

P07

状态变量和材料属性

状态变量/状态属性：

- 描述系统的状态（例如压力 P 、体积 V 和温度 T ）。
- 状态变量通过状态方程相关联： $f(P, V, T) = 0$ 。

材料/流体属性：

- 描述材料的属性（例如粘度、密度）。

属性分类：

广延属性（**Extensive properties**）：

- 与存在的物质质量成正比。
- 例如：质量、体积、能量等。

强度属性（**Intensive properties**）：

- 与存在的物质质量无关。
- 例如：密度、粘度、压力等。

详细解释：

1. 状态变量/状态属性：

- 这些变量用于描述一个系统的当前状态。例如，压力 P 、体积 V 和温度 T 是常见的状态变量。
- 状态变量之间存在一定的关系，这种关系可以通过状态方程来表示，例如 $f(P, V, T) = 0$ 。这个方程描述了系统在不同状态下这些变量之间的相互关系。

2. 材料/流体属性：

- 这些属性用于描述材料或流体的特性。例如，粘度描述了流体的流动阻力，密度描述了单位体积内的质量。

3. 属性分类：

- 广延属性（**Extensive properties**）：
 - 这些属性与系统中物质的总量成正比。例如，质量是物质的总量，体积是物质占据的空间，能量是系统中包含的总能量。

- 强度属性（**Intensive properties**）：

- 这些属性与系统中物质的总量无关。例如，密度是单位体积内的质量，粘度是流体的流动阻力，压力是单位面积上的力。

P14

流体属性

流体行为由流体属性决定：

- 密度（Density）
- 粘度（Viscosity）
- 可压缩性（Compressibility）
- 表面效应（Surface effects）

流体的任何属性都依赖于状态变量（**P, V, T**）：

- 流体属性随状态变量变化的关系由材料定律描述。
- 依赖性较弱的属性可以视为常数。

详细解释：

1. 密度（**Density**）：

- 密度是单位体积内的质量。它是一个强度属性，与流体的总量无关。
- 密度通常用 ρ 表示，单位为 kg/m^3 。

2. 粘度（**Viscosity**）：

- 粘度是流体内部阻力的度量，描述了流体流动时的内摩擦力。
- 粘度可以分为动力粘度（dynamic viscosity）和运动粘度（kinematic viscosity），分别用 μ 和 ν 表示。

3. 可压缩性（**Compressibility**）：

- 可压缩性描述了流体在压力变化下体积变化的能力。
- 理想气体的可压缩性可以通过状态方程 $PV = nRT$ 来描述。

4. 表面效应（**Surface effects**）：

- 表面效应包括表面张力和界面现象，这些效应在微流体系统中尤为重要。
- 表面张力是液体表面收缩的趋势，通常用 γ 表示，单位为 N/m 。

5. 状态变量（**P, V, T**）：

- 压力（P）、体积（V）和温度（T）是描述流体状态的基本变量。
- 流体的任何属性都依赖于这些状态变量。例如，密度可以随温度和压力变化而变化。

6. 材料定律：

- 材料定律描述了流体属性随状态变量变化的关系。例如，理想气体定律 $PV = nRT$ 描述了气体的压力、体积和温度之间的关系。
- 对于依赖性较弱的属性，可以将其视为常数，以简化分析和计算。

P16

流体属性：粘度

动力粘度（**Dynamic viscosity**） η :

- 定义为剪切速率（shear rate）和剪切应力（shear stress）之间的比例因子，单位为帕斯卡·秒（Pa·s）。
- 公式：

$$\eta = \frac{dF/dA}{dv/dx}$$

其中：

- η 是动力粘度
- dF 是微小的力
- dA 是微小的面积
- dv 是速度变化
- dx 是位置变化
- 动力粘度是与流体“内摩擦”相关的强度属性，即流体流动的能力。
- 粘度越低，通过摩擦耗散的能量越少。

运动粘度（**Kinematic viscosity**） ν :

- 定义为动力粘度和流体密度的比率，单位为平方毫米每秒（mm²/s）。
- 公式：

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

其中：

- ν 是运动粘度
- η 是动力粘度

- ρ 是密度

详细解释：

1. 动力粘度（Dynamic viscosity） η ：

- 动力粘度是描述流体内部阻力的度量。它表示流体在流动时内部层之间的摩擦力。
- 动力粘度的单位是帕斯卡·秒（Pa·s），表示每单位面积上的力与速度梯度的比率。
- 公式 $\eta = \frac{dF/dA}{dv/dx}$ 表示剪切应力（单位面积上的力）与剪切速率（速度梯度）之间的关系。

2. 运动粘度（Kinematic viscosity） ν ：

- 运动粘度是动力粘度与流体密度的比率，表示流体在重力作用下流动的能力。
- 运动粘度的单位是平方毫米每秒（mm²/s），表示流体在单位时间内流动的距离。
- 公式 $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ 表示动力粘度与密度之间的关系。

3. 粘度的影响：

- 粘度越高，流体的流动阻力越大，流动越困难。例如，蜂蜜的粘度比水高得多，因此蜂蜜流动得更慢。
- 粘度越低，流体的流动阻力越小，流动越容易。例如，水的粘度比橄榄油低，因此水流动得更快。

P19

流体性质：可压缩性（compressibility）

定义

流体的可压缩性（compressibility） κ 定义为体积（volume）相对于压力（pressure）的相对变化（relative change），单位为[1/Pa]。

公式表示为：

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)$$

液体（Liquids）

液体几乎是不可压缩的（incompressible）。这意味着在施加压力时，液体的体积变化非常小。

气体（Gases）

气体是可压缩的（compressible）。这意味着在施加压力时，气体的体积会显著变化。

对于理想气体（ideal gas）的等温可压缩性（isothermal compressibility），根据波义耳-马略特定律（Boyle-Mariotte Law），公式为：

$$pV = \text{const.}$$

因此，可压缩性 κ 可以表示为：

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{p}$$

图示说明

- 液体：在施加力（F）后，液体的体积变化很小。
- 气体：在施加力（F）后，气体的体积显著减少。

P20

蒸发（Evaporation）

流体在气相和液相之间的转变

- 所有液体都有蒸发（evaporate）成气相的趋势。
- 所有气体都有凝结（condense）回液相的趋势。

蒸气压（Vapour pressure）

- 在一个密闭容器中，蒸发和凝结之间会达到平衡。
 - 蒸气达到饱和（saturated），即 $p_{\text{vessel}} = p_{\text{vap}} = p_{\text{sat}}$ 。
 - 蒸气压是温度依赖的（temperature dependent）。
 - 液体的沸点（boiling point）定义为饱和蒸气压等于周围大气压的温度。

图示说明

- 左图：液体表面有分子逃逸到气相，表示蒸发过程。
- 右图：气相中的分子返回液体，表示凝结过程。

P21

蒸发与沸腾的区别（Difference between evaporation and boiling）

蒸发（Evaporation）：表面现象（surface phenomenon）

- 蒸气压（vapour pressure）小于等于大气压（atmospheric pressure），即 $p_{\text{vap}} \leq p_{\text{atm}}$ 。
 - 在液体内部无法形成气泡。
 - 没有沸腾，但在液体表面发生蒸发。

沸腾（Boiling）：体积现象（volume phenomenon）

- 蒸气压（vapour pressure）大于等于大气压（atmospheric pressure），即 $p_{\text{vap}} \geq p_{\text{atm}}$ 。
 - 在液体内部形成气泡。
 - 液体的温度不能超过其沸点温度。

图示说明

- 蒸发：液体表面有分子逃逸到气相，表示蒸发过程。

- **沸腾**：液体内部和表面都有气泡形成，表示沸腾过程。

P22

流体性质： 蒸气压（Vapour Pressure）

定义

蒸气压是指气体与其液相在平衡状态下的压力。

温度依赖性

蒸气压与温度呈指数关系。可以通过安托万方程（Antoine equation）来描述：

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + T}$$

备注

- A、B 和 C 是常数（与液体有关）。
- 在沸点以上，A、B 和 C 会发生变化。
- 结果以毫米汞柱（mmHg）为单位给出。

气体混合物

在气体混合物中，每种气体对总蒸气压贡献一个分压（partial pressure）。

图示说明

右侧的图表显示了水的蒸气压随温度变化的关系。可以看到，随着温度的升高，水的蒸气压显著增加。

统计物理（Statistical Physics）

定义

统计物理提供了一个多体系统宏观性质的描述，这些宏观性质是基于微观结构（原子描述）的。

假设（Assumptions）

1. 粒子数目（Number of particles）很大（ $N \rightarrow \infty$ ）。
2. 粒子的运动学由经典力学或量子力学控制。
3. 遍历假设（Ergodic hypothesis）：
 - 粒子的运动是随机的。
 - 从微观集合中得出的平均值可以用来描述宏观性质。

图示说明

右侧的图示展示了粒子的随机运动，这些粒子的运动可以通过统计物理的方法来描述其宏观性质。

宏观视角与微观视角（Macroscopic and Microscopic View）

宏观视角（Macroscopic View，即热力学）

- 性质（Properties）：可以直接测量的性质（例如温度）。
- 最常见的一组状态变量：
 - (P, T, N) ：“等压-等温系综”（isobaric-isotherm ensemble）。

微观视角（Microscopic View，即原子描述）

- 力学定律（Force laws）：例如**Lennard-Jones 势**（Lennard Jones potential）描述粒子之间的相互作用。
- 从力学定律出发，确定粒子的运动学，并计算统计状态密度。
- 宏观性质可以从微观状态密度的平均值中得出：

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \int_{\text{all states}} E(x) dn(x) = \frac{3}{2} kT \equiv \frac{1}{2} m v_{\text{mean}}^2$$

- 最常见的一组状态变量：
 - (E, V, N) ：“微正则系综”（microcanonical ensemble）。

详细解释

宏观视角（Macroscopic View）

- 性质：在宏观视角下，我们关注的是可以直接测量的物理量，例如温度、压力和体积。这些量是系统的整体表现。
- 状态变量：最常见的一组状态变量是压力（P）、温度（T）和粒子数（N）。在等压-等温系综中，这些变量保持恒定。

微观视角（Microscopic View）

- 力学定律：在微观视角下，我们关注的是粒子之间的相互作用。例如，Lennard-Jones 势描述了粒子之间的相互作用力。
- 粒子运动学：通过力学定律，可以确定粒子的运动学行为，并计算出系统的统计状态密度。
- 宏观性质的推导：宏观性质可以通过微观状态密度的平均值来推导。例如，系统的平均动能可以通过积分所有状态的能量密度来计算。
- 状态变量：最常见的一组状态变量是能量（E）、体积（V）和粒子数（N）。在微正则系综中，这些变量保持恒定。

Examples

P29

1. 理想气体定律的推导 (Derivation of the Ideal Gas Law)

问题

如何将气体的压力 (pressure)、温度 (temperature)、体积 (volume) 和气体量 (amount of gas) 相互关联?

参数 (Parameters)

- 气体原子的数量 N (Number of gas atoms)
- 立方体的边长 L (Length of the cube)
- 原子的质量 m 和速度 v (Mass m and velocity v of the atom)

假设 (Assumptions)

1. 原子与容器壁之间的相互作用可以描述为弹性碰撞 (elastic collisions)。
2. 原子之间没有相互作用。

方法

我们考虑一个原子在 x 方向上在两个墙壁之间弹跳，并进行以下计算。

计算步骤

1. 原子撞击同一侧两次所需的时间

原子在 x 方向上撞击同一侧两次所需的时间为：

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

2. 单个原子在墙壁上施加的平均力 (在 x 方向上) 是动量的变化

单个原子在墙壁上施加的平均力 (在 x 方向上) 是动量的变化：

$$|F_{1,x}| = \left| \frac{\Delta p}{\Delta t} \right| = \left| \frac{\Delta p}{\frac{2L}{v_x}} \right|$$

3. 动量的变化是碰撞前原子动量的两倍

动量的变化是碰撞前原子动量的两倍：

$$|F_{1,x}| = \left| \frac{2p_x}{\frac{2L}{v_x}} \right| = \left| \frac{2mv_x}{\frac{2L}{v_x}} \right| = \frac{mv_x^2}{L}$$

4. 原子在墙壁上施加的力

原子在墙壁上施加的力为：

$$|F_{1,x}| = \left| \frac{mv_x^2}{L} \right|$$

5. 墙壁上的压力（P）

墙壁上的压力为：

$$|P_{1,x}| = \left| \frac{F_{1,x}}{A} \right| = \left| \frac{mv_x^2}{L^3} \right|$$

6. 假设：没有优先的运动方向

假设原子的运动没有优先方向，即：

$$v_x = v_y = v_z$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 3v_x^2$$

$$v_x^2 = \frac{1}{3}v^2$$

7. 用任意方向的速度表示压力

用任意方向的速度表示压力为：

$$|P_1| = \left| \frac{mv^2}{3L^3} \right|$$

8. 含有 N 个原子的理想气体的压力

对于含有 N 个原子的理想气体，压力为：

$$P = \frac{N \cdot mv^2}{3L^3} = N \cdot \frac{mv^2}{V} \cdot \frac{1}{3} = N \cdot \frac{(\frac{1}{2}mv^2)}{V} \cdot \frac{2}{3}$$

9. 动能的定义

根据原子的动能定义 $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$ ，可以得到：

$$P = N \cdot \frac{E_{\text{kin}}}{V} \cdot \frac{2}{3}$$

10. 总能量等于动能

由于原子之间没有相互作用，总能量等于动能：

$$P = N \cdot \frac{E}{V} \cdot \frac{2}{3}$$

11. 根据能量均分定理

根据能量均分定理，热能对应于：

$$E = \frac{3}{2}kT$$

公式总结

通过以上步骤，可以推导出理想气体定律的公式：

$$P = \frac{NkT}{V}$$

P36

2. 原子描述与连续性假设（Atomistic Description and the Continuity Assumption）

计算步骤

1. 水在一个1阿托升（1 attoliter = 10^{-18} 升）的盒子中

- 密度（Density）： $\rho = 0.998 \frac{g}{ml}$
- 摩尔质量（Molar mass）： $m_{\text{mol}} = 18g$
- 摩尔体积（Molar volume）： $V_{\text{mol}} = 18.036ml = 18.036 \times 10^9 \mu m^3$

2. 计算盒子中的分子数 N

$$N = \frac{N_a \cdot 10^{-3} \mu m^3}{V_{\text{mol}}} = \frac{6.022 \times 10^{23} \cdot 10^{-3} \mu m^3}{18.036 \times 10^9 \mu m^3} = 0.3339 \times 10^{11} = 33.39 \times 10^9$$

结论

- 连续性假设（Continuum assumption）即使在非常小的长度尺度下也是有效的。
- 对于稀薄气体或通过纳米孔的传输（ $y \ll 0.1 \mu m$ ），连续性假设不成立。

P38

3. 温度控制的主动阀（Temperature Controlled Active Valve）

问题描述（Problem Description）

- 需要什么温差才能在控制通道中产生足够的压力以关闭阀门？

建模（Modelling）

1. 如何建模几何结构？

- 需要确定阀门的几何形状，包括膜（membrane）、控制层（control layer，空气）和流体层（fluid layer）。

2. 相关参数是什么？

- 初始气压 $p_{G,0} = 1.013 \text{ bar}$
- 初始温度 $T_{G,0} = 23^\circ \text{C} = 296 \text{ K}$
- 气体常数 $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
- 初始体积 $V_{G,0} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3$
- 膜的压差 $\Delta p_{\text{membrane}} = 250 \text{ mbar}$

3. 假设哪些简化？

- 可以忽略由于膜变形引起的额外体积。

数学描述（Mathematical Description）

- 使用理想气体定律（Ideal gas law）进行描述。

求解步骤（Solving）

1. 需要克服的压力差以关闭阀门

- 膜的压差 $\Delta p_{\text{membrane}} = 250 \text{ mbar}$
- 最终气压 $p_{G,1} = 1.263 \text{ bar}$

2. 应用理想气体定律（常数 n ）

理想气体定律为：

$$pV = nRT$$

温度 T_1 的计算公式为：

$$T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR} = \frac{p_1 V_1}{p_0 V_0} \cdot T_0$$

3. 假设可以忽略额外体积

$$T_1 = \frac{126300 \text{ Pa} \cdot 2.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{101300 \text{ Pa} \cdot 2.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \cdot 296 \text{ K} = 369 \text{ K} = 95.85^\circ \text{C}$$

4. 假设膜变形导致体积增加1%

假设膜变形导致体积增加1%，则温度 T_1^* 的计算公式为：

$$T_1^* = \frac{126300 \text{ Pa} \cdot 1.01 \cdot 2.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3}{101300 \text{ Pa} \cdot 2.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3} \cdot 296 \text{ K} = 98.85^\circ \text{C}$$

图示说明

右侧的图示展示了阀门的结构：

- 膜（Membrane）：位于控制层和流体层之间。
- 控制层（Control layer，空气）：通过温度变化控制压力。
- 流体层（Fluid layer）：流体流动的区域。