

Thermodynamics

Yunhao Qin

Albert Cheung

June 28, 2024

Preface

Contents

1 导论	1
1.1 热学的研究对象及其特点	1
1.1.1 热力学的局限性	1
1.2 热力学系统的平衡态	1
1.2.1 系统与介质	1
1.2.2 平衡态与非平衡态	1
1.2.3 热力学平衡	1
1.2.4 非平衡态的宏观描述	1
1.3 温度	2
1.3.1 温度的概念	2
1.3.2 热力学第零定律	2
1.3.3 温标及建立经验温标的方法	2
1.3.4 理想气体温标	2
1.3.5 摄氏温标与华氏温标的转换	3
1.3.6 热力学温标	3
1.3.7 国际使用温标	3
1.4 物态方程	3
1.4.1 物态方程	3
1.4.2 体膨胀系数、压缩系数、压强系数	3
1.4.3 理想气体物态方程	4
1.4.4 混合理想气体物态方程	5
1.5 物质的微观模型	5
1.5.1 阿伏伽德罗常数	5
1.5.2 电解法测定阿伏伽德罗常量对电荷量的定义	5
1.5.3 分子热运动, 涨落	5
1.5.4 分子间的吸引力与排斥力	5
1.6 理想气体微观描述的初级理论	5
1.6.1 理想气体的微观模型	5
1.6.2 分子泻流数	6
1.6.3 理想气体压强公式	6
1.6.4 理想气体物态方程的另一形式	7
1.6.5 温度的微观意义	7
1.7 分子间作用力势能与真实气体物态方程	7
1.7.1 分子相互作用势能	7
1.7.2 分子碰撞有效直径、固体分子热运动、固体热膨胀	7
1.7.3 固体热膨胀的微观解释	7
1.7.4 范德瓦尔斯方程	8
1.7.5 昂内斯方程	9
1.7.6 几种典型的分子作用力曲线	9

2	分子动理学理论的平衡态理论	11
2.1	概率论的基本知识	11
2.1.1	等概率性与概率的基本性质	11
2.1.2	均方偏差	11
2.1.3	概率分布函数	11
2.2	麦克斯韦速率分布	12
2.2.1	麦克斯韦速率分布	12
2.2.2	几点说明	12
2.2.3	三种速率	12
2.3	麦克斯韦速度分布	13
2.3.1	相对于 v_p 的 (麦克斯韦) 速度分量分布与速率分布 误差函数	13
2.3.2	由麦克斯韦速度分布导出气体分子碰壁数	14
2.3.3	绝对零度时金属中自由电子点速度分布与速率分布 (费米球)	14
2.3.4	气体泻流数 (碰壁数) 的严密导出	15
2.3.5	气体压强公式的导出 简并压强	15
2.3.6	分子 (原子) 束速率密度	16
2.3.7	热电子发射	16
2.4	外力场中自由粒子的分布 玻尔兹曼分布	16
2.4.1	等温大气压强公式 悬浮微粒按高度分布	16
2.4.2	旋转体中粒子径向分布	17
2.5	玻尔兹曼分布	17
2.6	能量均分定理	18
2.6.1	理想气体热容	18
2.6.2	自由度与自由度数目	18
2.6.3	能量均分定理	18
2.6.4	能量均分定理用于布朗粒子	19
2.6.5	固体的热容 杜隆-珀蒂定律	19
2.7	重要的定积分公式	19
3	输运现象与分子动理学理论的非平衡态理论	20
3.1	黏性现象的宏观规律	20
3.1.1	牛顿黏性定律 层流 湍流与混沌	20
3.1.2	泊肃叶定理 管道流阻	21
3.1.3	斯托克斯定律	21
3.2	扩散现象的宏观规律	22
3.2.1	自扩散与互扩散	22
3.2.2	菲克定律	22
3.2.3	看作布朗粒子运动的扩散公式	22
3.3	热传导现象的宏观规律	23
3.3.1	傅里叶定律 线性输运与非线性输运	23
3.3.2	热欧姆定律	23
3.4	对流传热	23
3.4.1	自然对流与受迫对流	23
3.4.2	牛顿冷却定律	24

3.5	气体分子平均自由程	24
3.5.1	碰撞（散射）截面	24
3.5.2	分子间平均碰撞频率	24
3.5.3	气体分子间相对运动速率分布	24
3.5.4	气体分子平均自由程	25
3.6	气体分子的碰撞分布	25
3.6.1	气体分子的自由程分布	25
3.6.2	气体分子碰撞时间的概率分布	25
3.7	气体输运系数的导出	25
3.7.1	气体黏度	25
3.7.2	气体的热导率与扩散系数	26
3.8	稀薄气体的输运过程	26
3.8.1	真空	26
3.8.2	稀薄气体中的热传导现象及黏性现象	27
4	热力学第一定律	28
4.1	可逆与不可逆过程	28
4.1.1	准静态过程	28
4.1.2	弛豫时间	28
4.1.3	可逆过程	28
4.2	功和能量	28
4.2.1	体积膨胀功	28
4.2.2	其它形式的功	29
4.3	热力学第一定律	29
4.3.1	内能定理	29
4.3.2	热力学第一定律的数学表达式	29
4.4	热容与焓	30
4.4.1	定容热容与内能	30
4.4.2	定压热容与焓	30
4.5	第一定律对气体的应用	30
4.5.1	理想气体的内能·焦耳定律	30
4.5.2	理想气体的等体、等温、等压、绝热过程	31
4.5.3	多方过程	32
4.5.4	理想气体热力学过程的主要公式	33
4.6	热机	34
4.6.1	热机	34
4.6.2	卡诺热机	34
4.7	焦耳-汤姆孙效应与制冷机	35
4.7.1	制冷循环和制冷系数	35
5	热力学第二定律与熵	36
5.1	热力学第二定律的表述及其实质	36
5.1.1	热力学第二定律的两种表述极其等效性	36
5.1.2	利用四种不可逆因素判别可逆、不可逆	36
5.2	卡诺定理	36
5.3	熵与熵增加原理	36

5.3.1	克劳修斯不等式	36
5.3.2	熵和熵的计算	37
5.3.3	温熵图	38
5.3.4	熵增加原理	38
5.3.5	玻尔兹曼关系	38
6	Appendix	39
6.1	四个重要常量	39
6.2	导论	39
6.3	分子动理学理论的平衡态理论	39
6.4	输运现象与分子动理学理论的非平衡态理论	41
6.5	热力学第一定律	43
6.6	热力学第二定律与熵	45

1 导论

1.1 热学的研究对象及其特点

1.1.1 热力学的局限性

1. 它只适用于粒子数很多的宏观系统
2. 它主要研究物质在平衡态下的性质
3. 它把物质视为连续体，不考虑物质的微观结构

1.2 热力学系统的平衡态

1.2.1 系统与介质

热学所研究的对象称为**热力学系统 (thermodynamic system)**，而与系统存在密切联系的系统以外的部分称为**外界或介质 (medium)**。

1.2.2 平衡态与非平衡态

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上看来不随时间变化的状态，这种状态称为**平衡态 (equilibrium state)**。

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 (stable state)**，也称为稳态或定态。

判断平衡态与**非平衡态 (non-equilibrium state)** 的方法是检查系统是否存在热流或粒子流。热流和粒子流都是由系统变化后系统受到的外界影响引起的。

1.2.3 热力学平衡

在外界条件不变的情况下同时满足力学平衡条件、热学平衡条件和化学平衡条件的系统不会存在热流和粒子流，这样的系统处于平衡态。其中

1. 力学平衡条件：系统内部各组分之间、系统与外界之间达到力学平衡。在通常（例如在没有外场的情况下），力学平衡反映为压强处处相等。
2. 热学平衡条件：系统内部温度处处相等。
3. 化学平衡条件：在无外场作用下系统各部分的化学组分处处相同。

系统处于平衡态的充分条件是系统中不存在热流和粒子流。处于平衡态的系统，可以用时间独立的宏观坐标（热力学坐标）描述它的热力学状态。

1.2.4 非平衡态的宏观描述

对于接近平衡态的非平衡系统，即**近平衡态 (near equilibrium state)**，其有两种情况。情况一，可将其分为多个**子系 (subsystem)**，这些子系宏观足够小、微观足够大。我们称这样的系统处于**局部平衡 (local equilibrium)**，这一局域平衡与后者不同。这些子系热力学参量的集合就描述了系统在 t 时刻的非平衡

态。情况二, 整个系统未达到平衡态, 但其中某些自由度却已各自处于热平衡, 则对于每一个已处于平衡的自由度来说, 已处于**局域平衡 (local equilibrium)**。

1.3 温度

1.3.1 温度的概念

微观上, **温度 (temperature)** 是处于热平衡系统的微观粒子热运动强弱程度的量度。宏观上, 温度是决定两个或多个系统间存在热平衡的状态常量。

1.3.2 热力学第零定律

福勒 (R. H. Fowler) 于 1939 年提出**热力学第零定律 (the zero law of thermodynamics)**:

在不受外界条件的影响下, 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, 这种规律被称为热平衡定律, 也称为**热力学第零定律**。

需要说明, 热力学第零定律只能说明物体之间是否处于热平衡, 而不能比较尚未达到热平衡的物体之间温度的高低。

热力学第零定律不仅给出了温度的概念, 而且指出了判断温度是否相同的方法。热力学第零定律的实质, 是指出温度这个态函数存在的合法性。一切互为热平衡的物体都具有相同的温度, 这是温度计测温的依据。

1.3.3 温标及建立经验温标的方法

温度的数值表示法就是**温标 (temperature scale)**。

一般来说, 任何物质的任何属性, 只要它随冷热程度发生单调的、显著的改变, 都可被用来计量温度。这类温标称为**经验温标 (experimental temperature scale)**。

建立一种经验温标需要三个要素:

1. 选择某种测量物质, 确定它的测温属性
2. 选定固定点
3. 进行分度

1.3.4 理想气体温标

理想气体分度公式 (定体):

$$T(p) = 273.16K \cdot \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (1.1)$$

其中 p_{tr} 是该气体温度计在水的三相点时的压强。

定压:

$$T(p) = 273.16K \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} \quad (1.2)$$

三相点 (triple point) 是指同一化学纯物质的气、液、固三相能同时平衡共存的唯一状态，国际上规定水的三相点温度是 $T = 273.16K$ 。

由定容气体温度计所定出的低压极限下的温标称为理想气体温标。在理想气体温标的适用范围内，理想气体温标和热力学温标完全一致。

1.3.5 摄氏温标与华氏温标的转换

摄氏温标 (Celsius thermometric scale) 与华氏温标 (Fahrenheit thermometric scale) 的换算如下：

$$t_F = \left[\frac{9}{5} t_C + 32 \right] ^\circ F \quad (1.3)$$

1.3.6 热力学温标

绝对温标或热力学温标 (absolute temperature scale or thermodynamic temperature scale) 是国际上规定的基本温标。它的单位是开尔文, K (Kelvin)。

1.3.7 国际使用温标

国际实用温标 (international practical temperature scale, IPTS) 是各国之间协议性的温标。国际温标 (1990) 可分别以热力学温度 T_{90} 及摄氏温度 T_{90} 表示：

$$t_{90} = (T_{90} - 273.15K) ^\circ C / K \quad (1.4)$$

1.4 物态方程

1.4.1 物态方程

处于平衡态的某种物质的热力学参量 (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 (equation of state)**。

物态方程中都显含温度 T 。

1.4.2 体膨胀系数、压缩系数、压强系数

等温压缩系数 (isothermal compressibility coefficient)：

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.5)$$

它表示在温度不变的条件下对系统压缩时，单位压强的变化所引起的系统相对体积的变化率，其倒数为**体积模量 (bulk modulus)**。它是单位体积下，体积对压强变化的响应率；由于它描述的是压缩过程，因此具有在定义上带有负号。

等压体膨胀系数 (isobaric mean volume expansion coefficient)

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.6)$$

它是单位体积下，体积对压强变化的响应率。或者说，是单位温度引起的相对体积变化率。

(相对) 压强系数 (pressure coefficient)

$$\alpha_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.7)$$

它表示在体积不变的情况下，单位温度所引起的压强相对变化。

物体在体积增大的同时必然伴随其线度的改变，这一性质是由线膨胀系数 α 来表示的：

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

在一级近似下，体膨胀系数有

$$\beta_p = 3\alpha \quad (1.9)$$

1.4.3 理想气体物态方程

分别在 1662 年和 1679 年，英国科学家玻意耳和法国科学家马略特分别独立提出了玻意耳-马略特定律 (Boyle-Mariotte law)：

$$pV = C \quad (1.10)$$

盖吕萨克定律 (Gay-Lussac)：

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1.11)$$

查理定律 (Charles law)：

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1.12)$$

联立以上三个气体实验定律，得到理想气体物态方程 (idea gas equation (of state))：

$$\frac{pV}{T} = C \quad (1.13)$$

进一步可得

$$pV = \nu RT \quad (1.14)$$

其中的 R 是摩尔气体常量 (molar gas constant)

$$R = 8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \quad (1.15)$$

能严格满足理想气体物态方程的气体是理想气体。实际情况下，方程严格成立的条件是 $p \rightarrow 0$ 。

1.4.4 混合理想气体物态方程

$$pV = (\sum \nu_i)RT \quad (1.16)$$

$$p = \sum \nu_i \frac{RT}{V} = \sum p_i \quad (1.17)$$

Eq.(1.14) 称为混合理想气体物态方程 (**mixed ideal gas equation (of state)**), Eq.(1.15) 是英国科学家道尔顿在 1802 年在实验中发现的**道尔顿分压定律 (Dalton's law of partial pressure)**。

道尔顿分压定律严格成立的条件同样也是 $p \rightarrow 0$ 。

1.5 物质的微观模型

1.5.1 阿伏伽德罗常数

阿伏伽德罗常数 (**Avogadro constant**) 如下:

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \quad (1.18)$$

1.5.2 电解法测定阿伏伽德罗常量对电荷量的定义

习惯上把实验精确测出的每析出 1g 氢气所需的电荷量称为一个**法拉第 (Faraday, 1791-1867) 常量 F** 。

$$F = N_A e = 9.65 \times 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.5.3 分子热运动, 涨落

统计平均值的偏差称为**涨落 (fluctuation)**。或者, 统计平均值的均方偏差称为相对涨落或简称涨落:

$$\frac{[\Delta N^2]^{1/2}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (1.19)$$

1.5.4 分子间的吸引力与排斥力

只有当分子质心相互接近到某一距离内, 分子间的相互吸引力才较显著, 我们把这一距离称为**分子吸引力作用半径**。

两分子刚好“接触”时两质心的距离叫做**排斥力作用半径**。

1.6 理想气体微观描述的初级理论

1.6.1 理想气体的微观模型

实验上证实, 对理想气体可作如下假定:

1. 分子本身的几何线度比起分子之间的距离小的多而可忽略不计。

(a) 洛施密特常量 (Loschmidt constant)

标准状态下 $1m^3$ 的理想气体中的分子数以 n_0 表示, 满足

$$n_0 = \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} = 2.7 \times 10^{25} m^{-3} \quad (1.20)$$

(b) 标准情况下分子间的平均距离每个分子平均分到的自由体积为 $\frac{1}{n_0}$, 有

$$\bar{L} = \left(\frac{1}{n_0}\right)^{\frac{1}{3}} = 3.3 \times 10^{-9} m \quad (1.21)$$

(c) 氮分子半径

$$r = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3M}{4\pi\rho N_A}\right)^{\frac{1}{3}} = 2.4 \times 10^{-10} m \quad (1.22)$$

2. 除碰撞的一瞬间外, 分子间相互作用力可忽略不计, 分子在两种碰撞之间作自由的匀速直线运动。
3. 处于平衡态的理想气体, 分子之间以及分子与器壁之间的碰撞是完全弹性碰撞。因此, 理想气体微观模型的动量和动能都守恒。
4. 处于平衡态的气体均具有分子混沌性。在任何一个宏观瞬间, 朝着某个方向运动的平均粒子数和朝其反方向运动的粒子数相等。除了碰撞之外, 气体粒子的运动互不影响。

1.6.2 分子泻流数

分子泻流数 (或碰壁数) 如下

$$\Gamma \approx \frac{1}{6} n \bar{v} \quad (1.23)$$

它基于麦克斯韦分布的精确推导为

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (1.24)$$

1.6.3 理想气体压强公式

理想气体压强公式为

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_t \quad (1.25)$$

其中

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad (1.26)$$

此处的推导中使用了近似条件: $\overline{v^2} = \bar{v}^2$, 实际上有 $v_{rms} = 1.085\bar{v}$, 即 $\overline{v^2} = 1.177\bar{v}^2$ 。

1.6.4 理想气体物态方程的另一形式

理想气体物态方程可被改写为

$$p = nkT \quad (1.27)$$

其中 k 是玻尔兹曼常量 (Boltzmann constant)

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1} \quad (1.28)$$

1.6.5 温度的微观意义

在简化模型基础上论证, 可将分子热运动平均动能写为

$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{3}{2} kT \quad (1.29)$$

则表示了, 在微观上, 绝对温度就是衡量分子热运动剧烈程度的量度。或者说, 温度是分子无规则运动平均动能的量度。

气体分子的方均根速率为

$$v_{rms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.30)$$

1.7 分子间作用力势能与真实气体物态方程

1.7.1 分子相互作用势能

分子相互作用势能为

$$E_p(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr \quad (1.31)$$

1.7.2 分子碰撞有效直径、固体分子热运动、固体热膨胀

在两分子对心碰撞时, 最短质心间距被称为分子碰撞有效直径, 即使 A 和 B 没有热接触

$$d = \text{分子碰撞有效直径} \quad (1.32)$$

d 与温度有关, 温度越高, d 越小。

通常提到的分子直径有两种: 一种是分子的大小, 这主要指它们组成固体时, 最邻近分子间的平均距离; 另一种就是分子碰撞有效直径。

1.7.3 固体热膨胀的微观解释

由于量子效应, 粒子会在平衡位置附近作振幅非常小的**零点振动 (zero-point vibration)**。粒子来回振动于 r' 和 r'' 之间。从作用力势能曲线可以看出极值点左偏移, 平衡位置有

$$\bar{r} = \frac{r' + r''}{2} > r_0 \quad (1.33)$$

它随温度的增高而增大。晶体的热膨胀现象就是这样由晶格振动的非简谐性而产生。

1.7.4 范德瓦尔斯方程

1. 分子体积修正

设 1mol 气体占有 V_m 体积, 分子能自由运动的空间为 $V_m - b$, 则有

$$V_m - b = \frac{RT}{p} \quad (1.34)$$

或

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \quad (1.35)$$

有时这个式子被称为克劳修斯方程 (Clapeyron-Clausius equation)。当 $p \rightarrow \infty$ 时, 气体体积 $V_m \rightarrow b$, 说明 b 是气体无限压缩能达到的最小体积。

2. 动理压强和内压强

(a) 动理压强

理想气体压强是单位时间内气体分子碰撞在单位器壁上的平均总冲量, 这种压强称为 (气体) 动理压强, 以 $p_{\text{动理}}$ 表示。则理想气体压强为

$$p_{\text{理}} = p_{\text{动理}} \quad (1.36)$$

(b) 液体中的静压强

液体中的静压强 (static pressure) 由液体中的分子与邻近的器壁分子之间的排斥力产生。液体所受压强越大, 液体与邻近器壁分子的平均距离越小, 排斥力越大, 它施于器壁的压强也越大。

(c) 内压强把分子吸引力说产生的压强大小称为内压强 (inner pressure), 并与 Δp_i 表示。气体中的压强和表示为分子动理压强和吸引力产生压强之和

$$p = p_{\text{真动}} + \Delta p_i \quad (1.37)$$

其中 $p_{\text{真动}}$ 是真实气体中的动理压强。显然, 真实气体内部的动力压强和理想气体内部的动力压强应该相等, 于是可以得到理想气体压强公式

$$p_{\text{理}} = p_{\text{理动}} = p + \Delta p_i \quad (1.38)$$

3. 分子吸引力修正

Δp_i 被称为气体的内压强修正量, 简称为内压强, 则

$$p_{\text{内}} = p + \Delta p_i \quad (1.39)$$

其中 $p_{\text{内}}$ 是气体内部的压强。

内压强修正量为

$$\Delta p_i = \frac{a}{V_m^2} \quad (1.40)$$

4. 范德瓦尔斯方程

1mol 气体的范德瓦尔斯方程 (Van der Waals equation) 为

$$(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT \quad (1.41)$$

若气体不是 1mol, 则有

$$(p + \nu^2 \frac{a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT \quad (1.42)$$

其中的 b 是分子固有体积的 4 倍。

范德瓦尔斯方程最重要的特点是它的物理图像十分鲜明, 它能同时描述气、液及气液转变的性质, 也能说明临界点的特征, 从而揭示相变与临界现象的特点。

1.7.5 昂内斯方程

昂内斯 (Onnes) 在研究永久性气体 (指氢、氦等沸点很低的气体) 的液化时, 于 1901 年提出了描述真实气体的另一物态方程——昂内斯方程 (Kamerlingh-Onnes equation):

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (1.43)$$

这是以体积展开的昂内斯方程, 其中的系数 A 、 B 、 C 被称为位力系数 (virial coefficient), 通常由实验确定。

1.7.6 几种典型的分子作用力曲线

1. 体积趋于 0 的钢球模型

$$\begin{cases} E_p(r) \rightarrow \infty, & \text{当 } r \rightarrow 0 \\ E_p(r) = 0, & \text{当 } r > 0 \end{cases} \quad (1.44)$$

2. 钢球模型

$$\begin{cases} E_p(r) \rightarrow \infty, & \text{当 } r \leq d \\ E_p(r) = 0, & \text{当 } r > d \end{cases} \quad (1.45)$$

3. 萨瑟兰 (Sutherland) 模型

在钢球模型上考虑有吸引力后, 其势能为

$$\begin{cases} E_p(r) \rightarrow \infty, & \text{当 } r \leq d \\ E_p(r) = -\Phi(\frac{r_0}{r})^t, & \text{当 } r > d \end{cases} \quad (1.46)$$

其中 t 是常数, $\Phi > 0$, 通常 $t = 6$ 。 $-\Phi_0$ 是 $r = r_0$ 时的势能, 对应的物态方程是范德瓦尔斯方程。

4. 米势 (Mie potential) 和伦纳德-琼斯模型 (Lennard-Jones potential)

1907 年米 (Mie) 指出, 分子或原子间相互作用势可用式

$$E_p(r) = -\frac{A}{r^m} + B\frac{B}{r^n} \quad (1.47)$$

表示, 其中 $A > 0$, $B > 0$, $n > m$ 。其中第一项为吸引势, 第二项为排斥势, 且排斥作用半径比吸引作用半径更小。

1924 年伦纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 又提出了以下半经验公式:

$$E_p(r) = \Phi_0[(\frac{r_0}{r})^s - 2(\frac{r_0}{r})^t] \quad (1.48)$$

其中的 $-\Phi_0$ 是在平衡位置 $r = r_0$ 时的势能, s 、 t 是常数。可粗略地认为米势所对应的方程就是昂内斯方程。

2 分子动理学理论的平衡态理论

2.1 概率论的基本知识

2.1.1 等概率性与概率的基本性质

1. 概率的定义

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{N_i}{N} \right) \quad (2.1)$$

2. 等概率性原理 (Principle of equal a priori probabilities)

如果对于系统的各种可能状态没有更多的知识，则可以展示假定一切状态出现的概率相等。

3. 概率的基本性质

- (a) 概率相加法则
- (b) 概率相乘法则

2.1.2 均方偏差

均方偏差 (mean square deviation) 为

$$\langle \Delta u_i^2 \rangle = \langle u^2 \rangle - \langle u \rangle^2 \quad (2.2)$$

定义相对均方偏差:

$$\langle \left(\frac{\Delta u}{\langle u \rangle} \right)^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{\langle (\Delta u) \rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle u \rangle} = \frac{(\Delta u)_{rms}}{\langle u \rangle} \quad (2.3)$$

它也被称为涨落、散度或散差。

2.1.3 概率分布函数

一维下，有

$$f(x) = \frac{dN}{N \cdot dx} \quad (2.4)$$

于是

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = P_{[x_1, x_2]} \quad (2.5)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1 \quad (2.6)$$

二维下，有

$$dP_{dD} = f(x) dx \cdot f(y) dy = f(x) f(y) dx dy \quad (2.7)$$

$$P_{[x_1, x_2], [y_1, y_2]} = \int_{y_1}^{y_2} \int_{x_1}^{x_2} f(x, y) dx dy = \int_{x_1}^{x_2} dx \int_{y_1}^{y_2} f(x, y) dy \quad (2.8)$$

2.2 麦克斯韦速率分布

2.2.1 麦克斯韦速率分布

麦克斯韦速率分布 (Maxwell speed distribution) 的形式为

$$f(v) \cdot dv = \frac{dN}{Ndv} \cdot dv \quad (2.9)$$

表达式为

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 dv \quad (2.10)$$

注: 使用积分公式

$$\int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) \cdot x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}} \quad (2.11)$$

2.2.2 几点说明

1. 概率密度取极大值时的速率为**最概然速率 (most probable speed)** (也称为最可几速率)
2. 麦克斯韦分布可适用于一切处于平衡态的宏观容器中的理想气体
3. 只需要记住麦克斯韦速率分布的函数形式为 $Av^2 \cdot \exp(-\frac{mv^2}{2kT})$, 则通过归一化可求出系数为 $A = 4\pi(\frac{m}{2\pi kT})$
4. 利用量纲法可以准确记住分布的形式

事实上, 麦克斯韦分布率不仅适用于理想气体, 也适用于一般气体、液体、固体及在恒定外场下的经典系统。对任何一个系统, 只需要系统的能量可写成

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n)}{2m} + U(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n), \quad (2.12)$$

它的分布就满足麦克斯韦速率分布。

2.2.3 三种速率

1. 平均速率

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.13)$$

2. 方均根速率

$$v_{rms} = \left[\int_0^\infty v^2 f(v) dv \right]^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.14)$$

3. 最概率然速率

$$v_p = \left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 0$$

得到

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.15)$$

4. 三种速率之比

$$v_p : \langle v \rangle : v_{rms} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.224 \quad (2.16)$$

2.3 麦克斯韦速度分布

麦克斯韦速度分布 (Maxwell velocity distribution) 有

$$f(v_i)dv_i = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) \cdot dv_i \quad (2.17)$$

即，在三个方向上有

$$\begin{cases} f(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot dv_x \\ f(v_y)dv_y = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \cdot dv_y \\ f(v_z)dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) \cdot dv_z \end{cases} \quad (2.18)$$

必须说明的是，由于麦克斯韦在导出麦克斯韦分布律的过程中没有考虑到气体分子之间的相互作用，故这一速度分布律一般适用于处于平衡态的理想气体。

麦克斯韦首次用概率统计的方法来讨论微观过程，为统计物理学的诞生奠定着重要基础。1872 年，玻尔兹曼创立了气体输运理论，从研究非平衡态分布函数着手创立了 **H 定理 (H theorem)**。玻尔兹曼根据 H 定理证明，在达到平衡状态后，气体分子的速度分布律趋于麦克斯韦分布，从而更严密地导出了麦克斯韦分布。

2.3.1 相对于 v_p 的 (麦克斯韦) 速度分量分布与速率分布 误差函数

1. 相对于 v_p 的速度分量分布

令 $u_x = \frac{v_x}{v_p}$ ，则有

$$\frac{dN(u_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2) \cdot du_x \quad (2.19)$$

引入如下误差函数 (error function)

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x \exp(-x^2) dx \quad (2.20)$$

误差函数有如下积分表

x	$\text{erf}(x)$
0.0	0.00000
0.2	0.22270
0.4	0.42839
0.6	0.60386
0.8	0.74210
1.0	0.84270
1.2	0.91031
1.4	0.95229
1.6	0.97635
1.8	0.98909
2.0	0.99532

2. 相对于 v_p 的速率分布

令 $u_x = \frac{v}{v_p}$, 则有

$$\frac{dN_u}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) \cdot u^2 du \quad (2.21)$$

有

$$\Delta N(0 \sim v) = N[\text{erf}(u) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot u \cdot \exp(-u^2)] \quad (2.22)$$

2.3.2 由麦克斯韦速度分布导出气体分子碰壁数

设 $D(v)$ 为代表点点数密度, 具有高度球对称性。则有

$$dN_v = D(v) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (2.23)$$

麦克斯韦速度分布率已经给出了速度空间中的体积元 $dv_x dv_y dv_z$ 中的代表点数, 它就是分子数密度乘以 N 。故

$$D(v) = N f(v_x, v_y, v_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (2.24)$$

后略。

2.3.3 绝对零度时金属中自由电子点速度分布与速率分布 (费米球)

在 $T \rightarrow 0$ 时, 自由电子点速率分布可表示为在速度空间中的一个**费米球 (Fermi sphere)**, 球的半径为费米速率 v_F 。具体说来, 电子状态处于速度空间中费米球外的概率为 0, 位于球内的概率密度为常量 D_e 。由归一化可得, $D_e = \frac{3}{4\pi v_F^3}$ 。

其速率分布可表示为

$$\begin{cases} 0, & \text{当 } v > v_F \\ 4\pi v^2 dv \cdot D_e = \frac{3v^2}{v_F^3} dv, & \text{当 } v \leq v_F \end{cases} \quad (2.25)$$

2.3.4 气体泻流数（碰壁数）的严密导出

$$\begin{aligned} dN' &= n f(v_x) v_x dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(v_z) dv_z \cdot dAdt \\ &= n f(v_x) v_x dv_x dAdt \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow N' &= n \int_0^{\infty} f(v_x) v_x dv_x \cdot dAdt \\ &= n \int_0^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \cdot v_x dv_x \cdot dAdt \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\Rightarrow \Gamma = \frac{N'}{dAdt} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (2.28)$$

对于理想气体，由于 $p = nkT$ ，有

$$\Gamma = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.29)$$

需要注意的是，对于任何气体分子的速度分布，只要系统处于平衡态且粒子间没有相互作用，均有 $\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$ 的关系，即便我们在导出时使用了麦克斯韦速度分布。

2.3.5 气体压强公式的导出 简并压强

$$\Delta I(v_x) = dN'(v_x) \cdot 2mv_x \quad (2.30)$$

$$\Rightarrow I = \int_0^{\infty} 2mv_x \cdot dN'(v_x) \quad (2.31)$$

$$\Rightarrow p = \frac{I}{dAdt} = 2nm \int_0^{\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = 2nm \cdot \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) v_x^2 dv_x = nm \overline{v_x^2} \quad (2.32)$$

根据分子混沌性，有 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{\overline{v^2}}{3}$ ，则

$$p = \frac{1}{3} nm \overline{v^2} \quad (2.33)$$

需要注意的是，在该式的导出中没有使用任何分布，意味着该式具有普适性，只要是非相对论的无相互作用的系统，该式总能适用。

按照量子理论，在 $T \rightarrow 0$ 的温度下，金属中的自由电子以 $10^6 m \cdot s^{-1}$ 数量级的平均速率在运动着，金属表面相当于装有自由电子的容器壁。通俗地理解，自由电子与器壁表面碰撞所产生的压强称为**费米压强 (Fermi pressure)**，或者称为**简并压强 (degeneracy pressure)**。

2.3.6 分子（原子）束速率密度

分子束速率分布可表示为

$$\begin{aligned} F(v)dv &= \frac{\Delta N_v}{\frac{n}{4} \cdot \bar{v} dA dt} \\ &= \frac{m^2}{2k^2 T^2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^3 dv \end{aligned} \quad (2.34)$$

其平均速率和方均根速率分别为

$$\bar{v}_{\text{beam}} = \sqrt{\frac{9\pi kT}{8m}} \quad (2.35)$$

$$\sqrt{v_{\text{beam}}^2} = \sqrt{\frac{4kT}{m}} \quad (2.36)$$

2.3.7 热电子发射

设单位时间内，单位面积上，金属表面逸出的自由电子数为**热电子发射强度 (thermal electron emission)** J_e ，则有

$$J_e = \int_{v_{x\min}}^{\infty} n f(v_x) v_x dv_x \quad (2.37)$$

\Rightarrow

$$\begin{aligned} J_e &= n \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \\ &\propto T^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

这个式子被称作**理查森公式 (Richardson formula)**。

需要注意的是，该式的推导利用了金属内自由电子遵从麦克斯韦分布的假设，实际上电子遵从的是费米分布。不过，由于麦克斯韦分布实质上是费米分布的“零级近似”，因此该假设完全合理。

另外，除了利用加热外，利用光的照射或电场的施加也能够发射电子。前者称为**光电效应 (photoelectric effect)**，后者称为**场致发射 (field emission)**。

2.4 外力场中自由粒子的分布 玻尔兹曼分布

2.4.1 等温大气压强公式 悬浮微粒按高度分布

1. 理想气体大气压强有关系

$$p(z) = p(0) \cdot \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) \quad (2.39)$$

可以将该公式改写为

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) \quad (2.40)$$

2. 定义等温大气标高 (atmosphere scale height) 为

$$H = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{Mg} \quad (2.41)$$

它有如下物理意义：

- (a) 在高度 $z = H$ 下，大气压强为 $z = 0$ 处大气压强的 $1/e$
- (b) 设将整个大气分子都压缩为环绕地球表面的、其密度与海平面大气密度相等的一层家乡的均匀大气层，则这一层大气的厚度是 H

它实际上衡量了微粒分布衰减的速率。

3. 悬浮微粒按高度的分布

悬浮微粒除了受到重力，还受到浮力。可引入等效质量

$$F = -mg + \rho_0 Vg = -m^*g \quad (2.42)$$

其中的

$$m^* = m(1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \quad (2.43)$$

则粒子数密度有

$$n(z) = n(0) \cdot \exp(-\frac{m^*gz}{kT}) \quad (2.44)$$

2.4.2 旋转体中粒子径向分布

在离心力场下，有

$$p(r) = p(0) \cdot \exp(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}) \quad (2.45)$$

$$n(r) = n(0) \cdot \exp(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}) \quad (2.46)$$

2.5 玻尔兹曼分布

具有玻尔兹曼因子的分布成为玻尔兹曼分布 (Boltzmann distribution)

$$n_1 = n_2 \exp(-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}) \quad (2.47)$$

玻尔兹曼分布是一种普遍的分布。对于处于平衡态的气体中的分子、原子或布朗粒子，以及液体、固体中的很多粒子，一般都可应用玻尔兹曼分布，只要粒子之间的相互作用很小而可忽略。

实际上，该式能提供另一种温度的表达式

$$T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k \ln \frac{n_2}{n_1}} \quad (2.48)$$

它表示处于平衡态的系统，在（无相互作用）粒子的两个不同能量的单个状态上的粒子数的比值与系统的温度及能量之差之间有确定的关系。它对于局域平衡的子系温度及负温度（如产生激光的系统）有重要意义。

2.6 能量均分定理

2.6.1 理想气体热容

热容 (heat capacity) 定义为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2.49)$$

摩尔热容为

$$C = \nu C_m = mc \quad (2.50)$$

单原子理想气体的摩尔定容热容为

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad (2.51)$$

2.6.2 自由度与自由度数

描述一个物体在空间的位置所需的独立坐标称为该物体的**自由度 (degree of freedom)**，而决定一个物体在空间位置所需的独立坐标数称为自由度数。

单原子分子不具有转动自由度具有三个平动自由度；双原子分子的自由度最多只有 2×3 个。 N 个与原子组成的多原子分子的自由度数最多为 $3N$ 个。

一般说来，在这 $3N$ 个自由度中，有三个整体平动、三个整体转动，及 $3N-6$ 个振动自由度。

2.6.3 能量均分定理

能量均分定理 (Equipartition theorem) 是处于温度为 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 $\frac{kT}{2}$ 。

具体说来，若某种分子具有 t 个平动自由度， r 个转动自由度， v 个振动自由度，则每一个分子的总的平均能量为

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2v) \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{i}{2}kT \quad (2.52)$$

其中， $2v = v_k + v_p$ ，振动的能量由振动动能与振动势能组成。

该式有一些需要注意的点：

1. 该式中的各种振动、转动自由度都应是对能量均分定理作全部贡献的自由度，因为自由度会发生“冻结”；对于温度不高的常见气体，如 O_2 ， N_2 ， CO 等，其分子都呈刚性分子，说明其振动自由度已冻结，因此其平均动能为 $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$ （需要强调的是， H_2 还应具有温度不太低的条件）。
2. 只有在平衡态下才能应用能量均分定理
3. 能量均分定理实际上是关于热运动的统计规律，是对大量分子统计平均所得到的结果，这可以利用统计物理作严格证明
4. 能量均分定理一般也可用于固体和液体
5. 对于理想气体，能量按自由度均分是依靠分子间大量的无规则碰撞实现的；对于固体和液体，是依靠分子间强烈的相互作用实现的

2.6.4 能量均分定理用于布朗粒子

实际上,大分子就是一种布朗粒子。能量均分定理可用于估计布朗粒子和其它微观微粒的无规则热运动动能。有

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}kT \quad (2.53)$$

则

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.54)$$

2.6.5 固体的热容 杜隆-珀蒂定律

晶体的摩尔热容为

$$C_m = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{dU_m}{dT} = 3R \approx 25J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \quad (2.55)$$

这又叫**杜隆-珀蒂定律 (Dulong-Petit law)**。这是将能量均分定理应用于由元素结晶形成的固体而得到的。需要注意的是,当温度趋近于 0 时,在量子统计中往往引入**德拜温度 (Debye temperature) Θ_D** 这一物理量;当 $T \gg \Theta_D$ 时, $C_{V,m} = 3R$; 当 $T \ll \Theta_D$ 时, $C_{V,m} = AT^3$ 。这说明,当温度 $T \rightarrow 0$ 时,晶体有 $C_{V,m} \propto T^3$ 。

如果要应用于固体化合物,如 NaCl 晶体,情况也是类似的:对于 NaCl,热容为 $2 \times 3R = 6R$; 对于三原子固体化合物, $C_{V,m} = 3 \times 3R = 9R$ 。此时,这样的规律叫做**科普-诺伊曼规则 (Kopp-Neumann rule)** 或者叫做**焦耳-科普定律 (Joule-Kopp law)**。

2.7 重要的定积分公式

设

$$I(n) = \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) x^n dx \quad (2.56)$$

有

$$I(n+2) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I(n) \quad (2.57)$$

且

$$I(0) = \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{1}{2}} \quad (2.58)$$

$$I(1) = \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) x dx = \frac{1}{2} \alpha^{-1} \quad (2.59)$$

3 输运现象与分子动理学理论的非平衡态理论

3.1 黏性现象的宏观规律

3.1.1 牛顿黏性定律 层流 湍流与混沌

1. 层流:

当流速较小时, 流体作分层平行流动, 流体质点的轨迹是有规则的光滑曲线。在流动过程中, 相邻质点的轨迹线彼此稍有差别, 流体不同的质点的轨迹线不相互混杂, 这样的流动称为**层流 (laminar flow)**。

2. 湍流:

当流速较大时, 或准确来说, 当雷诺数较大时, 流体流动将变为**湍流 (turbulent flow)**。湍流中最重要的现象是由这种随机运动引起的动量、热量和质量的传递, 其传递速率比层流高好几个数量级。湍流利弊皆有, 一方面它强化传递和反应过程, 另一方面极大地增加摩擦阻力和能量损耗。

3. 混沌:

自然界中普遍存在一类在决定性的动力学系统中出现貌似随机性的宏观现象, 人们称它为**混沌 (chaos)**。这样的“假随机性”与方程中有反映外界干扰的随机项获随机系数而引起的随机性不同, 他是决定性系统内部说固有的, 可以称为“**内禀随机性 (intrinsic stochasticity)**”。

4. 定常流动中的黏性现象:

液体作层流时, 通过任一平行于流速的截面两侧的相邻流体上作用有一对阻止它们相对滑动的切向作用力与反作用力, 使流动较快的一层流体减速, 流动较快的一层流体加速, 这种力称为**黏性力 (viscous force)**, 也称为**内摩擦力**。

5. 牛顿黏性定律:

牛顿黏性定律 (Newton's law of viscosity) 如下:

$$F = -\eta \cdot \frac{du}{dz} \cdot A \quad (3.1)$$

其比例系数 η 称为流体的黏度, 它的单位是帕斯卡秒 (Pa·s)。

6. 动量流密度:

在横截面积上转移的动量流称为动量流密度切向**动量流密度 (momentum flow density) J_p** :

$$J_p = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{1}{A} \quad (3.2)$$

$$J_p = -\eta \frac{du}{dz} \quad (3.3)$$

其中的负号表示定向动量总是沿流速变小的方向输运的。

7. 非牛顿流体:

非牛顿流体 (**non-Newtonian fluid**) 分为三类:

- (a) 其速度梯度与互相垂直的黏性力间不呈线性函数关系, 如泥浆、橡胶、血液等
- (b) 其黏度会随时间而变成与流体此前的历史过程有关 (称为时效), 如油漆等凝胶物质
- (c) 对形变具有部分弹性恢复作用, 如沥青等黏性弹性物质

8. 气体黏性微观机理:

实验证实, 常压下气体的黏性就是由流速不同的流体层之间的定向动量的迁移产生的。不过, 对于压强特别低的气体 (称为克努森气体), 其黏性的机理与此不同, 这将在后面讨论。

3.1.2 泊肃叶定理 管道流阻

泊肃叶定理 (**Poiseuille's law**) 指出, 对于水平直圆管的体积流量有

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta L} \quad (3.4)$$

观察本式, 若定义

$$\frac{dV}{dt} = \dot{V} \quad (3.5)$$

为体积流量, 定义

$$R_F = \frac{8\eta L}{\pi r^4} \quad (3.6)$$

为管道流阻 (**flow resistance**), 则有

$$R_F = \frac{\Delta p}{\dot{V}}, \quad (3.7)$$

这和欧姆定律十分相似; 而流阻的定义也与电阻定律十分相似, 所不同的是它与管径的四次方成反比。i.e., 半径的微小变化会对流阻产生更大的影响。

3.1.3 斯托克斯定律

当球形物体在黏性流体中运动时, 若流体的雷诺数小于 1, 则物体表面黏附的流体层与相邻的流体层之间存在的黏性力满足**斯托克斯定律 (Stokes formula)**:

$$F = 6\pi\eta v R, \quad (3.8)$$

iff $Re = \frac{\rho v R}{\eta} \ll 1$.

若雷诺数继续增大, 例如 $Re = 10^3 \sim 10^5$ 时, 实验发现其阻力此时与黏度无关, 并且满足关系

$$F = \frac{2}{5}\pi\rho R^2 v^2 \quad (3.9)$$

3.2 扩散现象的宏观规律

3.2.1 自扩散与互扩散

实际的扩散过程是较为复杂的，它常和多种因素有关，即使是在一些简单例子中，所发生的也大多是两种气体间的**互扩散 (mutual diffusion)**。为了讨论简化，我们一般讨论**自扩散 (self diffusion)**，这是互扩散的一种特例，它是一种使发生互扩散的两种气体分子的差异尽量变小，使它们相互扩散的速率趋于相等的互扩散过程。

3.2.2 菲克定律

菲克定律 (Fick's law) 认为在一维（如 z 方向）扩散的粒子流密度 J_N 与粒子数密度梯度 $\frac{dn}{dz}$ 成正比，即

$$J_N = -D \frac{dn}{dz} \quad (3.10)$$

其中的 D 称为**扩散系数**，单位为 $m^2 \cdot s^{-1}$ 。

若在与扩散方向垂直的流体截面上的 J_N 处处相等，则可得到单位时间内气体扩散的总质量 $\frac{dm}{dt}$ 与密度梯度 $\frac{d\rho}{dz}$ 之间的关系

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot \frac{d\rho}{dz} \cdot A \quad (3.11)$$

菲克定律也可用于互扩散，其互扩散公式表示为

$$\frac{dm}{dt} = D_{12} \frac{d\rho_1}{dz} \cdot A \quad (3.12)$$

其中 D_{12} 为 1 分子在 2 分子中做一维互扩散时的互扩散系数。

需要指出的是，上面所述气体均是指其压强不是太低时的气体，至于在压强很低时的气体扩散与常压下气体的扩散完全不同，而称为**克努森扩散 (Knudsen diffusion)**，或称为分子扩散，气体透过小孔的泻流就属于分子扩散。

与气体黏性相似，扩散是存在同种粒子的粒子数密度空间不均匀性的情况下，由分子热运动所产生的宏观粒子迁移或质量迁移。应把扩散与流体由空间压强不均匀所产生的流动区分开来，后者是有成团粒子整体定向运动而产生，而前者产生于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。

3.2.3 看作布朗粒子运动的扩散公式

某一布朗粒子扩散满足

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt, D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.13)$$

3.3 热传导现象的宏观规律

3.3.1 傅里叶定律 线性输运与非线性输运

傅里叶定律 (Fourier's law) 认为热流与温度梯度及横截面呈正比, 即

$$\dot{Q} = -\kappa \cdot \frac{dT}{dz} \cdot A \quad (3.14)$$

若引入热流密度 $J_T = \frac{\dot{Q}}{A}$, 则有

$$J_T = -\kappa \cdot \frac{dT}{dz} \quad (3.15)$$

若系统已达到稳态, 即 $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$, 则此时利用这两个式子计算传热十分方便; 若系统未达到稳态, $\frac{\partial T}{\partial t} \neq 0$, 则此时情况比较复杂, 通常需要借助热传导方程来解决。

3.3.2 热欧姆定律

若定义温度差为温压差 ($\Delta T \rightarrow -\Delta U_T$), 把热流 \dot{Q} 表示为 I_T , 则可以把一根长为 L , 截面积为 A 的均匀棒达到稳态传热时的傅里叶定律改写为

$$I_T = \kappa \frac{\Delta U_T}{L} \cdot A \quad (3.16)$$

$$\Delta U_T = \frac{L}{\kappa A} I_T = R_T I_T \quad (3.17)$$

$$R_T = \frac{L}{\kappa A} = \frac{\rho_T L}{A} \quad (3.18)$$

其中 $\rho_T = \frac{1}{\kappa}$ 称为热阻率。可以发现, 它们的形式与欧姆定律及电阻定律十分类似, 我们可把它们分别称为**热欧姆定律**与**热阻定律**。需要注意的是, 它们主要适用于均匀物质的稳态传热, 这是与描述管道中流体流动的管道流阻公式类似的。

如果我们将 $\frac{dT}{dz}$ 称为温度场强度 E_T , 那么傅里叶定律还可以改写为

$$J_T = -\kappa E_T \quad (3.19)$$

这就是温度场的微分热欧姆定律, 与电路的微分欧姆定律完全类似。

3.4 对流传热

流体传热是指借助流体流动来达到传热的过程, 室内取暖、大气流动中都伴随有对流传热。对流传热有自然对流与受迫对流之分。

3.4.1 自然对流与受迫对流

在**自然对流 (natural convection)** 中驱动流体流动的是重力, 当流体内部存在温度梯度, 进而出现密度梯度时, 较高温处流体密度一般小于较低温处流体的密度 (呈反常膨胀的流体则与此相反, 如 $0 \sim 4^\circ\text{C}$ 的水)。

受迫对流 (forced convection) 是指在非重力驱动下使流体作循环流动, 从而进行热量传输的过程。

3.4.2 牛顿冷却定律

实际的传热过程一般具有热传导、辐射与对流这三种形式，其过程较为复杂；但对于固体热源，当它与外界的温差不超过 50°C 时，单位时间内热源向周围传递的热量 \dot{Q} 是与温度差成正比的，而对流传热也有类似的关系，其经验公式就是**牛顿冷却定律 (Newton's law of cooling)**

$$\dot{Q} = hA(T - T_0) \quad (3.20)$$

其中 T_0 为环境温度， T 为热源温度， A 为热源表面积， h 是一个与传热方式等有关的产量，称为**热适应系数 (heat transfer coefficient)**。该式有时也写成

$$\dot{Q} = \alpha(T - T_0) \quad (3.21)$$

3.5 气体分子平均自由程

3.5.1 碰撞（散射）截面

假设 B 分子可视为质点，A 分子不可视为质点。当两分子束相遇，使 B 分子恰好不发生偏折的区域直径称为**分子有效直径 (molecular effective diameter)**。定义**分子碰撞截面 (molecular collision cross section)** 为

$$\sigma = \pi d^2 \quad (3.22)$$

定义有效直径分别为 d_1 和 d_2 的两刚球分子碰撞截面为

$$\sigma = \frac{1}{4}\pi(d_1 + d_2)^2 \quad (3.23)$$

3.5.2 分子间平均碰撞频率

分子平均碰撞频率 (molecular mean collision frequency) 为

$$\bar{Z} = n \cdot \pi d^2 \cdot \bar{v}_{12} \quad (3.24)$$

处于平衡态的化学纯理想气体中分子平均碰撞频率为

$$\bar{Z} = \sqrt{2}n\bar{v}\sigma \quad (3.25)$$

注意到 $p = nkT$ ，则上式可改写为

$$\bar{Z} = \frac{4\sigma p}{\sqrt{\pi mkT}} \quad (3.26)$$

3.5.3 气体分子间相对运动速率分布

A、B 两分子间的平均相对运动速率为

$$\bar{v}_{12} = \sqrt{\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A} + \frac{8kT}{\pi m_B}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} \quad (3.27)$$

其中 μ 为折合质量 (**reduced mass**)。代入麦克斯韦速率分布，可得

$$f(v_{12})dv_{12} = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{\mu v_{12}^2}{2kT}\right) \cdot v_{12}^2 dv_{12} \quad (3.28)$$

3.5.4 气体分子平均自由程

气体分子在两次碰撞之间的平均自由程 (mean free path) 为

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}t}{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} \quad (3.29)$$

即

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \quad (3.30)$$

或者

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (3.31)$$

这表示, 对于同种气体, $\bar{\lambda}$ 与 n 成反比, 而与 \bar{v} 无关; 在温度 T 一定时, $\bar{\lambda}$ 仅与压强 p 成反比。

3.6 气体分子的碰撞分布

3.6.1 气体分子的自由程分布

气体分子的自由程分布 (free path distribution) 有

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{x}{\bar{\lambda}}\right) \quad (3.32)$$

这是气体分子运动到 x 处的残存的概率; 微分形式后自由程分布为

$$P(x)dx = -\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp\left(-\frac{x}{\bar{\lambda}}\right)dx \quad (3.33)$$

3.6.2 气体分子碰撞时间的概率分布

气体分子碰撞时间的概率分布为

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right) \quad (3.34)$$

微分后有

$$P(t)dt = \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right)dt \quad (3.35)$$

3.7 气体输运系数的导出

3.7.1 气体黏度

在层流流体中, 每个分子除有热运动动量外, 还叠加上定向动量; 由于热运动动量的平均值为 0, 故只需考虑流体中各层分子的定向动量。黏度来源于流体分子跨越侧平面的动量输运, 产生与定向运动相反的切应力, 即黏性力。具体地, 气体的黏度 (viscosity) 可写为

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} \quad (3.36)$$

若利用 $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$, 有

$$\eta = \frac{m\bar{v}}{3\sqrt{2}\sigma} \quad (3.37)$$

若认为气体分子为刚球, 即 $\sigma = \pi d^2 = \text{const.}$, 利用公式 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 有

$$\eta = \frac{2}{3\sigma} \sqrt{\frac{km}{\pi}} \propto \frac{\sqrt{T}}{\sigma} \quad (3.38)$$

对于非刚性分子, 黏性又有实验近似

$$\eta \propto T^{0.7} \quad (3.39)$$

因此, 有如下要点:

1. η 与分子数密度 n 或压强 p 无关。气体在 z_0 平面两侧输送分子的数量加倍的同时, 平均自由程也随即减半。
2. η 仅与温度 T 有关。
3. 利用上式可测定气体分子的横截面积的数量级。
4. 黏度公式的适用条件为 $d \ll \bar{\lambda} \ll L$ 。即, 气体分子必须足够稀薄, 足以视为理想气体; 又足够稠密, 遵循统计规律。

3.7.2 气体的热导率与扩散系数

与黏度相似, 气体的**热导率 (thermal conductivity/heat conductivity)** 为

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{M} \quad (3.40)$$

或写为

$$\kappa = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{km}{\pi}} \cdot \frac{C_{V,m}}{M} \cdot \frac{\sqrt{T}}{\sigma} \quad (3.41)$$

气体的**扩散系数 (diffusion coefficient)** 为

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \quad (3.42)$$

需要注意的是, 当温度和压强一定时, 对于刚性分子, 扩散系数有 $D \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$ 。

另外, 这些公式都仅适用于速度梯度、温度梯度、分子数梯度都比较小的情况; 同时气体同样需要满足 $d \ll \bar{\lambda} \ll L$ 的理想气体条件。

3.8 稀薄气体的输运过程

3.8.1 真空

真空度常可分为如下几个级别: **极高真空 (extremely-high vacuum)**、**超高真空 (ultra-high vacuum)** ($\bar{\lambda} \gg L$)、**高真空 (high vacuum)** ($\bar{\lambda} > L$)、**中真空** ($\bar{\lambda} \leq L$)、**低真空 (low vacuum)** ($\bar{\lambda} \ll L$)。

上一节提到了理想气体的输运规律。不遵循上一节中输运规律的理想气体一般称为**克努森气体 (Knudsen gas)**, 也称为**稀薄气体 (rarefied gas)**。

3.8.2 稀薄气体中的热传导现象及黏性现象

定义单位时间内从单位面积平行板上传递的能量为热流密度 J_T ，有

$$J_T = -\frac{\kappa'(T_1 - T_2)}{L} \quad (3.43)$$

其中 L 为真空夹层厚度，且远小于平板的几何线度；温度差也远小于绝对温度；传热系数 κ' 为

$$\kappa' = \frac{1}{6}\rho\bar{v}L\frac{C_{V,m}}{N_A} \quad (3.44)$$

可注意到，热流密度 J_T 实际上与真空夹层厚度无关。另外，热流密度可以改写为

$$J_T = -\frac{1}{6} \cdot \frac{mp}{kT} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot (T_1 - T_2) \cdot \frac{V_{V,m}}{M}, L < \bar{\lambda} \quad (3.45)$$

可发现在温度一定时，有

$$J_T \propto \frac{p}{\sqrt{T}}(T_1 - T_2), L < \bar{\lambda} \quad (3.46)$$

4 热力学第一定律

4.1 可逆与不可逆过程

4.1.1 准静态过程

当系统的内部和系统与外界之间都始终满足力学、热学、化学平衡条件时，该热力学过程被称为**准静态过程 (Quasi-static process)**。实际中，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。

4.1.2 弛豫时间

处于平衡态的系统受到外界的微小扰动后，若取消扰动，系统将回复到原来的平衡状态，系统所经历的这段时间就叫**弛豫时间 (relaxation time)** τ ，这一过程叫做**弛豫过程 (relaxation process)**。因此，若活塞改变气体的任一微量体积 ΔV 的时间 Δt 所需的时间与弛豫时间比都满足

$$\Delta t \gg \tau$$

就能认为满足力学平衡条件。计算中，可用声速估计弛豫时间的数量级 τ ：

$$\tau \propto \frac{L}{v} \quad (4.1)$$

即认为来回震荡几次就能够结束弛豫过程。

4.1.3 可逆过程

无耗散的准静态过程是**可逆过程 (reversible process)**。

4.2 功和能量

4.2.1 体积膨胀功

外界对气体做的总功为

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4.2)$$

需要注意的是，功与变化路径有关，功不是系统状态的属性，它不是状态的函数。在无穷小变化的过程中，元功 δW 不满足多元函数全微分的条件，因此将 dW 写为 δW 。

理想气体在可逆过程中的运算如下：

1. 等温过程 (isothermal process):

$$W = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (4.3)$$

2. 等压过程 (isobaric process):

$$W = -p(V_2 - V_1) = -\nu R(T_2 - T_1) \quad (4.4)$$

3. 等体过程 (isovolumetric process):

$$W = 0 \quad (4.5)$$

4.2.2 其它形式的功

1. 拉伸棒体积的功:

$$\frac{F}{A} = \frac{E\Delta L}{l_0} \quad (4.6)$$

杨氏模量

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (4.7)$$

其中 σ 为线应力, ε 为正应变。

2. 表面张力功:

$$\delta W = 2\sigma L dx = \sigma dA \quad (4.8)$$

3. 可逆电池做的功:

$$\delta W = \mathcal{E} dq \quad (4.9)$$

4. 一般形式的功:

$$\delta W_i = Y_i dx_i \quad (4.10)$$

4.3 热力学第一定律

4.3.1 内能定理

内能 (internal energy) 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之和。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。

内能定理的数学表述如下:

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}} \quad (4.11)$$

因为 $W_{\text{绝热}}$ 只与初、末态有关, 所以内能是态函数。

4.3.2 热力学第一定律的数学表达式

热力学第一定律 (First law of thermodynamics) 的数学表达式为

$$U_2 - U_1 = Q + W \quad (4.12)$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (4.13)$$

$$dU + \delta Q - pdV \quad (4.14)$$

4.4 热容与焓

4.4.1 定容热容与内能

定容过程中有

$$(\Delta Q)_V = \Delta U \quad (4.15)$$

任何物体在等体过程中吸收的热量就等于它内能的增量。

4.4.2 定压热容与焓

定义态函数焓 (Enthalpy) 为

$$H = U + pV \quad (4.16)$$

比定压热容为

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.17)$$

在等压过程中吸收的热量就等于焓的增量。

需要注意的是，黏度较小的流体在流过管道时其压强降落常常很小，这是可近似认为流体所经历的是等压过程。另外，我们一般把 H 和 C_p 看作是 T 、 p 的函数，而把 U 和 C_V 看作是 T 、 V 的函数。

4.5 第一定律对气体的应用

4.5.1 理想气体的内能 · 焦耳定律

1. 焦耳定律 (joule's law): 理想气体内能仅是温度的函数，与体积无关。即

$$U = U(T) \quad (4.18)$$

对于一般的气体，有 $U = U(T, V)$ ，所以需要注意，当气体向真空自由膨胀时，温度会发生改变；对于理想气体，它的宏观特性可被总结为

- (a) 严格满足 $pV = \nu RT$
- (b) 满足道尔顿分压定律
- (c) 满足阿伏伽德罗定律
- (d) 满足焦耳定律，即 $U = U(T)$

2. 理想气体的定容热容及内能

$$dU = \nu C_{V,m} dT \quad (\text{理想气体任何过程}) \quad (4.19)$$

或者

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (\text{理想气体任何过程}) \quad (4.20)$$

3. 理想气体的定压热容及焓

$$dH = \nu C_{p,m} dT \quad (\text{理想气体}) \quad (4.21)$$

或者

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT \quad (\text{理想气体}) \quad (4.22)$$

4.5.2 理想气体的等体、等温、等压、绝热过程

(a) 等体过程

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (4.23)$$

内能改变有

$$U = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (4.24)$$

(b) 等压过程

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT \quad (4.25)$$

内能改变仍有

$$U = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V,m} dT \quad (4.26)$$

(c) 等温过程

$$Q = -W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.27)$$

需要注意的是，等温压缩是具有最高效率的压缩方法，但实用性不高。在实际应用中，改善气缸冷却条件，或者分级压缩都是提高效率的途径。

(d) 绝热过程

$$U_2 - U_1 = W_{\text{绝热}} \quad (4.28)$$

令比热容比 γ 满足

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad (4.29)$$

在温度范围变化不大的过程中， γ 可视为常数。于是有

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad (\text{准静态绝热过程}) \quad (4.30)$$

这个公式被称为 **柏松公式 (Poisson equation)**。它的变体为

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (4.31)$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = \text{const.} \quad (4.32)$$

需要注意的是，与压缩过程相反，膨胀过程越接近绝热膨胀，膨胀效率越高。显然，气体膨胀时绝热条件越好，降温效果越显著。

在理想气体的绝热过程中，如果过程是不可逆的，有

$$\begin{aligned} W_{\text{绝热}} &= U_2 - U_1 = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \end{aligned} \quad (4.33)$$

对于可逆绝热过程，由柏松公式可以推出

$$\begin{aligned} W_{\text{绝热}} &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \cdot \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.34)$$

4.5.3 多方过程

气体实际进行的过程往往并非绝热过程，也非等温过程。但是它们的过程都可以用一个多方曲线表示

$$pV^n = \text{const.} \quad (\text{多方过程, 理想气体}) \quad (4.35)$$

所有满足 $pV^n = \text{const.}$ 的过程都是理想气体的**多方过程 (Polytropic process)**，其中 n (**Polytropic index**)可取任意实数。

其中：

(a) 多方过程的功：

如果过程是不可逆的，有

$$\begin{aligned} W_{\text{绝热}} &= U_2 - U_1 = \nu C_{n,m}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{\nu R}{n - 1}(T_2 - T_1) \\ &= \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n - 1} \end{aligned} \quad (4.36)$$

如果过程是可逆的，有

$$\begin{aligned} W_{\text{绝热}} &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= \frac{p_1 V_1}{n - 1} \cdot \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{n-1} - 1 \right] \end{aligned} \quad (4.37)$$

注意到，它和绝热过程的方程类似。实际上，其中只进行了 $\gamma \rightarrow n$ 的代换。

(b) 多方过程的摩尔热容

$$C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = C_{V,m} \cdot \frac{\gamma-n}{1-n} \quad (\text{理想气体}) \quad (4.38)$$

需要注意的是，由于多方过程 n 可取任意实数，因此当 $n > \gamma > 1$ 时， $C_{n,m} > 0$ ，吸热时升温；当 $1 < n < \gamma$ 时， $C_{n,m} < 0$ ，吸热时反而放热。这是多方过程负比热容情况的特征。

4.5.4 理想气体热力学过程的主要公式

(a) 等体过程：

- i. 过程方程式： $V = \text{const.}$
- ii. 外界对系统做的功：0
- iii. 系统从外界吸收的热量： $C_V(T_2 - T_1)$
- iv. 摩尔热容： $C_{V,m} = \frac{i}{2}R = \frac{1}{\gamma-1}R$

(b) 等压过程：

- i. 过程方程式： $p = \text{const.}$
- ii. 外界对系统做的功： $-p(V_2 - V_1)$ 或 $\nu R(T_2 - T_1)$
- iii. 系统从外界吸收的热量： $C_p(T_2 - T_1)$
- iv. 摩尔热容： $C_{p,m} = \frac{i+2}{2}R = \frac{\gamma}{\gamma-1}R$

(c) 等温过程：

- i. 过程方程式： $pV = \text{const.}$
- ii. 外界对系统做的功： $-p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $-\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- iii. 系统从外界吸收的热量： $p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- iv. 摩尔热容： ∞

(d) 绝热过程：

- i. 过程方程式： $pV^\gamma = \text{const.}$
- ii. 外界对系统做的功：

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (\text{不可逆})$$

$$W = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \quad (\text{不可逆})$$

$$W = \frac{p_1 V_1}{n - 1} \cdot \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (\text{可逆})$$

iii. 系统从外界吸收的热量: 0

iv. 摩尔热容: 0

(e) 多方过程:

i. 过程方程式: $pV^n = \text{const.}$

ii. 外界对系统做的功:

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n - 1} \quad (\text{不可逆})$$

$$W = \nu C_{n,m} (T_2 - T_1) = \frac{\nu R}{n - 1} (T_2 - T_1) \quad (\text{不可逆})$$

$$W = \frac{p_1 V_1}{n - 1} \cdot \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (\text{可逆})$$

iii. 系统从外界吸收的热量:

$$\begin{aligned} Q &= \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) - \frac{\nu R}{n - 1} (T_2 - T_1) \\ &= \nu \left(C_{V,m} - \frac{R}{n - 1} \right) \cdot (T_2 - T_1) \\ &= \nu C_{n,m} \cdot (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

iv. 摩尔热容: $C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = \frac{\gamma-m}{1-n} \cdot C_{V,m}$

4.6 热机

4.6.1 热机

热机 (heat engine) 是一种把燃料燃烧产生的热能转化为功的机械装置。在 $p - V$ 图上顺时针循环为热机, 逆时针循环为制冷机。

热机效率定义为

$$\eta = \frac{W_{\text{net,out}}}{Q_{\text{in}}} \quad (4.39)$$

由热力学第一定律可以得到

$$\eta = \frac{|Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|} \quad (4.40)$$

对于多吸放热量过程的过程, 只需要将热量替换为对其的求和。

4.6.2 卡诺热机

卡诺热机 (Carnot heat engine) 在整个循环过程中只与温度为 T_1 和 T_2 的两个热源相接触, 整个循环由两个可逆等温过程和两个可逆绝热过程组成。卡诺热机的工质未必是理想气体, 也可以是其他物质, 只需要遵循这两个过程就

可以。在循环中，工质从高温热源 T_1 吸收热量 Q_{in} ，向低温热源 T_2 释放热量 Q_{out} ，对外做净功 $W_{net,out}$ 。

卡诺热机拥有最高的效率。它的效率为

$$\eta_{car} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{理想气体作工质}) \quad (4.41)$$

4.7 焦耳-汤姆孙效应与制冷机

4.7.1 制冷循环和制冷系数

如果在 p_v 图上将顺时针闭合循环曲线改为逆时针循环曲线，则曲线所围面积是外界对系统所做的净功，它转化成热最后向外释放。于是，系统经过一个循环后，从温度较低的热源取走了一部分热量传导温度较高的热源上去了，这正是制冷机的原理。

在制冷机中，人们所关心的是从低温热源所吸走的总热量 $|Q_{in}|$ ，其代价是外界必须对制冷剂做功 W_{in} ，故定义制冷系数为

$$\eta = \frac{|Q_{in}|}{W_{in}} = \frac{Q_{in}}{|Q_{out}| - |Q_{in}|} \quad (4.42)$$

需要注意的是，可逆卡诺热机的制冷系数为

$$\eta_{car,cold} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (\text{理想气体作工质}) \quad (4.43)$$

5 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

5.1.1 热力学第二定律的两种表述极其等效性

热力学第二定律主要有如下两种表述：

1. 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。
2. 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”。

这两种表述是等价的。由这两种表述，可以推断出：自由膨胀是不可逆的；扩散是不可逆的；一切溶解、渗透或混合的过程是不可逆的；大多数的化学反应是不可逆的。

5.1.2 利用四种不可逆因素判别可逆、不可逆

任何一个不可逆过程中必包含有四种不可逆因素中的一个或某几个。四种不可逆因素是：耗散不可逆因素；力学不可逆因素；热学不可逆因素；化学不可逆因素。

其中：力学不可逆因素例如对于一般的系统，若系统内部各部分之间的压强差不是无穷小；热学不可逆因素例如系统内部各部分之间的温度差不是无穷小；化学不可逆因素例如对于任一化学组成，在系统内部各部分之间的差异不是无穷小。

5.2 卡诺定理

卡诺定理 (Carnot theorem) 叙述为：

1. 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；
2. 在相同高温热源与相同低温热源中的一切热机中，不可逆热机的效率都不可能大于可逆热机的效率。

需要注意的是：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，也仅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热机。所以，卡诺定理中提到的可逆热机就是卡诺热机。

5.3 熵与熵增加原理

5.3.1 克劳修斯不等式

得到卡诺定理后，就可以开始定义态函数**熵 (Entropy)**。建立熵之前要先引入**克劳修斯不等式 (Clausius inequality)**。克劳修斯不等式告诉我们，对于

一个热力学系统，总有

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (5.1)$$

需要注意的是，如果这个系统经历的是一个可逆过程，则该不等式成为克劳修斯等式 (Clausius equality):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (5.2)$$

这说明，在经历可逆过程后，热温比的积分（熵）没有发生变化。

如果这个系统经历的是一个不可逆过程，则

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (5.3)$$

这说明，在经历不可逆过程后，热温比的积分（熵）增加。

5.3.2 熵和熵的计算

定义熵变为

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_{a \text{ 可逆}}^b \frac{\delta Q}{T} \quad (5.4)$$

对于无限小的过程，有

$$TdS = \delta Q_{\text{可逆}} \quad (5.5)$$

代入热力学表达式，有

$$TdS = dU + pdV \quad (5.6)$$

由上式可知，如果系统的状态经历一可逆微小变化，它与恒温热源 T 交换的热量为 δQ ，则系统的熵改变了 $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ，这就是热力学对熵的定义。

对于熵的概念，需要注意以下几点：

1. 若变化路径是不可逆的，不能够定义 $TdS = \delta Q_{\text{可逆}}$ 。
2. 熵是态函数。确定了系统的状态参量后，就能够确定熵。若系统做功时只改变体积，且质量不变，那么通常以两种方式来表示熵： $S = S(T, V)$ 或 $S = S(T, p)$ 。
3. 如果需要计算不可逆过程中的熵（变），有如下三种计算方法：1) 设计一个连接初、末态的任一可逆过程，然后计算熵变；2) 计算出熵作为状态参量的函数形式，再代入初、末态的状态参量计算改变；3) 查阅图表。

熵可以用来表示热容。在可逆过程中有 $EdS = \delta Q$ ，因此可以将热容写为

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (5.7)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5.8)$$

对于理想气体，有 $dU = \nu C_{V,m} dT$ 以及 $pV = \nu RT$ ，则有

$$S - S_0 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \quad (5.9)$$

以及

$$S - S_0 = \nu C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} \quad (5.10)$$

5.3.3 温熵图

在一个有限的可逆过程中，系统从外界吸收的热量为

$$Q_{a-b} = \int_a^b T dS \quad (5.11)$$

就是在 $T-S$ 图上曲线包围的面积。可以发现，在 $T-S$ 图上，任意一个可逆过程包围的面积就是在该过程中吸收的热量，整个顺时针循环过程所谓面积就是热机在循环过程中吸收的热量（以及对外做的功），而逆时针循环过程就是制冷机吸收的热量（以及外界对制冷机做的功）。

5.3.4 熵增加原理

熵增加原理如下：“热力学系统从一平衡态绝热地到达另一个平衡态的过程中，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。”

熵增加原理就是热力学第二定律。热力学第二定律还有一种**卡拉西奥多里表述 (Caratheodory state)** 为：“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。”需要注意的是，在此定理的表述中，要求系统是热均匀的；对于非热均匀系统，这一原理不适用。

因此，从熵增加原理可看出：对于一个绝热的不可逆系统，其按想法次序重复的过程不可能发生，因为这种情况下的熵将变小。

5.3.5 玻尔兹曼关系

玻尔兹曼关系告诉我们

$$S = k \ln W \quad (5.12)$$

其中的 W 是衡量宏观系统无序度的热力学概率（往往它的值其实远大于 1）。

6 Appendix

6.1 四个重要常量

1. 阿伏加德罗常量 $N_A = 6.02 \times 10^{-23} \text{mol}^{-1}$
2. 摩尔气体常量 $R = 8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
3. 洛施密特常量 $n_0 = 2.5 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$
4. 玻尔兹曼常量 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

6.2 导论

1. 摄氏温标与华氏温标的转换

$$t_F = \left[\frac{9}{5} \frac{t}{^\circ\text{C}} + 32 \right] ^\circ\text{F} \quad (6.1)$$

2. 涨落

$$\frac{[\Delta N^2]^{1/2}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (6.2)$$

3. 理想气体压强公式

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_t} \quad (6.3)$$

4. 理想气体分子平均动能

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad (6.4)$$

5. 克劳修斯方程

$$p(V_m - b) = \nu RT \quad (6.5)$$

6. 范德瓦尔斯方程

$$(p + \nu^2 \frac{a}{V^2})(V - \nu b) = \nu RT \quad (6.6)$$

6.3 分子动理学理论的平衡态理论

1. 麦克斯韦速率分布

$$f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \cdot v^2 dv \quad (6.7)$$

其中三种速率分别为

- (a) 最概然速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (6.8)$$

(b) 平均速率

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (6.9)$$

(c) 方均根速率

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (6.10)$$

比例为

$$v_p : \langle v \rangle : v_{rms} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.224 \quad (6.11)$$

2. 麦克斯韦速度分布

$$f(v_i)dv_i = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2kT}\right) \cdot dv_i \quad (6.12)$$

3. 相对于 v_p 的速度分量分布令 $u_x = \frac{v_x}{v_p}$, 则有

$$\frac{dN(u_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u_x^2) \cdot du_x \quad (6.13)$$

4. 相对于 v_p 的速率分布令 $u_x = \frac{v}{v_p}$, 则有

$$\frac{dN_u}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-u^2) \cdot u^2 du \quad (6.14)$$

有

$$\Delta N(0 \sim v) = N[\text{erf}(u) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot u \cdot \exp(-u^2)] \quad (6.15)$$

其中

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x \exp(-x^2) dx \quad (6.16)$$

5. 泻流数

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (6.17)$$

6. 大气分布

$$p(z) = p(0) \cdot \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) \quad (6.18)$$

$$n(z) = n(0) \cdot \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) \quad (6.19)$$

7. 大气标高

$$H = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{Mg} \quad (6.20)$$

8. 旋转体中径向分布

$$p(r) = p(0) \cdot \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) \quad (6.21)$$

$$n(r) = n(0) \cdot \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}\right) \quad (6.22)$$

9. 玻尔兹曼分布

$$T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k \ln \frac{n_2}{n_1}} \quad (6.23)$$

10. 能量均分定理

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2v) \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{i}{2} kT \quad (6.24)$$

6.4 输运现象与分子动理学理论的非平衡态理论

1. 牛顿粘性定律

$$F = -\eta \cdot \frac{du}{dz} \cdot A \quad (6.25)$$

2. 动量流密度

$$J_p = -\eta \frac{du}{dz} \quad (6.26)$$

3. 泊肃叶定理

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta L} \quad (6.27)$$

4. 斯托克斯定律

$$F = 6\pi\eta vR, \text{ if } Re = \frac{\rho v R}{\eta} \ll 1 \quad (6.28)$$

$$F = \frac{2}{5}\pi\rho R^2 v^2, \text{ if } Re = \frac{\rho v R}{\eta} = 10^3 \sim 10^5 \quad (6.29)$$

5. 菲克扩散定律

$$J_N = -D \frac{dn}{dz} \quad (6.30)$$

6. 看作布朗粒子运动的扩散公式

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt, D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (6.31)$$

7. 傅立叶定律

$$J_T = -\kappa \cdot \frac{dT}{dz} \quad (6.32)$$

8. 牛顿冷却定律

$$\dot{Q} = hA(T - T_0) \quad (6.33)$$

9. 分子碰撞截面

$$\sigma = \frac{1}{4}\pi(d_1 + d_2)^2 \quad (6.34)$$

10. 理想气体分子碰撞频率

$$\bar{Z} = \sqrt{2}n\bar{v}\sigma = \frac{4\sigma p}{\sqrt{\pi mkT}} \quad (6.35)$$

11. 气体分子相对运动速率分布

$$\overline{v_{12}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \quad (6.36)$$

$$f(v_{12})dv_{12} = 4\pi\left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{\mu v_{12}^2}{2kT}\right) \cdot v_{12}^2 dv_{12} \quad (6.37)$$

12. 气体分子平均自由程

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (6.38)$$

13. 气体分子自由程分布

$$P(x)dx = -\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp\left(-\frac{x}{\bar{\lambda}}\right)dx \quad (6.39)$$

14. 气体分子时域自由程分布

$$P(t)dt = \frac{1}{\bar{\tau}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{\tau}}\right)dt \quad (6.40)$$

15. 气体黏度公式

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} = \frac{2}{3\sigma}\sqrt{\frac{km}{\pi}} \quad (6.41)$$

16. 气体热导率公式

$$\kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v} \cdot \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{M} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{km}{\pi}} \cdot \frac{C_{V,m}}{M} \cdot \frac{\sqrt{T}}{\sigma} \quad (6.42)$$

17. 气体扩散系数公式

$$D = \frac{1}{3}\bar{v} \cdot \bar{\lambda} \quad (6.43)$$

6.5 热力学第一定律

1. 体积膨胀功

$$W_{in} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (6.44)$$

2. 焓

$$H = U + pV \quad (6.45)$$

3. 等体过程:

- (a) 过程方程式: $V = \text{const.}$
- (b) 外界对系统做的功: 0
- (c) 系统从外界吸收的热量: $C_V(T_2 - T_1)$
- (d) 摩尔热容: $C_{V,m} = \frac{i}{2}R = \frac{1}{\gamma-1}R$

4. 等压过程:

- (a) 过程方程式: $p = \text{const.}$
- (b) 外界对系统做的功: $-p(V_2 - V_1)$ 或 $\nu R(T_2 - T_1)$
- (c) 系统从外界吸收的热量: $C_p(T_2 - T_1)$
- (d) 摩尔热容: $C_{p,m} = \frac{i+2}{2}R = \frac{\gamma}{\gamma-1}R$

5. 等温过程:

- (a) 过程方程式: $pV = \text{const.}$
- (b) 外界对系统做的功: $-p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $-\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- (c) 系统从外界吸收的热量: $p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $\nu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$
- (d) 摩尔热容: ∞

6. 绝热过程:

- (a) 过程方程式: $pV^\gamma = \text{const.}$
- (b) 外界对系统做的功:

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \quad (\text{不可逆})$$

$$W = \nu C_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) \quad (\text{不可逆})$$

$$W = \frac{p_1 V_1}{n - 1} \cdot \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (\text{可逆})$$

(c) 系统从外界吸收的热量: 0

(d) 摩尔热容: 0

7. 多方过程:

(a) 过程方程式: $pV^n = \text{const.}$

(b) 外界对系统做的功:

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n-1} \quad (\text{不可逆})$$

$$W = \nu C_{n,m} (T_2 - T_1) = \frac{\nu R}{n-1} (T_2 - T_1) \quad (\text{不可逆})$$

$$W = \frac{p_1 V_1}{n-1} \cdot \left[\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (\text{可逆})$$

(c) 系统从外界吸收的热量:

$$\begin{aligned} Q &= \nu C_{V,m} (T_2 - T_1) - \frac{\nu R}{n-1} (T_2 - T_1) \\ &= \nu \left(C_{V,m} - \frac{R}{n-1} \right) \cdot (T_2 - T_1) \\ &= \nu C_{n,m} \cdot (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

(d) 摩尔热容: $C_{n,m} = C_{V,m} - \frac{R}{n-1} = \frac{\gamma-m}{1-n} \cdot C_{V,m}$

8. 热机效率

$$\eta = \frac{W_{\text{net,out}}}{Q_{\text{in}}} = \frac{|Q_{\text{in}}| - |Q_{\text{out}}|}{|Q_{\text{in}}|} \quad (6.46)$$

9. 卡诺热机热机效率

$$\eta_{\text{car}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{理想气体作工质}) \quad (6.47)$$

10. 制冷系数

$$\eta = \frac{|Q_{\text{in}}|}{W_{\text{in}}} = \frac{Q_{\text{in}}}{|Q_{\text{out}}| - |Q_{\text{in}}|} \quad (6.48)$$

11. 卡诺制冷机制冷系数

$$\eta_{\text{car,cold}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (\text{理想气体作工质}) \quad (6.49)$$

6.6 热力学第二定律与熵

1. 克劳修斯不等式

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (6.50)$$

2. 熵与熵变

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_{a \text{ 可逆}}^b \frac{\delta Q}{T} \quad (6.51)$$

$$T dS = \delta Q_{\text{可逆}} \quad (6.52)$$

$$T dS = dU + p dV \quad (6.53)$$

3. 温熵图中的热量变化

$$Q_{a-b} = \int_a^b T dS \quad (6.54)$$

4. 玻尔兹曼关系

$$S = k \ln W \quad (6.55)$$

Afterwords