

# 大学物理 A 知识整理（二） 热学

## 第一章 导论

### 一、系统与平衡态

1、微观粒子的热运动形成宏观物体的热学性质。宏观物体的热学量（温度、体积、压强……）与微观粒子的力学量（质量、速度、动量、能量……）直接相关。

2、广延量：与物质的多少有关的量，如摩尔数、能量、质量。

强度量：与物质的多少无关，可以是物质内部每点均一存在的一个量，如压强、密度、温度、摩尔热容。

3、系统：由大量微观粒子组成的宏观物质整体（有限大）。

4、环境：不属于系统内部的部分，与系统可能存在物质与能量交换。

5、系统的分类（根据与外界的交流程度）

（1）孤立系统：无能量交换，无物质交换。

（2）封闭系统：有能量交换，无物质交换。

（3）开放系统：有能量交换，有物质交换。

（4）绝热系统：无热量交换（但可以有其他形式的能量交换，如做功），无物质交换。（绝热系统属于封闭系统）

6、热力学参量（坐标）：与系统内部状态有关的宏观物理量。

7、平衡态：一孤立系统经过足够长时间后到达的、不随时间变化的某种状态。可以用状态函数（温度、压强、浓度、熵……）来描述。

（1）系统达到平衡态的充要条件：系统内部各部分之间或系统与外界之间不存在粒子流与能量流。（即使有稳定的热流，这个稳定与系统的稳定也是两个概念，如两个正在发生稳定热传递的恒温热源就不是平衡态）

（2）平衡态不要求“均一”，但要求“不流动”。即使有稳定的热流，这个稳定与系统的稳定也是两个概念，如两个正在发生稳定热传递的恒温热源就不是平衡态；两种正在互相扩散的气体也不是平衡态；但是重力场中的大气是平衡态，尽管其密度不均一，但不体现非平衡态的行为。

（3）平衡态的“不流动”指的是宏观上不会有大量粒子或能量定向流动，而不是所有粒子完全不动，是一个动态平衡，宏观上达到各向同性。

（4）状态函数指平衡态下物质各个状态量之间决定的函数。由于多元函数中自变量与因变量是相对的，所以，可以自行选定一些独立变量作为自变量，称为状态参量；对应的因变量称为态函数。

（5）只有平衡态才具有状态函数，才可以用图像表示（常用  $p-V$  图）。非平衡态无法用一个连续函数表示，目前只研究靠近平衡态的非平衡态，并将其进行无穷小分割后考虑。

### 二、温度与温标

1、热力学第零定律：若 A、B 两个系统同时与系统 C 达到平衡态，则在不受外界影响的情况下，A、B 之间也一定处于热平衡。定律的意义：温度相同的条件是达到热平衡。（温度计可以测温的原因）

#### 2、温标

（1）摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）：以 1atm 下水的凝固点为  $0^{\circ}\text{C}$ ，水的沸点为  $100^{\circ}\text{C}$ 。

（2）华氏度（ $^{\circ}\text{F}$ ）：以  $0^{\circ}\text{C}$  为  $32^{\circ}\text{F}$ ， $100^{\circ}\text{C}$  为  $212^{\circ}\text{F}$ 。与摄氏度的关系：

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1.8t(^{\circ}\text{C}) + 32$$

（3）统一标准：理想气体温标（来自定体温度计）。

①定义水的三相点为 273.16K;

②设气体在 273.16K 的压强为  $p_{tr}$ , 则其压强为  $p$  时的温度  $T(p) = 273.16K \cdot \frac{p}{p_{tr}}$ 。

③如果要缩小上述式子的误差, 则应使气体尽量稀薄:  $T(p) = 273.16K \cdot \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}}$ 。

④实验测定理想气体等体条件, 发现  $p = p(0^\circ\text{C}) + \frac{t_{\text{C}}}{273.15^\circ\text{C}}$ 。于是规定理想气体温标的零点:  $0\text{K} = -273.15^\circ\text{C}$ 。理想气体温标正式建立, 后来完善为热力学温标。

### 三、热膨胀与物态方程

1、物态方程: 平衡态下系统各个参量之间满足的方程(理想化模型)。特点: 不限于纯净的固体、液体、气体(混合体系也可以有物态方程), 状态参量的选择也较为任意, 但是一定包含温度  $T$ 。

2、固体热膨胀: 原长  $L$  的金属在温度变化  $\Delta T$  时的伸长量  $\Delta L = L(1 + \alpha\Delta T)$ 。 $\alpha$  为线膨胀系数。

面膨胀:  $\Delta S = S(1 + \beta\Delta T)$ 。

体膨胀:  $\Delta V = V(1 + \gamma\Delta T)$ , 密度变化  $\Delta\rho = -\rho(1 + \gamma\Delta T)$ 。(膨胀后密度一般变小) 在膨胀很微小时, 认为  $\beta \approx 2\alpha$ ,  $\gamma \approx 3\alpha$ 。

3、更多的膨胀系数(用于描述物体热学性质, 从而得到物态方程)

(1) 等温压缩系数: 在控制温度一定时, 单位体积物质由于单位压强变化引起的体积变化大小。  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 。它是温度的函数。由于压强变大后体积变小,

故  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  是负值, 表达式前面加了负号以使该系数为正。

(2) 体膨胀系数: 在控制压强一定时, 单位体积物质由于单位温度变化引起的体积变化大小。  $\beta_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , 它是压强的函数。

(3) 相对压强系数: 在控制体积一定时, 每一单位压强由于单位温度变化而引起的变化。  $\alpha_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ , 它是体积的函数。

(4) 几个系数之间的关系:  $p\alpha_V\kappa_T = \beta_p$ 。取等压过程分析, 压强为常数, 则全微分  $dp = \frac{\partial p}{\partial V} dV + \frac{\partial p}{\partial T} dT = 0$ , 故  $\frac{\partial p}{\partial V} \frac{dV}{dT} + \frac{\partial p}{\partial T} = -\frac{1}{\kappa_T V} V\beta_p + \alpha_V p = 0$ 。

4、物态方程的一般形式:  $dV = \frac{\partial V}{\partial p} dp + \frac{\partial V}{\partial T} dT = \beta_p V dT - \kappa_T V dp$ , 即

$$\frac{dV}{V} = \beta_p dT - \kappa_T dp$$

在知道各个膨胀系数的表达式后, 可以积分得到最终的物态方程。

### 五、理想气体

1、特点: 分子间作用力可以忽略不计; 分子体积可以忽略不计; 分子碰撞时可以视为弹性小球。

2、理想气体的膨胀系数： $\alpha_V = \beta_p = \frac{1}{T}$ 。物态方程微分形式为 $\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p}$ 。

由此得到的方程为 $\frac{pV}{T} = C$ ，对应克拉伯龙方程 $pV = \nu RT$ 。

【本知识整理中的字母，物质的量用 $\nu$ ，分子个数用 $N$ ，分子数密度用 $n$ ，比热容比用 $\gamma$ ，一个分子的质量用 $m$ ，摩尔质量用 $M$ 】

3、克拉伯龙方程的一些变形与拓展

(1) 一摩尔气体的性质： $pV_m = RT$ 。(阿伏伽德罗定律：同温同压下等物质的量的气体有相同的体积)

(2) 改写为质量密度： $pM = \rho RT$ 。

(3) 引入玻尔兹曼常量 $k = \frac{R}{N_A}$ ： $pV = NkT$ ，即 $p = nkT$ 。(R = 8.314J/(mol·K),  $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K)

(4) 三大实验定律

①玻意耳定律：等温方程 $pV = C$ 。(实质： $\kappa_T = \frac{1}{p}$ )

②查理定律：等体方程 $\frac{p}{T} = C$ 。(实质： $\alpha_V = \frac{1}{T}$ )

③盖-吕萨克定律：等压方程 $\frac{V}{T} = C$ 。(实质： $\beta_p = \frac{1}{T}$ )

理想气体在温度不太低、压强不太大时一定满足以上三大定律。

(5) 道尔顿分压定律：混合气体的总压强等于各组元在具有与总体相同的体积、温度时的压强之和， $p_{\text{总}}(V, T) = \sum_i p_i(V, T)$ 。(注：当几种气体混合时，每一种气体的体积都等于总体积，气体不会只占据容器的一个角落。气体分子之间的空隙足够大，可以让各种分子的体系嵌套在一起，从而共享相同的体积。)

(6) 分体积定律：混合气体的总体积等于各组元在具有与总体相同的压强、温度时的体积之和， $V_{\text{总}}(p_{\text{总}}, T) = \sum_i V_i(p_{\text{总}}, T)$ 。(注：分压定律中“具有与总体相同的体积”就是气体实际占有的体积，但分体积定律中“具有与总体相同的压强”不是各组元实际产生的压强，必须通通换成总体的压强。)

## 六、物质的微观模型

1、物质的基本构成：不断热运动的分子，分子之间有空隙（物体可以被压缩）。

2、布朗运动：宏观小、微观大的粒子（一般是细胞尺度，如碳粒、花粉）在分子撞击下所做的无规则运动（不是分子本身的热运动，但是可以体现分子的热运动）。

3、理想气体微观模型的假设

①基本假定：分子间距远大于分子本身尺寸；分子与分子、分子与器壁之间发生弹性碰撞；除了碰撞之外，分子只做匀速直线运动。

②统计性假定（分子混沌性假设）：分子在体系内均匀分布，宏观上各向同性，且分子的各方向分速度与各个位置坐标相互独立。

\*在温度不太低、压强不太大时，实际气体可以近似为理想气体。

4、气体分子碰壁数 $\Gamma$ ：单位时间内碰撞在单位面积器壁上的分子个数（平均值）。

如果假设所有分子的运动方向都是 $\pm x$  或 $\pm y$  或 $\pm z$ ，则 $\Gamma = \frac{1}{6}n\bar{v}$ ， $\bar{v}$ 是平均速率。（这个推导非常不严格，相对严格的表达式为 $\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v}$ 。但是，在一些教材的习题中，两个公式得到的答案都算正确。）

5、理想气体的压强：是单位时间在单位面积上产生的冲量（ $I$ ）。

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{dI_i}{dSdt} = \sum_i \frac{dI_i}{dSdt} = \sum_i \frac{dN_i \cdot 2mv_{ix}}{dSdt} = \sum_i \frac{\frac{1}{2}n_i \cdot dS \cdot v_{ix} dt \cdot 2mv_{ix}}{dSdt} = \sum_i n_i mv_{ix}^2$$

$$= m \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i} = nm\bar{v_x^2} = \frac{1}{3}nm\bar{v^2} = \frac{2}{3}n\bar{E_k}$$

（注：原则上 $\bar{v^2} \neq \bar{v}^2$ 。但是，在一些不太严格的证明中，可以认为二者相等）

6、温度的微观意义

（1）根据 $p = nkT$ ，有 $\bar{E_k} = \frac{3}{2}kT$ 。（意义：温度是气体分子平均动能大小的表征）

（2）热力学不考虑系统整体的机械运动，一般以系统本身为参考系，只考虑分子热运动部分的速度。如果系统机械运动有加速度，则研究其内部分子时要加上惯性力。如果含气体的系统某时刻突然停下，则认为机械运动的动能由于惯性直接转为气体热运动的动能（温度升高，压强变大）。

（3）理想气体分子平均动能只与温度有关，与分子质量无关；但是平均速率与分子质量有关。（同温度的氮气与氢气，分子平均动能相同，但平均速率不同）

（4）方均根速率：速率平方的平均值的算术平方根。 $v_{rms} = \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ 。

可见 $v_{rms} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$ 。

（5）由动能的正定性（恒为非负，当且仅当速度为0时动能才为0），可以得到温度的正定性。实际生活中，绝对零度（0K）不可能达到，因此温度永远是正值，热运动永不停止。

七、分子势能

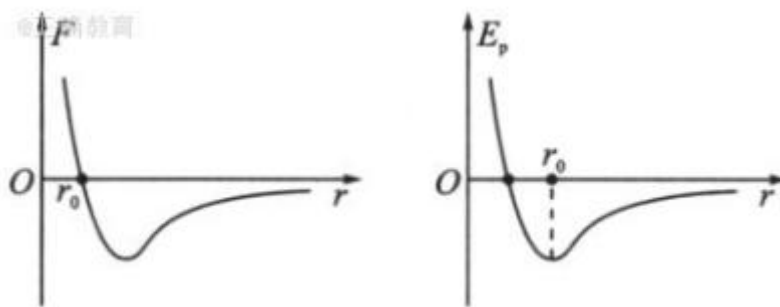
1、分子引力实例：汽化热、铅块的黏合、胶水的黏性（关键词：难以分开）

2、分子斥力实例：固体、液体难以压缩。

3、分子势能图像

（1）产生极值点的原因：斥力势能为正，引力势能为负，二者变化速度不同（即作用范围不同）。

（2） $r_0$ 处 $F=0$ ，是分子作用力的平衡位置。合力为0的位置是势能达极小值的位置。



(3) 分子引力的作用范围：认为在  $10r_0$  之内引力作用明显。

分子斥力的作用范围：小于等于两分子恰好接触时的质心距离。

(4) 在理想模型下，分子之间发生的是弹性碰撞。对于机械能为  $E$  的分子，在势能曲线上作直线  $E_p=E$ ，则在此直线以下的部分（势阱）是分子的运动范围。与天体运动类似，只有当  $E \geq 0$  时分子才能脱离作用力束缚范围。

(5)  $E_p=E$  与势能曲线交点（如果有）中，横坐标较小的那个（如果只有一个交点则就是该点）是两分子距离的极小值。对于对心碰撞的两个分子，这个距离是分子的有效直径。

(6) 解释热胀冷缩：对于固体、液体，其分子的机械能一般小于 0，因此分子只能在一段距离内振动，也就有平衡位置。加热会导致机械能变大，运动范围也变大；由于势能曲线在  $r_0$  两边不对称，总体振动平衡位置会右移，故平均分子间距增大，宏观上体现为膨胀。（对于某些温度下的某些物质，还要考虑氢键等因素，如水在  $0\sim 4^\circ\text{C}$  的热缩冷胀）

#### 4、几种典型的分子势能模型

(1) 刚性球体（看作质点）： $E_p = \begin{cases} \infty, r \rightarrow 0 \\ 0, r > 0 \end{cases}$

(2) 刚性球体（看作刚体，有效直径为  $d$ ）： $E_p = \begin{cases} \infty, r \leq d \\ 0, r > d \end{cases}$

(3) 苏则朗模型： $E_p = \begin{cases} \infty, r \leq d \\ -E_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^t, r > d \end{cases}$ （类似于范德瓦尔斯方程）

(4) 米势： $E_p = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$ ，其中  $A, B > 0$ ， $n > m$ 。（最接近实际情况，上页的势能函数图像就是米势）

#### 八、范德瓦尔斯方程

1、范德瓦尔斯方程是对克拉伯龙方程的修正： $\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$ 。

2、将压强修正为  $p + \frac{a}{V_m^2}$  的原因：当分子即将碰壁时，其他的分子大都分布在其同一侧，总体上体现往回牵引的力，使得器壁所受的压强比理想值偏小。（考虑到了分子之间的作用力。斥力范围小，忽略不计。）

3、将摩尔体积修正为  $V_m - b$  的原因：两个分子之间的距离应该至少等于一倍有效直径。两分子间实际的碰撞范围应该是以分子质心为球心、分子有效直径为半径的半球面，从而  $b$  是  $1\text{mol}$  分子体积的 4 倍（是分子本身的体积，不是气体占据的体积）。（考虑到了分子本身占有的体积。）

4、将理想气体无限压缩，其摩尔体积的极限值为  $b$ 。（存疑）

## 第二章 平衡态分子动理论

### 一、概率统计基础知识

1、统计物理的研究方法：用概率统计的思想对大量分子的杂乱无章的运动取出

统计平均值与分布规律，从而研究其中最具代表性的物理量。

2、事件发生的频率：在有限的一组事件中，某个事件发生的次数占总时间数的百分比。

3、事件发生的概率：在实验次数达到无穷大时某一事件频率的极限值。

$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$ 。（根据大数定律，这个极限一定存在，就是传统意义下的概率。）

4、概率的归一性： $\sum_i P_i = 1$ 。（是确定某些分布函数系数的重要关系）

5、互斥事件的加法原理与独立事件的乘法原理（略）

6、平均值：物理量  $u$  的平均值为  $\bar{u} = \frac{\sum_i u_i N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i u_i N_i}{N} = \sum_i u_i P_i$ 。

注意，如果是实验的测量数据，一般不能称为“数学期望”，因为数学期望是理想概率分布算出来的平均值，必须做无穷多次实验才能达到。不过，数学期望可以称为均值。

平均值计算法则：

(1) 线性性： $\overline{\alpha f(u) + \beta g(u)} = \alpha \overline{f(u)} + \beta \overline{g(u)}$ 。

(2) 独立性：对于独立变量  $u$ 、 $v$ ， $\overline{f(u)g(v)} = \overline{f(u)} \cdot \overline{g(v)}$ 。

7、方差： $\overline{(\Delta u)^2} = \overline{(u - \bar{u})^2} = \overline{u^2 - 2u\bar{u} + \bar{u}^2} = \overline{u^2} - \bar{u}^2$ 。由此可见  $\overline{u^2} \geq \bar{u}^2$ 。

相对方均根偏差： $\sqrt{\overline{\left(\frac{\Delta u}{\bar{u}}\right)^2}} = \frac{\sqrt{\overline{(\Delta u)^2}}}{\bar{u}} = \frac{\Delta u_{\text{rms}}}{\bar{u}}$ 。

8、概率分布函数：对于连续分布的变量，考察某个点处的概率是不可行的（取到单个值的概率是无穷小），但是可以考察一个点附近概率的密度大小。变量  $x$

的概率分布函数为  $f(x) = \frac{dP}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{N \Delta x} = \frac{dN}{N dx}$ 。

(1) 归一性： $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$ 。

(2) 变量在  $x_0$  附近长度为  $dx$  的区间内的概率  $dP = f(x_0) dx$ 。

(3)  $x$  的任一函数  $F(x)$  在整个定义域内的平均值： $\overline{F(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) f(x) dx$ 。

在区间  $(x_1, x_2)$  内的平均值： $\overline{F(x)} = \frac{\sum_i F(x_i) \Delta N_i}{\sum_i \Delta N_i} = \frac{\int_{x_1}^{x_2} F(x) dN}{\int_{x_1}^{x_2} dN} = \frac{\int_{x_1}^{x_2} F(x) f(x) dx}{\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx}$ 。

(4) 二维分布函数（三维及以上也类似）

①  $f(x, y) dx dy = g(x) dx \cdot h(y) dy$ 。

后一个等号要求  $x$ 、 $y$  独立，从而  $f(x, y) = g(x) h(y)$ 。

② 归一性： $\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) dx dy = 1$ 。

③ 落在  $(x_1, x_2) \times (y_1, y_2)$  内的概率： $P = \int_{y_1}^{y_2} \int_{x_1}^{x_2} f(x, y) dx dy = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx \cdot \int_{y_1}^{y_2} f(y) dy$ 。（后一个等号要求  $x$ 、 $y$  独立）

④ 函数平均值： $\overline{F(x, y)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, y) f(x, y) dx dy$ 。

9、积分公式

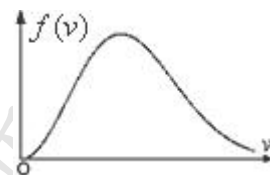
令  $I_n = \int_0^{+\infty} x^n e^{-x^2} dx$ , 则有递推式  $I_n = \frac{n-1}{2} I_{n-2}$ 。初始值  $I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ ,  $I_1 = \frac{1}{2}$ 。于是可以得到这个数列的所有项。例如,  $I_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$ ,  $I_3 = \frac{1}{2}$ ,  $I_4 = \frac{3}{8}\sqrt{\pi}$ 。(前几项应用较多, 可以记住)

## 二、麦克斯韦分布

### 1、速率分布

(1) 分布函数:  $f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ 。(适用于  $m/T$  为定值的平衡态气体)

(2) 函数图像的特征: 经过原点(某些高中教材上会有不过原点的图像, 这是做过小区间上积分后的结果, 应用价值不广, 在此不介绍); 在无穷远处趋向于 0; 先增后减, 存在一个极大值点。



(3) 几个典型的速率值:

$$\textcircled{1} \text{平均速率 } \bar{v} = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

$$\textcircled{2} \text{方均根速率 } v_{\text{rms}} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}.$$

$$\textcircled{3} \text{最概然速率: 概率分布的极大值点, 对 } f(v) \text{ 的导数为 } 0. v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}.$$

(三个量的关系:  $v_p < \bar{v} < v_{\text{rms}}$ )

### 2、速度分布(带有方向)

(1) 速度空间是麦克斯韦速度分布中最为经典的思想方法。它将速度矢量映射成三维坐标( $v_x, v_y, v_z$ ), 从而可以像研究位置坐标一样研究速度。

(2) 分速度的分布:  $f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$ .  $v_y$  与  $v_z$  的分布函数相同。(高斯分布, 最概然分速度都是 0)

(3) 取得某一个速度矢量( $v_x, v_y, v_z$ )的概率分布:

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

虽然是取得速度矢量的概率, 但是其大小还是只和速率有关, 这是因为速度的分布各向同性。

(4) 速度分布与速率分布的关系: 分子的速率为  $v$ , 等价于速度矢量落在以原点为圆心、 $v$  为半径的球面上。因此  $f(v)dv = f(v_x, v_y, v_z) \cdot 4\pi v^2 dv$ 。(三维速率分布)

$$\text{*二维分子速度分布: } f(v_x, v_y) = f(v_x) f(v_y) = \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

$$\text{二维分子速率分布: } f(v)dv = f(v_x, v_y) \cdot 2\pi v dv.$$

$$\text{一维分子速率分布: } f(v)dv = f(v_x) \cdot 2dv. \quad (2 \text{ 来自一正一负两个同速率的点})$$

3、与速率有关的任意单调函数  $\varphi(v)$  的概率分布函数:  $\varphi$  落在  $\varphi \sim \varphi + d\varphi$  的概率等于  $v$

落在对应的  $v \sim v+dv$  内的概率，即  $f(\varphi)d\varphi = f(v)dv$ （两个  $f$  的解析式不一样）。

所以  $f(\varphi) = f(v(\varphi)) \cdot \frac{dv}{d\varphi}$ 。

例：动能分布。  $\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2\varepsilon_k}{m}} \Rightarrow \frac{dv}{d\varepsilon_k} = \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon_k}}$

$$f(\varepsilon_k) = f(v(\varepsilon_k)) \frac{dv}{d\varepsilon_k} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\varepsilon_k}{m} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon_k}} = \frac{2}{\sqrt{\pi k^3 T^3}} \sqrt{\varepsilon_k} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}}$$

最概然动能  $\varepsilon_{kp} = \frac{1}{2}kT \neq \frac{1}{2}mv_p^2$ 。

4、气体分子碰壁数的重新计算：对于从器壁同一侧撞向它的分子，不考虑它在平行器壁平面方向的速度分布，则  $\Gamma = \frac{N}{dSdt} = n \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$

$= n \overline{v_x} = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$ 。（事实上，对于任意的速度分布函数， $\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$  都成立。）

5、泻流分子（分子束）速率分布：如果在容器壁上挖一个小孔让分子流出，则

$$\text{其速率分布 } f_B(v) = \frac{dN}{Nd v} = \frac{\frac{1}{4} n v dS dt f(v) dv}{\frac{1}{4} n \bar{v} dS dt dv} = \frac{v f(v)}{\bar{v}} = \frac{1}{2} \left( \frac{m}{kT} \right)^2 v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}。$$

由于速度大的分子更容易碰到器壁而泻出容器，故此分布的平均速率大于平衡态容器内分子的平均速率。可以计算得到， $\bar{v}_B = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}}$ ， $v_{Brms} = \sqrt{\frac{4kT}{m}}$ 。

6、实例——热电子发射：金属在高温下会向外发射电子。对于逸出功为  $W$ 、电子数密度为  $n$  的金属，单位面积上单位时间内发射的电子数（发射强度）

$J = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{W}{kT}}$ 。其中  $m$  为电子的质量。（没有考虑量子力学的因素，因此关系式不严谨）

\*更多麦克斯韦分布实例：活化能、蒸发吸热、地球大气逃逸（气体速度达到第二宇宙速度即可逃离地球）……

### 三、玻尔兹曼分布

1、等温重力场中的气压分布： $dp = -\rho g dz = -\frac{pm}{kT} g dz \Rightarrow p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$ 。对应有

分子数密度的分布： $n(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$ 。（等温大气标高  $\frac{kT}{mg}$ ：气压每减少  $1/e$  倍所增加的高度）

2、布朗运动粒子的数密度分布：由于粒子本身有重力，故下层的粒子会多一些。

$n(z) = n_0 e^{-\frac{m'gz}{kT}}$ ，其中  $m' = m(1 - \frac{\rho_0}{\rho})$ ， $m$  是粒子的质量， $\rho$  是粒子的质量密度， $\rho_0$

是粒子所在的气体/液体的质量密度。这个折算考虑到了浮力的影响。

3、旋转体系中的径向粒子分布：对于绕某垂直轴匀速转动的细管，离中心  $r$  处



的分子数密度  $n = n_0 e^{\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}$ 。压强的分布与数密度一样。（分子整体被甩到离轴比较远的地方，越远处分子越多）

4、一般情况下，如果气体处在保守力的势场中，那么不同位置的分布概率不同，称为玻尔兹曼分布。如果势能  $\varepsilon_p$  只和矢径  $\vec{r}$  有关，则有一般表达式：

$$p(\vec{r}) = p_0 e^{-\frac{\varepsilon_p(\vec{r})}{kT}}, \quad n(r) = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_p(\vec{r})}{kT}}$$

改写成归一的位置分布函数： $f(\vec{r}) = \frac{1}{\iiint e^{-\frac{\varepsilon_p(x,y,z)}{kT}} dx dy dz} e^{-\frac{\varepsilon_p(\vec{r})}{kT}}$ 。其中三重积分的

区域是一切有分布的地方。

5、三维空间内等温大气的麦克斯韦-玻尔兹曼分布：同时包括了速度分布与位置的概率分布。对于半径为  $R$  的地球，有

$$f(v_x, v_y, v_z, x, y, z) = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{mg}{kT} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT} - \frac{mgz}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon(v_x, v_y, v_z, x, y, z)}{kT}}}{\iiint \iiint e^{-\frac{\varepsilon(v_x, v_y, v_z, x, y, z)}{kT}} dv_x dv_y dv_z dx dy dz}$$

其中  $\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p$  是机械能。

(1) 注意到地球是圆的，故  $\iint dx dy = \iint dS = 4\pi R^2$ 。这里的  $x$  和  $y$  相当于地球上的东西向与南北向（类似于经纬度），坐标轴是弯曲的。

(2) 在考察气体具有某些速度、位于某些位置的概率时，任意取的变量需要在它的整个定义域上积分（归一化处理）。

e.g. 分子位于  $z \sim z+dz$  之间， $x$  方向分速度处于  $v_x \sim v_x+dv_x$  之间，其余变量可任取。这样的概率为

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(v_x, v_y, v_z, x, y, z) dz dv_x] dv_y dv_z dx dy = \frac{mg}{kT} dz \cdot \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

这里只有  $z$  与  $v_x$  是可变的，剩余 4 个变量都可以任取，对这 4 个变量分别积分，都得到 1。

注：①由于  $z$  不可以是负的，故如果要对  $z$  积分，积分区间应该是  $0 \sim +\infty$ ；

②式子看似麻烦，其实各个变量的概率分布函数都可以分得开，所谓的重积分都可以拆开成定积分。整个六元函数其实也是麦克斯韦速度分布与玻尔兹曼位置分布函数相乘的结果。

(3) 改写为数密度分布： $n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ 。在量子化条件下，各个能级的数密度有以下关系：

$n_m = n_l e^{\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_m}{kT}}$ ，其中  $m$  与  $l$  是能级数。平衡态下，温度为正数，低能级粒子明显多于高能级；非平衡态可能出现粒子数反转，高能级粒子反而多，好似温度为负值，如激光。

#### 四、能量均分定理

1、定理内容：三维空间中平衡态的分子在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向上的平均动能相等，等于总平均动能的三分之一。 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ 。

2、热容量：物体升高/降低单位温度所吸收/放出的热量。 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$ 。

注：（1）热量的大小与具体过程有关，不是一个函数，所以上式不是严格意义上的导数，而只能认为是两个微小变化量的商。

（2）这里定义的热容量是一个广延量，与物体的质量、摩尔数等有关，严格的强度量应该是摩尔热容或比热容。

（3）定体热容量： $C_V = \lim_{\substack{\Delta T \rightarrow 0 \\ V \text{一定}}} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ 。

3、自由度：确定某物体位置所需要的独立坐标个数。

（1）认为分子可能发生的运动有：分子质心在三维空间内的平动，各原子绕质心的转动、各个原子之间的振动。

（2）常见的自由度：

对象	自由度	备注
质点	3	三维空间 (x、y、z)
自由刚体 (有面积)	6	质心平动 3，绕质心转动 3
单原子分子	3	同质点
刚性双原子分子	5	线型刚体 (无面积)，比有面积刚体少一个转动自由度
非刚性双原子分子	6	两个原子的间距可变，此为新增的一个自由度 (振动)
刚性多原子分子	6	同有面积刚体
非刚性 N 原子分子	3N	平动自由度 3，转动自由度 3，振动自由度 3N-6

基本思路：两点确定一条直线，三点确定一个平面。对于刚性物体，各个点之间的距离被锁定，只要考虑某个参考点的三维坐标加其余点相对该点转动的自由度；对于非刚性物体，要加上点与点之间的振动自由度。

（3）分子的平均机械能等于平动动能+转动动能+振动动能+振动势能。根据能量均分定理，每个自由度的动能或势能都是  $\frac{1}{2}kT$ ，也就是单原子分子（3 个自由度）每个平动自由度的动能。对于平动自由度为  $t$ 、转动自由度为  $r$ 、振动自由度为  $s$  的分子，其平均机械能  $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)kT$ ； $s$  前面乘以 2，是因为振动自由度既有动能又有势能。

（4）刚性与非刚性无绝对界限，可以相互转化：大部分分子在低温下基本没有振动，体现出刚性（振动自由度被冻结）；高温下振动被激活，热容量变大。

（5）内能：一团分子的所有热运动动能与分子势能之和。 $U = \frac{V}{2}(t+r+2s)RT$

（6）气体的定体摩尔热容： $C_{Vm} = \frac{1}{\nu} \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2}(t+r+2s)R$ 。

分子类型	平动自由度	转动自由度	振动自由度	定体摩尔热容
单原子分子	3	0	0	$\frac{3}{2}R$
刚性双原子分子	3	2	0	$\frac{5}{2}R$

非刚性双原子分子	3	2	1	$\frac{7}{2}R$
刚性多原子分子	3	3	0	$3R$

#### 4、备注

(1) 能量均分定理仅仅适用于平衡态，此时它对固、液、气三态都成立。

(2) 气体能量均分主要靠分子的碰撞实现，固体、液体能量均分主要靠分子振动传递能量来实现，振动自由度占主导。

杜隆—珀蒂定律：单原子固体分子的摩尔热容为  $3R$ ，这些全部来自于振动自由度，平动与转动自由度太小，可以忽略不计。

(3) 布朗运动的粒子也满足能量均分。

(4) 能量均分定理的分布律证明：具体形式复杂，这里只简要说明思路。

$$\overline{\varepsilon_{k平}} = \frac{3}{2}kT;$$

$$\overline{\varepsilon_{k转}} = \iiint \frac{1}{2}I\omega^2 f(v, r, \omega) dv dr d\omega = \frac{3}{2}kT;$$

$$\overline{\varepsilon_{k振}} = \iiint \frac{1}{2}m\dot{x}^2 f(v, r, \omega) dv dr d\omega = \frac{3}{2}kT;$$

$$\overline{\varepsilon_{p振}} = \iiint \frac{1}{2}kx^2 f(v, r, \omega) dv dr d\omega = \frac{3}{2}kT$$

### 第三章 非平衡态分子动理论

#### 一、关于非平衡态

1、特点：存在分子流与能量流。（与是否均一不等价）

2、弛豫：系统从非平衡态向平衡态过渡的过程。

3、本章主要考察接近平衡态的低阶微扰。

#### 二、输运现象——非平衡态的典型现象

##### 1、黏滞（动量的转移）

(1) 层流：黏滞流体各层速度不一致，发生分层（有流速梯度）的现象。

(2) 牛顿粘性定律：各层流之间有内摩擦力， $f = -\eta \frac{du}{dz} S$ 。其中  $\eta$  为粘度系数， $S$  为流管面积， $\frac{du}{dz}$  为速度梯度（一般近似认为速度梯度为定值）。

(3) 泊肃叶公式：对于长  $l$ 、半径  $R$  的通有黏滞流体的圆柱流管，若其两端压强差为  $\Delta p$ ，则流体流速呈柱对称分布， $v(r) = \frac{\Delta p}{4\eta l}(R^2 - r^2)$ ；体积流量  $Q = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta p$ 。

(4) 斯托克斯定律：半径  $R$  的球形物体在黏性流体中以速度  $v$  运动，所受阻力大小  $f = 6\pi\eta v R$ 。

(5) 湍流：当流体流速太大时，以上方程基本上不成立。用雷诺数  $Re = \frac{\rho v r}{\eta}$  衡量是否达到湍流（雷诺数过大会引起湍流）。

(6) 黏滞现象的微观机制：流体分子由于热运动而在层流间穿行。热运动导致的粒子传递各向同性，但传递的动量不均匀，导致动量不同的层逐渐缩小差距。

## 2、扩散（质量的转移）

(1) 自扩散：一种气体（或密度、分子量差不多的几种气体）从分布不均匀到均匀的过程。

互扩散：温度、压强相同时两种差异较大的气体分子的混合过程。

（自扩散与互扩散：看总体质心是否发生明显位移）

自由扩散：分子向真空的不受阻碍的扩散。

(2) 菲克扩散定律：单位时间越过某截面  $S$  的扩散分子数  $I_N = -D \frac{dn}{dz} S$ 。其中  $D$  为扩散系数。

(3) 单位面积单位时间的扩散分子数  $J_N = \frac{I_N}{S} = -D \frac{dn}{dz}$ 。（气压不太大的自扩散）

(4) 扩散的微观机制：分子数密度不均匀并且没有力量维持这种不均匀，于是发生层间分子质量的净交换。

## 3、热传递（能量的转移）

(1) 定义：不同温度物体之间的能量传递。包括热传导、热对流与热辐射。

(2) 傅里叶热传导定律：两物体由一横截面积为  $S$  的材料连接，发生热传递。单位时间内从高温物体散失到低温物体的热量称为热流。热流表达式为：

$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = -\kappa \frac{dT}{dz} S$ 。 $\kappa$  为连接材料的热导率，单位为  $W/(m \cdot K)$ 。（要求温度只有一维分布）

(3) 单位面积的热流称为热流密度，其表达式为  $J_T = \frac{\dot{Q}}{S} = -\kappa \frac{dT}{dz}$ 。（三维温度场： $J_T = -\kappa \nabla T$ ）

(4) 在控制传热两物体温度不变时，热流是恒定的；可以认为温度梯度  $\frac{dT}{dz}$  处处相等。

(5) 不同连接物质串并联导热：定义热阻  $R = \frac{L}{S\kappa}$ ， $L$  是连接物的长度。

① 单个连接物的热流  $\dot{Q} = -\kappa \frac{dT}{dz} S = -\kappa \frac{\Delta T}{L} S = -\frac{\Delta T}{R}$ 。其中  $\Delta T$  是两物体的温差。

（形式类似于欧姆定律）

② 串联总热阻为各个热阻之和；并联总热阻的倒数等于各热阻倒数之和。

(6) 微观机制：对于气体，热运动使得不同能量的分子发生交换；对于固体和液体，主要是振动的分子发生碰撞而传递能量。

(7) 实际应用：双层玻璃抽真空隔热。

(8) 热对流：借助流体循环运动实现热传递。（例如风的形成）

(9) 热辐射——斯特藩辐射定律：理想黑体（吸收一切外来热量且无反射透射）单位面积上的热辐射功率  $J = \sigma T^4$ 。比例系数  $\sigma$  为斯特藩常数。

(10) 三种热传递综合考虑：牛顿冷却定律——面积为  $S$ 、温度为  $T$  的物体与温度为  $T_0$  的环境进行热交换，热流  $\dot{Q} = -hS(T - T_0)$ 。（不太严格，只能用作近似）

## 三、气体分子平均自由程

1、碰撞截面（散射截面）：如果气体分子 1 可以被迎面而来的另一个分子 2 所撞到，那么分子 2 质心位置的范围将对应一块横截面积，也就是碰撞截面。对于刚球模型，若两分子半径分别为  $r_1$  与  $r_2$ ，则碰撞截面  $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$ 。直径为  $d$  的同种分子间， $\sigma = \pi d^2$ 。

2、平均碰撞频率：单位时间内一个分子受到碰撞的平均次数。计算公式：

$$\bar{Z} = \frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{n \cdot \sigma \cdot \bar{v}_{12} \Delta t}{\Delta t} = n \sigma \bar{v}_{12}$$

$\bar{v}_{12}$  是平均相对速率，在统计规律下它等于分子平均速率的  $\sqrt{2}$  倍，即

$$\bar{Z} = \sqrt{2} n \sigma \bar{v} = 4 n \sigma \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = 4 \frac{p}{kT} \sigma \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = \frac{4 p \sigma}{\sqrt{\pi m k T}} = 4 p d^2 \sqrt{\frac{\pi}{m k T}}$$

\*另一种计算方法：将分子看作器壁，则  $\bar{Z} = \Gamma \cdot \sigma' = \frac{1}{4} n \bar{v}_{12} \cdot 4 \pi d^2 = \sqrt{2} n \sigma \bar{v}$ 。此时

考虑四面八方涌来的分子，则等效器壁面积是半径为  $d$  的球面的面积。

3、平均自由程：分子平均两次碰撞之间所走过的距离。计算公式：

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2} p \pi d^2}$$

4、平均自由程的实际应用：汞灯抽真空，显像管加热，以增大电子平均自由程。（注意根据上面的公式判断不同物理量对平均自由程的影响）

#### 四、气体分子碰撞概率分布

1、基本模型：一束总个数为  $N_0$  的分子从原点出发，沿  $x$  方向运动，期间不断有分子被其他分子撞开。考察当这束分子运动到  $x$  处时还未被撞开的分子数  $N$ 。

2、基本微分方程： $\frac{dN}{dx} = -KN$ 。（各个分子的运动是独立的，因此被碰的概率与  $N$  成正比）最终的解： $N = N_0 e^{-Kx}$ 。

3、碰撞概率分布函数： $P(x) = \left| \frac{dN}{N_0 dx} \right| = K e^{-Kx}$ 。它反映了在  $x$  处才受碰撞的概率分布。

4、比例系数  $K$  的确定：平均自由程是分子可不受碰撞而运动的平均路程，因此有  $\bar{\lambda} = \bar{x} = \int_0^{+\infty} x P(x) dx = \frac{1}{K}$ 。于是分布函数  $P(x) = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}}$ 。

5、残存概率：分子在  $0 \sim x$  处未受碰撞的概率。等于  $\int_x^{+\infty} P(x') dx' = e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}}$ 。可见平均自由程是分子数  $N$  下降  $\frac{1}{e}$  倍所行进的距离。

6、显像管问题：电子束在显像管中运动，最终打至荧光屏（老式电视机的原理）。电子在行进过程中会被显像管中的气体分子碰撞。考虑到电子比分子小得多也快得多，可以认为碰撞截面等于分子截面积  $\pi r^2$ ，相对运动速率等于电子速率。加热显像管的目的是增大平均自由程，让电子更多地达到荧光屏。

7、有了平均自由程，也可以定义平均两次碰撞之间的时间间隔  $\tau$ 。类似地，有碰撞时间分布  $P(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$ 。

## 五、输运系数的推导

(均是近似推导, 有很大完善空间; 取碰壁数  $\Gamma = \frac{1}{6}n\bar{v}$ )

1、基本假设: 所有穿过分界面进行输运的分子均来自于离分界面距离等于平均自由程的地方(这是取平均的结果)。

2、粘度系数: 根据动量定理, 粘滞阻力

$$f = \frac{dp}{dt} = \frac{\Gamma \cdot S dt \cdot \Delta p}{dt} = \frac{\frac{1}{6}n\bar{v} \cdot S dt \cdot m\Delta u}{dt} = \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot S \cdot m \left( -2 \frac{du}{dz} \cdot \bar{\lambda} \right) = -\frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda} \frac{du}{dz} S$$

$$\text{故 } \eta = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda}.$$

$$\begin{aligned} 3、\text{热导率: } J_T &= \frac{dQ}{Sdt} = \frac{\Gamma \cdot S dt \cdot \Delta \bar{\epsilon}_k}{Sdt} = \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot \left( -2 \frac{d\bar{\epsilon}_k}{dz} \cdot \bar{\lambda} \right) = \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot \left( -2 \frac{d\bar{\epsilon}_k}{dT} \frac{dT}{dz} \cdot \bar{\lambda} \right) \\ &= \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot \left( -2 \frac{3}{2}k \frac{dT}{dz} \cdot \bar{\lambda} \right) = -\frac{1}{2}nk\bar{v}\bar{\lambda} \frac{dT}{dz} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{对于单原子理想气体, } \kappa &= \frac{1}{2}nk\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda} \cdot \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} = \frac{1}{3}nm\bar{v}\bar{\lambda} \cdot \frac{3}{2} \frac{R}{mN_A} \\ &= \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} \cdot \frac{3}{2} \frac{R}{M} = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} \frac{C_{V_m}}{M} \end{aligned}$$

$$4、\text{扩散系数: } J_N = \frac{dN}{Sdt} = \frac{\Delta \Gamma \cdot S dt}{Sdt} = \frac{1}{6}\Delta n \cdot \bar{v} = \frac{1}{6}\bar{v} \left( -2 \frac{dn}{dz} \cdot \bar{\lambda} \right) = -\frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} \frac{dn}{dz}$$

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

$$5、\text{改写成压强、温度的式子: } D = \frac{1}{3}\bar{v} \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{kT}{\sqrt{2}p\sigma} = \frac{2}{3p\sigma} \sqrt{\frac{(kT)^3}{\pi m}}.$$

$$\text{根据上面的推导, 有 } \eta = \rho D = nmD = \frac{p}{kT} mD = \frac{2}{3\sigma} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}, \quad \kappa = \eta \frac{C_{V_m}}{M}.$$

具体的函数关系与实验有一定差距, 但可以肯定, 三个物理量均与温度正相关; 扩散系数还和压强成反比, 另两个量与压强不直接相关。

## 六、稀薄气体中的输运现象

1、前述一切输运关系式的成立条件: 气体分子浓度足够大, 可以只考虑气体分子间碰撞对应的平均自由程而不考虑分子与器壁的碰撞。

2、稀薄气体的修正: 不忽略气体分子与器壁的碰撞。于是平均碰撞频率由分子和分子、分子和器壁两部分相加而成; 由于平均速率相同, 故实际平均自由程的倒数等于分子间碰撞的平均自由程的倒数加上分子与器壁碰撞的平均自由程的倒数; 分子与器壁碰撞的平均自由程就是器壁间距(或称容器尺度、容器线度)。

3、保温杯(杜瓦瓶)的半定量分析: 内壁与外壁之间几乎真空; 认为气体分子碰到器壁之后就立即具有器壁温度对应的能量。热流密度

$$J_T = \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot \Delta \bar{\epsilon} = \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot \frac{t+r+2s}{2} k\Delta T = \frac{1}{6}n\bar{v} \cdot \frac{C_{V_m}}{N_A} \Delta T$$

其中  $\Delta T$  是瓶内部与外部的温差。设稀薄气体温度为  $T$ , 压强为  $p$ , 则

$$J_T = \frac{1}{6} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{C_{vm}}{N_A} \Delta T \propto \frac{p\Delta T}{\sqrt{T}}$$

真空度越好，则传热越慢，保温效果越好；保温效果与壁之间的厚度无关。

4、稀薄气体的黏滞现象：主要是分子与器壁的摩擦阻力。真空度越好，黏滞阻力越小。

5、稀薄气体的扩散现象：实质为泻流分子。

## 第四章 热力学第一定律

### 一、热力学过程

1、过程：系统状态随时间经历的变化。

2、准静态过程：无限慢的过程，可以认为每个时刻系统均近似为平衡态。（类似于力学中将物体无限缓慢移动，可以认为任意时刻物体均静止且受力平衡）

（1）只有准静态过程可以化成一条光滑曲线，图像上每个点都是平衡态。

（理解：非平衡态不满足  $pV = \nu RT$ 。假如压强、体积不变而温度变化，则状态点  $(p, V, T)$  在三维图上会发生沿温度轴的位移，而另两个方向不动，因此这个温度变化在  $p-V$  图中体现不出来，从而这个过程在  $p-V$  图上不能被画出。）

（2）准静态需要无限长的时间才能实现，实际不可能达到，但弛豫时间远小于过程持续时间时可以近似认为是一个准静态过程。

（3）弛豫时间的决定因素：气体分子运动速度与系统尺度。

### 二、功与热量

1、功的本质是力学作用下发生的能量转移。

（1）功产生的条件是系统状态发生变化。

（2）在非准静态中，由于系统内力会做功，所以总功难以计算。

2、准静态体积功

（1）外界对气体做的功： $dW = -(pS)dx = -pdV$ 。体积减小，做功为正，因此有一个负号；在活塞无质量时，外压就是内部气压  $p$ 。

（2）气体对外界做的功： $dW' = pdV$ 。下文中统一用  $W$  表示外界对气体的做功， $W'$  表示气体对外界的做功。

（3）总体积功： $W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$ 。

（4）一些问题中会涉及这样的说法：是气体对外界做功还是外界对气体做功？

气体对外界做功，是指气体对外界做正功， $W' > 0$ ， $W < 0$ 。

外界对气体做功，是指外界对气体做正功， $W' < 0$ ， $W > 0$ 。

因此，这里的谁对谁做功，指的是谁对谁做正功，是简化了的说法，只在题目中出现，不建议随便使用。

（5）功是过程量，不仅仅由初末状态决定，还由中间的过程决定。 $\oint dW \neq 0$ 。

3、可逆过程中的功

（1）理想气体： $pV = \nu RT$ 。

①等温： $W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1}$ 。

②等压： $W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -p(V_2 - V_1)$ 。

③等容：没有发生任何位移，做功为 0。

④绝热自由膨胀：真空中什么也没有，故不存在外压，从而外界对气体不做功。

\* (2) 范德瓦尔斯气体： $\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - vb) = \nu RT$ 。

①等温： $W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\nu RT}{V - vb} - \frac{av^2}{V^2}\right) dV = -\nu RT \ln \frac{V_2 - vb}{V_1 - vb} - av^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$ 。

②等压、等容、绝热自由膨胀：同理想气体。

(3)  $dW = -pdV$  对任意形状的气体都成立。（不是规则形状时，假设边界的每个小面积元都是一个小活塞，则仍然可以推导出相同的结论）

4、热量：高温物体传给低温物体的能量。也是过程量。（具体计算在后面）

5、功与热量的对比

	功	热量
相同点	都是过程量	
	均是等效的能量传递方式	
不同点——物理本质	通过宏观运动将能量传给分子热运动	通过分子热运动将能量传给分子热运动

### 三、热力学第一定律

1、第一类永动机的问题：不可能在不消耗能量的情况下周而复始地对外做有用功。

2、过去的功的单位—— $\text{kg}\cdot\text{m}$ （后命名为 J）；过去的热量单位——卡路里（cal，1cal 表示 1kg 水升高  $1^\circ\text{C}$  所需吸收的热量）。

(1) 热功当量  $J$ ：单位大小的功与单位大小热量的比值。单位为  $\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cal}$ 。

(2) 焦耳热功当量实验：第一个方案是用电阻加热水，计算电流做功与水吸收热量的比值；第二个方案是重物下落带动飞轮搅拌水而使水变热，计算重力做功（机械功）与水吸收热量的比值。

(3) 最终的结果： $J = 4.154\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cal}$ 。（现在的更精确结果： $1\text{cal} = 4.18\text{J}$ ）

(4) 意义：说明热量与功不是割裂的概念；“热质说”是错误的，热量不是一种物质，它与功都是能量转移的形式。

### 3、内能定理

(1) 理想气体内能的简约表达： $U = \frac{t+r+2s}{2}\nu RT = \frac{i}{2}\nu RT$ 。其中  $i = t + r + 2s$ 。

(2) 摩尔数一定的理想气体，其内能由温度唯一决定。

\* (3) 范德瓦尔斯气体的内能公式：由于要考虑分子势能，故内能与体积也有关。

全微分  $dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV$ 。由于  $\frac{\partial U}{\partial T}$  是在体积不变的情况下对温度求偏导，

故这个偏导数是定体热容。再利用  $\frac{\partial U}{\partial V} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p$ （热统中会证明）以及范德瓦

尔斯方程， $dU = C_V dT + \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dV = C_V dT + \frac{av^2}{V^2} dV$ ，从而  $U = C_V T - \frac{av^2}{V} + U_0$ 。

其中  $U_0$  是待定的积分常数。（注：范德瓦尔斯气体的定体热容默认是常数，定压热容会随体积而改变，不再是常数）

(4) 内能定理：一切绝热过程中，升高相同温度所需的功必相等，与功的形式



无关。

#### 4、热力学第一定律的数学表达

(1) 积分形式： $\Delta U = Q + W = Q - W'$ 。其中  $Q$  表示系统从外界吸收或放出的热量，吸热为正，放热为负。

(2) 微分形式： $dU = dQ + dW = dQ - pdV$ 。在热量与功的  $d$  符号上加一横是因为二者不是状态函数，虽然也是小量，但是不能像内能、体积一样定义微分，因此做一个区分。

(3) 内能变化、做功、热量的一般计算方法：内能变化利用  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$  计算（不是定体过程也可以用，只是形式上采用了定体热容的符号，或者理解成内能变化等于定体变化  $\Delta T$  对应的热量）；功利用  $W = -\int_{V_2}^{V_1} pdV$  来计算，但是要明确题目求的是哪个功（外界对气体还是气体对外界）；在功为 0 时，内能变化完全是由于热量，故热量可以直接用  $Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$  计算，否则，只能用  $Q = \Delta U - W$  间接得到。

#### 5、内能变化的计算

(1) 理想气体： $\Delta U = C_V \Delta T$ 。

(2) 范德瓦尔斯气体： $\Delta U = C_V \Delta T - av^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$ 。

#### 6、热容、焓与热量

(1) 热容的定义： $C = \frac{dQ}{dT} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ 。由于热量与过程有关，故热容与过程也有关。（气体经历不同过程时的热容不同；同一过程中不同时刻热容可能也不同。）

(2) 理想气体的吸放热

①等体过程： $Q = \Delta U = C_V \Delta T$ 。

②等温过程：内能不变，故  $Q = -W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 。由于等温过程无论怎样吸放热都无法使温度变化，故可以认为等温过程的热容为无穷大。

③等压过程： $Q = \Delta U - W = C_V \Delta T + p \Delta V = C_V \Delta T + \nu R \Delta T = \nu(C_{Vm} + R) \Delta T = \nu C_{pm} \Delta T = C_p \Delta T$ 。其中  $C_p = C_V + \nu R$  为定压热容，除以物质的量后是定压摩尔热容。（ $C_{pm} = C_{Vm} + R$ ，即等压过程热容更大，因为等压吸热时，为了升高相同的温度，相比等体过程，必须多吸收一些热量以补偿气体膨胀所做的功。）

\*定义比热容比  $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = \frac{C_{Vm} + R}{C_{Vm}}$ 。于是  $C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$ ， $C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ 。（比热容比在一般情况下都大于 1）

	$C_{Vm}$	$C_{pm}$	$\gamma$
单原子气体	$3R/2$	$5R/2$	$5/3$
刚性双原子气体	$5R/2$	$7R/2$	$7/5$
非刚性双原子气体	$7R/2$	$9R/2$	$9/7$
刚性多原子气体	$3R$	$4R$	$4/3$

④准静态绝热过程：由于不吸放热就可以使温度变化，可以认为热容等于 0。

$$\begin{aligned} \text{绝热方程的推导: } dQ = dU - dW = 0 &\Rightarrow C_V dT + p dV = C_V d\left(\frac{pV}{\nu R}\right) + p dV \\ &= C_V \frac{p dV + V dp}{\nu R} + p dV = \frac{C_p p dV + C_V V dp}{\nu R} = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{C_p}{C_V} \frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dV}{V} \Rightarrow pV^\gamma = C \end{aligned}$$

可以得知绝热做功的表达式:

$$\begin{aligned} W &= -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV = \frac{1}{\gamma-1} (C V_2^{1-\gamma} - C V_1^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma-1} (p_2 V_2^\gamma V_2^{1-\gamma} - p_1 V_1^\gamma V_1^{1-\gamma}) \\ &= \frac{1}{\gamma-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1). \text{ 这个值也等于内能变化量。} \end{aligned}$$

另外, 绝热方程还有别的等价写法:  $TV^{\gamma-1} = C$ ,  $p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C$ 。(各个  $C$  不一样)

⑤多方过程: 任意一个满足  $pV^n = C$  的过程叫做多方过程, 均有统一的做功、热容表达式。(注: 准静态过程不一定是多方过程, 压强与体积可能是比幂函数更复杂的关系)

首先,  $TV^{n-1} = C$ ,  $p^{n-1} T^{-n} = C$ 。

$$\text{做功: } W = \frac{1}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1).$$

热容:  $C_{nm} = \frac{\gamma-n}{1-n} C_{V,m}$ 。(多方过程的热容对于同一过程的不同时刻而言是一样的; 由这个表达式还可以知道, 有些过程的热容是负的, 即使吸热也无法弥补气体对外做功损失的内能。)

特殊过程的指数  $n$ : 等温过程  $n=1$  (此时的做功表达式不能用上面的式子); 等压过程  $n=0$ ; 等体过程  $n \rightarrow \infty$  (左边开  $n$  次方之后再考虑  $n$  的取值); 绝热准静态过程  $n=\gamma$ 。

(3) 范德瓦尔斯气体的吸放热

$$\text{①等温过程: } \Delta U = -a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right), \quad W = -\nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b} - a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right),$$

$$Q = \Delta U - W = \nu RT \ln \frac{V_2 - \nu b}{V_1 - \nu b}$$

$$\text{②等压过程: } Q = \Delta U - W = C_V (T_2 - T_1) - a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) + p(V_2 - V_1)$$

$$= \frac{C_V}{\nu R} \left[ \left( p + \frac{a\nu^2}{V_2} \right) (V_2 - \nu b) - \left( p + \frac{a\nu^2}{V_1} \right) (V_1 - \nu b) \right] - a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) + p(V_2 - V_1) = \dots$$

省却推导, 给出等压热容  $C_p = C_V + \frac{\nu R}{1 - \frac{2\nu a(V - \nu b)^2}{RTV^3}}$  (各个时刻的等压热容不一样)

样)

③等体过程:  $Q = C_V \Delta T = \Delta U$ . 热容量无穷大。

④绝热准静态过程:

$$dU - dW = 0 \Rightarrow \left( C_V dT + \frac{a\nu^2}{V^2} dV \right) + p dV = \frac{C_V}{\nu R} d \left[ \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) (V - \nu b) \right] + \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) dV$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{C_V}{\nu R} \left[ (V - \nu b) d \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) + \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) d(V - \nu b) \right] + \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) d(V - \nu b) \\
 &= \frac{C_V}{\nu R} (V - \nu b) d \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) + \frac{C_V + \nu R}{\nu R} \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) d(V - \nu b) = 0 \\
 &\Rightarrow \frac{d \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right)}{p + \frac{a\nu^2}{V^2}} = - \frac{C_V + \nu R}{C_V} \frac{d(V - \nu b)}{V - \nu b} \Rightarrow \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) (V - \nu b)^{\frac{C_V + \nu R}{C_V}} = C
 \end{aligned}$$

记  $p' = p + \frac{a\nu^2}{V^2}$ ,  $V' = V - \nu b$ ,  $\gamma' = \frac{C_V + \nu R}{C_V}$ , 则  $p'V'^{\gamma'} = C$ 。热容为 0。

由于  $p'V' = \nu RT$ , 同样有  $TV'^{\gamma'-1} = C$ ,  $p'^{\gamma'-1}T^{-\gamma'} = C$ 。

⑤多方过程:  $p'V'^n = C$ ,  $TV'^{n-1} = C$ ,  $p'^{n-1}T^{-n} = C$ 。

$$\begin{aligned}
 W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{C}{(V - \nu b)^n} - \frac{a\nu^2}{V^2} \right) dV \\
 &= \frac{1}{n-1} \left[ C(V_2 - \nu b)^{1-n} - C(V_1 - \nu b)^{1-n} \right] - a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\
 &= \frac{1}{n-1} (p'_2 V_2'^n V_2'^{1-n} - p'_1 V_1'^n V_1'^{1-n}) - a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = \frac{1}{n-1} (p'_2 V_2' - p'_1 V_1') - a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \\
 &= \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{n-1} - a\nu^2 \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)
 \end{aligned}$$

热容  $C_n = C_V + \frac{\nu R}{1-n}$ 。

(4) 焓:  $H = U + pV$ , 也是状态函数。(没有很明确的意义, 只是在等压条件下焓变等于吸放热)

\*理想气体的焓变: 对于任意准静态过程, 根据克拉伯龙方程, 有

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = C_V \Delta T + \nu R \Delta T = C_p \Delta T。 \quad (\text{等于等压变化 } \Delta T \text{ 时的吸放热})$$

范德瓦尔斯气体的焓变:

$$\begin{aligned}
 dH &= dU + d(pV) = C_V dT - \frac{a\nu^2}{V^2} dV + \nu R dT - \nu b dp + \frac{a\nu^2}{V^2} dV - \frac{2ab\nu^3}{V^3} dV \\
 &= C_V dT + \nu R dT - \nu b dp - \frac{2ab\nu^3}{V^3} dV = (C_V + \nu R) dT - \nu b d \left( p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) = \gamma' C_V dT - \nu b dp'
 \end{aligned}$$

$$\text{积分, } \Delta H = \gamma' C_V (T_2 - T_1) - \nu b (p'_2 - p'_1) = \gamma' C_V (T_2 - T_1) - \nu b \left( p_2 + \frac{a\nu^2}{V_2^2} - p_1 - \frac{a\nu^2}{V_1^2} \right)。$$

7、做功、内能变化的图形表示: 对于  $p-V$  图上 A 到 B 的任意理想气体准静态曲线, 其做功  $W'$  (不是  $W$ ) 是曲线下方的面积; 其次, 过 A 作一条等温线, 过 B 作一条绝热线, 二者交于点 C, 则从 C 绝热变化到 B 时, 绝热线下方的面积等于 A 到 B 的内能变化的相反数; 再利用热力学第一定律, 可以得出 A 到 B 过程中的热量。

8、绝热大气温度分布：海拔为  $z$  处，有受力关系  $dp = -\rho g dz = -\frac{pM}{RT} g dz$ ，以及绝热方程  $p^{1-\gamma} T^\gamma = C$  的微分形式  $\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T}$ 。于是  $\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$ ；设海拔为 0 处温度为  $T_0$ ，则  $T(z) = T_0 - \int_0^z \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} dz = T_0 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} z = T_0 - \frac{Mg}{C_{pm}} z$ 。

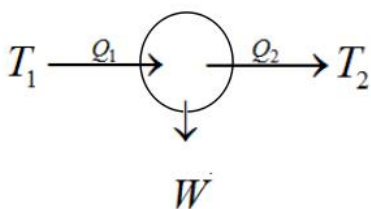
（另：空气的比热容比约为 1.4，因此  $C_{vm} \approx \frac{5}{2} R$ ）

#### 四、热机与循环

1、循环：系统经过一系列变化后又回到原先状态的过程；在坐标系中成一条封闭曲线。

2、对于准静态的循环，顺时针的循环叫正循环，系统对外做正功，吸热；反之则为逆循环，系统对外做负功，放热。

3、热机

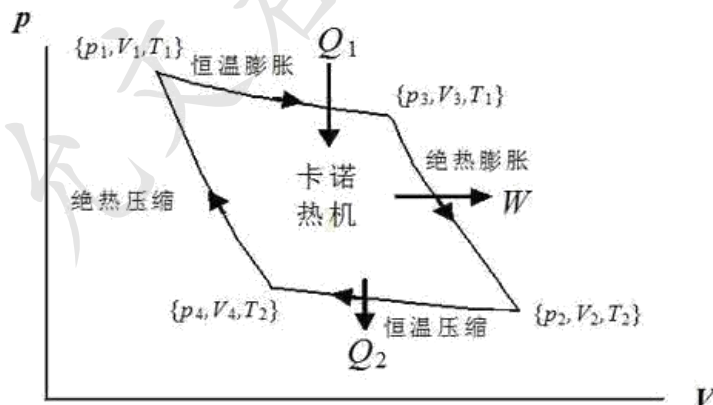


（1）基本原理：工作物质（左图圆圈中）从高温热源  $T_1$  处吸收热量  $Q_1$ ，以此为动力，向低温物质  $T_2$  放热  $Q_2$ ，对外做功  $W$ 。

（2）根据热力学第一定律： $|Q_2| + W = Q_1$ 。

（3）热机效率： $\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}$ 。

4、卡诺循环：根据以上过程设计的循环。工作物质在吸热与放热时，都经历等温过程；在变温时，均是绝热过程。（图见下页；注意绝热线比等温线陡，因为比热容比大于 1）



（1）总功：是整个曲线包围的面积。

（2）热效率：

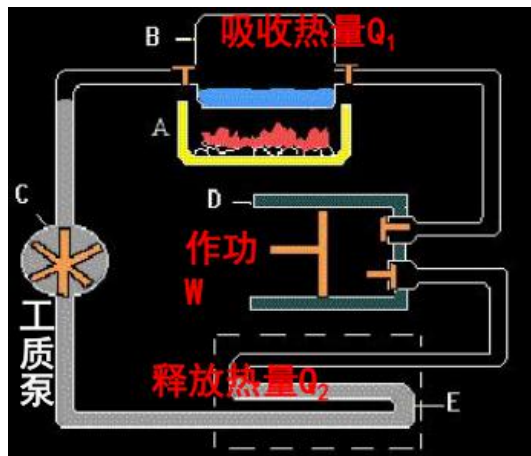
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - T_2 \ln \frac{V_2}{V_4} / T_1 \ln \frac{V_3}{V_1}$$

对于卡诺循环，有绝热方程：
$$\begin{cases} V_3^{\gamma-1} T_1 = V_2^{\gamma-1} T_2 \\ V_1^{\gamma-1} T_1 = V_4^{\gamma-1} T_2 \end{cases}$$

故  $\frac{V_2}{V_4} = \frac{V_3}{V_1}$ ，于是  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。热机效率只和热源温度有关。（提高效率的方法：

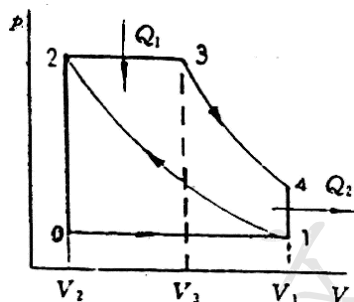
使两热源温度差距更大）

5、蒸汽机：如下图，通过加热水（ $Q_1$ ）产生的蒸汽推动活塞做功（ $W$ ）；做功后的水汽被冷凝（ $Q_2$ ），被泵抽至加热区开始下一轮循环。（蒸汽机的加热设备一般与做功设备不在一起，如老式火车）



6、内燃机：将加热工质的装置放在机器之内的热机。

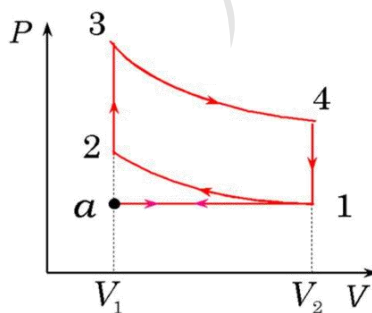
（1）奥托循环：如下图。a 为初始状态。



①循环过程：a→1（等压进气），1→2（绝热压缩），2→3（定体点火升温），3→4（绝热膨胀），4→1（等体排气），1→a（压缩扫气）。（汽油机基本原理）

②热效率：  $\eta = 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{1-\gamma}$ 。其中  $\frac{V_1}{V_2}$  称为内燃机压

缩比。由于气体压缩过度会有爆炸危险，故压缩比不可过大（一般不能超过 10），从而奥托循环实际的效率也不是很高。



（2）狄塞尔循环：属于柴油定压加热循环。

①循环过程：0→1（等压进气），1→2（绝热压缩），2→3（注入燃料，等压燃烧膨胀），3→4（燃烧后绝热膨胀），4→1（等体压缩排气），1→0（等压扫气）。

②柴油机与汽油机最大的不同：汽油机进气直接进燃料，随活塞一起被压缩、伸张，通过点火的方式燃烧；柴油机进气进的是空气，燃料只在 2→3 这一步注入，并且在高温下自燃，不需要另

外点火（压缩点火式内燃机）。

③热效率：记绝热压缩比  $K = \frac{V_1}{V_2}$ ，定压压缩比  $\rho = \frac{V_3}{V_2}$ ，则：

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} - T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}{\gamma(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{\rho T_2 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} - T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}{\gamma(\rho - 1)T_2} \\ &= 1 - \frac{\rho \left(\frac{V_3}{V_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{V_1}{V_4}\right)^{\gamma-1} - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}{\gamma(\rho - 1)} = 1 - \frac{\rho(\rho \cdot K^{-1} \cdot 1)^{\gamma-1} - K^{1-\gamma}}{\gamma(\rho - 1)} = 1 - \frac{\rho^\gamma - 1}{\gamma(\rho - 1)K^{\gamma-1}}\end{aligned}$$

注：卡车常常使用柴油，因为需要大功率热机来维持较重物体的运动。但是，这种喷燃气体的方式热效率不如汽油机高。

\*在此附上奥托内燃机的热效率计算过程：

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{C_V(T_4 - T_1)}{C_V(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} - T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}{T_3 - T_2} \\ &= 1 - \frac{T_3 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} - T_2 \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1-\gamma}\end{aligned}$$

## 7、制冷机

(1) 制冷机是热机的逆过程（热机示意图中所有箭头反向，在此不附图）。工作物质通过逆循环从低温热源  $T_2$  处吸收热量  $Q_2$ ，以外界输入的功  $W$  为动力，向高温物质  $T_1$  放热  $Q_1$ 。

(2) 制冷系数： $\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$ 。由于  $Q_2$  与  $W$  均为输入的能量，所以它们没有必然的大小关系，从而制冷系数可以大于 1 也可以小于或等于 1。

\*热效率与制冷系数在理念上的统一：热效率（或制冷系数）=  $\frac{\text{目的}}{\text{代价}}$ 。对于热机，

目的是做功，代价是必须从外界吸热；对于制冷机，目的是从低温热源处吸热使之更冷，代价是需要以外界输入的功为动力。（计算任意过程的效率或制冷系数，不宜死记公式，须从意义上理解，从而明确用哪两个量相除来做计算。）

(3) 对  $T_2$  制冷也就相当于对  $T_1$  加热，因此制冷机也叫逆热机；可以定义供热系数  $e = \frac{Q_1}{W} = \frac{W + Q_2}{W} = 1 + \varepsilon$ 。通过卡诺逆循环工作的制冷机叫做逆卡诺热机，制冷

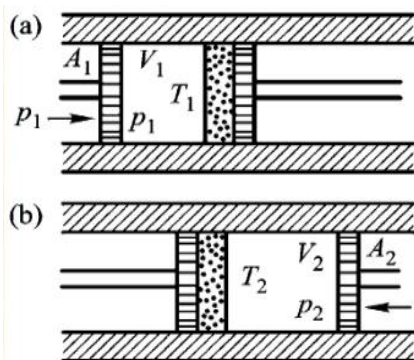
系数  $\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ 。供热系数  $e = 1 + \varepsilon = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$ 。

(4) 制冷系数大于 1 的意义：用制冷机加热高温热源的效率高于直接热传递。当  $T_1 \rightarrow T_2$  时，制冷系数趋于无穷大，此时几乎不用做功就可以实现二者的热传递。

## 8、焦耳—汤姆孙效应与节流

(1) 使物体降温的常用方法有五种：①通过温度更低的物体来冷却；②通过吸收潜热（如汽化热、吸附热、溶解热、稀释热等）来降温；③通过绝热膨胀降温；④温差电致冷；⑤节流膨胀致冷（适用于实际气体）。

(2) 节流的基本过程：用活塞推动气体经过一个多空塞。（在此讨论绝热节流）



①理想气体准静态绝热节流过程前后，状态完全不变（两边活塞做功完全抵消，气体内力不耗散能量）；实际气体由于要考虑分子势能变化，节流后的气体分子更稀疏，因此体积会膨胀。

②绝热节流是等焓过程：

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{\text{左}} + W_{\text{右}} = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\Rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \Rightarrow H_2 = H_1$$

对于范德瓦尔斯气体（比较接近实际气体），根据

前面推导的焓变表达式， $\Delta H = \gamma C_V (T_2 - T_1) - \nu b (p_2 + \frac{av^2}{V_2^2} - p_1 - \frac{av^2}{V_1^2}) = 0$ 。由于

各个量之间不是单调函数关系，故节流后气体可能升温也可能降温（压强减小，温度降低——正节流效应；压强减小，温度升高——负节流效应）。需要在合适的压强与温度范围内节流才可制冷；实际气体在常温下节流一般都可制冷。

## 第五章 热力学第二定律与熵

### 一、热力学第二定律的各种等价表述

- 1、克劳修斯表述：不能将热量从低温物体传到高温物体，而不引起其他影响。
- 2、开尔文表述：不可能从单一热源吸收热量使之完全转化为功而不引起其他影响。（内涵：功变为热的不可逆性）

(1) 不引起其他影响：必须是循环过程，且与外界的热交换为 0，对外做的功为 0；仅仅满足热量和功的总和为 0 不一定是没有影响，因为将功转为热的过程也是一种影响。

(2) 如果引起其他影响，可以从低温热源吸热放给高温热源，如制冷机。

(3) 如果一个过程不是循环，则可能会将吸热完全转为功，如等温过程。

(4) 开尔文表述要求“单一热源”，不能把吸热与放热的对象看成整体并说整体上是吸热而完全转化为功。（吸放热对象的温度可能不同，如热机工作时的高温、低温热源，它们不可以看成一个热源）

3、第二类永动机不存在：没有一个热机可以将吸的热全部用来做功而不发生放热。也即没有效率为 100% 的热机。

4、气体体积不会自动缩小而留下真空（自由膨胀不可逆）。

5、分子扩散不可逆。

6、摩擦生热不可逆（加热不会使宏观物体运动起来）。

7、两条等温线不可相交；两条绝热线不可相交；绝热线与等温线不会有两个交点。

8、总结：一切与热现象有关的自发过程均不可逆，除非有外力迫使它逆向进行。有序状态往往朝无序方向发展；有差异的状态往往朝削弱差异的方向变化。

9、证明结论 1 与 2 之间的等价性：从结论 1 推结论 2（充分性），最常见的是构造一个热机进行反证：这个热机能够违反结论 1，那么它必然违反结论 2（注意把不同的整体看作不同的热机来做分析，一些热机对外的影响在包含它的更大的热机里可能就是内部的能量交换）；然后还要反过来证明必要性，可能需要另行构造热机。如果是一个可以在  $p-V$  图上体现的过程，那么需要构造循环（比如添加一条等温线、绝热线等，使图形闭合），证明它违反热力学第二定律，如吸热完全变为功而不引起其他影响。（数学表达式的证明不是唯一的）

## 二、可逆过程与不可逆过程

1、可逆过程：系统经过一个循环可以回到初始状态，而且对外界的所有影响也消除。（不能有功转变成热量）

2、可逆过程的基本特点：一定是准静态，并且无摩擦。

3、常见不可逆过程：热传导，功变热，自由膨胀，分子扩散。

4、不可逆过程不能在状态图中画出来，因为即使画了，也不能把整个过程的能量关系很好地体现出来（内力会做功；外压可能不等于内压）。实际生活中不存在可逆过程；热机也可根据经历的循环分为可逆与不可逆热机。

5、卡诺定理：控制高温热源与低温热源一定，则在它们之间工作的不可逆热机的效率均低于可逆热机。可逆热机是这些热机中效率最高的，并且所有这些可逆

热机都具有相同的效率  $1 - \frac{T_2}{T_1}$ 。（应用：热机测温，在已知温度与未知温度间构

造可逆热机，测量吸放热， $T = \frac{Q}{Q_0} T_0$ 。）

\*回顾：奥托循环（a）热效率等于卡诺循环（c）热效率。

$$\eta_a = 1 - \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_c \quad (T_1 < T_2)$$

## 6、四种不可逆因素——判断是否可逆的首选方法

（1）耗散不可逆：耗散力做功释放热量的过程不可逆。

（2）力学不可逆：系统各部分压强差不是无穷小时，会自发向压强差无穷小变化；这个过程不可逆，即压强差无穷小的体系不能自发产生压强差。

（3）热学不可逆：温度差无穷小的各部分不能自发产生温度差。

（4）化学不可逆：某组分浓度差不是无穷小的各部分不会自发产生浓度差。

## 三、熵——热力学第二定律的数学表达形式

1、克劳修斯不等式： $\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ 。（最

后一步是总结的；此处  $Q_2 < 0$ ）当且仅当循环可逆时取等号。

2、可逆循环的特点： $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ ，也即热温商是保守的；可以定义熵的全微分

$dS = \frac{dQ}{T}$ ，从而热温商有了原函数—— $\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$ 。



### 3、任意可逆过程熵变计算公式：

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{(p_1, V_1, T_1)}^{(p_2, V_2, T_2)} \frac{dQ}{T} = \int_{(p_1, V_1, T_1)}^{(p_2, V_2, T_2)} \frac{dU + pdV}{T} = \int_{(p_1, V_1, T_1)}^{(p_2, V_2, T_2)} \frac{C_V dT + pdV}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + \int_{(p_1, V_1, T_1)}^{(p_2, V_2, T_2)} \frac{pVdV}{TV} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu R dV}{V} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}\end{aligned}$$

$$(1) \text{ 可逆等温过程: } \Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}。$$

（绝热自由膨胀前后温度不变，也可用此式）

$$(2) \text{ 可逆等容过程: } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}。$$

$$(3) \text{ 可逆等压过程: } \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_V \ln \frac{V_2}{V_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_p \ln \frac{V_2}{V_1}。$$

$$(4) \star \text{ 可逆绝热过程: } dQ \equiv 0, \text{ 故 } \Delta S = 0。 \text{（绝热过程又叫等熵过程）}$$

### 4、热力学基本方程： $dU = dW + dQ = TdS - pdV$ 。

$$\text{微分形式: } dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV。$$

5、 $T$ - $S$  图：另一种重要的状态图。图中曲线下方的面积表示过程中的热量（ $TdS = dQ$ ），向右走吸热，向左走放热。（此图中的水平线是等温线，竖直线是等熵线即绝热线。）

### 四、熵增原理

1、内容：经历绝热过程的系统，熵永不减少。可逆时熵不变；不可逆时熵增加。平衡态是熵的极大值点。（与热力学第二定律等价；另外，与外界有热量交换的体系是可以熵减的，但是将其与外界看作一个整体，这个整体的熵还是不减。）

2、熵的物理意义：表明能量的不可用程度；熵越大的体系，其能量越难被转为有用功。

3、熵的统计意义：是孤立系统无序性的量度。定义热力学概率  $W$  为一团分子空间分布的所有情况的总数，则有玻尔兹曼熵  $S = k \ln W$ 。之前的熵叫做克劳修斯熵；

二者是等价的。（另：对于  $N$  个分子的体系，可以估算  $W \approx 2^N$ ）

☆从统计学意义上说，有的过程之所以不可逆，是因为逆过程发生的概率太小

（ $1\text{mol}$  气体自发压缩的概率可以小到  $2^{-10^{23}}$ ），所以宏观上体现为不可逆。因此，以上一切对不可逆现象的讨论均是对于大量分子而言，这也就是为什么需要单独研究稀薄气体的热力学。

## 第六章 物态与相变

### 一、物态与相的概念

1、物态：物质分子的聚合状态。常见的有固、液、气三态；固态与液态统称凝聚态。英文符号上，固态（Solid）记为 s，液态（Liquid）记为 l，气态（Gas）记为 g。

### 2、三态的比较

	主导	从属	有一定形状	有一定体积
气态	分子运动	分子力	否	否
液态	分子运动+分子力	—	否	是
固态	分子力	分子运动	是	是

3、相：具有不同结构与性质的部分，即使是同一种物态、同样的化学式，也可能属于不同的相。相是比物态更细致的分类，不同相之间的转变是相变。（例如，铜与铝均是固态，二者合在一起是不同的两个相；同样是固态的氧化铝，如果是 $\alpha$ 氧化铝和 $\gamma$ 氧化铝放在一起，也是两个相。当然，如果两种物质之间已经充分扩散，使得整个体系成为均一的溶液，则这样的溶液是一个相。）

### 二、固体的性质

1、固体的基本分类：晶体与非晶体。

2、晶体：具有规则几何外形，各向异性，一定压强下有固定的熔点与熔解热；内部原子分子周期性排列，具有周期性的空间点阵，短程有序（几个相邻原子之间比较整齐），长程有序（整体上看所有原子分子都很整齐）。

3、非晶体：也叫玻璃体，不具有周期性点阵。短程有序，长程无序。

### 三、液体的性质

1、基本特点：分子排列比固体疏松，短程有序，长程无序；原子间相对位置可以变动，这是因为液体分子振幅大于固体，从而容易脱离邻近分子的束缚。

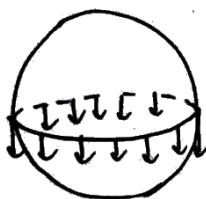
2、定居时间：原子平衡位置保持稳定、不脱离现有束缚的时间。

（1）气体分子定居时间趋于 0，固体定居时间趋于无穷大；液体则居中。

（2）定居时间影响因素：温度越低，流动性越差，粘度越大，扩散系数越小，则定居时间越长。

（3）一些定居时间很长的液体几乎没有流动性，如沥青（十年滴下一滴）。由此可见固体与液体间可能并没有明确的界限。

### 3、表面张力



（1）成因：液体表面的分子受到内部液体分子与外部气体分子的引力，前者大于后者，从而有一种抗拒拉伸的趋势；表面分子比内部分子疏松，分子引力更强，因此表面有一种横向的张紧趋势。

（2）表面张力的方向判断：与液面相切，垂直于分界线。

(3) 表面张力的大小：若在一条长为  $l$  的分界线上，表面张力处处均匀，则分界线上总的表面张力  $F = \sigma l$ 。 $\sigma$  是表面张力系数（强度量），与温度有关。

(4) 实心球形液面内外压强差：在半径  $R$  的球形液面上取一个大圆，这一圈上均有与球面相切的表面张力，合力恰好向下，这就是表面张力产生的附加压强（图中画的是上面半球受到下面的作用力）。考察加在上面这个半球上的压力，有

$$\Delta p = \frac{\sigma \cdot 2\pi R}{\pi R^2} = \frac{2\sigma}{R}。内部压强大于外部。$$



①如果这个液滴不是球体而是一般旋转体，并已知其在两个方向上的曲率半径

$R_1$  与  $R_2$ ，那么  $\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ 。对于凹陷的情况（如上图），曲率半径取负值，

此时内部压强可能小于外部。

②如果这个球是空心的（如肥皂泡），那么外部空气与外液面、内部空气与内液面的交界处都会有压强差。最终，内外压强差为  $\frac{4\sigma}{R}$ 。

(5) 表面张力的能量意义：拉伸液面，表面张力做功使分子间势能变化，这个能量使得液面面积得以扩张。 $W = \sigma \Delta S$ 。

4、浸润与不浸润：液体沾在固体表面时，表层分子受到固体分子的引力与另一边液体分子的引力。二者的大小关系不定，前者大时会浸润（将固体擦一擦，还会有液体粘附在上面），后者大时不浸润（液体流走后不会留下痕迹）。

(1) 接触角：固液接触处液面切线与固液接触面之间的夹角（液体内侧的角）。当接触角为锐角时为浸润；当接触角为钝角时为不浸润；接触角为  $0$  与  $180^\circ$ ，分别为完全浸润与完全不浸润。

(2) 实例：水黾可以站在水面上；雨伞有孔却不漏雨；荷叶上的露珠；玻璃碗中的水银珠；毛细现象。

(3) 毛细现象：将一根细管插入液体，细管中液面高度会变化，且液面会凸起或凹陷（浸润则凹陷，不浸润则凸起，与接触角有关）。

设稳定后液面高度变化为  $h$ ，则液面内外压强差与重力平衡。设液面曲率半径为  $R$ （这里以凹陷为正），细管半径为  $r$ ，接触角为  $\theta$ ，则  $R \cos \theta = r$ 。于是有

$$\text{压强关系 } \Delta p = \frac{2\sigma}{R} = \rho gh, \text{ 故 } h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}。$$

①浸润时， $\cos \theta > 0$ ，液面升高， $R > 0$ ，液面凹陷；不浸润时， $\cos \theta < 0$ ，液面降低， $R < 0$ ，液面凸起。

②管径  $r$  越小， $h$  绝对值越大，毛细现象越明显。

③毛细现象的能量来源：液体分子原先只与液体、气体分子接触，插入毛细管后开始与固体分子接触。固体分子作用能较低，因此液体与其他分子的作用能降低，多出的能量给重力势能。

#### 四、相变



1、基本名词：见上图。（“溶解”改为“熔解”）

2、比汽化热：单位质量液体汽化所需的热量。类似地，可以定义比熔解热与比升华热。

3、饱和蒸气压

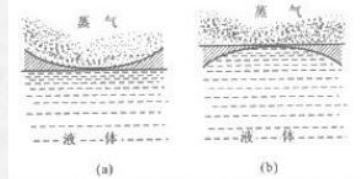
（1）汽化的微观机制：表面液体分子受液体束缚较小，容易飞出液相进入气相；与此同时，气相中的分子也会进入液相；如果前者速率大于后者，液体宏观上体现为蒸发。

（2）饱和蒸气压：当上述两种变化达到平衡时，气压达到饱和值。饱和蒸气压与温度有关，也与液面弯曲程度有关。（下图摘自吴义政老师 PPT）

##### 液面弯曲对饱和蒸气压的影响

凹液面的饱和蒸气压低

凸液面的饱和蒸气压高



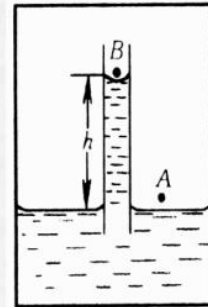
##### 饱和蒸气压与液面弧度的关系

与温度为  $T$  的热源接触的密闭容器

饱和蒸气压  $p_A > p_B$   $h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$

$$p_B = p_A \exp\left(-\frac{M_m g h}{RT}\right) \quad \ln \frac{p_B}{p_A} = -\frac{M_m}{\rho RT} \cdot \frac{2\sigma}{r}$$

对于凸液面（例如雨滴）  $\ln \frac{p_B}{p_A} = +\frac{M_m}{\rho RT} \cdot \frac{2\sigma}{r}$



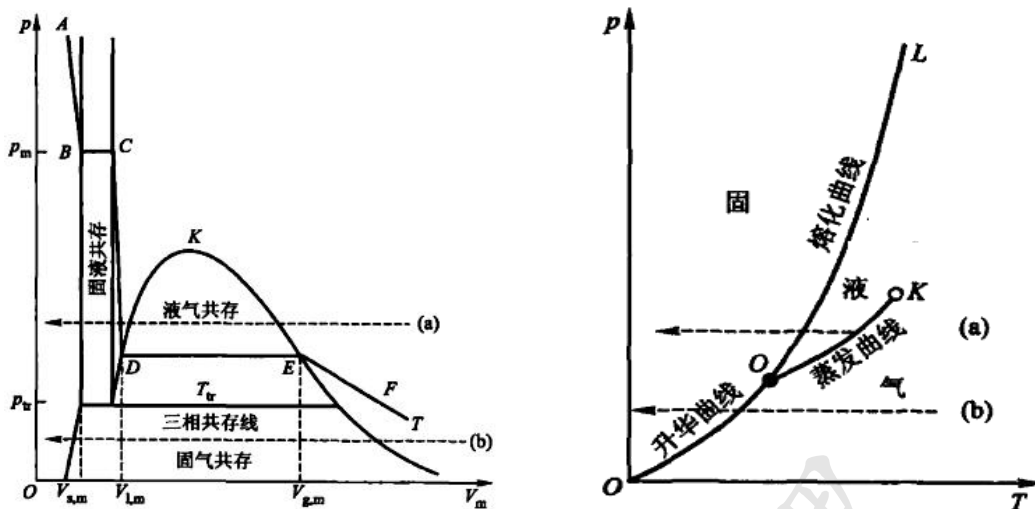
15

#### 4、相图的形成

（1）由于饱和蒸气压的存在，实际恒温气体无法无限压缩，到一定程度会发生液化。液化过程中，气体物质的量减少，体积继续缩小，但压强保持不变，这在  $p-V$  图上体现为一段水平线；随后便是对液体的压缩，由于液体难压缩， $p-V$  曲线会变陡；随后液体凝固，再次出现水平线，完全凝固后的固体压缩曲线更陡。

（2）温度升高，水平线上移且长度缩短。到某一温度以上，不再出现水平线，此时气体不能被液化。该温度称为临界温度，此时水平线缩为一个临界点，对应

临界压强与临界体积。范德瓦尔斯气体的临界摩尔体积是  $3b$ 。（固液相变有无临界温度，尚不清楚）



(3) 相图的分区：将气液相变平台的集合作为气液共存区；类似地还有固液共存区；压强过小时，固体与气体之间直接升华凝华，出现固气共存区；三个共存区相交的部分是三相共存线；其他地方只有一个相单独存在。

(4) 相图也可以体现在  $p-T$  图上。三相线变成三相点，只与物质种类有关（理想气体温度计用水三相点定标而不用凝固点定标的原因）。

## 5、克拉伯龙方程

(1) 在  $T$  与  $T+dT$  的气液共存区上构造一个小的卡诺循环：

$$\eta = 1 - \frac{T}{T+dT} = \frac{dT}{T+dT} = \frac{dT}{T} = \frac{W}{Q_1} = \frac{dp(V_g - V_l)}{L_v}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(V_g - V_l)}$$

其中  $L_v$  为汽化热。

类似地，固液相变  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(V_l - V_s)}$ ， $L_m$  为熔解热；固气相变  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T(V_g - V_s)}$ ，

$L_s$  为升华热。

(2) 由于  $V_g \gg V_l, V_s$ ，故近似地有  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{TV_g} = \frac{pL_v}{vRT^2} \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{L_v}{vR} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$ 。这

是饱和蒸气压随温度变化的关系式。

(3)  $V_g \gg V_l, V_s$ ，故  $p-T$  图上固气共存线与气液共存线斜率均大于 0；但  $V_l$  与  $V_s$  关系不定，因为一些物质在凝固点附近存在热缩冷胀现象（比如水），这样的物质固液共存线斜率小于 0，固相密度小于液相密度。

[参考资料]

[1]复旦大学物理学系吴义政老师《大学物理 A：热学》课程

[2]秦允豪. 普通物理学教程·热学（第三版）. 高等教育出版社.

允文君知识梳理