

秦九豪 热学

20 页

热学 (《秦允豪》)

第一章 导论

§1 宏观描述方法和微观描述方法

热学有宏观描述方法(热力学方法)和微观描述方法(统计物理学方法)之分

热力学局限性:

1. 只适用于粒子数很多的宏观系统.

2. 主要研究平衡态性质,不能解答如何从非平衡态进入平衡态的过程.

3. 把物质看成连续体,不考虑物质的微观结构.

统计物理学局限性:

数学上遇到很大困难,不得不做出简化模型(微观模型),所得结果与实验不完全符合.

§1.2 热力学系统的平衡态

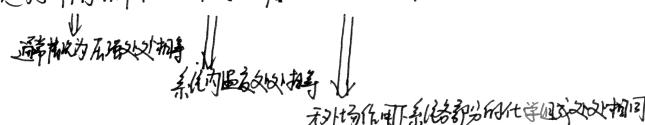
系统的状态由系统的热力学参数(压强、温度)来描述.

在不受外界条件影响下,经过足够长时间后系统必将达到一个宏观看来不随时间变化的状态,这种状态称为平衡态.

在有热流或粒子流情况下各处宏观状态均不随时间变化的状态称为稳恒态,也称稳定态或定常态,它是非平衡态.

重力场中的等温大气是平衡态.

只有在外界条件不变的情况下同时满足力学平衡条件、热力学平衡条件和化学平衡条件的系统,才不会有热流和粒子流才能处于平衡态.



判断系统是否处于平衡态的简单方法就是看系统中是否存在热流与粒子流.

只有处于平衡态的系统,才可以以热力学参数为坐标轴的状态图上一个确定的点来表示它的状态.

§1.3 温度

在微观上,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.

热力学第零定律: 在不受外界影响的情况下,只要A和B同时与C处于热平衡,即使A和B没有热接触,它们仍然处于热平衡状态,称为热平衡定律.

意义: 互为热平衡的物体之间必存在一个相同的特征——它们的温度是相同的. 同时指出了判断温度是否相同的办法.

本章的主要内容: 测温物质、固定点...、进行分度.

理想气体温标: 由密度一定气体温度计所指出, 在极限下的温标.

绝对温标(热力学温标): 不依赖测温物质, 固定温标的温标.

§1.4 物态方程

处于平衡态的某种物质的热力学参数(如压强、体积、温度)之间所满足的函数关系, 称为该物质的物态方程.

$$f_i(T_i, P_i, V_{i,m}) = 0.$$

等温压缩系数: $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, 其倒数为体积模量.

等压膨胀系数: $\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 线膨胀系数: $\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_p$, 对于各向同性近似下: $\beta_p = 3\alpha$

(相对)压缩系数: $\alpha_V = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

理想气体物态方程: $PV = \frac{m}{M} RT = \nu RT$ 能严格满足理想气体物态方程的气体是理想气体.

$P = V_1 \frac{RT}{V} + V_2 \frac{RT}{V} + \dots + V_n \frac{RT}{V} = P_1 + P_2 + \dots + P_n$ 称为混合气体物态方程, 其中 P_1, P_2, \dots, P_n 称为第*i*种气体分压.

§1.5 物质的微观模型

物质由大量分子所组成: 宏观物体是不连续的, 它由大量分子或原子(离子)所组成.

分子无规则运动: 液体或气体内部分子之间在作频繁的碰撞, 每个分子运动方向和速率都在不断地改变, 任何时候, 分子的运动速率有大有小, 运动方向也各种各样.

布朗运动并非分子的运动, 但它能间接反映出液体(或气体)内分子运动的无规则性.

分子间的吸引力与排斥力

分子吸引力作用半径约为分子直径两倍左右.

分子排斥力作用半径是两分子刚好接触时质心间的距离.

分子间相互作用力是一种电磁相互作用力, 故是一种保守力, 具有势能, 称为分子作用势能.

§1.6 理想气体微观描述的初步理论

一、分子尺寸比分子间的距离小得多而可忽略不计.

二、除碰撞的一瞬间外, 分子间互作用力可忽略不计, 分子在两次碰撞间做匀速直线运动.

三、处于平衡态的理想气体, 分子之间及分子与器壁间的碰撞是完全弹性碰撞.

四、处于平衡态的气体(不一定是理想气体)具有分子混沌性.

单位时间内碰撞在单位面积器壁上的平均分子数 $\Gamma \approx \frac{nV}{6}$

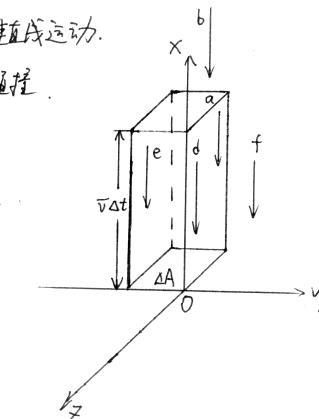
证: 设气体分子数密度为 n , 则垂直指向长3倍器壁长度运动的平均分子数 $\frac{n}{6}$

设每一个分子以 V 运动, 则 t 时间内图中 a, d, e 与 ΔA 相碰, 即体积 $(\Delta A \cdot Vt)$

中分子可以与 ΔA 相碰, 所以 t 时间内碰撞粒子数 $\Delta N = \Delta A \cdot Vt \times \frac{n}{6}$

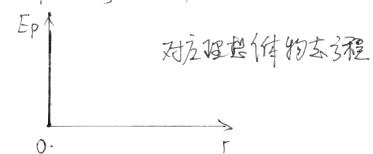
单位时间内碰撞在单位面积上的平均分子数 $\Gamma = \frac{\Delta N}{\Delta A \cdot Vt} = \frac{nV}{6}$

根据严密方法, 精确值为 $\Gamma = \frac{nV}{4}$, 只要处于平衡态气体都适用.

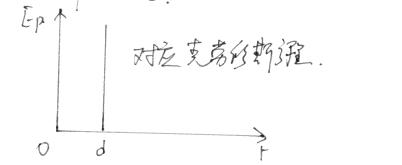


几种类型的分子作用力势能曲线

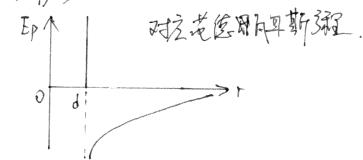
1. 体积趋于零的刚球模型.



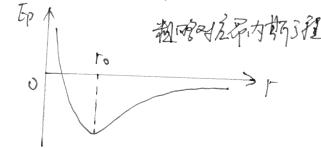
2. 刚球模型(考虑分子占有体积)



3. 莫耳兹模型.



4. 布拉顿内德-琼斯模型.



第二章 分子动理论与统计物理学

§2.1 分子动理论与统计物理学

分子动理论的主要特点：

- ①它考虑到分子与分子间、分子与器壁间频繁的碰撞，考虑到分子间有相互作用力
- ②利用牛顿定律和概率论来描述分子运动及分子碰撞的详情
- ③最终及最高目标是描述气体由非平衡态转入平衡态的过程。

统计物理学：从对物质微观结构和相互作用的认识出发，采用概率统计的方法来说明或预言由大量粒子组成的宏观物体的物理性质。

热物理学的微观理论包括：分子动理论、统计物理学、非平衡态统计

§2.2 概率论的基本知识

§2.3 麦克斯韦速率分布

$f(v)dv$ 表示单位分子中其速率介于 $v \sim v + dv$ 的分子数 dN 与总分子数 N 之比

$$f(v)dv = \frac{dN}{Ndv} \cdot dv$$

三维空间内麦克斯韦速率分布表达式为： $f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 dv \quad v \in [0, +\infty)$

说明：(1) 适用于平衡态气体。

$$(2) 只要记住 $f(v) \propto v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = V^2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ 其中 $\exp(-\frac{E}{kT})$ 称为玻尔兹曼因子，这里为动量 $\frac{1}{2}mv^2$$$

前面忽略 $\frac{1}{2}$ 为归一化系数。

三种速率：

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

平均自由程、气体分子碰撞数、气体分子之间碰撞频率

$$(2) 方均根速率： $V_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$$

分子平均动能

$$(3) 最大概率速率： $v_p = \frac{dN}{dv} \Big|_{v=v_p} = 0$ 得 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$$

比较气体的单分布曲线

$$(4) 三种速率之比： $v_p : \bar{v} : V_{rms} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.224$$$

§2.4 麦克斯韦速率分布

1. 速度空间：以速度分量 v_x, v_y, v_z 为坐标轴，以从原点向代表点所引矢量来表示分子速度方向和大小的坐标系，描述的是分子速度的大小和方向。

2. 在三维速度空间中，在 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 区间内取出体积 $dv_x dv_y dv_z$ ，其中代表点数因为 $dN(v_x, v_y, v_z)$ 。

则坐标为 (v_x, v_y, v_z) 处的速度分布概率密度为 $f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z}$

x 向速度分量概率密度为 $\frac{dN(v_x)}{N} = f(v_x) dv_x$ ； y, z 分别为 $\frac{dN(v_y)}{N} = f(v_y) dv_y, \frac{dN(v_z)}{N} = f(v_z) dv_z$

且满足 $\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v_x) dv_x \cdot f(v_y) dv_y \cdot f(v_z) dv_z$

3. 麦克斯韦速率分布表达式： $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right) \cdot dv_x dv_y dv_z = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N}$

$$(3) 向上的速率分布 $f(v_i) dv_i = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) \cdot dv_i$$$

4. 从麦克斯韦速率分布导出速率分布。

右图速度空间的球壳中速率相等。设代表点的速率度为 $D(v)$

$$\text{因此 } dN_v = D(v) \cdot 4\pi v^2 dv$$

$$\text{而 } D(v) = N f(v_x, v_y, v_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

$$\text{得 } dN_v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 dv$$

$$\text{即 } \frac{dN_v}{N} = f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 dv$$

§2.5 气体分子碰撞数及其应用

1. 利用麦克斯韦速率分布导出气体分子碰撞数

如图，在位置空间中任意确定一个B点，它的坐标为 x, y, z 。

B点必和速度矢量 $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ 对应。

只要速度矢量在 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ ($v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$) 范围内，在此时间内均可运动到 dA 面元上与之相撞。

因此，凡有在以 dA 为底， $v_x dt$ 为高，母线与 dA 平行的斜柱体中速度矢量为 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 的分子，在此时间内与 dA 碰撞。

$$\frac{dN'(v_x, v_y, v_z)}{N} = n f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \cdot v_x dt dA$$

而可以撞到 dA 面积上的 (v_x, v_y, v_z) 需满足 $v_x \in (0, +\infty), v_y, v_z \in (-\infty, +\infty)$

$$\text{因此 } N' = n \int_0^{+\infty} f(v_x) v_x dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z \cdot dA dt = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} dA dt \text{ 其中 } \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\text{因此得 } \bar{I} = \frac{N'}{dA dt} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (n \text{ 为单位体积分子数}) \quad (dI = \frac{1}{4} n v f(v) dv \text{ 速率在 } v \sim v + dv \text{ 中碰撞数为 } dI)$$

$$\text{对于理想气体，有 } P = n k T \text{ 得 } T = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

2. 气体压强公式的推导。

$v_x \sim v_x + dv_x, -\infty < v_y < +\infty, -\infty < v_z < +\infty$ 范围内的碰撞在面元 dA 上的分子数为 $dN'(v_x)$

$$\text{满足 } dN'(v_x) = n f(v_x) v_x dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z) dv_z \cdot dA dt = n f(v_x) v_x dv_x dA dt$$

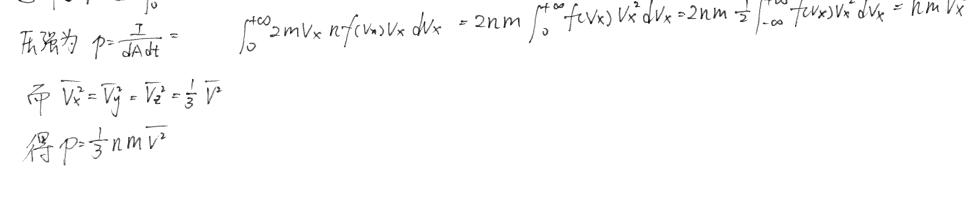
这些碰撞量为 $\Delta I(v_x) = 2m v_x dN'(v_x)$

$$\text{总冲量为 } I = \int_0^{+\infty} 2m v_x \cdot dN'(v_x)$$

$$\text{压强为 } P = \frac{I}{dA dt} = \int_0^{+\infty} 2m v_x n f(v_x) v_x dv_x = 2nm \int_0^{+\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = 2nm \cdot \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = nm \bar{v}^2$$

$$\text{而 } \bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

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



3分子(原子)速率分布

分子速率中获得的分子速率分布不同于麦克斯韦速率分布.

因为分子中的分子处于宏观运动状态.

从加热炉器壁上的小孔逸出的分子就是在加热炉内无碰撞地向小孔运动的分子.

在此时间内从孔逸出的分子数可写为 $N' = \frac{1}{4} n \bar{v} dA dt - \frac{n}{4} \int_0^\infty v f(v) dv \cdot dA dt$

分子束中速率在 $v \sim v + dv$ 范围内分子数是 $\Delta N_v = \frac{n}{4} v f(v) dv \cdot dA dt$

将麦克斯韦速率分布表达式代入, 得 $\Delta N_v = \frac{n}{4} v \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \cdot dA dt$

因此分子束速率分布 $F(v) dv = \frac{\Delta N_v}{N'} = \frac{\frac{1}{4} n \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv \cdot dA dt}{\frac{1}{4} n \times \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot dA dt}$

得 $F(v) dv = \frac{m^{\frac{3}{2}}}{2(kT)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv$.

说明: (1) 由于分子束中的分子处于宏观运动状态, 因此 $F(v) \propto f(v) \cdot v$, 得 $F(v) = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3$

(2) 分子束平均速率 $\bar{v}_{\text{束}} = \sqrt{\frac{9kT}{8m}} > \bar{v}$

分子束平均根速率 $\sqrt{\bar{v}_{\text{束}}^2} = \sqrt{\frac{4kT}{m}} > v_{\text{rms}}$

均比麦克斯韦速率分布中 \bar{v} , v_{rms} 大些. 是因为气体分子处于动态, 因而速度大的分子逸出的机会多些.

§2.6 外力场中的粒子的分布、玻耳兹曼分布.

1 等温大气压强、微粒按能量分布.

① 等温大气压强公式

如右图, 一扇高度 $z \sim z+dz$ 的薄气层受力如图.

$$PA = (P+dP)A + p(z)gA dz$$

$$\Rightarrow dP = -p(z)gA dz$$

$$\text{由 } P = \frac{PM}{RT} \Rightarrow dP = -\frac{PM}{RT} g dz$$

$$\text{积分, 有 } \int_0^P \frac{dP}{P} = -\int_0^z \frac{Mg}{kT} dz$$

$$\text{得 } P(z) = P(0) \cdot \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)$$

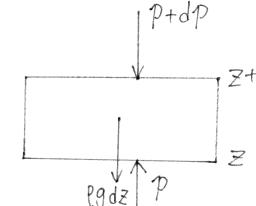
$$\text{或由 } P = n k T \text{ 得 } n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right)$$

② 等温大气压高

$$\text{定义 } H = \frac{RT}{Mg} = \frac{kT}{mg} \text{ 为大气压高.}$$

意义: (1) 在高度 $z=H$ 处大气压为 $z=0$ 处大气压强的 $\frac{1}{e}$

(2) 若海面一个大气分子都在高为环绕地球表面, 其密度与海平面处大气密度相等的一层假想的大气层, 则此大气层厚度也为 H .



2. 旋转体中粒子径向分布

同前面做法, 和分后得

$$p(r) = p(0) \cdot \exp\left(-\frac{mr^2}{2kT}\right)$$

$$n(r) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{mr^2}{2kT}\right)$$

3. 玻耳兹曼分布

玻耳兹曼因子: $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$

具有玻耳兹曼因子的分布称为玻耳兹曼分布. $\frac{n_1}{n_2} = \frac{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)}$

§2.7 能量均分定理

1. 理想气体热容

$$\text{热容定义: } C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

每摩尔物体热容称为摩尔热容 C_m , 单位质量物体的热容称为比热容 C , 则

$$C = v C_m, \quad C = mc$$

C_V : 定容热容 C_P : 定压热容.

$C_{V,m}$: 摩尔定容热容 $C_{P,m}$: 摩尔定压热容.

c_V : 比定容热容. c_m : 比定压热容.

在理想气体中, x, y, z 三个方向的平均平动能 E 都均为 $\frac{kT}{2}$

$$\text{即 } \frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_y^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_z^2 = \frac{kT}{2}$$

2. 自由度数.

单原子自由度数为 3 个; 双原子自由度数为 5 个; 三原子自由度数为 6 个.

3. 能量均分定理

能量按自由度均分定理——处于温度为 T 的平衡态的气体中, 分子热运动动能平均分配到每一个分子的每一个自由度上, 每一个分子的每一个自由度的平均动能都是 $\frac{kT}{2}$

注: (1) 能均分定理仅限于均动能, 若有分子势能, 因分子在振动, 近似认为每一振动能自由度, 平均势能和平均动能均为 $\frac{kT}{2}$. 因此若分子有 t 个平动自由度, r 个转动自由度, V 个振动自由度, 则总的平均能量 $\bar{E} = (t+r+2V) \cdot \frac{1}{2} kT$

(2) 有时自由度会发生“冻结”

(3) 能均分定理只能用于平衡态.

(4) 不仅可用于理想气体, 还用于液体、固体.

(5) 气体中, 能均分依靠分子间无规则碰撞实现; 液体和固体中, 依靠分子间强相互作用实现,

(6) 来源于分子混沌性.

4. 能量均分定理用于布朗粒子

能均分定理可用于估计布朗粒子及其他宏观粒子的无规则热运动动能.

5. 固体的热容.

晶体的热运动只能是整个群体的振动, 因此 $3NA$ 个自由度全是振动自由度.

因此固体的摩尔内能为 $U_m = 3NA \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}T = 3RT$

而晶体的摩尔热容 $C_m = \frac{\partial U_m}{\partial T} = \frac{\partial U_m}{\partial T} = 3R$, 称为杜隆-珀蒂定律.

附录. 一些定积分公式

令通式 $I(n)$ (其中 n 为零或正整数) 为定积分上下限.

$$I(n) = \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) \cdot x^n dx$$

作变量变换 $y = \alpha^{\frac{1}{2}}x$, 得 $I(n) = \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^\infty \exp(-y^2) \cdot y^n dy$

$$\text{即 } I(0) = \alpha^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty \exp(-y^2) dy$$

$$\text{可证明 } \int_0^\infty \exp(-y^2) dy = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

$$\text{故 } I(0) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{1}{2}}$$

$$\text{而 } I(1) = \alpha^{-1} \int_0^\infty \exp(-y^2) y dy = \frac{1}{2}\alpha^{-1}$$

至于其他的 $I(n)$, 可通过 $I(0)$ 或 $I(1)$ 对 α 求微商而得

$$-\frac{\partial}{\partial \alpha} I(n-2) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) \cdot x^{n-2} dx = \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) \cdot x^n dx = I(n)$$

$$\text{令 } n=2, \text{ 得 } I(2) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I(0) = -\frac{1}{2}\sqrt{\pi} \frac{\partial}{\partial \alpha} \alpha^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4}\sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{3}{2}}$$

$$I(3) = \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) \cdot x^3 dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I(1) = \frac{1}{2}\alpha^{-2}$$

$$I(4) = \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) \cdot x^4 dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I(2) = \frac{3}{8}\sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{5}{2}}$$

第二章 输运现象与分子动理论的非平衡态理论

3.1 扩散现象的宏观规律

1. 牛顿黏性定律

层流发生在雷诺数较小的流体流动中，湍流发生在雷诺数较大的流体流动中。

湍流中动量、热量和质量的传递，其传递速率比层流高几个数量级。

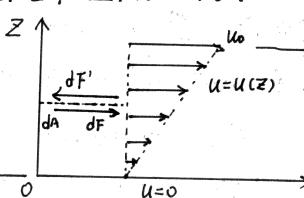
利：强化传递和反应过程。弊：极大地增加了摩擦阻力和能量损耗。

流体做层流时，通过任一平行于流速的截面两侧的相邻两层流体上作用有一对阻止它们相对“滑动”的切向作用力与反向作用力，使流动较快的一层流体减速，流动较慢的一层流体加速，称这种力为黏性力，也称内摩擦力。

各层流速不再随时间变化的流动称为定常流动。

实验测出，黏性力 F 与流速梯度方向相反且正比于速度梯度和截面积。

有 $F = -\eta \cdot \frac{du}{dz} \cdot A$ 称为牛顿黏性定律（见补充例题）



其中 η 称为黏度，且气体黏度随温度升高而增加，液体黏度随温度升高而减小。

定义：在单位时间内，相邻流体层之间所转移的沿流体层切向的定向动量为动量流密度。

在单位截面面积上转移的动量流称为动量流密度 J_p 。

$$\text{则 } J_p = \frac{dp}{Adt}$$

$$\text{由黏性力 } F = \frac{dp}{dt} = -\eta \frac{du}{dz} \cdot A$$

得 $J_p = -\eta \frac{du}{dz}$ ，表示动量总是沿流速方向输送。

黏性微观机理：高压下气体黏性就是由这种流速不同的流体层之间的定向动量的迁移产生的。

2. 汤普生定律

为使管内流体做匀速运动，必须有外力抵消黏性力，这个力就是管两端压强差 ΔP 。

长为 L ，半径为 r 的水平直圆管中不可压黏性流体（黏度为 η ），其体积流率（流量） $\frac{dv}{dt}$

有如下关系： $\frac{dv}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta L}$ 称为泊汤叶定律。

令流阻为 $R_F = \frac{8\eta L}{\pi r^4}$ ，则 $\Delta P = R_F \frac{dv}{dt}$ 类似欧姆定律。

注：(1) 流阻与 L 成正比，与 r^4 成反比。

(2) 流管串联： $R_{F\text{总}} = R_{F1} + R_{F2} + \dots + R_{Fn}$

流管并联： $\frac{1}{R_{F\text{总}}} = \frac{1}{R_{F1}} + \frac{1}{R_{F2}} + \dots + \frac{1}{R_{Fn}}$

3.2 扩散现象的宏观规律

自扩散是互扩散一种特例，是一种使发生互扩散的两种气体分子的差异量变小，使相对扩散速率趋于相等的互扩散。当物质中粒子数密度不均匀时，由于分子的热运动使分子由数密度高的地方迁移至数密度低的地方的现象称为扩散。

菲克定律认为在一维扩散的粒子流密度 J_N 与粒子数密度梯度成正比。

即 $J_N = -D \frac{dp}{dz}$ 其中 D 称为扩散系数，且负号表示粒子数向粒子数密度减少的方向扩散。

两边同乘截面面积及分子质量

$$\text{得单位时间内气体扩散的总质量 } \dot{m} = -D \frac{dp}{dz} A$$

微观机理：产生分子杂乱无章的热运动，它们在交换粒子对的同时，交换了不同种类的粒子，致使这种粒子发生宏观迁移（区别于流体由压强不均匀而产生的定向流动）。

3.3 热传导现象的宏观规律

热传递包括：①热传导 ②对流 ③辐射。

1. 傅里叶定律

热流（单位时间内通过的热量） \dot{Q} 与温度梯度 $\frac{dT}{dz}$ 及截面面积 A 成正比。

$$\text{即 } \dot{Q} = -k \cdot \frac{dT}{dz} \cdot A \text{ 其中 } k \text{ 称为热导率}$$

定义：单位时间内在单位截面面积上流过的热量为热流密度 I_T

$$\text{则 } I_T = -k \cdot \frac{dT}{dz}$$

微观机理：气体：在空间交换分子对的同时交换了具有不同热运动平均能量的分子。

② 固体和液体：局部分子较大幅度的振动使其他分子的平均振幅增加，热运动能量借助于相互连接的分子的频繁的振动逐层地传递开来。

③ 金属：主要由自由电子气体参与热传导。

2. 热欧姆定律

将 \dot{Q} 改写为 I_T ，达稳态时为 $\frac{\Delta U_T}{L}$

$$\text{因此得 } \Delta U_T = \frac{I_T}{kA} L \quad I_T = R_T I_T \text{ 其中 } R_T = \frac{L}{kA} \text{ 称为热阻, } \rho_T = \frac{1}{R_T} \text{ 称为热阻率}$$

由于与欧姆定律及电阻定律相似性，分别称两公式为热欧姆定律和热阻定律。

热阻同样满足串并联公式。

3.4 气体分子平均自由程

1. 碰撞（散射）截面

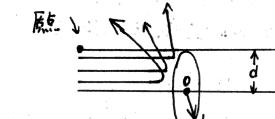
如图， r 和 d 为分子有效直径。

射向圆内粒子发生散射，射向圆外粒子不发生散射。

该圆面积 $S = \pi d^2$ 称为分子散射截面，对于刚球势，分子有效直径等于刚球直径。

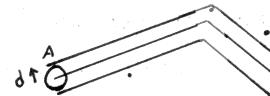
对于有效直径分别为 d_1, d_2 的两刚球分子间的碰撞，其碰撞截面为

$$S = \pi \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2$$



2. 分子间平均碰撞频率

如图除了目标分子，其余分子设为静止并认为是质点。并将目标分子截面范围扩大为分子散射截面



则只有质心位于如图圆柱内才会发生碰撞。

则单位时间内 A 分子扫出圆柱体内的平均质点数就是分子的平均碰撞频率 $\bar{\nu}$ 。因此 $\bar{\nu} = n \cdot \pi d^2 \cdot \bar{v}_{12}$ 其中 n 为分子数密度； \bar{v}_{12} 是 A 分子相对其他分子运动的平均速率。

对于同种气体， $\bar{v}_{12} = \sqrt{2} \bar{v}$

因此 $\bar{\nu} = \sqrt{2} n \bar{v} \sigma$ 其中 $\sigma = \pi d^2$

$$\text{故 } \bar{\nu} = \frac{4 \rho}{\sqrt{\pi m k T}}$$

3. 分子间相对运动速率分布

混合气体分子中质量为 m_A 的 A 种分子和质量为 m_B 的 B 种分子间的平均相对运动速率分布

$$\bar{v}_{12} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} \quad \text{其中 } \mu \text{ 为折合质量 } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{与平均速率差异仅在于分子质量不同})$$

因此用折合质量 μ 替代麦克斯韦速率分布中的分子质量 m ，得到

异种分子间相对运动速率分布（假设相对运动速率为 v_{12} ）

$$f(v_{12}) dv_{12} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{M v_{12}^2}{2kT}\right) \cdot v_{12}^2 dv_{12}$$

4. 气体分子平均自由程

分子两次碰撞之间所走过的路程称为自由程。

$$\text{平均自由程: } \bar{\lambda} = \frac{\bar{v} t}{z t} = \frac{\bar{v}}{z}$$

$$\text{得 } \bar{\lambda} = \frac{1}{\bar{\nu} n \sigma} \text{ 或 } \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \rho} \quad \text{即同种气体, } \bar{\lambda} \text{ 与 } n \text{ 成反比, 与 } \bar{v} \text{ 无关; 在温度一定时仅与压强成反比。}$$

例: 设混合气体由分子半径分别为 r_A 和 r_B 、分子质量分别为 m_A 和 m_B 的两种刚性分子 A 和 B 组成。这两种分子的数密度分别为 n_A 和 n_B 。混合气体的温度为 T 。试求出 A 分子总的平均碰撞频率、B 分子总的平均碰撞频率以及 A、B 分子各自的平均自由程。

解: A 分子的平均碰撞频率 $\bar{\nu}_A$ 是 A 分子与 A 分子的平均碰撞频率 $\bar{\nu}_{AA}$ 与 A 分子与 B 分子的平均碰撞频率 $\bar{\nu}_{AB}$ 之和, 即 $\bar{\nu}_A = \bar{\nu}_{AA} + \bar{\nu}_{AB}$

$$\bar{\nu}_{AA} = \sqrt{2} n_A \bar{v}_A \sigma_A = \sqrt{2} n_A \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} \cdot \pi (2r_A)^2$$

$$\bar{\nu}_{AB} = n_B \bar{v}_{AB} \sigma_{AB} \quad \text{其中 } \bar{v}_{AB} = \sqrt{\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}}, \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \sigma_{AB} = \frac{1}{4} \pi (d_A + d_B)^2 = \pi (r_A + r_B)^2$$

$$\bar{\nu}_A = 4\sqrt{2} \pi r_A^2 n_A \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} + \pi (r_A + r_B)^2 n_B \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_B}}, \bar{\lambda}_A = \frac{\bar{v}_A}{\bar{\nu}_A} = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi r_A^2 n_A + \pi (r_A + r_B)^2 n_B \sqrt{\frac{m_A}{m_B}}}$$

$$\bar{\nu}_B = 4\sqrt{2} \pi r_B^2 n_B \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_B}} + \pi (r_A + r_B)^2 n_A \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}}, \bar{\lambda}_B = \frac{\bar{v}_B}{\bar{\nu}_B} = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi r_B^2 n_B + \pi (r_A + r_B)^2 n_A \sqrt{\frac{m_B}{m_A}}}$$

5. 气体分子碰撞的概率分布

近似地在 $t=0$ 时刻，在 $x=0$ 处恰好都碰撞过一次的，向相同方向运动的 N_0 个分子。

分子在运动过程中不断受到背景气体碰撞，使分子逐渐减少，只要知道分子束在 x 到 $x+dx$ 范围内减少的分子束 dN 即可得到自由程分布。

近似认为 x 到 $x+dx$ 距离内所减少的分子数 $|dN|$ 与 x 处的分子数 N 成正比，也与 dx 大小成正比。

设比例系数为 k 。

$$\text{则 } -dN = KN dx \quad \text{即 } \frac{dN}{N} = -k dx$$

积分得 $N = N_0 \exp(-kx)$

$$\text{微分得 } -\frac{dN}{N} = k \exp(-kx) dx$$

$$\text{而平均自由程 } \bar{\lambda} = \int_x^\infty k \exp(-kx) dx = \frac{1}{k}$$

因此对于气体分子自由程分布，有 $\frac{N}{N_0} = \exp(-\frac{x}{\bar{\lambda}})$ 其中 N 为自由程 $x > x$ 的粒子数。

$$-\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp(-\frac{x}{\bar{\lambda}}) dx \quad \text{其中 } dN \text{ 为自由程介于 } x \sim x+dx \text{ 的粒子数。}$$

同理，近似认为 $\bar{\lambda} = \bar{v} \cdot \bar{t}$ 其中 \bar{t} 为两次碰撞经历的平均时间。

得分子按碰撞时间的概率分布公式 $\frac{N}{N_0} = \exp(-\frac{t}{\bar{t}})$ 其中 \bar{t} 表示分子束中分子数减少一半所需时间。

$$-\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\bar{t}} \exp(-\frac{t}{\bar{t}}) dt$$

§3.5 气体输运系数的导出

以下推导需满足: ① 近平衡非平衡过程 ② 足够稀薄 (理想气体) 不太稀薄 (非真空)

1. 气体摩尔度

假设每个气体分子运动速率为 \bar{v} ， Δt 时间内从上方穿过多孔面上的 ΔA 面积元

向下运动的平均分子数为 $\frac{n}{6} \cdot \Delta A \cdot \bar{v} \Delta t$ 同理向上运动的平均分子数也为 $\frac{n}{6} \Delta A \bar{v} \Delta t$

因此 [向上运动输运量] = $\frac{n}{6} \Delta A \cdot \bar{v} \Delta t \cdot m u_x(z_0 + \bar{\lambda})$

[向下运动输运量] = $\frac{n}{6} \Delta A \cdot \bar{v} \Delta t \cdot m u_x(z_0 - \bar{\lambda})$

即从下向上输运总动量：

$$[静动量传递] = \frac{1}{6} \Delta A \cdot \bar{v} \Delta t \cdot m [u_x(z_0 + \bar{\lambda}) - u_x(z_0 - \bar{\lambda})]$$

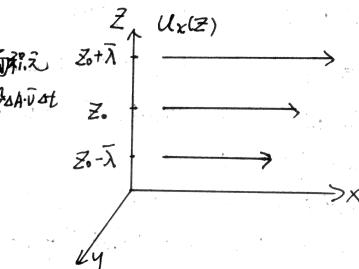
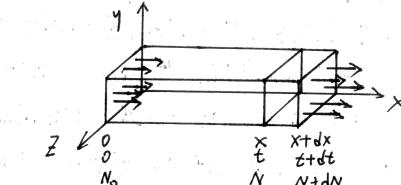
粘性力: $F = \frac{1}{6} n \bar{v} m [u_x(z_0 - \bar{\lambda}) - u_x(z_0 + \bar{\lambda})] \Delta A$

系数表示 (近似) $U(z + \bar{\lambda}) = U_x(z_0) + \left(\frac{\partial U_x}{\partial z}\right) \bar{\lambda}$; $U(z - \bar{\lambda}) = U_x(z_0) - \left(\frac{\partial U_x}{\partial z}\right) \bar{\lambda}$

$$\text{得 } F = \frac{1}{6} n \bar{v} m [-2 \left(\frac{\partial U_x}{\partial z}\right) \bar{\lambda}] \Delta A = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial U_x}{\partial z}\right) \Delta A$$

$$\text{得 } j = \frac{1}{3} n m \bar{v} \bar{\lambda}$$

$$\text{由 } \rho = n m \text{ 得 } j = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$



讨论: ①利用 $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n}$, 得 $\eta = \frac{mv}{3\sqrt{2}\sigma}$ 说明 η 与 n 无关. 若 n 加倍, 确实^{在2D平面上下交换时对数加倍,}但平均自由程也减半.

②对于刚球分子, σ 为常量. $\eta \propto \bar{v} \propto \sqrt{T}$, 对于非刚球分子, σ 随温度升高而减小.

实验证实, 近似有 $\eta \propto T^{0.7}$. η 仅与 T 有关.

③适用条件: $d \ll \bar{\lambda} \ll L$ 其中 L 为容器限度且速度梯度较小.

2. 气体热导率

$$\text{同理, 得气体热导率 } k = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \frac{C_{p,m}}{M}$$

讨论: ① n, p, \bar{v} 为气体平均温度所对应的数密度、密度及平均速率.

②与数密度 n 无关, 仅与 $T^{\frac{1}{2}}$ 有关.
③适用条件: $d \ll \bar{\lambda} \ll L$ 且速度梯度较小.

3. 气体扩散系数

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

适用条件: $d \ll \bar{\lambda} \ll L$ 且分子密度梯度比较小.

3.6 稀薄气体的输运过程

对于不满足 $d \ll \bar{\lambda} \ll L$ 的气体, 当稀薄度较高时

分子在单位时间内所经历的平均碰撞总次数 \bar{Z}_t 应是分子与分子及分子与器壁碰撞的平均次数之和

$$\text{即 } \bar{Z}_t = \bar{Z}_{mm} + \bar{Z}_{mw}$$

$$\text{由于 } \bar{\lambda}_{mm} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}_{mm}}, \bar{\lambda}_{mw} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}_{mw}}, \bar{\lambda}_t = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}_t}, \text{ 则 } \frac{1}{\bar{\lambda}_t} = \frac{1}{\bar{\lambda}_{mm}} + \frac{1}{\bar{\lambda}_{mw}}$$

$$\text{得 } \frac{1}{\bar{\lambda}_t} = \frac{1}{\bar{\lambda}} + \frac{1}{L}$$

真空可分为: ①极高真空与超高真空 ($\bar{\lambda} \gg L$) ②高真空 ($\bar{\lambda} > L$) ③中真空 ($\bar{\lambda} \ll L$) ④低真空 ($\bar{\lambda} \ll L$)

2. 稀薄气体中的热传导现象及粘性现象、扩散现象

起真空气体传热性能, 杂计与压强成正比 (与真密度成正比)

稀薄气体扩散即泻流, 要求孔的尺度 $d \ll L \ll \bar{\lambda}$

补充例题: 粘性力的特殊情况 (卢先问 4.1.43题)

在半径分别为 a, b ($a < b$), 长度为 L 的两个同心圆筒之间, 盛满粘滞系数为 η 的液体.

将外筒固定, 内筒以角速度 ω 转动, 求作用于内筒上的力偶矩.

解: 考虑 $r \sim r + dr$ 圆环部分的气体受力情况

$$\text{其合力 } F(r) = 2\pi r \eta \left(r \frac{dw}{dr} \right)$$

注: 与公式不同: $F = 2\pi r \eta \frac{dv}{dr} = 2\pi r \eta \left(\frac{dw}{dr} \right) = 2\pi r \eta \left(w \frac{dr}{dr} + r \frac{dw}{dr} \right) \neq 2\pi r \eta \left(r \frac{dw}{dr} \right)$

原因是第一项 $2\pi r \eta w \frac{dr}{dr}$ 意味着气体以恒定 w 绕轴转动, 此时没有速度梯度, 但无粘滞力.

因此此原应不做贡献.

$$\text{则 } F(r) = 2\pi r \eta r^2 \frac{dw}{dr}$$

$$\tau(r) = r F(r) = 2\pi r \eta r^3 \frac{dw}{dr}$$

由气体匀速转动, 合力矩为零, 得 $\tau(r) = \text{const.} = A$

$$\Rightarrow \frac{dw}{dr} = \frac{A}{2\pi r^3}.$$

$$0 - w = \frac{A}{2\pi r} \int_a^b r^3 dr = \frac{A}{4\pi r} \left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2} \right). \Rightarrow A = \frac{4\pi r w a^2 b^2}{b^2 - a^2}.$$

则作用于内筒上的力偶矩 $M = \tau L = 4\pi r w L \frac{a^2 b^2}{b^2 - a^2}$.

第四章 热力学第一定律

§4.1 可逆与不可逆过程

1. 准静态过程

非平衡态不能用P-V图上的点表示，非平衡过程不能用P-V图上的曲线表示，常以虚线表示。

准静态过程是一个进行得无限缓慢，以致系统连续不断地经历着一系列平衡态的过程。

条件：系统内部各部分之间及系统与外界之间始终满足力学、热学、化学平衡条件的过程才是静态过程。只要系统内部各部分（或系统与外界）间的压强差、温度差，以及同一成分在各处的浓度之间的差异分别与系统的平均压强、平均温度、平均浓度之比很小时，就可认为系统已分别满足力学、热学、化学平衡条件了。

2. 弛豫时间

处于平衡态的系统受到外界瞬时微小扰动后，若取消扰动，系统将回复到原来状态，系统所经历的这一段时间就称为弛豫时间 τ 。这类过程称为弛豫过程。

准静态要求： $\Delta t \gg \tau$

3. 可逆与不可逆过程

可逆/不可逆过程定义：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）则此过程是可逆的。
若总是找不到一个能使系统与外界同时复原的过程，则此过程不可逆。

条件：只有无耗散的准静态过程才是可逆过程。

§4.2 功和热量

1. 功是力学相互作用下的能量转移

在力学相互作用中系统和外界之间转移的能量就是功

力学相互作用中的力是一种广义力（机械力、电场力、磁场力…）功也是一种广义功（机械功、电磁功…）

注：①只有在系统状态变化过程中才有能量转移。

功与系统状态间无对应，说明功不是状态变量

②只有在广义力作用下产生了广义位移后才做了功

③在非准静态过程中，由于内部压强处处不同，且随时变化，很难计算系统对外做功。

④功有正负之分。外界对体系做功以 W 表示，气体对外做功以 W' 表示。对同一过程 $W' = -W$ 。

2. 体积膨胀功

外界对气体所做的功： $dW = -pdV$ 或 $dW' = pdV$

外界对系统做总功： $W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV$

功与变化路径有关，不是状态函数，元功 dW 不满足全微分条件，仅表示沿某一路程的无穷小变化。

理想气体几种可逆过程中功的计算

等温过程： $W = -VRT \ln \frac{V_2}{V_1} = VRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

等压过程： $W = -P(V_2 - V_1) = -PV(T_2 - T_1)$

等体过程： $W = 0$

3. 其他形式的功

① 拉伸弹簧所做功

$$\text{杨氏模量 } E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L_0}$$

$$dW = F dL$$

② 表面张力功。

在表面上任画一条线，该线两旁的液体表面之间存在相互作用的拉力，拉力方向与界面垂直。

定义：单位长度所受到的表面张力称为表面张力系数，以 γ 表示。

因此考虑到肥皂泡有上下两个表面， $F = 2\gamma L$ 。

如图向右移动金属丝 dx 距离， F 做元功为

$$F = 2\gamma L dx \Rightarrow dW = 2\gamma dA \text{ 其中 } dA = 2L dx$$

③ 可逆电池做功

$$dW = q dQ$$

④ 功的一般表达式

$$dW_i = Y_i dX_i \text{ 其中 } Y_i \text{ 为广义力, } dX_i \text{ 为广义位移}$$

广义坐标是广义量，广义量的特征是：若系统在相同情况下质量扩大一倍，则广义量扩大一倍。

广义力是强度量，强度量的特征是：若系统在相同情况下质量扩大一倍，强度量不变。

4. 热量与热质说

热学相互作用中，能量从高温物体传递给低温物体，这样传递的能量称为热量。

热量和功是系统状态变化伴随发生的两种不同的能量传递形式，是不同形式能量传递的量度，它们都与状态变化的中间过程有关，因而不是系统状态的函数。

§4.3 热力学第一定律

1. 能量守恒与转化定律

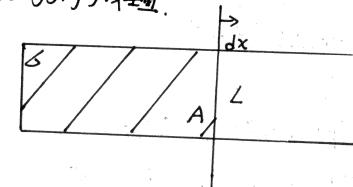
① 历史：焦耳精确测定热功当量，卡：流过1kg水所需能量， $1cal = 4.18J$ 。

德国医生迈耶第一个发表论文，阐述能量守恒原理。

德国亥姆霍兹第一次以数学形式提出了能量守恒与转化定律。

② 内容：自然界一切物体都具有能量，能量有各种不同形式，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，在转化和传递中能量的数量不变。

违背能量守恒的机械称为第一类永动机。



2. 内能定理

① 内能是状态函数

内能是系统内部所有微观粒子(例如分子、原子等)的微观的无序运动能以及总的相互作用势能两者的和.

内能是状态函数, 处于平衡态系统的内能是确定的. 内能与系统状态间有一一对应的关系.

② 内能定理

系统在从同一初态变为同一末态的绝热过程中, 外界对系统做的功是一个常量, 定为内能的改变量.

$$\text{即 } U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}}$$

因 $W_{\text{绝热}}$ 仅与初末态有关, 故内能是状态函数.

从微观结构上看包括: ① 分子及组成分子的原子的无规则热运动动能, ② 分子间作用势能

③ 分子(或原子)内电子的能量 ④ 原子核内部能量.

一般不包括整体平动机械能.

3. 热-定律数学表达式

$$U_2 - U_1 = Q + W.$$

对于无限小过程: $dU = dQ + dW$.

对于准静态: $dU = dQ - PdV$ 或 $dQ = dU + PdV$.

3.4 热容与焓

1. 定容热容与内能

定容过程 $dV = 0$ 得 $(dQ)_v = \Delta U$

利用 $C_v = \frac{\partial Q}{\partial T}$, 得

$$C_{v,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_v \text{ 且 } C_v = m C_v = v C_{v,m} \text{ 其中 } U_m \text{ 表示摩尔内能.}$$

上式表明, 任何物体在等容过程中吸收的热量等于它内能的增量.

2. 定压热容与焓

定压过程 $(dQ)_p = \Delta(U + PV)$.

定义: $H = U + PV$ 称为焓.

由于 U, P, V 均为状态函数, 因此 H 为系统状态的函数. 将 H, H_m 分别称为比焓、摩尔焓.

$$\text{则 } C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p \text{ 且 } C_p = m C_p = v C_{p,m}.$$

上式表明, 在等压过程中吸收的热量等于焓的增量.

3. 化学反应中的反应热、生成焓及赫斯定律

在等温条件下进行的化学反应吸收、放热的热量称为反应热(放热为负, 吸热为正) $\Delta_U = \Delta U = U_2 - U_1$

在等压条件下进行的化学反应吸收、放热的热量称为反应焓 $\Delta H = \Delta P = H_2 - H_1$

无特别声明情况下, 其“反应热”均指定压情况下的反应热, 并称为反应焓.

赫斯定律: 化学反应的热效应只与反应物初末态有关, 与反应中间过程无关.

3.4.5 第一定律对气体的应用

1. 理想气体内能、焦耳实验

焦耳实验 气体自由膨胀实验结果表明气体的温度总是不变, 说明该种气体内能仅是温度的函数, 与体积无关.

焦耳定律: 理想气体内能仅是温度的函数, 与体积无关.

注: 对一般气体, 内能是 V 的函数, 所以气体向真空膨胀温度变化.

$$\text{理想气体内能: } dU = v C_{v,m} dT \text{ 或 } U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} v C_{v,m} dT$$

理想气体经历的整个过程中内能的改变总是等于其初、末态温度与该过程分别相等的该气体等体过程中吸收热的热量, 这是因为内能是状态的函数, 而理想气体的内能只是温度的函数.

$$\text{理想气体焓: } dH = v C_{p,m} dT \text{ 或 } H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} v C_{p,m} dT$$

上式比对, 得 $C_{p,m} - C_{v,m} = R$ 称为道耶公式

2. 理想气体等压、等温过程

由 $dQ = v C_{v,m} dT + PdV$ 讨论以下几个过程.

① 等体过程.

特征式: $dV = 0$.

$$dQ = v C_{v,m} dT = dV \text{ 或 } Q = \int_{T_1}^{T_2} v C_{v,m} dT = \Delta U$$

② 等压过程.

特征式: $P = \text{const.}$

$$dQ = v C_{p,m} dT \text{ 或 } Q = \int_{T_1}^{T_2} v C_{p,m} dT.$$

$$dU = v C_{v,m} dT \text{ 或 } \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} v C_{v,m} dT.$$

③ 等温过程.

特征式: $T = \text{const.}$

$$Q = -W = vRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3. 绝热过程.

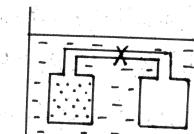
① 一般的绝热过程.

特征式: $Q = 0$.

例如, 被良好隔热材料包围的系统; 过程进行很快; 混流等.

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}}$$

任何系统(不一定是理想气体)在任何绝热过程(不一定逆)中内能的增量必等于外界对系统做的功.



②理想气体准静态绝热过程方程

特征式: $PV^{\gamma} = \text{const}$ 其中 $\gamma = \frac{C_p}{C_v, m}$ 称为定容比

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

单原子理想气体 $C_{v,m} = \frac{3}{2}R$, $\gamma = \frac{5}{3}$; 双原子理想气体 $C_{v,m} = \frac{5}{2}R$, $\gamma = \frac{7}{5}$; 三原子理想气体 $C_{v,m} = 3R$, $\gamma = \frac{4}{3}$

$$W_{\text{绝热}} = \frac{VR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma-1} : \text{外界对气体做功} = \text{气体对外做功}$$

4. 大气温度绝热递减率

设想有一团气体沿山坡缓慢上升, 由于大气压强变化较小, 近似认为等压变化

气体内能减小转化为重力势能

$$\text{因此 } C_p dT = -\bar{m} g dz$$

$$\text{得 } T(z) - T_0 = -\frac{\bar{m} g}{C_p, m} \cdot z$$

对于湿空气, 温度下降将释放汽化热.

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\bar{m} g}{C_p, m} - \frac{L_{v,m}}{C_p, m} \cdot \frac{dx_{\text{汽}}}{dz} \text{ 其中 } L_{v,m} \text{ 为水的摩尔汽化热}, x = \frac{v_{\text{汽}}}{v} \text{ 为水汽的浓度.}$$

因此当湿空气越过高山时有云雨的形成, 山背后会变成干热天气. 此现象称为焚风

5. 气体声速公式

理想气体声速公式: $C_s = \sqrt{\gamma RT}$. 仅是温度的函数.

6. 多方过程

特征式: $PV^n = \text{const}$. 其中 $n \in (-\infty, +\infty)$

当 $n=0$ 时, 等压过程.

当 $n=1$ 时, 等温过程

当 $n=\infty$ 时, 绝热过程

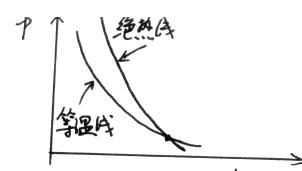
当 $n > \infty$ 时, 等体过程

$$TV^{n-1} = \text{const}, \quad \frac{P^{n-1}}{T^n} = \text{const}$$

$$W_n = \frac{VR}{n-1} (T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{n-1} \text{ 全部与绝热相同, 只需让 } n=\gamma \text{ 即可. (外界对气体做功)}$$

$$\text{多方过程摩尔热容: } C_{v,m} = C_{v,m} - \frac{R}{n-1} = C_{v,m} \cdot \frac{\gamma-n}{\gamma-1}$$

对于多方负比热容过程 ($n < 0$) 温度升高反而放热.



§4.6 热机

1. 热机 蒸汽机

在 P-V 图上顺时针循环为热机, 逆时针循环为制冷机

热机效率 $\eta_{\text{热}} = \frac{W}{Q_1}$ 其中 W 为系统对外做功, Q_1 为热机从高温热源吸收的总热量.

该系统向低温热源放出的总热量为 $|Q_2|$

$$\text{有 } |Q_1| - |Q_2| = |W|$$

$$\text{则 } \eta_{\text{热}} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

若系统有 m 个高温热源, 向低温热源, 热机向它们吸放热量分别为 Q_{1i} ($i=1, 2, \dots, m$) 及 Q_{2i} ($i=1, 2, \dots, n$)
则循环中吸的总热 Q_1 及放的总热 Q_2 分别为 $Q_1 = \sum_{i=1}^m Q_{1i}$, $Q_2 = \sum_{i=1}^n Q_{2i}$

2. 卡诺热机

循环过程由两个可逆等温及两个可逆绝热过程组成.

$$1 \rightarrow 2 \text{ 等温膨胀, 吸热. } Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$3 \rightarrow 4 \text{ 等温压缩, 放热. } Q_2 = \nu R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$2 \rightarrow 3 \text{ 绝热膨胀. } \frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$4 \rightarrow 1 \text{ 绝热压缩. } \frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

$$\text{因此 } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\text{得卡诺热机效率 } \eta_{\text{卡热}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

§4.7 焦耳—汤姆孙效应与制冷机

1. 制冷循环与制冷系数

在制冷机中, 人们关心的是从低温热源吸走的热量 $|Q_2|$. 其代价是外界必须对制冷机做功 W .

$$\text{定义制冷系数: } \eta_{\text{冷}} = \frac{|Q_2|}{W} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

$$\text{对于卡诺热机: } \eta_{\text{冷}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

2. 焦耳—汤姆孙效应.

绝热良好的管子 L 中, 装置一个对气流有较大阻滞作用的多孔物质
制成的多孔塞 H , 使气体从多孔塞左边持续不断流动到孔塞右边,
并达到稳定流动状态, 在孔塞两边维持一定的压强差.

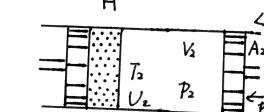
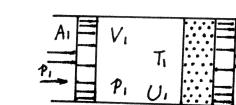
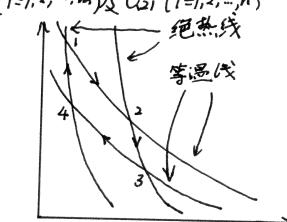
这种在绝热条件下, 高压气体经过多孔塞流到低压一边的稳定流的过程称为节流过程.

气体穿过滤塞过程中, 左侧活塞做功 $W_1 = P_1 A_1 l_1 = P_1 V_1$

同时推动右侧活塞做功 $W_2 = -P_2 A_2 l_2 = -P_2 V_2$

由于绝热过程 $Q=0$, 得 $U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$.

即 $H_1 = H_2$ 即绝热节流过程前后焓不变



一般气体在常温下节流后温度降低，称为节流制冷效应。

但对于氢气、氦气，在常温下节流后温度反而升高，称为负节流效应。

对于理想气体， T 是温度 T 的函数，节流前后温度碰。

由于节流过程是不可逆过程，它的中间状态都是非平衡态，无法用热力学参数表示中间态且无法在 PV 图上画出。

但可以利用理想气体状态方程和理想气体的物性图（如 $P-T$ 图）来分析节流过程。

理想气体节流过程的分析：

1. 节流前：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

2. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2') ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2' = nRT_1$ 。

3. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

4. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

5. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

6. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

7. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

8. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

9. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

10. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

11. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

12. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

13. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

14. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

15. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

16. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

17. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

18. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

19. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

20. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

21. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

22. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

23. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

24. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

25. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

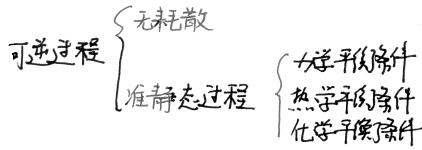
26. 节流后：设初态为 (P_1, T_1) ，末态为 (P_2, T_2) ，则有 $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT_1$ 。

第五章 热力学第二定律与熵

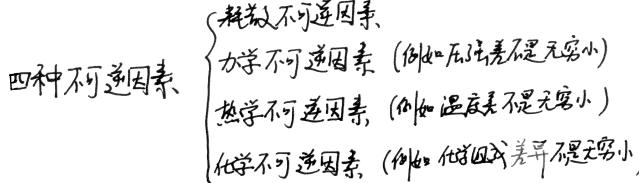
§5.1 热力学第二定律的表述及其实质

汤姆孙总结的热力学第二定律的开尔文表述：不可能从单一热源吸收热量，使之完全变为有用功而不产生其他影响。（功转化为热的不可逆性）

热力学第二定律的克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他影响。也可表述为“热量不能自发地从低温物体传到高温物体”。



因此任何一个不可逆系统必包含四种不可逆因素中的某一个或几个。



实质：在一切与热相联系的自然现象中它们自发地实现的过程都是不可逆的。

热一、热二区别：热一主要从数量上说明功与热量的等价性，热二主要从转换能量的质的方面说明功与热量的本质区别，从而揭示自然界中普遍存在的两类不可逆过程。

任何不可逆过程的出现，总伴随有“可用能量”被贬值为“不可用能量”的现象的发生。

热二、热零区别：热零不能比较尚未达热平衡的两物体间温度的高低，而热二定律却能从热量自发流动的方向判别出物体温度的高低。因此热零与热二是两个相互独立的基本定律。

§5.2 卡诺定理

1. 卡诺定理：

- 在相同的高温热源和相同的低温热源间工作的一切可逆热机其效率都相等，而与工作物质无关。
- 在相同的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可能大于可逆热机的效率。

注：①这里的热源都是温度均匀的恒温热源。

②若一可逆热机仅从某一温度的热源吸热，也向另一温度的热源放热，从而对外做功，那么这部可逆热机必然是由两个等温过程及两个绝热过程所组成的可逆卡诺机。所以卡诺定理中讲的热机就是卡诺热机。

2. 热力学温标

设由这一温标表示的在两个热源的温度分别为 Θ_1 及 Θ_2 ，在这两个热源间工作的可逆卡诺热机所吸放的热量的大小分别为 $|Q_{11}|$ 和 $|Q_{21}|$ 。

$$\text{规定有如下关系: } \frac{|Q_{21}|}{|Q_{11}|} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

这种温标称为热力学温标，也称为开尔文温标，不依赖测温物质。

§5.3 熵与熵增加原理

1. 克劳修斯等式

$$\text{对于卡诺热机: } \eta = 1 - \frac{|Q_{21}|}{|Q_{11}|} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{则: } \frac{|Q_{11}|}{T_1} - \frac{|Q_{21}|}{T_2} = 0$$

因为 $|Q_{11}|, |Q_{21}|$ 都为正。 T_1 吸热为正。 T_2 放热为负。

$$\text{因此: } Q_1 = |Q_{11}|, Q_2 = -|Q_{21}|$$

$$\text{则: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

或 $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ 其中 \oint 表示对卡诺循环的闭合路径积分。

对于任何可逆循环，可划分为无限个可逆卡诺循环。

$$\text{得: } \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T} = \oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} = 0 \text{ 即克劳修斯等式}$$

2. 熵和熵的计算

$a \rightarrow I \rightarrow b \rightarrow II \rightarrow a$ 的任意可逆循环

$$\text{按照克劳修斯等式, 有: } \oint \left(\frac{dQ}{T} \right) = \int_{a(I)}^b \left(\frac{dQ}{T} \right) + \int_{b(II)}^a \left(\frac{dQ}{T} \right) = 0$$

$$\text{由于是可逆过程, 所以: } \int_{a(I)}^b \left(\frac{dQ}{T} \right) = \int_{a(II)}^b \left(\frac{dQ}{T} \right)$$

$$\text{若对任意路径} III, \text{必有: } \int_{a(III)}^b \left(\frac{dQ}{T} \right) = \int_{a(IV)}^b \left(\frac{dQ}{T} \right) = \int_{a(IV)}^b \left(\frac{dQ}{T} \right)$$

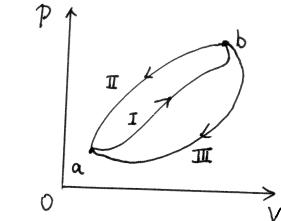
说明 $\left(\frac{dQ}{T} \right)$ 是态函数 S 的微分量，称此态函数为熵，为广延量。

$$\text{满足: } T dS = (dQ)_{\text{可逆}} \quad \text{或} \quad dS = \frac{(dQ)_{\text{可逆}}}{T}$$

$$\text{积分形式: } S_b - S_a = \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

代入热一定律, 有 $T dS = dU + P dV$ 仅适用可逆过程。

由于 T 恒大于零, 因此系统吸热时, 熵增加; 系统放热时, 熵减小。



注: ①若路径不可逆, 上式不成立

②熵是状态函数, 通常用 $S=S(T, V)$ 或 $S=S(T, P)$ 表示.

③若把初态定为参考态, 在一状态熵可写为 $S=S_0 + \int \frac{dq}{T}$ (可逆过程)

④热力学无法说明熵的物理意义.

⑤初末态均为平衡态的不可逆过程, 熵变的计算通常设计一个连接相同初、末态的任一可逆过程利用公式计算

熵变或计算出熵作为状态参数的函数表达式, 再以初末两状态参量代入计算熵的改变.

⑥以熵表示可逆过程热容

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad C_i = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_i = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_i \quad (\text{多孔过程})$$

⑦理想气体的熵

$$\text{有 } dS = \frac{dV}{T} + \frac{P}{T} dV$$

$$\text{对于理想气体 } dU = V C_V m dT, \quad P = \frac{VR}{V}$$

$$\text{得 } dS = V C_V m \frac{dT}{T} + VR \frac{dV}{V}$$

$$\text{则 } S - S_0 = V C_V m \ln \frac{T}{T_0} + VR \ln \frac{V}{V_0} \quad \text{或 } S - S_0 = V C_V m \ln \frac{T}{T_0} - VR \ln \frac{P}{P_0}$$

3. T-S 图.

$$\text{由可逆过程 } Q = \int_a^b T ds.$$

在 T-S 图任一可逆过程曲线下的面积就是在该过程中吸收的热量.

图中 a-c-b 过程吸热, b-d-a 过程放热.

整个曲线所围面积就是热机在循环中吸收的净热量, 等于对外输出净功.

T-S 图上逆时针循环曲线为制冷机, 所围面积是外界对制冷机所做净功.

4. 熵增加原理.

内容: 热力学系统从一平衡态绝热地到达另一平衡态的过程中, 它的熵永不减少. 若过程是可逆的, 则熵

不变; 若过程是不可逆的, 则熵增加.

定义: 与外界绝热的系统称为热孤立系.

有粒子出入的系统称为开系, 反之称闭系.

与外界不存在做功关系的绝热闭系称为完全孤立系, 简称孤立系.

分析: 不可逆绝热过程总向熵增加方向变化, 可逆绝热过程总沿等熵线变化. 一个热孤立系中的熵永不减小.

孤立系内部自发进行的涉及与热相联系的过程必然向熵增加的方向变化.

熵增加原理就是热力学第二定律.

对于一个绝热的不可逆过程, 其按相反次序重复的过程不可能发生, 因为在这种情况下熵将减少.

卡拉西奥多里原理: 一个物体系统的任一给定平衡态附近, 总有这样的态存在, 从给定的态出发, 不可能经过绝热过程达到 (非热均匀系统不适用) 又称热力学第二定律的卡拉西奥多里表述

5. 热力学第二定律的数学表达式

对于不可逆的闭合循环, 有 $\oint \frac{dq}{T} < 0$, 称为克劳修斯不等式

得 $\oint \frac{dq}{T} \leq 0$ (不可逆过程取不等号, 可逆过程取等号)

得 $\int_i^f \frac{dq}{T} \leq S_f - S_i$ (不可逆取不等号, 可逆取等号) 称为热力学第二定律数学表达式.

令 $dq=0$, 则 $(\Delta S)_{\text{绝热}} \geq 0$ (不可逆取不等号, 可逆取等号) 称为熵增加的数学表达式.

可逆过程的热力学第一定律 $dU = Tds - PdV$ 称为热力学的基本方程.

对于理想气体, 则 $C_V dT - Tds - PdV$

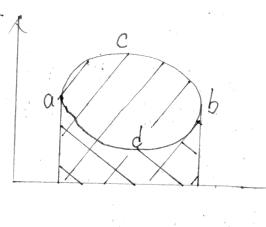
6. 熵的微观意义, 波耳兹曼关系

熵是系统微观粒子无序度大小的度量, 宏观系统的无序度是以微观状态数 W 来表示的.

通常人们把微观状态数称为热力学概率.

波耳兹曼关系: $S = k \ln W$ 其中 $k = \frac{R}{N_A}$ 为波耳兹曼常数.

热二定律微观解释: 孤立系中自发过程总是从概率小的宏观态向概率大的宏观态转化.



第六章 物态与相变

1. 弯曲液面的内外压强差： $P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ 称为拉普拉斯公式

其中表面呈凸面的曲率半径为正，表面呈凹面的曲率半径为负。

2. 表示 p-T 相图相平衡曲线微分斜率的公式称为克拉伯龙方程