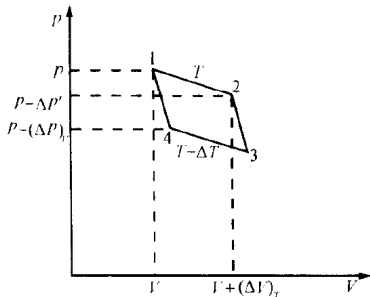
$$\eta = \frac{\Delta W}{(\Delta Q)_T} = \frac{\Delta T}{T}$$

- 卡诺循环对外做功为:

$$\Delta W = (\Delta P)_V(\Delta V)_T$$

- 另一方面, 1-2过程的吸热可以表示为:

$$\begin{aligned}(\Delta Q)_T &= (\Delta U)_T + \Delta W'_T = (\Delta U)_T + \frac{1}{2}[P + (P - \Delta P')](\Delta V)_T \\ &= (\Delta U)_T + P(\Delta V)_T - \frac{1}{2}\Delta P'(\Delta V)_T\end{aligned}$$



# 内能与体积的关系III

$$\Delta W = (\Delta P)_V(\Delta V)_T \quad \eta = \frac{\Delta W}{(\Delta Q)_T} = \frac{\Delta T}{T}$$

$$(\Delta Q)_T = (\Delta U)_T + P(\Delta V)_T - \frac{1}{2}\Delta P'(\Delta V)_T$$

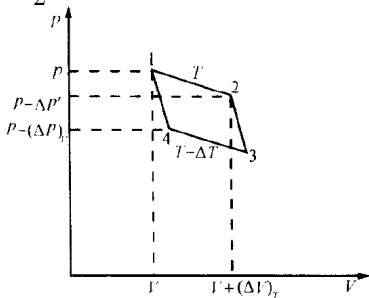
$$(\Delta P)_V(\Delta V)_T T = (\Delta U)_T \Delta T + P(\Delta V)_T \Delta T - \frac{1}{2}\Delta P'(\Delta V)_T \Delta T$$

略去三阶小量

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

对理想气体

$$PV = \nu RT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$



# 内能与体积的关系IV

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV$$

$$dQ = dU + PdV = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

# 定容与定压热容

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dH = dU + PdV = C_P dT$$

$$C_P - C_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

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

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

对理想气体

$$PV = \nu RT$$

$$C_P - C_V = \nu R$$



# 克劳修斯等式与不等式

# 克劳修斯等式 I

- 根据卡诺定理，工作在相同高温热源及低温热源间的所有可逆卡诺机的效率是相等的。

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$$

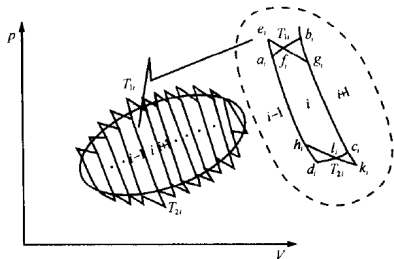
$$|Q_2| = -Q_2$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \oint_c \frac{dQ}{dT} = 0$$

- 对任意可逆的卡诺循环  $\oint_c \frac{dQ}{dT} = 0$

# 克劳修斯等式II

- 对任意可逆循环，可以用很多个小的卡诺循环来切割。
- 取其中任一小段研究。
- a-b-c-d过程是原始过程。
- e-g-k-h过程是卡诺循环，eg和hk是等温线。
- 对比ab与aefbg，选择eg让 $\Delta aef = \Delta fgb$ 。这样，ab段做功 = aefgb段做功。



$$\Delta Q_{ab} = (U_b - U_a) + \Delta W'_{ab} = (U_b - U_a) + \Delta W'_{aefgb} = \Delta Q_{aefgb}$$

- 所以，ab段和aefgb段对外做功一样，吸热一样，可替代。
- 所有可逆过程可以看做一堆可逆卡诺循环的组合。

# 克劳修斯等式III

- 所有可逆过程可以看做一堆可逆卡诺循环的组合。

$$\oint_r \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

- 这就是克劳修斯恒等式。

# 克劳修斯不等式

- 对不可逆过程

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

$$\oint_{ir} \frac{\Delta Q}{T} < 0$$

- 这是克劳修斯不等式。

# 例2-1

有两个相同的物体，其热容 $C$ 与温度无关，初始时两物体的温度分别为 $T_1$ 和 $T_2$  ( $T_1 > T_2$ )。现在以这两个物体分别作为高、低温热源驱动一可逆热机运行，最后当两物体温度达到相同温度 $T_f$ 时，热机停止工作。求 $T_f$ 和热机输出的总功。

## 例2-2

- 对可逆循环:

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$

$$dQ = CdT$$

$$\frac{CdT_1}{T_1} + \frac{CdT_2}{T_2} = 0$$

$$\int_{T_{10}}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1} = - \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{dT_2}{T_2}$$

$$\ln \frac{T_f}{T_{10}} = \ln \frac{T_{20}}{T_f}$$

$$T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}}$$

## 例2-3

- 对外做功:

$$\begin{aligned}W &= |Q_1| - |Q_2| = C(T_{10} - T_f) - C(T_f - T_{20}) \\&= C(T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10}T_{20}}) \\&= C(\sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}})^2\end{aligned}$$



# 熵与熵增加原理

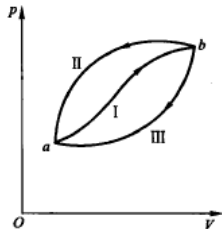
# 可逆过程的循环积分

- 考虑ab间的可逆过程

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{aI}^b \frac{dQ}{T} + \int_{bII}^a \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_{aI}^b \frac{dQ}{T} = - \int_{bII}^a \frac{dQ}{T} = \int_{aII}^b \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{aI}^b \frac{dQ}{T} = \int_{aII}^b \frac{dQ}{T} = \int_{aIII}^b \frac{dQ}{T}$$



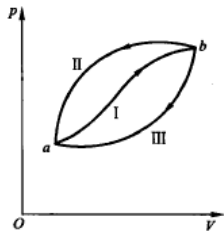
- $\int_a^b \frac{dQ}{T}$  这个积分只与初末状态有关，与过程无关。

# 熵 I

- 定义 
$$S_b - S_a = \int_{ar}^b \frac{dQ}{T}$$
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

- 热力学基本方程

$$TdS = dU + PdV$$



- 这里S就是熵 (entropy)，由克劳修斯在1854年引入。
- 希腊文entropie的词义是转化的意思，指的是热量转化为功的本领。
- 熵的表达式是从可逆过程推导得到的，但它只是状态的函数。对不可逆过程同样适用。

# 熵II

- 可选用T和V作为熵的状态参量。

$$S(T, V) = S_0 + \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \frac{dQ}{T}$$

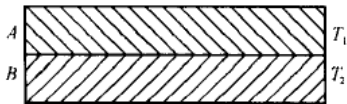
$$dQ = dU + PdV$$

- 对理想气体  $dU = C_V dT$ ,  $P = \frac{\nu RT}{V}$

$$\begin{aligned} S(T, V) &= S_0 + \int_{(T_0, V_0)}^{(T, V)} \left( C_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \right) = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \\ &= S_0 + C_P \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{P}{P_0} \\ &= S_0 + C_V \ln \frac{P}{P_0} + C_P \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned}$$

# 例3-1

有A、B两个相同的物体，其热容 $C$ 与温度无关，初始时两物体的温度分别为 $T_1$ 和 $T_2$  ( $T_1 > T_2$ )。热接触后发生热传导，最后达到平衡态。求：在热传导过程中，A、B两物体的熵各改变多少？



## 例3-2

在热传导过程中，A、B两物体的热量改变一样：

$$C(T_1 - T_f) = C(T_f - T_2)$$

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

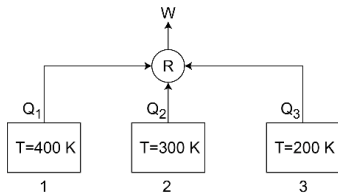
$$\Delta S_A = \int_{(T_1, P_0)}^{(T_f, P_0)} \frac{dQ}{T} = C \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_1}$$

$$\Delta S_B = C \ln \frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \geq 0$$

# 例4-1

如图示，R表示一工作在热源1、2和3之间的可逆热机，完成一定数量的循环之后，热机从热源1吸收热量 $Q_1=1200\text{ J}$ ，总对外做功 $W=200\text{ J}$ ，求每个热源的熵变各为多少？



## 例4-2

由于是可逆机，可用克劳修斯等式

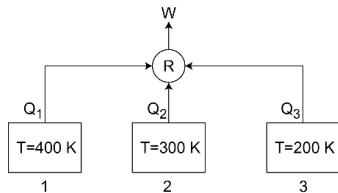
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

另由能量守恒得：

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = W$$

代入数值得：

$$Q_2 = -1200 \text{ J}, \quad Q_3 = 200 \text{ J}$$



$$\Delta S_1 = \frac{-Q_1}{T_1} = -3 \text{ J/K}, \quad \Delta S_2 = \frac{-Q_2}{T_2} = 4 \text{ J/K}, \quad \Delta S_3 = \frac{-Q_3}{T_3} = -1 \text{ J/K}$$



# 热力学过程的熵变 I

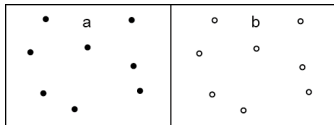
- 考虑理想气体的体积由 $V$ 自由膨胀到 $2V$
- 这个过程与外界没有热量交换也没有能量交换

$$\Delta Q = \Delta W = 0$$

$$\Delta U = 0, \quad \Delta T = 0$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} = \nu R \ln 2 > 0$$

- 考虑一个绝热容器里，初始时刻两种气体被分隔在各自的空间。
- 之后去除隔离板，这样两种气体的扩散相当于每种气体自由扩散的合成。



$$\Delta S = \nu_a R \ln \frac{V_a + V_b}{V_a} + \nu_b R \ln \frac{V_a + V_b}{V_b}$$

# 热力学过程的熵变II

- 考虑功变热的过程。
- 电流I经过电阻R。若电阻置于温度为T的恒温水槽中，电阻的P、T、V都不变，所以电阻的熵不变。
- 水的熵变为：

$$\Delta S_W = \int \frac{dQ}{T} = \frac{IR^2t}{T}$$

- 若电阻质量为m，比定压热容为 $c_p$ ，被绝热的包裹起来，则熵的变化为：

$$\Delta S_R = \int \frac{dQ}{T} = mc_p \ln \frac{T}{T_0}$$

# 熵增加原理

- 大量实验事实表明：一切不可逆的过程中熵总是增加的。
- 根据克劳修斯等式，可逆过程的熵是不变的。
- 这样就有了熵增加原理：
  - 热力学系统从一个平衡态绝热地变化到另一个平衡态过程中，它的熵永不减小。
  - 若过程可逆，则熵不变；若不可逆，则熵增加。
  - 对于不与外界进行物质和能量交换的系统是孤立的，也是绝热的。
  - 孤立系统内部自发进行涉及与热相联系的过程必然向熵增加的方向发展。而在其达到平衡态时，熵取极大值。
  - 熵增加原理与热力学第二定律的两种表述是等价的。所以熵增加原理就是热力学第二定律。

# 熵的统计意义

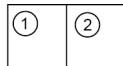
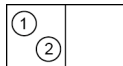
- 在微观领域，还有一个熵的概念就是玻尔兹曼熵。

$$S = k \ln \Omega$$

- 这里 $\Omega$ 是微观粒子的状态数。熵增加代表粒子的运动无序程度增加。
- 克劳修斯宏观熵与玻尔兹曼的微观熵是等价的。
- 设初态1与末态2的状态数分别为 $\Omega_1$ 和 $\Omega_2$ 。

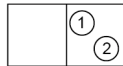
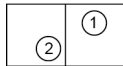
$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

- 由于考虑的是自由膨胀的情况。



$$\Delta S = k \ln 2^N = Nk \ln 2 = \nu R \ln 2$$

- 与克劳修斯结果一样。



# 信息熵

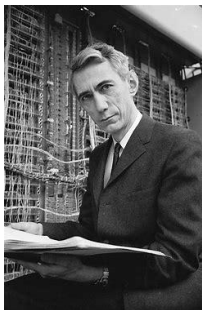
- 1948年，香农提出了信息熵。
- 从N种可能性中作出判断所需要的比特数  $n = \log_2 N = k \ln N$ ,  $k = 1/\ln 2 = 1.4427$ 。
- 信息熵代表信息的缺失

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i$$

- 其中， $P_i$ 是第*i*个可能性发生的概率。
- 比如猜测明天下不下雨，全部信息为1 bit。
  - 如果预测明天下雨， $S=0$ 。无信息损失。
  - 如果预测明天80%可能下雨：

$$\begin{aligned} S &= -k(P_1 \ln P_1 + P_2 \ln P_2) \\ &= -\frac{1}{\ln 2}(0.8 \ln 0.8 + 0.2 \ln 0.2) = 0.722 \end{aligned}$$

- 信息量  $I = 1 - S = 0.278$  bit



Claude Shannon  
1916-2001

克劳德·香农  
美国数学家、电气工程师、密码学家。信息论和数字信息时代的奠基人。

# 课后作业

- 3.1/3/4/6/7/8/10/13/16/17

# 热学 第四章

## 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

# 本章内容

- 分子动理论与概率论简介
- 麦克斯韦分布
- 麦克斯韦分布的应用
- 玻尔兹曼分布
- 能量均分定理
- 课后作业



# 分子动理论与概率论简介

# 分子动理论

- 分子动理论主要是在理想气体微观模型的基础上用概率统计的方法，考虑到分子间、分子与器壁间频繁的碰撞，以及分子间的相互作用力，来描述气体分子的速度、空间分布，并由此得到能量分布。

# 分子动理论的发展

- 18世纪，罗蒙诺索夫提出热是分子运动的表现。
- 1859年，麦克斯韦首次用统计的方法导出气体的速度分布。
- 之后，玻尔兹曼提出了熵的统计解释。
- 吉布斯和玻尔兹曼提出和发展了系综的概念，建立了统计力学。
- 系综就是在一定宏观条件下，大量性质与结构完全相同，处于各种运动状态的，各自独立的系统的集合。



Mikhail Lomonosov  
1711-1765

米哈伊尔·罗蒙诺索夫  
俄国科学家。俄国科学院第一个俄籍院士。1748年建立了俄国第一个化学实验室，1755年创立了莫斯科大学。他在物理、化学、俄语上都有很大的贡献。

# 概率论简介

- 在相同条件下，重复进行同一个实验，在总数N足够多的情况下，计算某一事件出现的次数 $N_i$ ，则这一事件发生的概率为：

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

- 测量平均值
- 等概率假定：如果对于系统各种可能的状态没有更多的知识，就可以暂作假定认为一切状态出现的概率是相同的。

$$\bar{x} = \sum_i P_i x_i$$

- 独立变量

$$\overline{f(x_1)g(x_2)} = \overline{f(x_1)} \cdot \overline{g(x_2)}$$

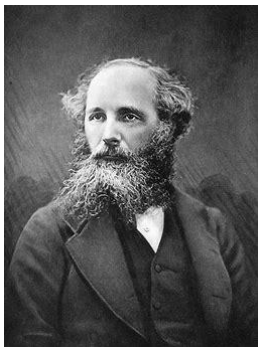
- 均方差

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta u)^2} &= \sum_i (\Delta u_i)^2 P_i = \sum_i (u_i - \bar{u})^2 P_i = \overline{u^2 + \bar{u}^2 - 2u\bar{u}} \\ &= \bar{u}^2 + \bar{u}^2 - 2\bar{u}^2 = \bar{u}^2 - \bar{u}^2 \end{aligned}$$

- 概率分布函数  $\bar{x} = \sum_i x_i dP_i = \int x f(x) dx, \quad f(x) dx = dP(x)$

# 麦克斯韦分布

# 麦克斯韦

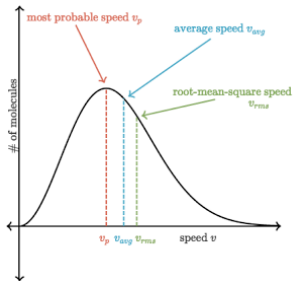


James Clerk Maxwell  
(1831-1879)

詹姆斯·麦克斯韦，英国  
物理学家、数学家

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}\end{aligned}$$

麦克斯韦方程组



麦克斯韦速率分布

麦克斯韦方程组最早提出时有20个参数和20个方程，目前的形式是1885年Oliver Heaviside改写的

# 麦克斯韦分布 I

- 平衡状态下N个分子热运动的情况完全混乱无序，故理想气体沿各个方向分子热运动的情况相同。
- 麦克斯韦在1859年利用统计分析的方法得到了气体分子速度分布的函数。
- 麦克斯韦假设分子运动在三个方向上是独立的，即速度分布各向同性，与速度方向无关。

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = f(v)$$

- 这样，得到 
$$\frac{\partial f(v)}{\partial v_x} = \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} f(v_y) f(v_z)$$
- 另一方面， 
$$\frac{\partial f(v)}{\partial v_x} = \frac{\partial f(v)}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{v_x}{v} \frac{\partial f(v)}{\partial v}$$
- 联合两式可得 
$$\frac{1}{v} \frac{\partial f(v)}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} f(v_y) f(v_z)$$

# 麦克斯韦分布II

$$\frac{1}{v} \frac{\partial f(v)}{\partial v} = \frac{1}{v_x} \frac{\partial f(v_x)}{\partial v_x} f(v_y) f(v_z)$$

两边同除以 $f(v)$ :

$$\frac{\partial \ln f(v)}{\partial v^2} = \frac{\partial \ln f(v_x)}{\partial v_x^2} = -\beta$$

$$f(v_x) = c_1 e^{-\beta v_x^2}$$

$$f(v) = c e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = 1$$
$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1$$



# 高斯积分

$$L_n = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-ax^2} dx$$

$$\frac{\partial}{\partial a} \int x^n e^{-ax^2} dx = - \int x^{n+2} e^{-ax^2} dx$$

$$-\frac{\partial}{\partial a} L_{n-2} = L_n$$

$$L_2 = \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$L_1^2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr = \frac{\pi}{2} L_2$$

$$L_1 = \sqrt{\frac{\pi}{2} L_2}$$

# 归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x = 2L_1 = 2\sqrt{\frac{\pi}{2} \frac{1}{2\beta}} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C e^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z =$$
$$C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta v_z^2} dv_z = 1$$

$$C \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} = 1$$

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}$$

# $\beta$

- 在第一章理想气体方程的微观解释中，我们得到：

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

$$= \frac{m}{2} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta v^2} 4\pi v^2 dv$$

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-\beta v^2} dv = L_5 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^{5/2}}$$

$$\overline{E_k} = \frac{m}{2} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^{5/2}} 4\pi = \frac{m}{2} \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}k_B T$$

$$\beta = \frac{m}{2k_B T}$$

# 麦克斯韦速度分布

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

$$\beta = \frac{m}{2k_B T}$$

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}}$$

$$dN(v_x, v_y, v_z) = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

# 麦克斯韦速率分布 I

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}}$$

$$dN(v_x, v_y, v_z) = N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

$$\begin{aligned} dN &= N \left( \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \\ &= N \left( \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 \sin\theta d\theta d\varphi \end{aligned}$$

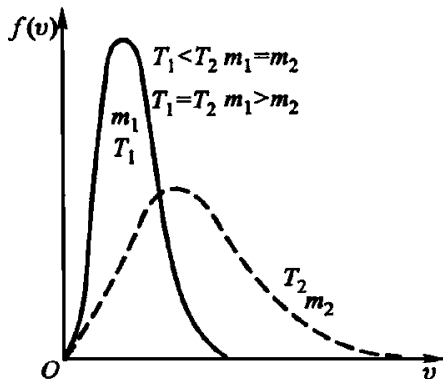
- 对上式角向积分，得到麦克斯韦速率分布：

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

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

# 麦克斯韦速率分布II

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



# 麦克斯韦分布的应用

# 最概然速率

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

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left[ 2ve^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} - v^3 \frac{m}{k_B T} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right] = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$



# 平均速率

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

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv^2 \end{aligned}$$

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

# 均方根速率

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

- 比较三种速率，有：

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$

- 以 $^{87}\text{Rb}$ 原子为例， $m=87 \times 1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ， $k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ，室温时 $T=300 \text{ K}$

$$\bar{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{2k_B T}{m} \right)^2 = \left( \frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} = 275 \text{ m/s}$$

- 如果是一对 $^{87}\text{Rb}$ 原子，它们的平均相对速度为 $390 \text{ m/s}$ 。

# 碰壁速率

- 重新考虑碰壁速率的问题

$$dN(v_x) = n f(v_x) v_x dv_x dA dt$$

- 积分有：

$$\begin{aligned} N &= n dA dt \int_0^{\infty} f(v_x) v_x dv_x = n dA dt \int_0^{\infty} \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} v_x dx \\ &= n \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{n \bar{v}}{4} dA dt \end{aligned}$$

$$\Gamma = \frac{n \bar{v}}{4}$$

- 之前在第一章利用简单模型得到的结果是  $\frac{n \bar{v}}{6}$

# 压强

- 重新考虑压强，由动量定理得：

$$\Delta I = dN(v_x) \cdot 2mv_x$$

$$I = \int_0^{\infty} 2mv_x dN(v_x)$$

$$\begin{aligned} P = \frac{I}{dAdt} &= 2nm \int_0^{\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = nm \bar{v_x^2} \\ &= \frac{1}{3} nm \bar{v^2} = nk_B T \end{aligned}$$

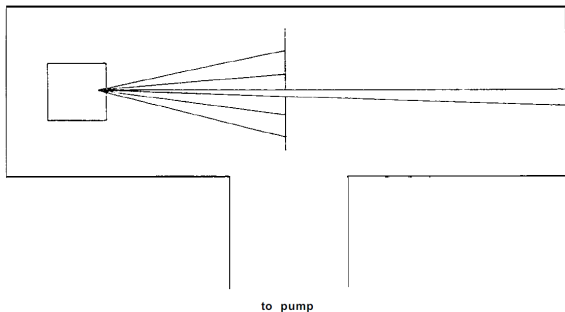
- 这样，就复现了理想气体方程

# 泻流

- 泻流- effusion, 扩散- diffusion
- 在器壁上挖一个小孔, 分子从器壁漏出, 但不会影响容器内气体的平衡状态。这种漏气现象称为泻流。
- 泻流的小孔尺寸不能太大, 否则会形成气体的流动, 这样容器内的气体就不再是平衡态, 这个过程也不再是泻流了。
- 对泻流过程, 小孔尺寸小于分子的平均自由程 (下一章讨论)。
- 泻流速率 
$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{4} n \bar{v} d A = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} d \sigma$$
- 泻流的应用:
  - 同位素分离 (泻流速率与质量成根号反比关系)
  - 分子束

# 分子束技术

- 分子束技术是基于泻流发展出来的一项分子束流技术。
- 斯特恩将其应用到原子与原子核的光谱测量上，并因此获得诺贝尔物理学奖。



Otto Stern  
1888-1969

奥托·斯特恩  
德国物理学家，1943  
年诺贝尔物理学奖。

# 例1-1

一容器盛有稀薄气体，气体体积为 $V$ ，压强为 $P$ ，分子数密度为 $n$ ，质量为 $m$ ，分子热运动的平均速率是 $\bar{v}$ 。容器壁上有一小孔，面积为 $A$ ，孔径远小于气体的平均自由程，气体通过这一小孔泄入真空。

- 如果气体温度 $T$ 保持不变，求容器内气压降低为 $P/2$ 所需要的时间。
- 设具有孔的器壁为 $yz$ 平面，求气体分子通过小孔出射后在 $x$ 方向的速度分布

# 例1-2

- 泻流速率为  $R = \frac{1}{4}n\bar{v}A$
- 分子气体数目变化率  $\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4}n\bar{v}A$
- 气体密度的含时演化为  $n(t) = n_0e^{-\bar{v}At/4V}$
- 由此可以推得P(t)



# 例1-3

- 在泻流前，气体速度分布满足麦克斯韦分布
- 在泻流后，气体在x方向速度分布应额外乘以一个系数 $v_x$
- 这样，在x方向的速度分布为

$$g(v_x)dv_x = \frac{m}{kT} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x,$$

这里k是玻尔兹曼常数。

# 玻尔兹曼分布

# 重力场下粒子分布

$$PA = (P + dP)A + \rho(z)gAdz$$

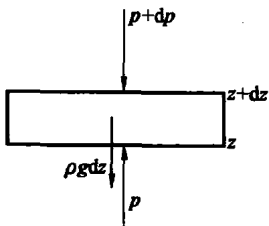
$$dP = -\rho(z)gdz = -n(z)mgdz$$

$$P(z) = n(z)k_B T$$

$$\frac{dn(z)}{n(z)} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

$$n(z) = n(0)e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

$$P(z) = n(z)k_B T = n_0 k_B T e^{-\frac{mgz}{k_B T}} = P_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$



# 旋转体中粒子的径向分布

- 以旋转体为参考系，其内的物体受惯性离心力。

$$[P(r) + dP]A = P(r)A + \rho(r)Adr\omega^2 r$$

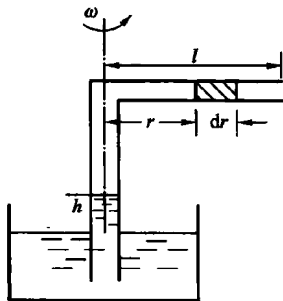
$$dP = \rho(r)\omega^2 r dr$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\rho(r)}{P}\omega^2 r dr = \frac{m\omega^2}{k_B T} r dr$$

$$P(r) = P(0)e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}}$$

$$n(r) = n(0)e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}}$$

- 转速越大，h越高。



# 玻尔兹曼分布

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{k_B T}\right)$$

$$f(x, y, z) dx dy dz = \frac{dN}{N} = \frac{n_0}{N} \exp\left[-\frac{E_p(x, y, z)}{k_B T}\right] dx dy dz = \frac{\exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dx dy dz}{\int \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dV}$$



$$f(x, y, z) = \frac{\exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)}{\int \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dV}$$

Ludwig Boltzmann

(1844-1906)

路德维希·玻尔兹曼，  
奥地利物理学家

# 麦克斯韦-玻尔兹曼分布

- 麦克斯韦分布是针对速度空间。
- 玻尔兹曼分布是针对三维空间。
- 有速度空间( $v_x, v_y, v_z$ )和三维空间( $x, y, z$ )组成一个新的空间,称为相空间 (phase space) 。
- 分子在相空间的分布:

$$\begin{aligned} f_{MB}(\vec{v}, \vec{x}) &= \frac{1}{\int \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right) dV} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{E_P(r) + \frac{1}{2}mv^2}{k_B T}\right] \\ &= \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

# 能量均分定理

# 自由度

- 1个质点有3个自由度。
- 2个质点有6个自由度：
  - 质心平动：3个自由度
  - 绕质心转动：2个自由度
  - 相对振动：1个自由度
- N个质点有 $3N$ 个自由度：
  - 质心平动：3个自由度
  - 绕质心转动：3个自由度
  - 振动： $3N-6$ 个自由度



# 能量均分定理

- 平动自由度

- 由麦克斯韦分布得：

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}m \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{1}{2}mv_x^2/k_B T} dv_x = \frac{1}{2}k_B T$$

- 转动与振动

- 平衡态下气体分子热运动最混乱无序，熵最大；
- 分子热运动的能量在分子各平动自由度上是平均分配的，在振动、转动自由度上也是平均分配的。
- 每个自由度分得的能量都是 $kT/2$ ，这与大量的实验事实相符。
- **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热运动动能，为 $kT/2$ 。

# 单分子内能

- 考虑系统内能的时候，除了动能，还要考虑势能。
- 以简谐振动为例，平均动能=平均势能。

$$E = (t + r + 2s) \frac{k_B T}{2}$$

平动      转动      振动

- 对一个单原子分子， $t=3, r=0, s=0, E=3/2 kT$ 。
- 对一个双原子分子， $t=3, r=2, s=1, E=7/2 kT$ 。
- 对一个N原子分子， $t=3, r=3, s=3n-6,$   
 $E=[3+3+6n-6] kT/2=3NkT$

# 热容

- 单分子的内能是

$$E = (t + r + 2s) \frac{k_B T}{2}$$

平动      转动      振动

- 则系统的内能是

$$U = NE = \frac{Nk_B T}{2} (t + r + 2s) = \frac{t + r + 2s}{2} \nu RT$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{t + r + 2s}{2} \nu R$$

$$C_{V,m} = \frac{t + r + 2s}{2} R$$

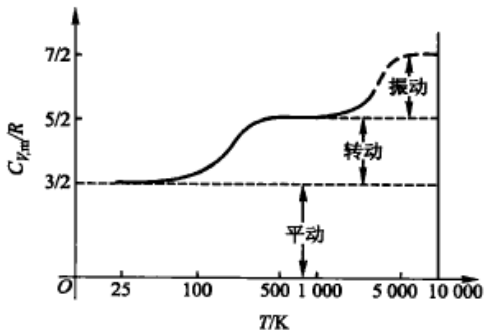
# 分子热容

$$C_{V,m} = \frac{t + r + 2s}{2} R$$

- 单原子分子的摩尔热容  $C_{V,m} = \frac{3}{2} R$
- 双原子分子的摩尔热容  $C_{V,m} = \frac{7}{2} R$

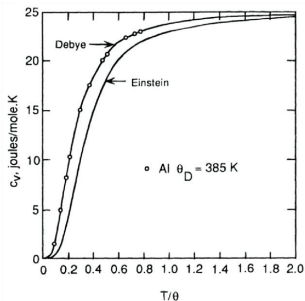
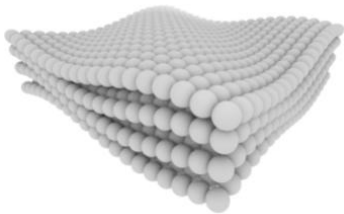
# 分子热容的实验数据

- 实验上，单原子分子的热容与理论吻合的很好。双原子分子的热容出现偏差。
- 这是因为在低温下，根据量子理论，分子的振转能级都不能连续变化而是离散分布，因此会出现自由度冻结的现象。



# 固体热容

- 爱因斯坦利用谐振子模型，利用量子统计计算了电子的热容
- 德拜利用声子模型，计算了固体里电子集体振动（声子）的热容
- 而金属的热容是二者之和



Peter Debye  
(1884-1966)  
彼得·德拜，荷兰物理学家，1936年诺贝尔化学奖

# 课后作业

- 4.8/4.9/4.10/4.12/4.13/4.14/4.17/4.19

# 热学 第五章

## 气体输运过程的分子动理论基础

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学



# 本章内容

- 非平衡态过程
- 碰撞的分子动理论
- 热传导现象
- 黏滞现象
- 扩散现象
- 课后作业

# 非平衡态过程

# 非平衡态过程

- 之前都是对平衡态的讨论，这一章我们将讨论一些更广泛的非平衡态过程。
- 在非平衡态下，系统内部各处的宏观性质一般不同，且随时间变化。
- 有这种不同导致系统内部物质、能量、动量的宏观流动，称为输运现象。
- 对于偏离平衡态不远，宏观性质随时空变化缓慢的非平衡系统，可以采用局域平衡近似的方法对其进行描述。将系统分割成很多小的区域，认为每个区域内是平衡态的。
- 这样，每个小区域的 $T$ 、 $P$ 、 $U$ 、 $S$ 都是位置和时间的函数。

# 宏观流

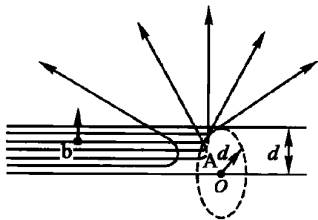
- 非平衡态气体系统内部，由于温度各处不同，这样就存在着温差导致的热量从系统高温处向低温处的传导，形成宏观热量流。
- 如果系统是孤立的，最终各处的温度会相同。
- 如果系统是开放的，则在稳态下会有温度的不均匀分布。
- 这样伴随着就有稳定的**热量流**现象，对应着就是**热传导**过程。
- 若研究的气体、液体内部各种宏观性质稳定，但各处的宏观流速不同，则不同流速的气体、液体的流层之间通过宏观的**动量输运**会出现摩擦作用，这就是**黏滞**现象。
- 混合系统内宏观**物质、粒子群的流动**称为**扩散输运**现象。

# 碰撞的分子动理论

# 碰撞截面

- 要从微观角度理解输运过程，就要先理解碰撞。
- 定义碰撞范围为半径为 $d$ 的截面。
- 这样可以认为进入这个截面的分子就会与靶分子发生碰撞，而不在这个范围内时二者就不会发生碰撞。

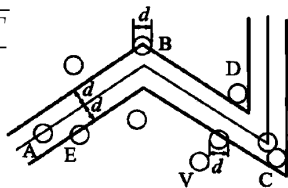
$$\sigma = \pi d^2 \qquad \sigma = \frac{1}{4} \pi (d_1 + d_2)^2$$



# 分子间平均碰撞频率

- 分子间平均碰撞频率为： $\bar{f} = n \cdot \sigma \cdot \bar{v}_{12}$
- 其中 $v_{12}$ 是分子间的相对运动速度： $\bar{v}_{12} = \sqrt{2}\bar{v}$

$$\bar{f} = \sqrt{2}n\sigma\bar{v}$$
$$P = nk_B T \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$
$$\bar{f} = \frac{4\sigma P}{\sqrt{\pi m k_B T}}$$



- 当T不变时，P越大，碰撞频率越高。
- 当P不变时，T越小，碰撞频率越高。
- 平均自由程：分子两次碰撞之间所运动的平均路程。**它  
可以由t时间内平均走过的路程与碰撞次数定义：

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}t}{ft} = \frac{\bar{v}}{\bar{f}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma P}$$

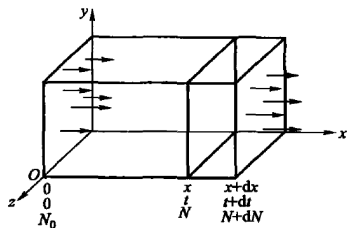
# 碰撞的概率分布

- 初始时刻 $t=0$ ,  $N_0$ 个原子从 $x=0$ 出发沿 $x$ 方向运动。
- 在 $t$ 时刻, 在空间 $x$ 处只剩 $N$ 个原子沿 $x$ 方向运动。
- 在 $x \sim x+dx$ 的范围内减少的分子数为 $dN$ , 它与 $x$ 处的分子数成正比, 也与 $dx$ 成正比

$$-dN = KNdx \quad N = N_0 e^{-Kx}$$

- 分子碰撞在 $x \sim x+dx$ 内的概率为:

$$-\frac{dN}{N_0} = K e^{-Kx} dx$$





# 平均自由程

- 平均自由程也可以由碰撞位置的平均值定义：

$$\bar{\lambda} = \int_0^{\infty} xK e^{-Kx} dx = \frac{1}{K}$$

- 之前它由碰撞截面定义为：

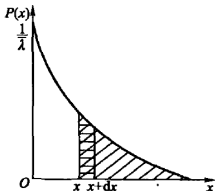
$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}t}{f} = \frac{\bar{v}}{f} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\sigma P}$$

- 分子碰撞在 $x \sim x+dx$ 内发生的概率为：

$$f(x)dx = -\frac{dN}{N_0} = \frac{e^{-x/\bar{\lambda}}}{\bar{\lambda}} dx$$

- 从位置零点出发，分子在 $x$ 处的残存概率为：

$$\frac{N}{N_0} = e^{-x/\bar{\lambda}}$$



# 热传导现象

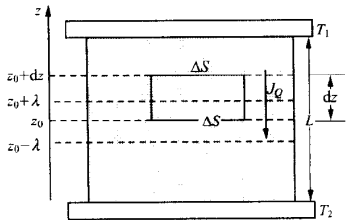
# 傅里叶定律 I

- 1822年，傅里叶提出了热传导的宏观理论。
- 考虑单位时间热量传递

$$\Delta Q = -\kappa \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$

- 这里 $\Delta S$ 是热量传递的截面面积， $\kappa$ 是**热传导系数**，单位为 $W/(m \cdot K)$ 。
- 单位时间内通过 $z_0$ 处的单位截面的热量，即热流 $j_Q$ 可以表示为：

$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\kappa \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0}$$



Joseph Fourier

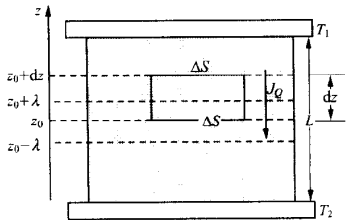
1768-1830

约瑟夫·傅里叶，法国数学家

# 傅里叶定律II

- 考虑 $(z_0+dz)$ 到 $z_0$ 的热量传递

$$\begin{aligned}dQ &= \Delta Q_{z_0+dz} - \Delta Q_{z_0} \\ &= \kappa \left[ \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0+dz} - \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0} \right] \Delta S \Delta t \\ &= \kappa \left( \frac{d^2T}{dz^2} \right)_{z_0} dz \Delta S \Delta t\end{aligned}$$



- dt时间内小柱体单位体积内得到的净热量dq为:

$$dV = \Delta S dz \quad dq = \frac{dQ}{dV} = \kappa \left( \frac{d^2T}{dz^2} \right)_{z_0} dt$$

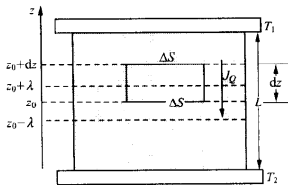
- 设比热为C, 物质密度为 $\rho$ , 这样就有热传导方程:

$$\rho dV C dT = dQ \quad dq = \rho C dT \quad \frac{dT}{dt} = \frac{\kappa}{\rho C} \frac{d^2T}{dz^2}$$

- 其中,  $\kappa/\rho C$ 为热扩散系数。

# 微观模型 I

- 热传导的微观模型是运动能量高的分子从高温区向低温区运动（传递能量 $Q_+$ ），运动能量低的分子从低温区向高温区运动（传递能量 $Q_-$ ），从而形成热量的交换。如图示，定义热量传递方向沿 $z+$ 方向为正。
- 按照最简单的模型，能够从 $z$ 方向穿过截面的分子都是未经过碰撞的分子。因此，我们可以认为穿过 $z_0$ 位置截面的分子是分别携带 $z_0+\lambda$ 处的能量和 $z_0-\lambda$ 处的能量。
- 单位时间内通过截面 $\Delta S$ 的热量交换为：



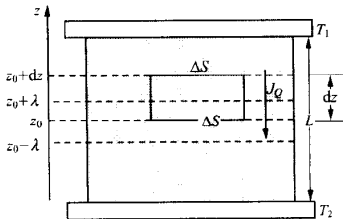
$$\Delta Q = Q_- - Q_+ = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S [\bar{\varepsilon}(Z_0 - \bar{\lambda}) - \bar{\varepsilon}(Z_0 + \bar{\lambda})] = -\frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \left( \frac{d\bar{\varepsilon}}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$

# 微观模型II

$$\Delta Q = -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda} \left( \frac{d\bar{\epsilon}}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$

$$\left( \frac{d\bar{\epsilon}}{dz} \right)_{z_0} = \left( \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} \right)_{z_0} \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0}$$

$$\left( \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} \right)_{z_0} = C_e \quad C_{V,m} = N_A \left( \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} \right) = N_A C_e$$



- 这样单位时间通过截面 $\Delta S$ 的热量交换为：

$$\Delta Q = -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A} \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$

- 单位截面热流为

$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A} \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0}$$

# 微观模型与宏观模型对比

- 热流的宏观模型: 
$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\kappa \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0}$$
- 热流的微观模型: 
$$j_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta S} = -\frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A} \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0}$$
- 对比可得热传导系数对应的微观参数为:

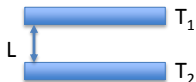
$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A}$$

- 考虑到  $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$

可得: 在平均自由程远大于分子尺寸, 且远小于研究系统的尺寸时, 热传导系数在很大的参数范围内与密度无关。

# 稀薄气体的热传导

- 在平均自由程远大于研究系统的尺寸时，热传导系数的微观模型与之前的分析不同。



- 如图示， $\lambda \gg L$ ，分子碰撞主要发生在两板之间。
- 在两热源的温度差值远小于二者的温度时，可以认为分子在平板间来回一次碰撞传递的平均能量由能量均分定理决定  $ik(T_1 - T_2)/2$ 。

$$j_T = -\frac{1}{6}n\bar{v}\frac{i}{2}k_B(T_1 - T_2) = -\frac{1}{6}\frac{P}{k_B T}\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}\frac{i}{2}k_B(T_1 - T_2) \propto PT^{-1/2}\Delta T$$

- 可见在稀薄气体条件下，气压越小，能量传递也越少。真空隔热就是这个原理。



# 黏滯現象

# 黏滯力的量綱分析

- 一定形狀的物體以速率 $v$ 在黏滯的流體中運動，遇到阻力 $F$ 。
- $F$ 取決於物體的形狀。在形狀相似的情況下，它取決於：

物理量描述	物理量符號	物理量量綱
物體的線度（半徑）	$r$	$L$
運動速率	$v$	$LT^{-1}$
流體的密度	$\rho$	$ML^{-3}$
黏度	$\eta$	$ML^{-1}T^{-1}$

$$F \sim r^\alpha v^\beta \rho^\gamma \eta^\delta \quad [F] = MLT^{-2}$$

- 根據 $M$ 、 $L$ 與 $T$ 的量綱分析，有：

$$\begin{array}{l} \gamma + \delta = 1 \\ \alpha + \beta - 3\gamma - \delta = 1 \\ -\beta - \delta = -2 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \alpha = 2 - \delta \\ \beta = 2 - \delta \\ \gamma = 1 - \delta \end{array}$$

# 黏滯力与雷诺数

$$F \sim r^\alpha v^\beta \rho^\gamma \eta^\delta$$
$$\alpha = 2 - \delta$$
$$\beta = 2 - \delta$$
$$\gamma = 1 - \delta$$

$$F \sim \rho v^2 r^2 \left( \frac{\rho v r}{\eta} \right)^{-\delta}$$

• 雷诺数:  $Re = \frac{\rho v r}{\eta}$        $F \sim \rho v^2 r^2 Re^{-\delta}$

- 在雷诺数较小时，流体作分层平行流动。这时流体中相邻质点的轨迹稍有差别，不同质点的轨迹线不相互混杂。这就是层流。
- 在大雷诺数下，流体微团的轨迹紊乱，且随时间变化很快，这时湍流。一支烟的烟雾，其下端为层流，上端为湍流。



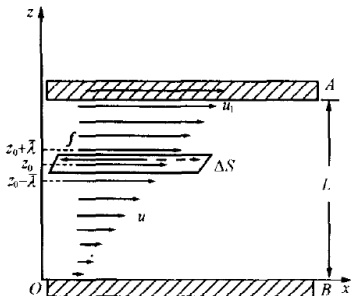
Osborne Reynolds

1842-1912

奥斯本·雷诺，英国物理学家、力学家、工程师。1883年引入雷诺数概念，用于说明水流在层流与湍流之间的问题。

# 层流的黏滯力

- 流体作层流时，通过任一平行于流速的截面两侧相邻两层流体，有一对阻止它们相对滑动的切向作用力与反作用力，使流动较快的一层流体减速，流动较慢的一层流体加速。这种力就是黏性力、黏滯力或内摩擦力。



# 黏滯系数

- 实验发现F与  $\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}$  (u是速度) 以及 $\Delta S$  (与z垂直的截面积) 成正比。

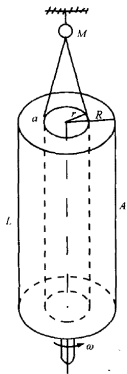
$$F = -\eta \left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} \Delta S$$

- $\eta$ 就是黏度, 它的单位是Pa·s。
- 它实验测量如右图示。
- 外筒A半径为R, 以固定的角速度 $\omega$ 转动。
- 内筒a半径为r, 受黏滯力和悬丝上的扭矩两种作用, 处于稳态。

- 当R与r很接近时:  $\frac{du}{dz} = \frac{u_A - u_a}{R - r} = \frac{\omega R}{\delta}$

- 悬丝的扭矩T可以通过实验测量, 这样可以求出 $\eta$

$$T = fr = \eta \frac{\omega R}{\delta} 2\pi r L \cdot r \approx \eta 2\pi L \frac{\omega R^3}{\delta}$$



# 黏滯力的微观模型

- 力来自于动量的变化。黏滯力的微观模型就是要从分子动理论角度考虑动量的转移。
- 这里我们可以直接套用热传导里的处理方式：



- dt时间内从 $\Delta S$ 面上方传到下方的流动动量为

$$dP_+ = \frac{1}{6}n\bar{v}mu(z_0 + \bar{\lambda})\Delta Sdt$$

- dt时间内从 $\Delta S$ 面下方传到上方的流动动量为

$$dP_- = \frac{1}{6}n\bar{v}mu(z_0 - \bar{\lambda})\Delta Sdt$$

# 黏滯系数的微观参数表示

- dt时间内通过 $\Delta S$ 截面从下方传递到上层的净流动动量为：

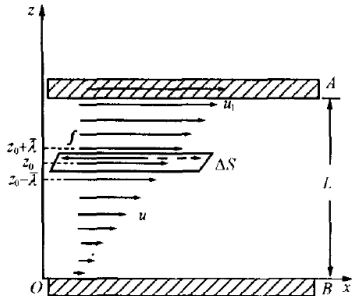
$$dP = dP_- - dP_+ = \frac{1}{6}n\bar{v}m\Delta Sdt[u(z_0 - \bar{\lambda}) - u(z_0 + \bar{\lambda})] = -\frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda}m\Delta Sdt \left( \frac{du}{dz} \right)_{z_0}$$

$$f = \frac{dP}{dt} = -\frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda} \left( \frac{du}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$

$$F = -\eta \left( \frac{du}{dz} \right)_{z_0} \Delta S \quad \longrightarrow \quad \eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi}}$$



- 所以在很大参数空间内， $\eta$ 与n无关。
- 当T固定时， $\eta$ 与压强无关。

# 与热传导系数比较

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{N_A}$$

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda}$$

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{C_{V,m}}{M_m}$$

- $M_m$ 是摩尔质量。



# 斯托克斯公式

$$F = C(Re)\rho v^2 r^2$$

- 当 $Re < 1$ 时,

$$C(Re) = \frac{C_0}{Re} \quad Re = \frac{\rho v r}{\eta}$$

$$F = \frac{C_0}{Re} \rho v^2 r^2 = C_0 \eta v r = 6\pi \eta r v$$

- 当 $Re \gg 1$ 时,

$$C(Re) = 0.2\pi$$

$$F = 0.2\pi \rho r^2 v^2$$



George Stokes

1819-1903

乔治·斯托克斯，英国物理学家、数学家。

# 云雾、雨

- 当云雾中的小水滴的半径在微米量级时，雷诺数很小，可应用斯托克斯公式。小水滴在重力和黏滞力的作用下，最终达到力平衡。

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g = 6\pi r v_{max} \eta$$
$$v_{max} = \frac{2\rho g r^2}{9\eta} \sim 10^{-4} \text{ m/s}$$

这个速度很小，所以云雾中的水滴悬浮。

- 当雨雾中的小水滴的半径达到毫米量级时，上述处理过程得到的结果将达到100 m/s。这时 $Re > 1$ ，所以对这种情况，需要换到另一个公式：

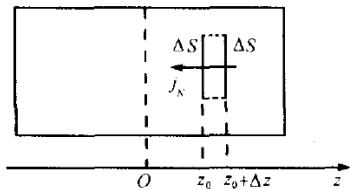
$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g = 0.2\pi r^2 v_{max}^2 \quad v_{max} \sim 2 \text{ m/s}$$

$$Re \sim 240$$

# 气体扩散现象

# 扩散现象

- 混合气体中，某种气体分子的数密度分布不均匀时，该种气体分子从密度大的地方向密度小的地方迁移，这就是扩散现象。
- 考虑左下图的扩散情况。1855年，德国生理学家菲克提出了描述扩散规律的基本公式。
- 单位时间穿过截面 $\Delta S$ 的粒子数为：
$$\Delta N = -D \left( \frac{dn}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$
- 这里D是扩散系数，单位为 $m^2/s$



Adolf Fick  
1829-1901  
阿道夫·菲克，德国生理学家。

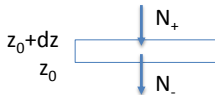
# 扩散方程

$$\Delta N = -D \left( \frac{dn}{dz} \right)_{z_0} \Delta S$$

• 扩散分子的流密度为:  $j_N = \frac{\Delta N}{\Delta S} = -D \left( \frac{dn}{dz} \right)_{z_0}$

• 考虑一个区域内的分子流动

$$N_+ = D \left( \frac{\partial n}{\partial z} \right)_{z_0+dz} \Delta S dt \quad N_- = D \left( \frac{\partial n}{\partial z} \right)_{z_0} \Delta S dt$$

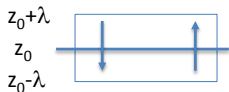


$$dN = D \left[ \left( \frac{\partial n}{\partial z} \right)_{z_0+dz} - \left( \frac{\partial n}{\partial z} \right)_{z_0} \right] \Delta S dt = D \left( \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right)_{z_0} dz \Delta S dt$$

$$\frac{dn}{dt} = D \left( \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right)_{z_0}$$

# 扩散的微观模型

- 仿照之前的微观模型讨论，对扩散过程来说，参与交换的物理量是粒子数。



$$\begin{aligned}\Delta N &= \frac{1}{6}n(z_0 - \bar{\lambda})\bar{v}\Delta S - \frac{1}{6}n(z_0 + \bar{\lambda})\bar{v}\Delta S = \frac{1}{6}[n(z_0 - \bar{\lambda}) - n(z_0 + \bar{\lambda})]\bar{v}\Delta S \\ &= -\frac{1}{3}\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_{z_0}\bar{\lambda}\bar{v}\Delta S\end{aligned}$$

$$j_N = \frac{\Delta N}{\Delta S} = -\frac{1}{3}\left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_{z_0}\bar{\lambda}\bar{v}$$

- 对比宏观理论的结论： $j_N = \frac{\Delta N}{\Delta S} = -D\left(\frac{dn}{dz}\right)_{z_0}$

- 可以得到： $D = \frac{1}{3}\bar{\lambda}\bar{v} = \frac{2}{3\pi nd^2}\sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}}$

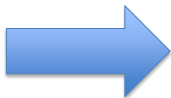
$$P = nk_B T \quad D = \frac{2}{3\pi d^2 P}\left(\frac{k_B^3}{\pi m}\right)^{1/2} T^{3/2}$$

# 与其他气体输运系数的关系

$$\kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda}\frac{C_{V,m}}{N_A}$$

$$\eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda}$$

$$D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda}$$



$$\eta = nmD = \rho D$$

# 课后作业

- 5.2/5.4/5.6/5.7/5.9/5.10



# 热学 第六章

## 物态与相变

盛东

dsheng@ustc.edu.cn

中国科学技术大学

# 本章内容

- 物态
- 液体的表面现象
- 一级相变与复相平衡
- 气液相变

# 物态

# 物态分类

- 构成物质的分子的聚合状态称为物质的聚集态，简称物态。
- 常见的物态有固态、液态、气态与等离子体态

# 等离子体态

- 等离子态：也称等离子体，由有足够数量的自由带电粒子（也可包含一些中性粒子）所组成的在宏观上呈现电中性的物质系统。
- 人造等离子体：等离子电视、日光灯中发光的电离气体。
- 天然等离子体：太阳及其它恒星大气、太阳风、许多星际物质；地球的电离层及以上空间；
- 极光和闪电是地球上存在的天然等离子体辐射现象

# 等离子体屏

- 等离子屏（简称为PDP）：大量的等离子管排列在一起构成屏幕，每个等离子管对应的每个小室内都充有氖氙气体。
- 在等离子管电极间加上高压后，使之产生等离子气体，然后使等离子气体放电，使其发出肉眼看不见的紫外光。这种紫外光照射到后面玻璃上的红，绿，蓝三色荧光体，它们再发出我们在显示屏上看到的可见光。
- 每个等离子管作为一个像素，由这些像素的明暗和颜色变化组合使之产生各种灰度和色彩的图像。

# 极光

- 通常极光是出现于离地面100~200公里的高空，
- 太阳不断释放出大量电子和质子，我们称之为“太阳风”。极光就是太阳风与地球磁场及大气产生交互作用出现的现象。
- 射入地球的高能电子在两极与地球高层大气中的稀薄气体碰撞，大气中分子取得电子的部分能量而电离，然后等离子体放电（能级跃迁），其放出光就是极光。
- 因此极光所放出光之颜色与气体成分、电子能量的大小、气体有多稀薄等因素都有关系。

# 闪电

- 在强大的电场力的作用下，云中的自由电荷很快地向地面移动。在运动过程中，电子与空气分子发生碰撞，致使更多的空气分子电离。



# 固态

- 固体物质的主要特征是它保持自己一定的体积（与气态不同）和一定形状（与液态不同）的能力。
- 固体分为晶体和非晶体两大类。

# 晶体

- 晶体的宏观性质：
  1. 规则的几何外形：晶体在长程和短程上都有序
  2. 各向异性：各种力学、热学、电学和光学性质各向异性
  3. 具有固定的熔点和熔化热。
- 1912年，劳厄最早用X射线衍射现象证实了晶体内部粒子呈规则排列



Max Von Laue

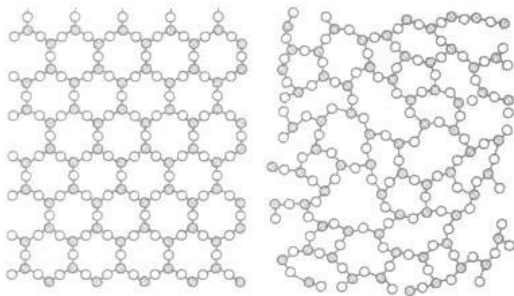
1879-1960

迈克斯·冯·劳厄

德国物理学家，1914年获诺贝尔物理学奖。

# 非晶体

- 晶体在长程和短程上都有序；
- 非晶体短程有序，长程无序。



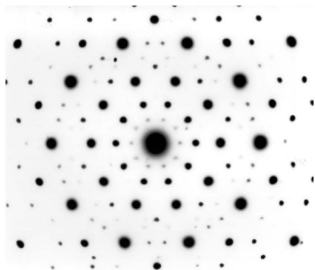
晶体  $\text{SiO}_2$  和非晶体  $\text{SiO}_2$  的投影示意图

# 准晶

- 准晶 (quasi-crystal) 是介于晶体与非晶体之间的一种形态。
- 准晶体具有与晶体相似的长程有序的原子排列，但是准晶体不具备晶体的平移对称性。
- 与非晶体不同，准晶展现了完美的长程有序。

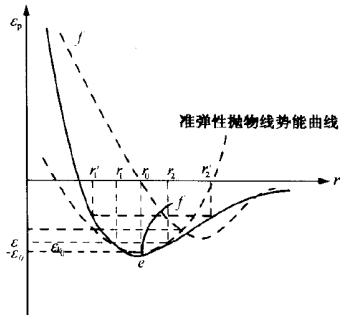


Dan Shechtman  
1941-  
丹·谢赫特曼  
以色列科学家，2011年获  
诺贝尔化学奖。



# 势能曲线

- 对气体,  $\varepsilon_0 \ll kT/2$
- 对固体,  $\varepsilon_0 \gg kT/2$
- 晶体粒子只能在其平衡位置附近运动
- 由于晶体粒子间很强的相互作用, 晶体粒子热振动不是相互独立的而是关联的, 它们之间相互耦合, 形成晶体粒子集体参加的振动。
- 同时这种相互耦合可以传递热量
- 晶体的热膨胀是晶体势能曲线不对称引起



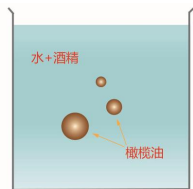
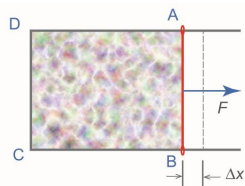
# 液态

- 液态与非晶体固体没有本质区别，除了结构上的紧密程度有所差别。
- 液体分子的热运动：分子在平衡位置附近作振动。在同一单元中的液体分子振动模式基本一致，不同单元间分子振动模式各不相同。但这种状况只能保持短暂的时间（称为定居时间： $10^{-10}\text{s}$ ），以后，由于涨落等其它因素，单元会被破坏，并和其它分子重新组成新单元，因而液体具有流动性。
- 液体热膨胀系数比固体大2到3个数量级。

# 液体的表面现象

# 界面

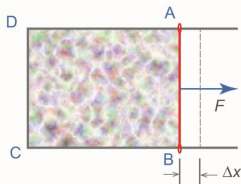
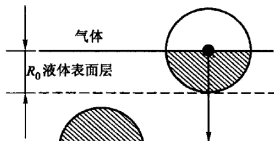
- 界面是一种物质与另一种物质（或虽是同一种物质，但其微观结构不同）的交界处，是物质结构的过渡层
- 液体与气体接触处有一个自由表面
- 液体与固体接触处有一个附着层
- 这些界面会带来一系列的表面现象





# 表面张力

- 如图所示，由于表面层内的分子所受的作用力不平衡，其合力是垂直于液体表面并指向液体内部的。
- 这样，液体有尽量缩小其表面积的趋势
- 定义表面张力系数 $\sigma$ ，液体表面单位长度上的表面张力。也等于等温条件下增加单位面积液体表面所增加的表面自由能。单位是 $\text{Jm}^{-2}$ ，或 $\text{Nm}^{-1}$
- 这样改变表面积所做的功为： $dW=\sigma\Delta S$
- 注意，对于空气中的液体表面，要考虑是单面表面层还是双面表面层



# 弯曲曲面

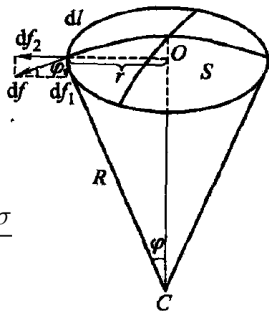
- 如图所示，弯曲曲面有一个附加压强
- 球面张力沿面的切线方向。其在水平方向的分量由于对称性会抵消，只剩下竖直方向分量：

$$df_1 = df \sin \varphi = \sigma dl \sin \varphi$$

- 积分可得对曲面的作用力为：

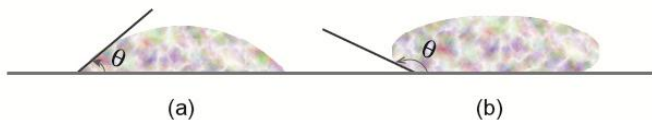
$$F = \int df_1 = \sigma \sin \varphi \int dl = \sigma \frac{r}{R} 2\pi r = \frac{2\pi r^2 \sigma}{R}$$

- 附加压强为：  $P = \frac{F}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R}$
- 考虑内外两个接触面，有  $P = \frac{4\sigma}{R}$



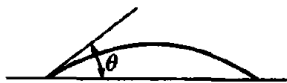
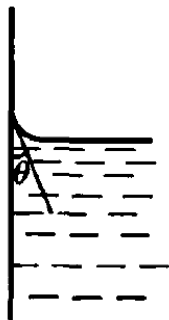
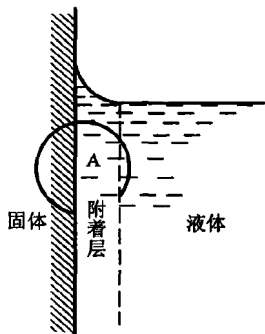
# 润湿与不润湿

- 润湿现象是液体和固体接触处的表面现象
- **不润湿现象**：荷叶上的小水滴近似呈球形，能在荷叶上滚动而不附着在上面，我们称水不能润湿荷叶。玻璃上的小水银滴也呈球形。
- **润湿现象**：无油脂的玻璃板上放一滴水，水沿着玻璃面向外扩展，附着在玻璃上，形成薄层。我们称水润湿玻璃。



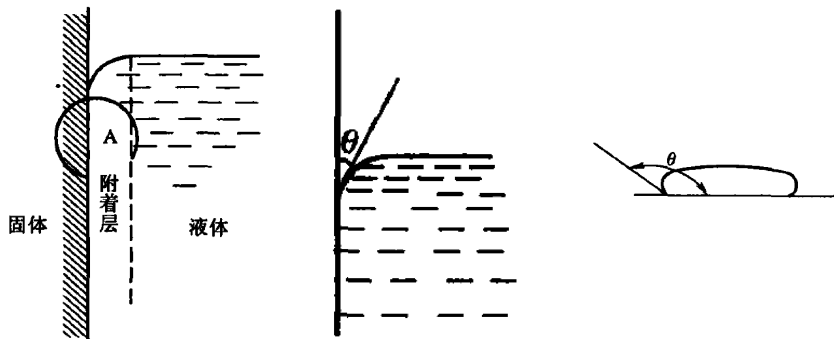
# 定性解释 I

- 接触角取决于液、液分子间相互吸引力（内聚力）与固、液分子间的相互吸引力（附着力）强弱。
- 当附着力 $>$ 内聚力时，就会出现润湿现象。接触角小于 $90^\circ$ 。
- $\theta = 0^\circ$ ：完全润湿。



# 定性解释II

- 当附着力 $<$ 内聚力时，就会出现不润湿现象。接触角大于 $90^\circ$ 。
- $\theta = 180^\circ$ ：完全润湿。



# 应用

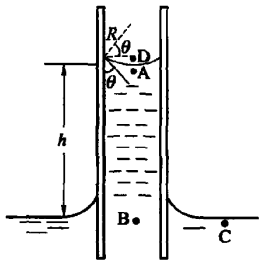
- 水完全不润湿沾有油脂的钢针，所以水面与钢针接触处呈凸液面。由于表面张力要收缩水面，所以液体表面对钢针的作用力的方向垂直向上。再加上浮力作用，就可以与重力平衡。
- 这样，沾有油脂的钢针小心地平躺在水的表面上不会下沉。

# 毛细现象

- 内径很细小的管子称为毛细管。
- 把毛细管插入可润湿的水中，可看到管内水面上升，且毛细管内径越小，水面上升越高。
- 相反，把毛细管插入不可润湿的水银中，毛细管中的水银面降低，且毛细管内径越小，水银面降低越多。
- 这类现象就是毛细现象，它是由毛细管中弯曲液面的附加压强引起的。

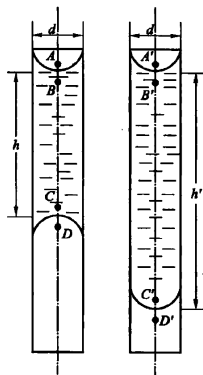
$$P_O - P_A = \frac{2\sigma}{R} = \rho gh \quad R = \frac{r}{\cos \theta}$$

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho gr}$$



# 例1-1

完全润湿水的毛细管中滴入一滴水后呈竖直放置状态。这滴水在管内的长度为 $h$ ，表面张力系数为 $\sigma$ 。问水的上下液面的凹凸情况。

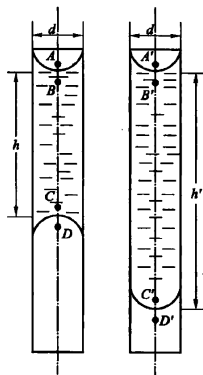




# 例1-2

对完全润湿水的毛细管，上液面必然呈凹陷型曲面。

$$P_B = P_A - \frac{2\sigma}{R} = P_A - \frac{4\sigma}{d}$$



# 例1-3

下液面受外界压力、表面张力和水的重力三部分作用

$$P_C = P_B + \rho gh = P_D - \frac{2\sigma}{R}$$

$$P_D = P_A = P_B + \frac{4\sigma}{d}$$

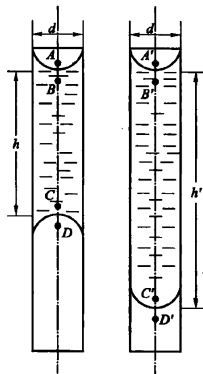
$$\frac{2\sigma}{R} = \frac{4\sigma}{d} - \rho gh$$

$$h' = \frac{4\sigma}{\rho gd}$$

当 $h < h'$ 时,  $R > 0$ , 下液面为凹面;

当 $h > h'$ 时,  $R < 0$ , 下液面为凸面;

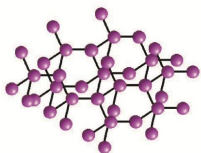
当 $h = h'$ 时, 下液面为平面。



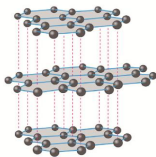
# 一级相变与复相平衡

# 相

- 相是在没有外力作用下，物理、化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态。
- 不同的物态是不同的相
- 同一物态，不同分子排列也可能对应不同的相。例如，金刚石、石墨和 $C_{60}$ 就是碳的不同相。



金刚石



石墨



富勒烯

# 相变

- 相变物质在压强、温度等外界条件不变的情况下，从一个相转变为另一个相的过程。
- 相变过程中吸收或放出的热量称为相变潜热。
- 单元系固、液、气三相的相互转变过程具有两个普遍的特征：
  1. 系统体积变化
  2. 伴有相变潜热发生

# 相变分类

- 一级相变特点：相变时摩尔熵、摩尔体积发生突变；可出现过冷、过热现象；伴有相变潜热。
- 连续相变：相变时体积不发生突变，也没有相变潜热。只是热容、热膨胀系数、等温压缩系数发生突变。

# 复相平衡 I

- 除了相变之外，在一定条件下，不同相之间还可能存在平衡共存的情况。

$$U = \nu_1 u_{m1} + \nu_2 u_{m2} = \text{constant}$$

$$V = \nu_1 v_{m1} + \nu_2 v_{m2} = \text{constant}$$

$$\nu = \nu_1 + \nu_2 = \text{constant}$$



$$\delta U = u_{m1} \delta \nu_1 + \nu_1 \delta u_{m1} + u_{m2} \delta \nu_2 + \nu_2 \delta u_{m2} = 0$$

$$\delta V = \nu_1 \delta v_{m1} + v_{m1} \delta \nu_1 + \nu_2 \delta v_{m2} + v_{m2} \delta \nu_2 = 0$$

$$\delta \nu = \delta \nu_1 + \delta \nu_2 = 0$$

# 复相平衡II

$$S = \nu_1 s_{m1} + \nu_2 s_{m2}$$

$$\delta S = \nu_1 \delta s_{m1} + s_{m1} \delta \nu_1 + \nu_2 \delta s_{m2} + s_{m2} \delta \nu_2$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{1}{T} P dV$$

$$s_{1m} \delta \nu_1 + s_{2m} \delta \nu_2 + \frac{\nu_1}{T_1} (\delta u_{m,1} + P_1 d\nu_{m1}) + \frac{\nu_2}{T_2} (\delta u_{m,2} + P_2 d\nu_{m2}) = 0$$

$$\delta U = u_{m1} \delta \nu_1 + \nu_1 \delta u_{m1} + u_{m2} \delta \nu_2 + \nu_2 \delta u_{m2} = 0$$

$$\delta V = \nu_1 \delta v_{m1} + v_{m1} \delta \nu_1 + \nu_2 \delta v_{m2} + v_{m2} \delta \nu_2 = 0$$

$$\delta \nu = \delta \nu_1 + \delta \nu_2 = 0$$

$$\left[ s_{m1} - s_{m2} - \frac{u_{m1} - u_{m2}}{T_2} - \frac{P_2(v_{m1} - v_{m2})}{T_2} \right] \delta \nu_1 + \nu_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_{m1} + \nu_1 \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta v_{m1} = 0$$



# 复相平衡III

$$\left[ s_{m1} - s_{m2} - \frac{u_{m1} - u_{m2}}{T_1} - \frac{P_2(v_{m1} - v_{m2})}{T_2} \right] \delta v_1 + \nu_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_{m1} + \nu_1 \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta v_{m1} = 0$$



$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} &= 0 \\ \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} &= 0 \\ s_{m1} - s_{m2} - \frac{u_{m1} - u_{m2}}{T_2} - \frac{P_2(v_{m1} - v_{m2})}{T_2} &= 0 \end{aligned}$$



$$T_1 = T_2$$

$$P_1 = P_2$$

$$u_{m1} + P_1 v_{m1} - T_1 s_{m1} = u_{m2} + P_2 v_{m2} - T_2 s_{m2}$$

$$\mu_{m1} = \mu_{m2}$$

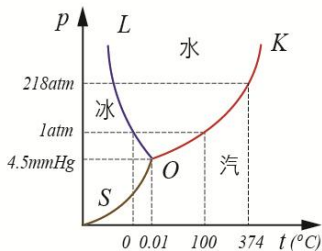
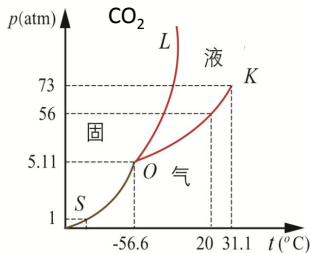
热平衡

力平衡

相平衡

# 相图

- P、V、T中任选两个就可以描述系统
- 这里选用P、T
- 存在 $P=P(T)$ 或 $T=T(P)$ 曲线，曲线上两相可以共存。这样的曲线被称为相平衡曲线。



# 克拉珀龙方程 I

- 考虑两相平衡曲线上非常临近的两点，每个点上两相的化学势相等。

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

$$\mu_1(T + dT, P + dP) = \mu_2(T + dT, P + dP)$$

$$d\mu_1 = \mu_1(T + dT, P + dP) - \mu_1(T, P) = \mu_2(T + dT, P + dP) - \mu_2(T, P) = d\mu_2$$

$$d\mu = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$TdS = dU + PdV$$

$$\Rightarrow d\mu = -SdT + VdP$$

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP$$

# 克拉珀龙方程II

$$-S_1dT + V_1dP = -S_2dT + V_2dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{s_{m2} - s_{m1}}{v_{m2} - v_{m1}}$$

- 相图上相平衡曲线的斜率等于一级相变中摩尔熵与摩尔体积突变量的比值
- 在相变温度T一定的情况下，

$$dQ = T(S_2 - S_1) = L$$

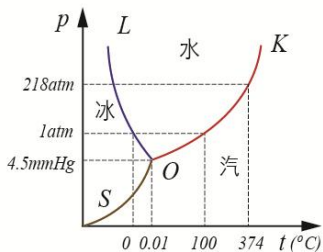
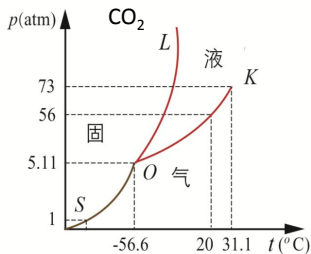
$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{m2} - s_{m1}}{v_{m2} - v_{m1}} = \frac{L_m}{T(v_{m2} - v_{m1})}$$

- 液体汽化成气体时， $L>0$ ， $v_{m2}>v_{m1}$ ， $dP/dT>0$
- 固体液化成液体， $L>0$ 。对于水， $v_{m固}>v_{m液}$ ， $dP/dT<0$ ；其他情况， $dP/dT>0$ 。

# 气液相变

# 气液相变

- 液体汽化为液体有两种不同的方式：蒸发与沸腾
- 气体液化为液体称为凝结

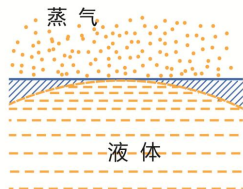
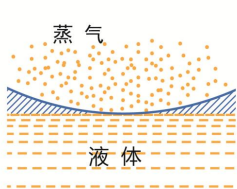


# 蒸发与沸腾

- 蒸发是发生液体表面的汽化过程，不论任何温度下，这种过程都在进行。
- 它的反过程就是凝结。
- 从微观上看：液体表面分子处于永不停息的热运动中，那些热运动动能较大的分子能挣脱其它分子对它的吸引而从液面跑出。同样液面上方的蒸气分子也不断地返回液体中。若逸出液面的分子数多于被液面俘获的分子数时的物质迁移称为蒸发。若被液面俘获的分子数多于逸出液面的分子数时的物质迁移称为凝结。
- 液体蒸发时，从液体表面逃逸的分子要克服液体表面分子对它的吸引力，因此需要吸热。

# 饱和蒸气

- 饱和蒸气就是气、液两相共存时满足力、热、化学平衡条件的蒸汽相。
- 与液体处于动平衡的蒸气称为饱和蒸气，其压强称为饱和蒸气压。饱和蒸气压与液面曲率有关。
- 如图示，液面为凹面时，需要克服更大的引力做功，逃逸的分子少，饱和蒸气压小。液面为凸面时，需要克服较小的引力做功，逃逸的分子多，饱和蒸气压大。





# 凝结核

- 饱和蒸气与液体相接触，则凝结在液面上进行
- 若蒸气内部有凝结核，则可以此为心凝结。
- 凝结核可以是灰尘、杂质等微粒，也可以是带电粒子、离子。

# 过饱和蒸气

- 若没有足够的凝结核，或凝结核过小，即使蒸气压强超过该温度下平面上饱和蒸气压的几倍也不凝结。这种现象称为过饱和，这样的蒸气称为过饱和蒸气，也称过冷蒸气。
- 云室就是基于过饱和蒸气研制出的粒子探测器。
- 首先通过绝热膨胀降温维持过饱和蒸气。当带电粒子进入云室，会形成凝结核，使粒子运动轨迹附近的过饱和蒸气凝结成液滴。然后通过强光束照射摄影。



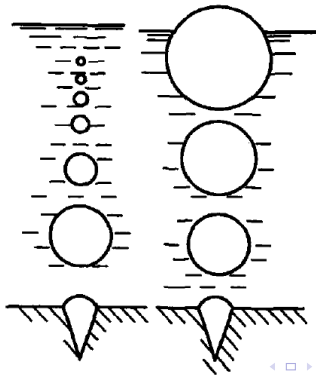
Charles Wilson  
1869-1959

查尔斯·威尔逊  
英国物理学家，1927年获诺贝尔物理学奖（与康普顿一起获奖）。



# 气泡上升过程

- 当液体上部温度与下部温度有明显落差时，随着气泡上升，其内温度降低，气泡饱和蒸气压也降低，气泡减小。
- 反之，当液体加热到过饱和蒸气，且上下部温度相仿时，则气泡内气压一直大于外界气压。气泡在上升过程中一直增大。



# 过热液体

- 液体正常的沸腾条件是液体内部或容器器壁上有足够多的小气泡。这些小气泡起着汽化核的作用，液体汽化主要在气泡内进行。
- 久经煮沸的液体因缺乏汽化核知识温度被加热到沸点以上仍不能沸腾，被称为过热液体。
- 利用过热液体（液氢、液氮）显示带电粒子轨迹的仪器是气泡室。带电粒子与液体原子碰撞产生低能电子离子对，这些离子复合时局部加热，以这些离子为核心形成气泡。



Donald Glaser  
1926-2013  
唐纳德·格拉泽  
美国物理学家，1960年获诺  
贝尔物理学奖。



# 考试信息

- 7/18上午8:30-10:30，地点：3C201/202
- 考试允许带一张写满笔记的A4纸
- 不允许带包括计算器在内的任何电子产品
- 一共8道大题，其中50%是统考题。

# 热学部分内容

- 热力学基础
- 热力学第一定律
- 热力学第二定律
- 麦克斯韦-玻尔兹曼分布
- 分子动理论基础与气体输运现象

# 第一章

- 热力学基础

- 第零定律

- 理想气体状态方程（理想气体满足四个条件：理想气体方程、分压定律、阿伏伽德罗定律、焦耳定律）及其微观理论

$$PV = \nu RT$$

- 系统状态物理量 ( $\alpha, \beta, \kappa$ )

- 实际气体状态方程：范德瓦尔斯方程

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

# 第二章

- 热力学第一定律
  - 内能与焓  $H=U+PV$
  - 热力学第一定律
  - 热容  $C_V$ 与 $C_P$
  - 准静态绝热过程、多方过程
  - 节流过程、焦耳-汤姆逊效应
  - 循环过程与热机效率



# 第三章

- 热力学第二定律

- 两种表述方式：克劳修斯与开尔文
- 卡诺定理、可逆热机效率最高
- 一般P-V系统中U与V的关系

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

- 克劳修斯不等式
- 熵与熵增加原理

# 第四章

- 麦克斯韦-玻尔兹曼分布
  - 麦克斯韦速度分布与速率分布
  - 平均速度与碰撞率
  - 泻流
  - 玻尔兹曼分布
  - 能量均分定律

# 第五章

- 分子动理论基础与气体输运过程
  - 平均自由程的定义
  - 热传导现象
  - 黏滯性
  - 气体扩散现象