

School of Physical Sciences

University of Science  
and Technology of China 02

US  
TC

Notes of Physics

---

# Thermotics

Kevin Y.

---

SCHOOL OF PHYSICAL SCIENCES, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

**2023 级 02 系 6 班, Kevin Yu , yuhongfei@mail.ustc.edu.cn**

本资料为个人整理笔记，仅供复习参考，不适用于直接学习。任何错误或疏漏，请指正。

*First release, June 2024*

# 热学笔记

Kevin Y.

School of Physical Science,  
University of Science and Technology of China  
yuhongfei@mail.ustc.edu.cn

Friday 6<sup>th</sup> September, 2024

# Contents

<b>第一章 热力学基础知识与热力学定律</b>	<b>1</b>
1.1 基础概念 . . . . .	1
1.2 理想气体与状态方程 . . . . .	1
1.2.1 气体状态方程 . . . . .	1
1.2.2 简单固体与液体的状态方程 . . . . .	2
1.3 热力学第一定律 . . . . .	2
1.3.1 功与热量 . . . . .	2
1.3.2 内能与热力学第一定律 . . . . .	2
1.3.3 准静态绝热过程与多方过程 . . . . .	3
1.3.4 Joule-Thomson 效应 . . . . .	4
1.3.5 循环与热机 . . . . .	4
1.4 热力学第二定律 . . . . .	5
1.4.1 一般 $p - V$ 系统内能 $U$ 与体积 $V$ 的关系 . . . . .	5
1.4.2 热力学第二定律 . . . . .	5
1.4.3 Carnot 定理 . . . . .	5
1.4.4 Clausius 等式与不等式 . . . . .	6
1.4.5 熵 . . . . .	6
<b>第二章 热平衡态的统计分布律</b>	<b>7</b>
2.1 理想气体压强公式和温度的统计解释 . . . . .	7
2.1.1 分子动理论 . . . . .	7
2.1.2 理想气体压强公式 . . . . .	7
2.2 温度的统计解释 . . . . .	7
2.3 Maxwell 分布律 . . . . .	8
2.3.1 分布律 . . . . .	8
2.3.2 碰壁与泄流 . . . . .	8
2.4 Boltzman 分布律 . . . . .	9
2.4.1 分布律 . . . . .	9
2.4.2 MB 分布 . . . . .	9
2.5 能量均分定理 . . . . .	10

---

<b>第三章 非平衡过程</b>	<b>11</b>
3.1 初级气体动理论 . . . . .	11
3.2 粘滞性、热传导与扩散现象 . . . . .	11
3.2.1 粘性过程 . . . . .	11
3.2.2 热传导 . . . . .	12
3.2.3 扩散现象 . . . . .	12
3.2.4 与实验的关系 . . . . .	13
3.3 稀薄气体输运过程 . . . . .	13
<b>第四章 相变</b>	<b>15</b>
4.1 固体与液体性质 . . . . .	15
4.1.1 固体 . . . . .	15
4.2 液体 . . . . .	15
4.3 单元系一级相变与相平衡 . . . . .	15
4.3.1 单元系一级相变 . . . . .	15
4.3.2 相平衡 . . . . .	16
4.4 固、液、气之间的相变 . . . . .	16
4.4.1 气液相变 . . . . .	16
4.4.2 固气相变 . . . . .	16
4.5 临界点 . . . . .	17
4.6 相变分类与超导 . . . . .	18
<b>第五章 附录：一点数学</b>	<b>19</b>
5.1 常见微分技巧 . . . . .	19

# 第一章 热力学基础知识与热力学定律

## 1.1 基础概念

定义 1.1 (平衡态) 同时满足力学平衡、热平衡、化学平衡 (相平衡) 的系统处于平衡态。

定义 1.2 (温度与温标) 表示系统内部分子热运动剧烈程度的量称为温标, 给出温度量值的方法称为温标。

温标的确定需要测温物质、测温参量和固定点。常见的温标有经验温标、理想气体温标、热力学温标和国际温标。

## 1.2 理想气体与状态方程

定义 1.3 (理想气体) 压强趋于 0 而温度远高于其液化温度的气体称为理想气体。

气体分子平均碰撞频率

$$\bar{\omega} = \sqrt{2}n\bar{v}\pi d^2$$

平均自由程

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{\omega}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$$

单原子气体分子平均动能

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT$$

### 1.2.1 气体状态方程

公式 1.1 (理想气体状态方程)  $pV = \nu RT = \frac{M}{M_r}RT = \frac{n}{N_A}RT = NkT$

其中 Boltzman 常数  $k = \frac{R}{N_A}$ ,  $R$  称为气体常数。

定律 1.1 (Dalton's Law of Partial Pressure)  $pV = \left(\sum_{i=1}^n p_i\right)V = \left(\sum_{i=1}^n \nu_i\right)RT$

公式 1.2 (Van der Waals equation)  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$

公式 1.3 (Onnes equation)  $pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 \dots$ , 第一维里系数  $A = RT$ 。

### 1.2.2 简单固体与液体的状态方程

定义等压体膨胀系数  $\alpha$  和等温压缩系数  $\beta$ :

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

一级近似下, 简单固体与液体的状态方程为

$$V = V_0[1 + \alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0)]$$

## 1.3 热力学第一定律

### 1.3.1 功与热量

系统在无摩擦的准静态过程中, 外界对系统所做的功可以用其状态参量来表述。

$$dW = -pdV \Rightarrow W = -\int_{V_i}^{V_f} pdV$$

若系统在某一无限小的过程中吸收的热量为  $dQ$ , 温度变化为  $dT$ , 则定义系统在该过程中的热容量

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

常用热容量有定容热容量  $C_V$  和定压热容量  $C_p$ :

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V, \quad C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$$

### 1.3.2 内能与热力学第一定律

对于绝热系统, 我们有

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow dU = dQ + dW$$

系统对外做功  $dW'$  时我们有  $dW' = -dW = dQ - dU$ , 即物体对外做功要消耗外界物体内能 (以热量  $dQ$  形式传递) 和物体自身内能  $dU$ 。即热力学第一定律的一种文字表述:

**定律 1.2 (热力学第一定律)** 第一类永动机是不可能造成的。

由热力学第一定律易得  $(dQ)_V = (dU + pdV)_V = (dU)_V$ ; 若定义焓  $H = U + pV$ , 我们

可知  $(dQ)_p = (dU + pdV)_p = (d(U + pV))_p = (dH)_p$ , 则我们有常用推论

$$\begin{cases} C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{cases}$$

**定律 1.3 (Joule's law)** 理想气体内能与体积  $V$  和压强  $p$  无关, 只能是温度  $T$  的函数, 即  $U = U(T)$ 。

对于理想气体我们又有  $H = U(T) + pV = U(T) + \nu RT = H(T)$ , 即焓也只是温度  $T$  的函数。且有

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(pV)}{dT} = C_V + \nu R$$

**公式 1.4 (Mayer Formula)**  $C_p - C_V = \nu R$

另一重要的量热容比 (或比热比)  $\gamma$  定义为

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

并容易得到推论  $C_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1}$ 。对于单原子分子气体  $\gamma \approx 1.67$ , 对于双原子分子气体  $\gamma \approx 1.40$ , 对于多原子分子气体  $\gamma \approx 1.33$ 。

### 1.3.3 准静态绝热过程与多方过程

对于准静态绝热过程  $dQ = 0$ , 又有

$$\begin{cases} dQ = C_V dT + pdV \\ dQ = C_p dT - V dp \end{cases}$$

带入  $dQ = 0$  整理可得

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

**公式 1.5 (Poisson equation)** 理想气体均热过程的过程方程为  $pV^\gamma = \text{const.}$

等温过程、等压过程、等容过程、绝热过程的过程方程均可以由  $pV^n = \text{const.}$  表示, 称为多方过程。联立  $dQ = C_n dT = C_V dT + pdV$  以及  $pV^n = \text{const.}$  和  $pV = \nu RT$ , 我们可以得到多方过程的摩尔热容

$$C_n = C_{V,m} - \frac{R}{n - 1} = \left( \frac{\gamma - n}{n - 1} \right) C_V$$



### 1.3.4 Joule-Thomson 效应

**定义 1.4 (绝热节流过程)** 绝热容器中的气体缓慢地通过多孔塞，从高压状态变为低压状态，体积膨胀的过程称为绝热节流过程。

绝热节流过程中  $\Delta Q = 0$ ，由热力学第一定律得  $U_1 - U_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ ，即  $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$ ，由此可知绝热节流过程中焓  $H = U + pV$  不变。

实验中发现节流过程中气体的温度会发生变化，这种节流过程中温度随压强变化的现象被称为 **Joule-Thomson 效应**。温度随压强的变化率称为 **Joule-Thomson 系数**，简称焦汤系数，记为

$$\alpha = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

#### 焦汤系数的求解

$dH = 0$  的情况下

$$\alpha = - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{C_p} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial (pV)}{\partial p} \right)_T \right]$$

对于 Van der Waals 气体，可以解出

$$\alpha = \frac{RTbv^3 - 2av(v-b)^2}{C_p[2a(v-b)^2 - RTv^3]}$$

这里  $v = \frac{V}{n}$  为摩尔体积，令  $\alpha = 0$  可得反转曲线

$$T = \frac{2a(v-b)^2}{Rbv^2}$$

最大反转温度是压强很小时反转曲线上端点对应的温度，此时  $(v-b) \approx v$ ，即

$$T_{\max} = \frac{2a}{Rb}$$

### 1.3.5 循环与热机

**定义 1.5 (循环过程)** 一个热力学系统从某状态出发，经过一系列状态变化之后，又回到了原来的状态，这种过程称为循环过程。

循环过程满足态函数  $U$  变化为 0，故系统吸热  $Q$  和系统对外界做功  $W'$  满足

$$W' = Q$$

对于热机而言，热机先从高温热源吸收热量  $Q_1$ ，做功  $W'$  后向低温热源放出热量  $Q_2$

回到原状态。我们定义热机效率为工作物质对外所做的功  $W'$  占吸热  $Q_1$  的比值，即

$$\eta = \frac{W'}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

**定义 1.6 (Carnot 循环)** 以理想气体为工作物质，工作物质在循环过程中只与两个热源发生热交换，且工作过程均为准静态过程的循环称为 **Carnot 循环**。

Carnot 循环的效率公式可以改写成

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

上述过程的逆过程则为一个制冷循环，同理可定义制冷机的制冷系数

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

对于 Carnot 制冷机

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

## 1.4 热力学第二定律

### 1.4.1 一般 $p - V$ 系统内能 $U$ 与体积 $V$ 的关系

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

利用上述式子还可以算一般系统的 Mayer Formula:

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

### 1.4.2 热力学第二定律

**定律 1.4 (热力学第二定律的 Kelvin 表述)** 不可能从单一热源吸收热量，使之完全变为有用的功而不引起其他变化。

**定律 1.5 (热力学第二定律的 Clausius 表述)** 不可能把热量从低温物体传导到高温物体而不引起其他变化。

### 1.4.3 Carnot 定理

**定律 1.6 (Carnot 定理)** Carnot 定理包括两条:

1. 在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率总是小于可逆热机的效率；

2. 在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切可你热机的效率相等，与热机工作物质的性质无关。

卡诺定理可以写成数学表达式：

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

#### 1.4.4 Clausius 等式与不等式

任何循环过程必遵守关系式

$$\oint_c \frac{dQ}{T} \leq 0$$

当且仅当循环为可逆循环时等号成立。

#### 1.4.5 熵

**定义 1.7 (熵)**  $dS = \frac{dQ}{T}$  为熵的定义公式。熵函数是态函数。

对于理想气体

$$S(T, V) = C_V \ln T + \nu R \ln V + C_1$$

这里  $C_1$  为常数。

#### 热力学基本方程

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

比较系数得到

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

#### 熵增原理

任何过程总满足

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{dQ}{T}$$

绝热过程中  $dQ = 0$ ，故  $\Delta S = S_b - S_a \geq 0$ 。即：绝热过程的熵不可能减小，不可逆绝热过程系统的熵增加，可逆绝热过程系统的熵不变。

#### 熵的统计解释

熵  $S$  与微观态数量  $W$  的关系满足**熵的 Boltzman 公式**（下式中  $k$  为 Boltzman 常数）：

$$S = k \ln W$$

## 第二章 热平衡态的统计分布律

### 2.1 理想气体压强公式和温度的统计解释

#### 2.1.1 分子动理论

理想气体微观模型：

1. 分子本身的大小比起他们之间的距离可以忽略不计，即可以看作质点；
2. 除碰撞瞬间外分子间相互作用力可以忽略不计；
3. 分子间的碰撞为弹性碰撞

#### 2.1.2 理想气体压强公式

对于温度  $t$  下分子平均动能为  $\overline{\varepsilon_k^t}$  的、分子总数为  $n$  的理想气体，我们有

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k^t}$$

对于电磁辐射场，我们将其看作光子气体，其单位时间对  $\Delta S$  容器壁的冲量  $\Delta I = \frac{1}{3} n m_\gamma c^2 \Delta S = \frac{1}{3} n \varepsilon_\gamma \Delta S = \frac{1}{3} u \Delta S$ ，其中  $u = n \varepsilon_\gamma$  为电磁辐射场的能量密度。因此光子气体的压强（光压）为

$$p = \frac{1}{3} u$$

### 2.2 温度的统计解释

理想气体状态方程  $pV = \nu RT = NkT \Rightarrow p = nkT$  与理想气体压强公式  $p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k^t}$  联立有

$$\overline{\varepsilon_k^t} = \frac{3}{2} kT$$

因此温度可以看作是热运动分子的平均动能的平均值的量度。

由  $\overline{\varepsilon_k^t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$  我们还可以得到分子的方均根速率

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

其中  $\mu = N_A m$  为物质的摩尔质量。

## 2.3 Maxwell 分布律

### 2.3.1 分布律

麦克斯韦速度分布函数

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{kT}\right) dv_x dv_y dv_z$$

通过球坐标系换元得到  $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$ , 得到麦克斯韦速率分布函数

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}\right) v^2$$

由速率分布函数我们可以求得分子出现的概率最大的速率  $v_p$ , 称为**最概然速率**, 通过对  $f(v)$  求导求极值点可以得到

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

同时还有分子平均速率

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

所以我们有

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{v^2} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3}$$

因子均为  $\sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$ 。

### 2.3.2 碰壁与泄流

单位时间单位面积上分子碰壁数

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

若开一个面积为  $d\sigma$  的小孔, 则泄流分子数

$$dN = \Gamma dt d\sigma$$

泄流分子的轴向 (设为  $x$ ) 速度分布满足

$$f(v_x) = 2\alpha \cdot v_x \cdot \exp(-\alpha v_x^2)$$

与轴正交的两个方向分速度的分布不变，故速度泄流气体的速度分布满足

$$f(\mathbf{v}) = \frac{2\alpha^2}{\pi} \cdot v_x \cdot \exp(-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2))$$

通过求坐标换元可以得到泄流气体速率分布（与四维气体速率分布一致）

$$f(v) = 2\pi^2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{4}{2}} \cdot v^3 \cdot \exp(-\alpha v^2) = 2\alpha^2 \cdot v^3 \cdot \exp(-\alpha v^2)$$

## 2.4 Boltzman 分布律

### 2.4.1 分布律

先考虑大气气体，若大气处处等温，则有等温气压公式

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

也可由压强差判断大气高度

$$z = -H \ln \frac{p(z)}{p_0}$$

其中  $H = \frac{kT}{mg} = \frac{RT}{\mu g}$ 。

Boltzman 分子数密度分布律

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_p}{kT}\right)$$

其中  $\varepsilon_p$  为  $\delta r$  处分子的分子势能。例如重力场中我们有  $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$ ，离心机中我们有  $n(\mathbf{r}) = n_0 \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{kT}\right)$ 。

由 Boltzman 分子密度分布律我们可以得到分子的位置概率密度函数

$$f(x, y, z) = \frac{n(x, y, z)}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_p(x, y, z)}{kT}\right)}{\iiint_V \exp\left(-\frac{\varepsilon_p(x, y, z)}{kT}\right) dx dy dz}$$

### 2.4.2 MB 分布

考虑由  $x, y, z, v_x, v_y, v_z$  六个相互正交的坐标轴组成的相空间，我们可以得到在  $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  状态处的分子概率密度函数

$$f_{MB}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f(x, y, z) f(v_x, v_y, v_z) = \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

其中  $\varepsilon = \varepsilon_p(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}mv^2$  时分子的总能量,  $f_{MB}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  称为 Maxwell-Boltzman 分布律, 简称 MB 分布。

## 2.5 能量均分定理

**定理 2.1 (能量均分定理)** 在温度为  $T$  的平衡状态下, 系统中分子的每个自由度都有相等的平均热运动动能, 其大小等于  $\frac{1}{2}kT$ 。

我们常用  $t, r, 2s$  分别表示平动自由度、转动自由度和振动自由度。则有

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2s)\frac{1}{2}kT$$

对于单原子分子,  $t = 3, r = s = 0$ ; 对于双原子分子  $t = 3, r = 2, s = 1$ ; 对于  $n(n \geq 3)$  原子分子, 且  $n$  个原子不在同一条直线上 (否则  $r = 2$ ),  $t = 3, r = 3, s = (3n - 6)$ 。

对于理想气体, 其内能

$$U = N\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)\nu RT$$

理想气体定容摩尔热容

$$C_{V,m} = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{\nu=1} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)R$$

实际上, 在低温下分子气体的转动与振动运动几乎不参与热运动, 称为转动与振动自由度被“冻结”; 常温下分子的振动自由度仍被“冻结”。

## 第三章 非平衡过程

### 3.1 初级气体动理论

对于分子携带的物理量  $x$  ( $x$  可取动量  $mu$ 、能量  $\varepsilon = mc_V T$  或质量  $m$ )，在输运过程中，沿  $+z$  方向流过面  $\Delta S$  的某物理量可以写为

$$\Delta \mathcal{Q} = \left( \frac{1}{6} n \bar{v} x \Delta S \Delta t \right) \Big|_A - \left( \frac{1}{6} n \bar{v} x \Delta S \Delta t \right) \Big|_B$$

相应的流为

$$\Delta \mathcal{F} := \frac{\Delta \mathcal{Q}}{\Delta t} = \frac{1}{6} \bar{v} [(nx)|_A - (nx)|_B] \Delta S$$

穿过界面  $\Delta S$  的分子应携带距离界面  $\bar{\lambda}$  处的信息。故上式  $A, B$  分别取  $z = z_0 \mp \bar{\lambda}$  处的物理量。带入得到

$$\Delta \mathcal{F} = \frac{1}{6} \bar{v} [(nx)|_{z_0 - \bar{\lambda}} - (nx)|_{z_0 + \bar{\lambda}}] \Delta S$$

Taylor 展开保留第一项：

$$\Delta \mathcal{F} = -\frac{1}{3} \bar{v} \left[ \frac{d}{dz}(nx) \right] \Big|_{z=z_0} \bar{\lambda} \Delta S$$

### 3.2 粘滞性、热传导与扩散现象

#### 3.2.1 粘性过程

初级气体动理论中  $x$  取动量  $mu$ ，对应的流  $\mathcal{F}$  为粘滞力  $f$ ，即

$$f = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d}{dz}(nmu) \right] \Big|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S = -\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \left( \frac{du}{dz} \right) \Big|_{z=z_0} \Delta S$$

其中  $\rho = nm$  为气体密度，由此定义粘滞系数

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$$



### 3.2.2 热传导

初级气体动理论中  $x$  取能量  $\varepsilon = c_V T$ ，对应的流  $\mathcal{F}$  为热流  $H$ ，即

$$H = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d}{dz}(nc_V T) \right] \Big|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S = -\frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} c_V \left( \frac{dT}{dz} \right) \Big|_{z=z_0} \Delta S$$

其中  $\rho = nm$  为气体密度，由此定义热导率

$$\kappa = \frac{1}{3} n \bar{v} \bar{\lambda} c_V$$

$dt$  时间内净流入小柱体  $dV = \Delta S dz$  内的热量为

$$dQ = [H(z_0) - H(z_0 + dz)]dt = \kappa \left( \frac{d^2 T}{dz^2} \right)_{z_0} \Delta S dz dt$$

单位体积得到净热量密度为

$$dq = \frac{dQ}{dV} = \kappa \left( \frac{d^2 T}{dz^2} \right)_{z_0} dt$$

带入物体密度  $\rho$  和比热  $c$ ，有  $dq = \rho c dT$ ，即

$$\frac{dT}{dt} = \left( \frac{\kappa}{\rho c} \right) \left( \frac{d^2 T}{dz^2} \right)_{z_0}$$

称为一维（ $z$  方向）的热传导方程， $\left( \frac{\kappa}{\rho c} \right)$  称为热扩散系数。

### 3.2.3 扩散现象

初级气体动理论中  $x$  取质量  $m$ ，对应的流  $\mathcal{F}$  为质量流  $J$ ，即

$$J = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d}{dz}(nm) \right] \Big|_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left( \frac{d\rho}{dz} \right) \Big|_{z=z_0} \Delta S$$

其中  $\rho = nm$  为气体密度，由此定义扩散系数

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

### 3.2.4 与实验的关系

与气体状态参量之间的关系

由  $n = \frac{p}{kT} \propto \frac{p}{T}$ ,  $\rho = nm \propto \frac{p}{T}$ ,  $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \propto T^{\frac{1}{2}}$ ,  $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} \propto \frac{T}{p}$ , 则

$$\begin{cases} \eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}\bar{\lambda} \propto T^{\frac{1}{2}} \\ \kappa = \frac{1}{3}n\bar{v}\bar{\lambda}c_V \propto T^{\frac{1}{2}} \\ D = \frac{1}{3}\bar{v}\bar{\lambda} \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{p} \end{cases}$$

扩散系数与粘滞系数之间的关系

$$\frac{D\rho}{\eta} = 1$$

实际上实验结果在 1.3 ~ 2.5 之间, 具体数值与气体有关。

## 3.3 稀薄气体输运过程

上述各式推出的条件为

$$d \ll \bar{\lambda} \ll L$$

其中  $d$  为分子的直径,  $L$  为容器的限度。

当气体为稀薄气体时, 满足

$$\bar{\lambda} > L$$

此时容器线度  $L$  代替上式中的分子的平均自由程  $\bar{\lambda}$ , 此时粘滞系数和热传导率

$$\begin{cases} \eta = \frac{1}{3}\rho\bar{v}L \\ \kappa = \frac{1}{3}\rho\bar{v}Lc_V \end{cases}$$

不在与压强  $p$  无关, 而是与之成正比。



## 第四章 相变

### 4.1 固体与液体性质

#### 4.1.1 固体

固体粒子有三个相互垂直方向上的振动自由度和三个平动自由度，由能量均分定理，固体粒子的平均能量  $\varepsilon = 3kT$ ，因此 1mol 的固体具有的摩尔内能（即热振动总能量）为

$$u = N_A \cdot 3kT = 3RT$$

固体的摩尔热容

$$C = \frac{du}{dT} = 3R = 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**定律 4.1 (Dulong-Petit theorem)** 各种晶态固体的摩尔热容都相等，并等于  $3R$ ， $R$  为气体常数。

### 4.2 液体

**公式 4.1 (Young-Laplace equation)**  $\Delta p = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \sigma$ 。其中  $\Delta p$  为液面两侧压强差， $R_1, R_2$  为两个正交曲线弧元的曲率半径， $\sigma$  为液体表面张力系数。

对于球形薄膜（两个分界）容易推出  $p_{ex} - p_{in} = \frac{4\sigma}{R}$ 。

另一个对于浸润材料管壁（不浸润同理，求出来为相反数）管内液体上升高度  $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}$ 。

### 4.3 单元系一级相变与相平衡

#### 4.3.1 单元系一级相变

**定义 4.1** 仅由一种化学成分的物质组成的系统称为单元系；系统中物理性质均匀且有明确分界面与气压部分隔离开来的部分称为相；不同相之间互相转变称为相变。

### 4.3.2 相平衡

**定义 4.2 (化学势)**  $\mu = u - Ts + pv$  称为化学势。其中  $u, s, v$  分别为摩尔内能、摩尔熵、摩尔体积。

化学势  $\mu$  为态函数，可以由  $T, p$  表示，即  $\mu(T, p)$ 。

单元两相系统平衡的条件是  $T_1 = T_2$  (热平衡)、 $p_1 = p_2$  (力学平衡)、 $\mu_1 = \mu_2$  (相平衡/化学平衡)。相平衡时  $\mu(T, p) = \text{const.}$ ，由隐函数存在定理可知存在函数  $p(T)$ ，相平衡时  $p - T$  图像被称为相图。相图各点满足克拉伯龙方程。

**公式 4.2 (Clapeyron equation)**  $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$ 。其中  $L$  为相变过程吸收的潜热， $v_2 - v_1$  为相变的摩尔体积变化。

## 4.4 固、液、气之间的相变

### 4.4.1 气液相变

**定义 4.3 (饱和蒸汽与饱和蒸汽压)** 与液体保持动态平衡的蒸汽称为饱和蒸汽，它的压强称为饱和蒸汽压。

考虑液体内部的小气泡，气泡外界压强  $p$  与内部压强  $p_0 + \frac{\nu RT}{V}$  满足

$$\left(p_0 + \frac{\nu RT}{V}\right) - p = \Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

上式说明饱和蒸汽压与液体本身性质 ( $\sigma$ )、温度 ( $T$ )、液面形状 ( $r$ ) 有关。

饱和蒸汽压也可由以下联立得出：

$$\begin{cases} \frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v_g - v_l)} \\ v_g - v_l \approx v_g = \frac{RT}{p} \end{cases} \Rightarrow p = p_0 e^{-\frac{L_v}{RT}}$$

在温度变化范围不大时，我们也近似的认为汽化热  $L_v$  与温度  $T$  成线性关系，即  $L_v = L_0 + \alpha T$  这里  $\alpha < 0$ ，此时饱和蒸汽压与温度的关系也可改写为

$$\ln p = A - \frac{B}{T} + C \ln T$$

### 4.4.2 固气相变

对于某种物质，我们认为固态比容  $v_s$  和气态比容  $v_g$  满足  $v_g \gg v_s$ ，即  $(v_g - v_s) = v_g$ ，因此我们可以改写 Clapeyron 方程得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T v_g} = \frac{L_s p}{RT^2}$$

小温度范围内我们认为固体升华热  $L_s$  为常数，则有

$$\ln p = -\frac{L_s}{RT} + C$$

将自然对数改为常用对数得到更为常用的

$$\lg p = -\frac{L_s}{2.30RT} + D$$

## 4.5 临界点

**定义 4.4** 气液两相平衡共存恰好消失的点称为临界点，对应的状态称为临界状态，临界状态对应的温度  $T_c$ 、压强  $p_c$ 、比容  $v_c$  分别称为临界温度、临界压强、临界比容，临界温度对应的等温线称为临界等温线。

临界比容是液态最大比容，临界压强是液体最大饱和蒸汽压，临界温度是可以通过等温压缩使其液化的最高温度。

下面采用 Van der Waals 方程来讨论气液相变，将 Van der Waals 方程改写成

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$$

这是  $v$  的一个三次方程，一般而言其有三个实根。

但临界状态  $T = T_c$ ,  $p = p_c$  时方程有三个重根  $v = v_c$ 。且该点对应的  $v - p$  曲线满足

$$\begin{cases} \frac{dp}{dv} = 0 \\ \frac{d^2p}{dv^2} = 0 \end{cases}$$

因此对 Van der Waals 气体我们有临界状态

$$\begin{cases} T_c = \frac{8a}{27bR} \\ p_c = \frac{a}{27b^2} \\ v_c = 3b \end{cases}$$

在此基础上我们定义临界系数  $\kappa_c = \frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3}$ ，各种气体均相同。

但实验数据表明各种气体的临界系数不同，且都略大于  $\frac{8}{3}$ ，这说明了 Van der Waals 方程的近似性。

如果引入三个无量纲的量：对比温度  $T_r = \frac{T}{T_c}$ ，对比压强  $p_r = \frac{p}{p_c}$ ，对比比容  $v_r = \frac{v}{v_c}$ ，带

入 Van der Waals 方程可以得到比物态方程

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r$$

## 4.6 相变分类与超导

对化学势  $\mu(T, p) = u - Ts + pv$  两边求微分得到

$$d\mu = du - Tds - sdT + pdv + vdp$$

又由热力学第一定律  $Tds = du + pdv$ ，上式改写为

$$d\mu = -sdT + vdp$$

因此我们有

$$s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p, \quad v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$$

此外我们还可以得到几个  $\mu$  的二阶偏导

$$\begin{cases} c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \\ \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \\ \kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \end{cases}$$

**定义 4.5 (相变分类)** 化学势的  $n$  级偏导不连续的相变，称为  $n$  级相变。（化学势的前  $n-1$  级偏导连续）

根据前文分析，判断一级相变仅需判断一阶偏导是否连续，即摩尔熵  $s$  或比容  $v$  是否连续；二级相变则需判断比热  $c_p$ 、膨胀系数  $\alpha$  或压缩系数  $\kappa$  是否连续。

## 第五章 附录：一点数学

### 5.1 常见微分技巧

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$