大学物理(下)

华 中 科 技 大 学
张智
zzhang@hust.edu.cn

第8节　偏离平衡态

非平衡态 $\xrightarrow[\text{过渡到}]{\text{分子的热运动}}$ 平衡态

输运过程

输运过程有三种：

- 动量的输运：内摩擦或粘滞现象
- 能量的输运：热传导
- 质量的输运：扩散

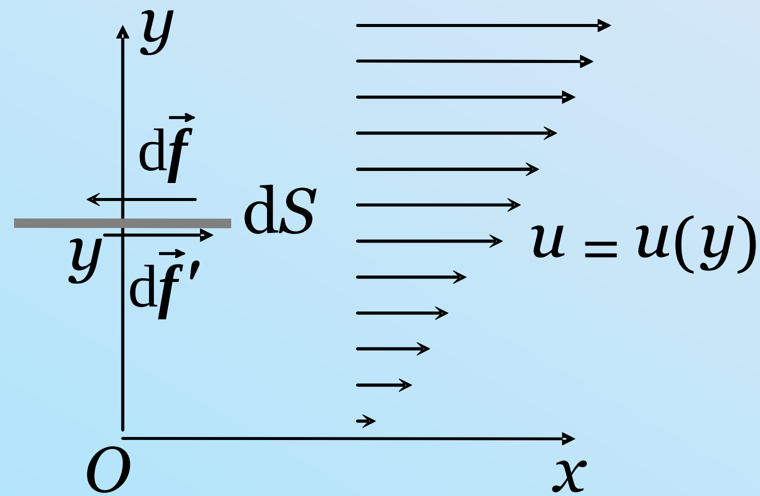
1. 内摩擦（粘滞现象）

流体内各部分流速不同时发生内摩擦现象。

粘滞力的大小df与该处流速梯度及dS成正比

$$df = -\eta\left(\frac{du}{dy}\right)dS$$

η >0，叫粘滞系数或粘度



微观机制（只讨论气体）：气体的内摩擦现象是分子在热运动中输运定向动量的过程。

宏观上：相当于两气体层之间互施粘滞力。

$$\boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}}$$

分子质量

由气体动理论可得：$\eta = \dfrac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda}$

分子密度

$$\boxed{\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}}$$

2. 热传导

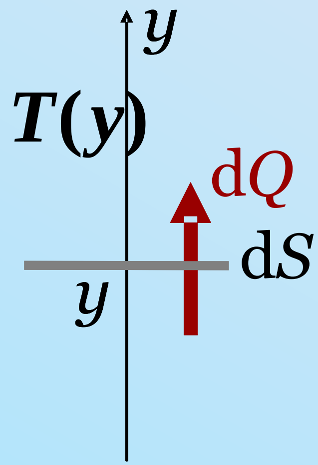
物体内各部分温度不均匀时，将有热量由温度较高处传递到温度较低处。

在$y=y_o$处有一界面dS，dt时间内通过dS沿y轴方向传递的热量为：

$$dQ=-\kappa\frac{dT}{dy}dSdt$$

$\kappa>0$，称为热导率

$$T=T(y)$$



微观机制（只讨论气体）：分子在热运动中输运热运动能量的过程。 $\overline{\varepsilon_t}=\frac{3}{2}kT$

宏观上：表现为热传导。

可以证明：

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

M：气体摩尔质量

$$\boxed{\bar{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}}$$

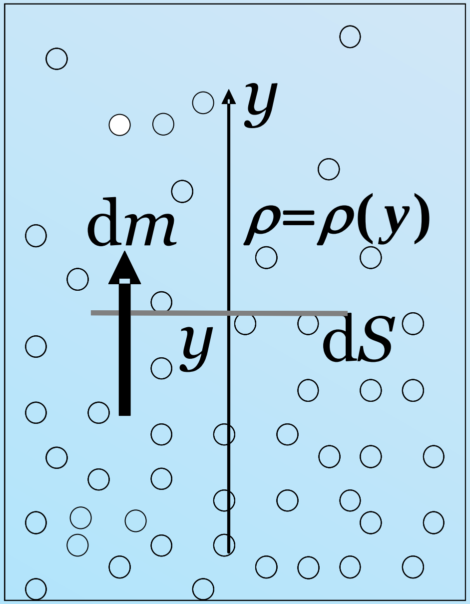
$$\boxed{\bar{\lambda}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2P}}$$

3. 气体的扩散

两种物质混合时，如果其中一种物质在各处的密度不均匀，这种物质将从密度大的地方向密度小的地方散布，这种现象叫**扩散**。

设一种组分的密度沿y轴方向减小，密度ρ是y的函数，其不均匀情况用密度梯度$d\rho/dy$表示。

$y=y_o$处有一界面dS，在dt内通过dS面传递的这种组分的质量为



$$dm = -D\frac{d\rho}{dy}dSdt$$

D为扩散系数

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

根据气体动理论可导出： $D = \frac{1}{3}\bar{\upsilon}\bar{\lambda}$

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}$$

动量的输运：内摩擦或粘滞现象 $df = -\eta(\frac{du}{dy})dS$

能量的输运：热传导 $dQ = -\kappa \frac{dT}{dy} dSdt$

质量的输运：扩散 $dm = -D\frac{d\rho}{dy} dSdt$

本章总结

一、几个基本概念

二、对理想气体的基本描述、状态方程 $P = nkT$

三、压强和温度 $P = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$ $\overline{\varepsilon_t} = \frac{3}{2}kT$

四、能量均分定理、 理想气体的内能

分子平均动能的总和一般形式为：$\varepsilon_k = \frac{i}{2}kT = \frac{t+r+s}{2}kT$

一个分子的平均总内能为：$E = \frac{i}{2}kT = \frac{t+r+2s}{2}kT$

五、 麦克斯韦速率分布律和分布函数

$$f(\upsilon) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m\upsilon^2}{2kT}} \cdot \upsilon^2 \qquad \frac{dN}{N} = f(\upsilon)\cdot d\upsilon$$

六、分子速率的三个统计平均值:

$$\upsilon_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} < \bar{\upsilon} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} < \sqrt{\overline{\upsilon^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

小测验

1. 容器内有11.00kg二氧化碳和2.00kg氢气（均视为刚性分子气体）。已知混合气体的内能为8.10×10^6J。求（1）混合气体的温度；（2）两种气体分子各自的平均动能。

第三篇
热学
(*Heat*)

研究方法：

宏观理论（热力学）：实验的方法，通过归纳和推理。

宏观 $\xrightarrow{\text{实验的方法}}$ 宏观现象 $\xrightarrow{\text{归纳和推理}}$ 基本定律

反映整个系统宏观性质的物理量——宏观量

如： 体积V、压强P、温度T、热容量C 等

微观理论（统计物理）：统计的方法，集体效应。

微观 $\xrightarrow{\text{统计方法}}$ 集体效应 $\xrightarrow{\text{解释}}$ 热现象热本质

表征单个分子特征的物理量——微观量

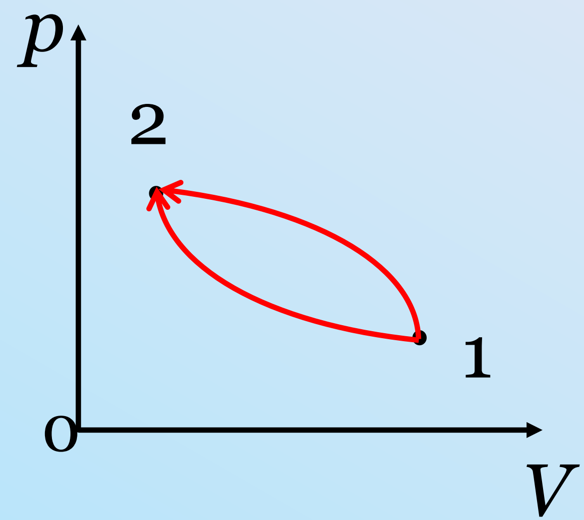
如：分子的大小d、位矢r、速度v、能量E等

初级形式称为气体动理论

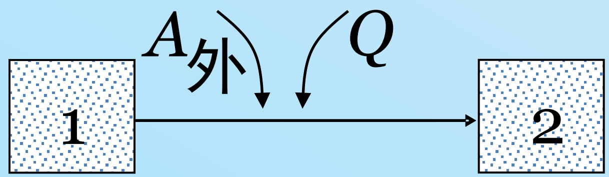
第10章 热力学基础
Fundamentals of Thermodynamics

第1节　热力学第一定律

1. 内能 热力学第一定律



一个封闭的系统从初态1演化到末态2:



$A_{外}+Q$：仅与过程的初末态有关,与过程无关。

这表明: 系统一定存在着一个仅由系统的状态决定的单值函数E，其变化量可以用来度量状态1、2之间任意过程的功和热量的总和。

$$\Delta E = A_{外} + Q$$

E：称为系统的内能。

$$\boxed{\Delta E = A_{外} + Q}$$

外界对系统的功$A_{外}$与系统对外界的功A

等值反号：$A_{外}=-A$

所以 $\boxed{Q = \Delta E + A}$ ----**热力学第一定律**

对于无限小过程, 有:

$\boxed{dQ = dE + dA}$ ----热力学第一定律的**微分形式**

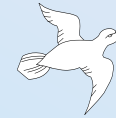
正负号约定：

$Q>0$, 系统从外界吸热； $Q<0$, 系统向外界放热。

$A>0$, 系统对外做正功； $A<0$, 系统对外做负功。

定律适用范围: 任何热力学系统的任何热力学过程。

（对准静态过程可计算Q、A）



$\boxed{Q = \Delta E + A}$

热力学第一定律的物理意义:

(1) 外界对系统所传递的热量Q:

一部分用于系统对外做功;

一部分使系统内能增加。

(2) 热力学第一定律是**能量转换和守恒定律**在热现象中的具体体现。

机、电、化学...

广义地 $Q=\Delta E+W$

所有功

问：经一循环过程（$E_2 - E_1 = 0$）不要任何能量（$\Delta Q=0$）供给而不断地对外做功，行吗？

或较少的能量供给，做较多的功，行吗？

不行！

(3) 热力学第一定律亦可表述为:

第一类永动机是不可能制造的！

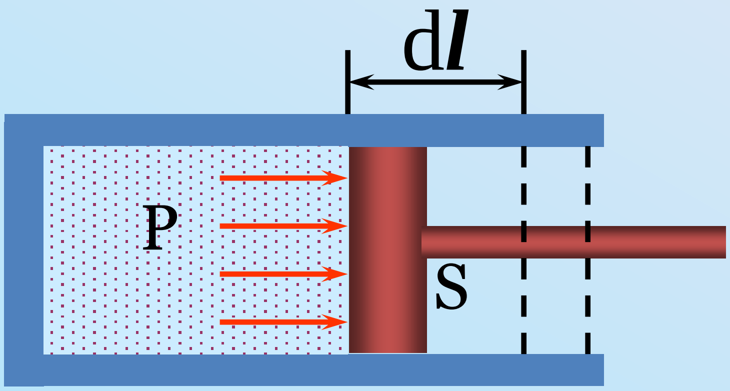
某物质循环一周回复到初始状态，不吸热而向外放热或做功。

机器不消耗任何能量，却可以源源不断的对外做功。

2. 功与热量的表达式

1) 功的表达式

当气体推动活塞向外缓慢地移动一段微小位移dl时,气体对外界做的元功为:



$$dA = pSdl = pdV$$ ——体积功

那么，对于边界形状不规则的系统呢？

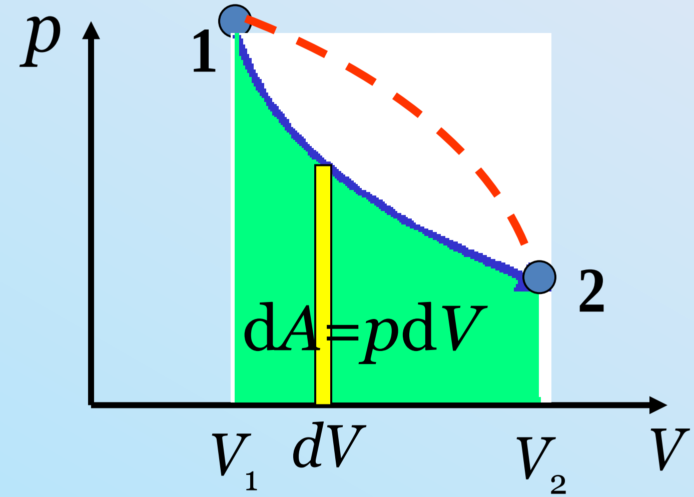
可以证明:

这就是准静态过程中“体积功”的一般计算式。

若系统的体积由V_1变化到V_2,系统对外做功为:

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

$$A = \int dA = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



说明:

(1) 系统在准静态过程所做的功反映在p-V图上，就是过程曲线下的面积。

- 系统对外界做功（膨胀）：系统做正功 $A > 0$
- 外界对系统做功（压缩）：系统做负功 $A < 0$

(2) 功不仅与初、末态有关，还与过程有关

----过程量

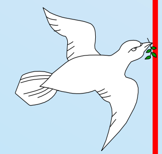
不存在函数f使得$A=f(P,V,T)$

$dA \longrightarrow$ 微小量

为明确起见，通常将dA改写成$đA$。

例. ν摩尔的理想气体从状态（p_1, V_1）等温（T）地经过准静态过程变化到状态（p_2, V_2）。求系统对外做的功。

解：　由理想气体状态方程



$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$pV = \nu RT = C$$

$$A = \int pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V} dV = C \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 > V_1$　$A > 0$　　系统对外做功

$V_2 < V_1$　$A < 0$　　外界对系统做功

2) 热容量 热量的表达式

物体的温度升高1K所需要吸收的热量，称为该物体的热容量C，单位为J/K 。

$$C=\frac{dQ}{dT} \qquad C_m=\frac{1}{\nu}\frac{dQ}{dT}$$ 单位:J/(mol·K)

热容量除了与系统的质量（摩尔数）有关，还与经历的过程有关：

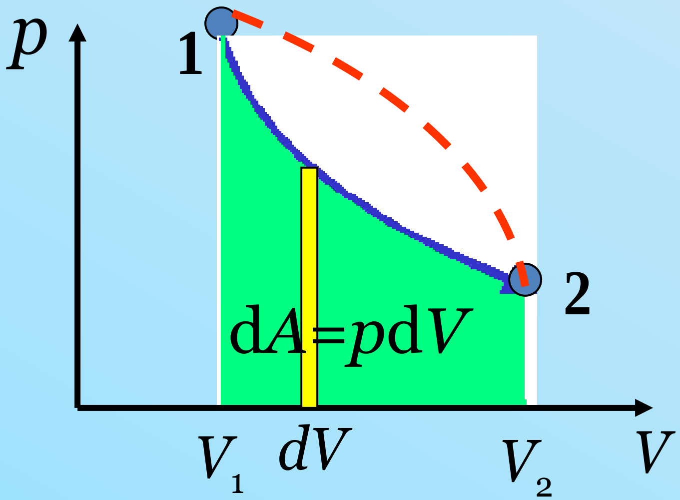
定压摩尔热容 $$C_{p,m}=\frac{1}{\nu}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$$

定容摩尔热容 $$C_{V,m}=\frac{1}{\nu}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$$

系统(1mol物质)吸收的热量为 $$\begin{cases} dQ=C_m dT \\ Q=\int_{T_1}^{T_2} C_m dT \end{cases}$$

$$Q = \Delta E + A$$

注意：dQ 也是过程量



状态1-状态2：

△E：相同

A：与过程有关,不同的过程做功不同

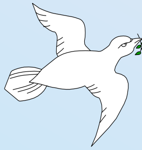
Q：也不一样

为此，通常将dQ改写成đQ。

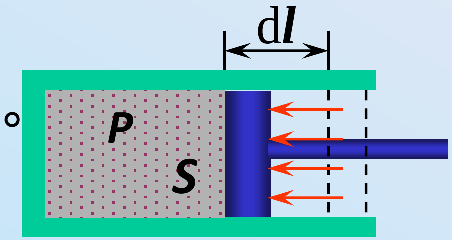
热力学第一定律的微分形式通常写为：

$$đ\boldsymbol{Q} = \mathrm{d}\boldsymbol{E} + đ\boldsymbol{A}$$

说明：



$$\boxed{Q = \Delta E + A}$$



(1) 做功和传热对改变系统内能的效果是一样的。

例:气缸内的气体可通过 { 活塞**做功** / 缸壁**传热** } 改变其状态

(2) 做功和传热虽然在改变内能的效果上一样，
但有本质的区别：

做功：通过物体宏观位移来完成，是系统外物体的有规则运动与系统内分子无规则运动之间的转换。

传热：通过分子间的相互作用来完成，是系统内、外分子无规则运动之间的转换。

热力学第一定律

$$\boxed{Q = \Delta E + A} \qquad \boxed{\text{đ}Q = \mathrm{d}E + \text{đ}A}$$

$$\Downarrow$$

$$\nu C_m dT = dE + pdV$$

$$\nu \int_{T_1}^{T_2} C_m dT = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

第一类永动机是不可能制造的！

机器不消耗任何能量，却可以源源不断的对外做功。

第2节　理想气体的热容量

理想气体的内能公式

$$E = \frac{i}{2}\nu RT \qquad i = t + r + 2s$$

$$dE = \frac{i}{2}\nu R dT$$

设ν摩尔理想气体，经一微小准静态过程后，温度改变dT、并且系统做功$đA$，则：

$$đQ = dE + đA = dE + pdV$$

1. 定容摩尔热容：

$$\boxed{dE=\frac{i}{2}\nu RdT}$$

$$\boxed{\text{đ}Q=dE+\text{đ}A=dE+pdV}$$

体积不变 $dV=0$ $\text{đ}Q=dE=\frac{i}{2}\nu RdT$

$$C_{V,m}=\frac{1}{\nu}\left(\frac{\text{đ}Q}{dT}\right)_V=\frac{1}{\nu}\left(\frac{dE}{dT}\right)=\frac{i}{2}R$$

定容过程吸热： $\text{đ}Q=\nu C_{V,m}dT$

2. 定压摩尔热容：

$$\boxed{pV=\nu RT}$$

定压 p =常量 $\text{đ}Q=dE+pdV$

$$C_{p,m}=\frac{1}{\nu}\left(\frac{\text{đ}Q}{dT}\right)_p=\frac{1}{\nu}\cdot\frac{dE+pdV}{dT}\quad\begin{cases}dE=\frac{i}{2}\nu RdT\\ pdV=\nu RdT\end{cases}$$

$$\therefore C_{p,m}=\frac{i}{2}R+R\Rightarrow C_p>C_V$$

$$\boxed{C_V = \frac{i}{2}R,\ C_p = \frac{i}{2}R + R}$$

$$\Rightarrow C_p = C_V + R$$

迈尔公式

结论：温度升高1K，1mol理想气体等压过程比等容过程多吸收R（=8.31J）的热量。

单原子分子

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.47\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$C_p = \frac{5}{2}R = 20.78\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

双原子分子 (刚性)

$$C_V = \frac{5}{2}R$$

$$C_p = \frac{7}{2}R$$

热容比： $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$

热力学第一定律:

$$\boxed{Q=\Delta E+A} \qquad \boxed{\text{đ}Q=\mathrm{d}E+\text{đ}A}$$ （微分形式）

对理想气体:

$$\begin{cases} \text{đ}A=P\mathrm{d}V \rightarrow A=\int_{V_1}^{V_2}P\mathrm{d}V \\ \mathrm{d}E=\dfrac{i}{2}\nu R\mathrm{d}T \rightarrow \Delta E=\dfrac{i}{2}\nu R\Delta T \\ \text{đ}Q=C\mathrm{d}T \rightarrow Q=\int_{T_1}^{T_2}C\mathrm{d}T \end{cases}$$

$$\boxed{C=\frac{\text{đ}Q}{\mathrm{d}T}}$$

$$\begin{cases} C_V=\dfrac{i}{2}R \\ C_P=C_V+R \end{cases} \qquad \begin{cases} C=\nu C_V \\ C=\nu C_P \end{cases}$$

$\cdots$

$$\boxed{\gamma=\frac{C_P}{C_V}}$$

例. 1克纯水在一个大气压下从27^{o}C加热至全部成为100^{o}C的水蒸气，此时体积为1.67×10^{-3}m^3。求对外做功及内能的增量。已知水的气化热为$\lambda=2.26\times10^{6}$J·kg^{-1}，摩尔定容热量为C_V=74J·mol^{-1}·K^{-1}，定压体胀系数为$\beta=2\times10^{-4}$K^{-1}，水和水蒸气的摩尔质量为18×10^{-3}kg·mol^{-1}，1m^{3}水的质量为1000kg。

解：(1) 先求水从27^{o}C加热至全部成为100^{o}C的水这一阶段的功和内能的增量。

状态方程：$f(p, V, T)=0$　　$V=V(T,p)$,这一阶段压强不发生变化，则：

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT=\beta V dT$$

$$C_{V,m}=\frac{1}{\nu}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$$

$$A_1=\int_{V_1}^{V_2} p\,dV=\int_{T_1}^{T_2} p\beta V\,dT=p\beta V\Delta T\Big|_{300}^{373}$$

$$=1.013\times10^{5}\times2\times10^{-4}\times10^{-6}\times73=1.5\times10^{-3}(\text{J})\text{ 可忽略}$$

$$Q_1=\nu C_{V,m}\int_{300}^{373}dT=\frac{1\times10^{-3}}{18\times10^{-3}}\times74\times73=300\ (\text{J})$$

由热力学第一定律，得到内能增量为：$\Delta E_1=Q_1=300\ (\text{J})$

例. 1克纯水在一个大气压下从27^{o}C加热至全部成为100^{o}C的水蒸气，此时体积为1.67×10^{-3}m^{3}。求对外做功及内能的增量。已知水的气化热为$\lambda=2.26\times10^{6}$J·kg^{-1}，摩尔定容热量为$C_V=74$J·mol^{-1}·K^{-1}，定压体胀系数为$\beta=2\times10^{-4}$K^{-1}，水和水蒸气的摩尔质量为18×10^{-3}kg·mol^{-1}，1m^{3}水的质量为1000kg。

解：(2) 再求1atm下由100^{o}C水全部变为100^{o}C水蒸气的这一阶段的功和内能的增量。

$$A_2=\int_{V_1}^{V_2} pdV=p(V_2-V_1)=1.013\times10^5\times(1.67-0.001)\times10^{-3}$$

$$=169\ \text{(J)}$$

$$Q_2=\lambda m=2.26\times10^6\times1\times10^{-3}=2.26\times10^3\text{(J)}$$

由热力学第一定律，得到：$\Delta E_2=Q_2-A_2=2.09\times10^3\text{(J)}$