

## 2、压强的微观实质

从微观上看，气体的压强等于大量分子在单位时间内施加在单位面积器壁上的平均冲量。有

$$P = \frac{dI}{dt \cdot dA}$$

$dI$ 为大量分子在 $dt$ 时间内施加在器壁 $dA$ 面上的平均冲量。

设在体积为 $V$ 的容器中储有 $N$ 个质量为 $m$ 的分子组成的理想气体。平衡态下，若忽略重力影响，则分子在容器中按位置的分布是均匀的。分子数密度为 $n=N/V$ .

注： $m$ 为每个分子的质量

$$\text{冲量} \quad I = \underline{\text{压强}} F t \quad p = \frac{F}{S}$$

### 3、压强

$$p = \frac{dI}{dtdA} = m \sum n_i v_{ix}^2$$

(1)  $v_x^2$  的统计平均值  $\overline{v_x^2}$

$$\overline{v_x^2} = \frac{n_1 v_{1x}^2 + n_2 v_{2x}^2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{n}$$

$$p = mn \overline{v_x^2}$$

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

$$p = \frac{2}{3}n\left(\frac{1}{2}m\bar{v^2}\right)$$

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\epsilon} \Rightarrow \text{理想气体的压强公式}$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m\bar{v^2} \Rightarrow \text{气体分子的平均平动能}$$

气体分子的平均平动能

$n$  为单位体积内的分子数

## § 2.3 温度的微观解释

### (Microscopic Explanation of Temperature)

#### 一、温度的微观解释

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{从分子的微观运动出发: } p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon} \\ \text{从气体实验定律出发: } pV = \nu RT \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \bar{\epsilon} = \frac{3p}{2n} \\ \bar{\epsilon} = \frac{3R}{2N_A} T \end{array} \right.$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{3P}{2n} = \frac{3}{2} \frac{1}{n} \frac{m}{M} \frac{RT}{V}$$

单位体积内的分子数

$$n = \frac{N}{V} \quad N = \frac{m}{M} N_A = nV \quad N_A = \frac{nV}{\frac{m}{M}} = \frac{M}{m} nV$$

$N_A$  表示一摩尔气体所含的分子数, 阿伏伽德罗常数

$$N_A = 6.022045 \times 10^{23} mol^{-1}$$

分子动理论基本方程：

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k T$$

### 三、气体分子的方均根速率

(大量气体分子速率平方的平均值的平方根)

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{mN_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} \propto \sqrt{T}, T \uparrow \sqrt{\overline{v^2}} \uparrow$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}, m \uparrow \sqrt{\overline{v^2}} \downarrow$$

$$p = nkT$$

同温同压下，各种气体在相同体积内含有相同的分子数



阿伏伽德罗定律

标准状态下

$$n = \frac{p}{kT}$$

$$n = \frac{1.01325 \times 10^5 N \cdot m^{-2}}{1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1} \times 273.15 K}$$

$$n = 2.6876 \times 10^{25} m^{-3} \Rightarrow \text{洛施密特常量}$$

## § 2.5 范德瓦耳斯气体的压强

### (Real Gas and Van der Waals Equation)

理想气体是一个近似模型，它忽略了分子的体积（分子间的斥力）和分子间的引力

克劳修斯和荷兰物理学家范德瓦耳斯把气体看作有相互吸引作用的钢球，将理想气体压强加以修正

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

## 1、分子体积引起的修正

1mol理想气体的物态方程  
 $pV_m = RT$

$V_m$ 是分子自由活动空间，理想气体分子是没有体积的质点，故 $V_m$ 等于容器的体积。

若将分子视为刚球，则每个分子的自由活动空间就不等于容器的体积，而应从 $V_m$ 中减去一个修正值 $b$ 。

理想气体物态方程应改为

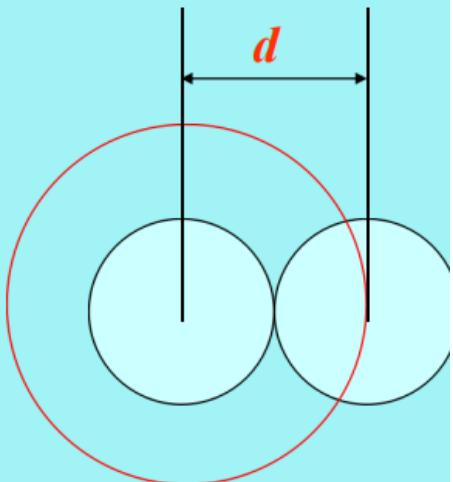
$$P(V_m - b) = RT$$

$V_m$ 为气体所占容积， $V_m - b$ 为分子自由活动空间

可以证明

$$b = 4N_A \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

常温状态 $b$ 可忽略，高压 $b$ 不可忽略



## ● 处于器壁附近厚度为R的表层内的分子β

β周围分子的分布不均匀，一部分在气体内，一部分在气体外，一边有气体分子吸引β，一边没有，使β平均起来受到一个指向气体内部分的合力，所有运动到器壁附近要与器壁相碰的分子必然通过此区域，则指向气体内部分的力，将会减小分子撞击器壁的动量，从而减小对器壁的冲力。器壁实际收到的压强要小一些。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \Delta p$$

$\Delta P$  叫内压强



## 1、速率分布函数

### ●速率分布函数的定义：

一定量的气体分子总数为 $N$ ,  $dN$ 表示速率分布在某区间 $v \sim v + dv$ 内的分子数,  $dN/N$ 表示分布在此区间内的分子数占总分子数的比率。

实验规律：

- 在不同的速率附近, 给定的速率间隔 $dv$ 内, 比值 $dN/N$ 是不同的。
- (1)  $dN/N$ 是 $v$ 的函数;
- (2) 当速率区间 $dv$ 越大, 分布在区间内的分子数越多, $dN/N$ 还应与区间大小 $dv$ 成正比。

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

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

定义：处于一定温度下的气体，分布在速率 $v$ 附近的单位速率间隔内的分子数占总分子数的比率，它只是速率 $v$ 的函数，称为气体分子的速率分布函数。

速率分布函数

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

## ● 物理意义：

速率在  $v$  附近，单位速率区间的分子数占总分子数的概率，或概率密度。

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

表示速率分布在  $v \rightarrow v+dv$  内的分子数占总分子数的概率

$$\frac{dN}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$

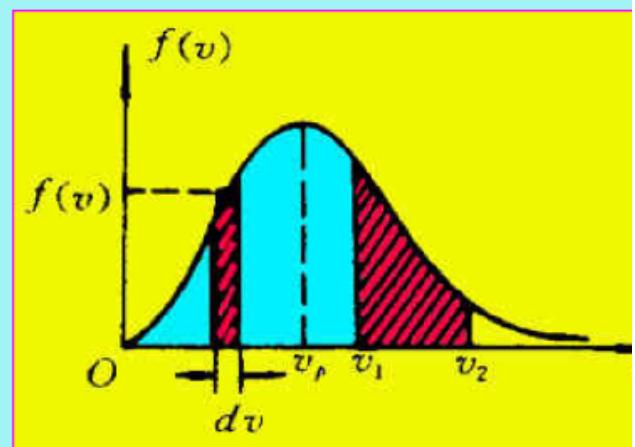
表示速率分布在  $v_1 \rightarrow v_2$  内的分子数占总分子数的概率

$$\int_0^N \frac{dN}{N} = \int_0^\infty f(v)dv = 1$$

归一化条件

全部分子百分之百地分布在由 0--  
的整个速率范围内

$\infty$



## 2.麦克斯韦速率分布律

在近代测定气体分子速率的实验获得成功之前，麦克斯韦、玻尔兹曼等人已从理论上（概率论、统计力学等）上确定气体分子按速率分布的统计规律。

在平衡态下，当气体分子间的相互作用可以忽略时，分布在速度区间  $\vec{v}$  到  $\vec{v} + d\vec{v}$  的分子数占总分子数的比率为

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

## 最概然速率(the most probable speed)

**定义：**与  $f(v)$  极大值相对应的速率，称为最概然速率。

**物理意义：**若把整个速率范围划分为许多相等的小区间，则分布在  $v_p$  所在区间的分子数比率最大。

取速率分布函数  $f(v)$  对速度  $v$  的一级微商，并令它等于零

既令  $\frac{d}{dv} f(v) = 0$  解得

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

**注：**  $v_p$  随  $T$  升高而增大，随  $m$  增大而减小

## 平均速率(the average speed)

大量分子速率的算术平均值叫做分子的平均速率  
由于  $f(v) = \frac{dN}{Ndv}$  则  $dN = Nf(v)dv$   
 $dv$ 很小，可近似认为  $dN$  个分子的速率是相同的，都等于  $v$ 。  
 $dN$  个分子的速率总和  $vdN = vNf(v)dv$

除以总分子数  $N$  为平均速率。分子的速率连续分布，用积分代替求和

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^\infty v N f(v) dv = \int_0^\infty v f(v) dv$$

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

## 方均根速率(the root-mean-square speed)

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$$

$$\overline{v^2} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^4 dv = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

最概然速率

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

平均速率

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

方均根速率

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

方均根速率>平均速率>最概然速率

### 3.麦克斯韦速度分布律

气体分子按速度分布的函数

在平衡态下，当气体分子间的相互作用可以忽略时，分布在速度区间  $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$  也就是分布在  $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$  的分子数占总分子数的比率为：

$$\frac{dN}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z$$



麦克斯韦速度分布律

麦克斯韦速率分布律

麦克斯韦  
速度分布  
律

将  $d\omega = 4\pi v^2 dv = dv_x dv_y dv_z$  代入

$$\frac{dN}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

且：  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

麦克斯韦  
速率分布  
律（速率  
分布公式）

得：  $\frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$

记忆这个公式分三部分：

第一部分： $4\pi v^2 dv$

是“球壳”的体积，而“球壳”全方位的高度对称性正是分子热运动向各个方向几率均等的生动表现；

第二部分： $e^{-mv^2/2kT}$

正是分子热运动速率取值不等几率的表现，值得注意，这个指数衰减律的结果没有单位， $mv^2/2$ 是分子热运动的动能， $kT$ 有能量的量纲，所以指数衰减的指数部分是热运动的动能与体系能量状态特征量之比，对于大的速率，指数衰减的速度比 $v^2$ 增加的速度快得多，二者共同影响的结果，分布函数值必然较小。

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

第三部分， $\left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$

是归一化因子，这里也有一个值得注意的问题，指数衰减部分没有单位， $4\pi v^2 dv$ 具有速度立方的单位，分布律只是分子数的比值，也没有单位，所以归一化因子必须具有速度负立方的单位。即  
 $\left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$  应该具有速度的量纲，的确如此，正是一个具有统计特征的速率，后面知道，叫最可几速率。

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv$$

## 速度三个分量的分布函数

麦克斯韦速度分布律 
$$\frac{dN}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

取 $-\infty$ 和 $+\infty$ 为积分下限和上限，对 $v_y$ 和 $v_z$ 积分，可求出速度分量 $v_x$ 在区间 $v_x \rightarrow v_x + dv_x$ 内（ $v_y$ 和 $v_z$ 不受限制，可取一切可能的值）的分子数 $dN_{v_x}$ 占总分子数 $N$ 的比率：

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z$$

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z$$

由积分表  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$

代入得

$$\frac{dN_{v_x}}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

## 玻尔兹曼能量分布律 (玻尔兹曼分布律)

当系统在力场中处于平衡态时，其中坐标介于区间

$x \sim x+dx$ 、 $y \sim y+dy$ 、 $z \sim z+dz$ 内，同时速度介于

$v_x \sim v_x+dv_x$ 、 $v_y \sim v_y+dv_y$ 、 $v_z \sim v_z+dv_z$ 内的分子数为

**玻尔兹曼分子  
按能量分布律**

$$dN_{x,y,z,v_x,v_y,v_z} = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-(\varepsilon_K + \varepsilon_P)/kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

$n_0$  为在  $\varepsilon_p=0$  处，单位体积内具有各种速度的分子总数。

**单位体积分子数  $n$**

$$dN_{x,y,z} = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT} dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} \int \int \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon_k/kT} dv_x dv_y dv_z$$

$$= n_0 e^{-\varepsilon_p/kT} dx dy dz$$

对所有可能速度积分，考虑麦克斯韦分布函数应满足归一化条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int \int \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\varepsilon_k/kT} dv_x dv_y dv_z = 1$$

分子在坐标间隔  $x \sim x+dx, y \sim y+dy, z \sim z+dz$  内的分子数密度为：

$$n = \frac{dN_{x,y,z}}{dx dy dz} = n_0 e^{-\varepsilon_p/kT}$$

分子按势能分布律

## 二、重力场中粒子按高度的分布( $\epsilon_p = mgh = mgz$ )

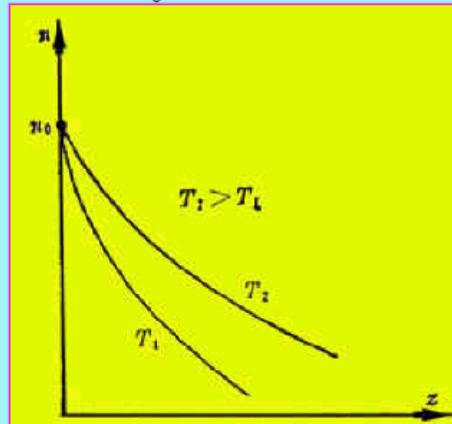
$$n = n_0 e^{-mgz/kT} = n_0 e^{-Mgz/RT}$$

在Z=0处单位体积内的分子数为  $n_0$

重力场中，一方面是无规则的热运动使气体分子均匀分布于它们所能够到达的空间。另一方面是重力要使气体分子聚集到地面上。这两种作用平衡时，气体分子则在空间作非均匀分布，即气体分子数密度n随高度的增加按指数规律减小；

在重力场中气体分子的数密度n随高度的增大按指数减小，分子质量m越大，重力的作用越明显，分子数密度n减小得越迅速；

对于温度较高的气体，分子的无规则运动剧烈。分子数密度随高度减小比较缓慢。



法国物理学家佩兰据此测量了玻耳兹曼常数进而得到了阿伏伽德罗常数，于1922年获得了诺贝尔物理奖。

### 三、重力场中等温气压公式

**假设:** 大气为理想气体

不同高度处温度相等

**利用:**  $p = n k T$   $n = n_0 e^{-mgz/kT} = n_0 e^{-Mgz/RT}$

$$p = n_0 e^{-mgz/kT} K T = n_0 e^{-Mgz/RT} K T$$

$$p = p_0 e^{-Mgz/RT} = p_0 e^{-mgz/kT}$$

重力场中等温气压公式

$p_0 = n_0 k T$  表示在  $Z$  等于 0 处的压强

每升高 10 米，大气压强降低 133Pa。近似符合实际，根据大气压强随高度的减小，可粗略估计高度变化。

$$Z = \frac{kT}{mg} \ln \frac{p_0}{p} = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p}$$

近似估计高度

分子的平均总能量：

$$\bar{\epsilon} = \frac{i}{2} kT \quad i = t + r + 2s$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{单原子分子: } t=3, r=0, s=0, i=3, \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \\ \text{弹性双原子分子: } t=3, r=2, s=1, i=7, \bar{\epsilon} = \frac{7}{2} kT \\ \text{刚性双原子分子: } t=3, r=2, s=0, i=5, \bar{\epsilon} = \frac{5}{2} kT \end{array} \right.$$

刚性双原子分子没有振动动能，只有转动动能和平动动能，总自由度是5

## 定容摩尔热容

$$C_{v,m} = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU_m}{dT}$$

1mol 理想气体，在体积不变的条件下吸收热量  $dQ$   
温度升高  $dT$   
在等体过程中气体的体积不变，不对外做功，  
所以气体吸收的热量全部用来增加内能

$$dQ = dU_m$$

## 摩尔定容热容

$$C_{v,m} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{i}{2}R$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{单原子分子理想气体 } C_{v,m} = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \text{刚性双原子分子理想气体 } C_{v,m} = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ \text{弹性双原子分子理想气体 } C_{v,m} = \frac{7}{2}R = 29.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{array} \right.$$

利用麦克斯韦速度分布律可以证明：

$$\text{平均相对速率 } u = \sqrt{2v} \quad \text{平均速率}$$

圆柱体总分子数，即A与其他分子的碰撞次数为

$$n\sigma\bar{u}t = n\sigma\sqrt{2}\bar{v}t$$

### ◆ 碰撞频率Z

$$Z = \frac{n\sigma\bar{u}t}{t} = n\sigma\bar{u} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v}n$$

$$\text{◆ 平均自由程 } \bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

平均自由程与分子的有效直径d的平方及单位体积内的分子数n成反比，而与平均速率无关。

平均自由程  $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$

$$p = nkT$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$$\begin{aligned} T &\text{ 一定时 } \bar{\lambda} \propto \frac{1}{p} \\ p &\text{ 一定时 } \bar{\lambda} \propto T \end{aligned}$$

单位时间内平均碰撞次数  $\bar{Z} = \pi d^2 \bar{u} n$

考虑其他分子的运动  $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$

分子平均碰撞次数  $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$

## 二、分子按自由程的分布

研究在全部分子中，自由程介于任一给定程度区间  $\sim x + dx$  内的分子数有多少，研究分子按自由程的分布

一组分子  $N_0$  个，将与组外其它分子碰撞，每碰撞一次，这组分子数减少一个

通过路程  $x$  时还剩  $N$  个，而在下一段路程  $dx$  上又减少  $dN$  个

分子的平均自由程为  $\lambda$ ，则在单位长度的路程上，每个分子平均碰撞  $\frac{1}{\lambda}$ ，在长度  $dx$  路程上，每个分子平均碰撞  $\frac{dx}{\lambda}$  次， $N$  个分子在长度  $dx$  路程上

平均碰撞  $\frac{Nd\lambda}{\lambda}$  次，分子数的减少量  $-dN = \frac{Nd\lambda}{\lambda}$

$$-dN = \frac{Ndx}{\lambda}$$

$$\frac{-dN}{N} = \frac{dx}{\lambda} \quad \text{取不定积分, 得}$$

$$\ln N = -\frac{X}{\lambda} + C \quad C \text{为积分常数, 按假设, 当 } x=0, N=N_0$$

$$\ln N_0 = C$$

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{X}{\lambda} \quad \text{把对数式化为指数式, 可得}$$

$$N = N_0 e^{\frac{-x}{\lambda}} \quad N \text{表示} N_0 \text{个分子中自由程大于} x \text{的分子数}$$

将  $N = N_0 e^{\frac{-x}{\lambda}}$

代入  $-dN = \frac{Nd\lambda}{\lambda}$

得  $-dN = \frac{1}{\lambda} N_0 e^{\frac{-x}{\lambda}} dx$

$dN$  就表示自由程介于  $x \sim x + dx$  内的分子数

### 三 扩散现象

自然界气体的扩散现象是常见的现象，容器中不同气体间的互相渗透称为互扩散；同种气体因分子数密度不均匀，各层间存在相对运动所产生的扩散现象称为自扩散。

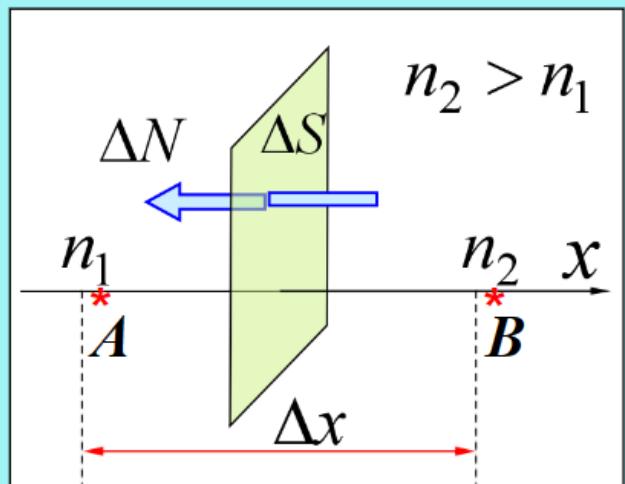
$$dm_g = -D \left( \frac{d\rho}{dz} \right)_{z_0} dS dt$$

斐克 (Fick) 定律

$dm_g$  为在  $dt$  时间内沿  $z$  轴正方向穿过  $dS$  的气体的质量

$\left( \frac{d\rho}{dz} \right)_{z_0}$  密度梯度

$D$  为扩散系数



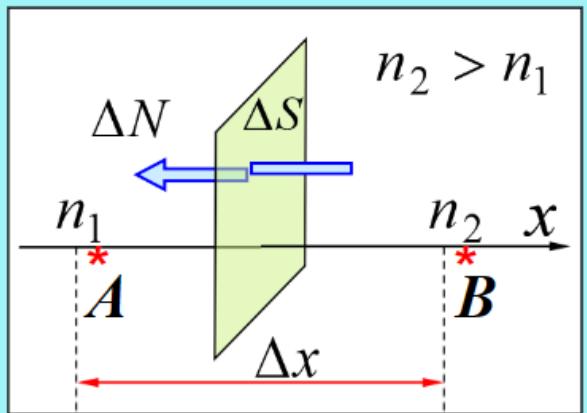
气体扩散现象的微观本质是气体分子数密度的定向迁移，而这种迁移是通过气体分子无规热运动来实现的。

#### 四 三种迁移系数

黏度（黏性系数）  $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda}$

热导率  $K = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{M}$

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



计算在一段 $dt$ 时间内由于热运动和碰撞所引起的定向动量的输运。

## 1. $dt$ 时间内过 $ds$ 面交换的分子对数

简化假设：

(1) 沿  $z$  轴正向运动的分子数

只是总分子数的  $\frac{1}{6}$  (将分子分成三队, 沿  $X, Y, Z$  轴运动)

(2) 所有分子都以  $\bar{v}$  运动  $dt$  时间内, 过  $ds$  面交换的分子对数 ( $n$  为单位体积内的分子数)

$$dN = \frac{1}{6} n V_{\text{柱体}} = \frac{1}{6} n \bar{v} ds dt$$

$A$  部  $dt$  时间内过  $ds$  面移到  $B$  部的分子数, 同样多的分子由  $B$  部移到  $A$

每交换一对分子沿 **z** 轴正向输运的动量为

$$dk = mu_{z_0 - \bar{\lambda}} - mu_{z_0 + \bar{\lambda}} = -m(u_{z_0 + \bar{\lambda}} - u_{z_0 - \bar{\lambda}})$$

$u_{z_0 - \bar{\lambda}}$  和  $u_{z_0 + \bar{\lambda}}$  分别表示气体在  $z = z_0 - \bar{\lambda}$  和  $z = z_0 + \bar{\lambda}$  处的流速  
 $z = z_0$  处的速度梯度

$$\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} = \frac{u_{z_0 + \bar{\lambda}} - u_{z_0 - \bar{\lambda}}}{(z_0 + \bar{\lambda}) - (z_0 - \bar{\lambda})} = \frac{u_{z_0 + \bar{\lambda}} - u_{z_0 - \bar{\lambda}}}{2\bar{\lambda}}$$

所以  $dk = -2m\bar{\lambda}\left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0}$

### 3. **dt** 内过 **ds** 面沿 **z** 轴正向输运的总动量

$$dK = dk dN \quad \rho = nm \text{ 为气体的密度}$$
$$= -\frac{1}{3} \rho v \bar{\lambda} \left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} ds dt$$

与牛顿黏性定律

$$dK = -\eta \left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} ds dt$$

相比较，有气体的黏性系数  $\eta = \frac{1}{3} \rho v \bar{\lambda}$

决定于气体的性质和状态

## 二、热传导现象的微观解释

$$n = \frac{P}{KT} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\begin{aligned} n_A \propto \frac{1}{T_A}, \bar{v}_A \propto \sqrt{T_A} \\ n_b \propto \frac{1}{T_b}, \bar{v}_B \propto \sqrt{T_B} \\ n_A \bar{v}_A \approx n_B \bar{v}_B \approx nv \end{aligned} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n_A \bar{v}_A \propto \frac{1}{\sqrt{T_A}} \\ n_B \bar{v}_B \propto \frac{1}{\sqrt{T_B}} \end{array} \right.$$

$dt$ 时间内,通过 $ds$ 面沿 $z$ 轴正向输运的总能量,  
即沿 $z$ 轴正向传递的热量为

$$\delta Q = \delta q \delta N$$

$$\delta Q = \frac{1}{6} n v ds dt \frac{i}{2} k (T_A - T_B)$$

用温度梯度来表示  $T_A - T_B = -2\bar{\lambda} \left( \frac{dT}{dz} \right)$  97类似96页推证  
温度差

$$\delta Q = -\frac{1}{3} n v \bar{\lambda} \frac{i}{2} k \left( \frac{dT}{dz} \right)_{z_0} ds dt$$

## 四、理论结果与实验的比较

将  $\rho = nm$      $v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$      $\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n}$      $n = \frac{P}{KT}$  代入  
1.  $\eta$ ,  $K$ ,  $D$  与气体状态参量的关系

黏性系数	$\eta = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{4km}{\pi}} \cdot \frac{T^{1/2}}{\sigma}$
导热系数	$K = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{4km}{\pi}} c_V \cdot \frac{T^{1/2}}{\sigma}$
扩散系数	$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{4k^3}{\pi m}} \cdot \frac{T^{3/2}}{\sigma p}$

## 5.5 热容 焓

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

定容热容： 在等体过程中系统的体积不变，所以外界对系统所做的功为零  $Q + A = U_2 - U_1$   
 $(\Delta Q)_V = \Delta U$

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{(\Delta Q)_V}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

内能态函数U是T、V两个变量的函数，而 $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  表示把体积V看作常量时求U对T的微商，偏微商。

$$U = U(T)$$

$$H = U + pV = H(T)$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad 5.15 \quad \text{对于理想气体内能只是温度的函数，与体积无关}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad 5.18 \quad \text{对于理想气体焓也只是温度的函数，与压强无关}$$

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

$$dU = C_V dT$$

积分  $U = U_0 + \int_{T_0}^T C_V dT$   $U_0$  表示  $T=T_0$  时的内能

则  $C_V = \nu C_{V,M}$

$C_{V,M}$  为摩尔定容热容

$$U = U_0 + \nu \int_{T_0}^T C_{V,m} dT$$

$$C_P = \frac{dH}{dT}$$

$$dH = C_P dT$$

$$H = H_0 + \int_{T_0}^T C_P dT$$

$$H = H_0 + \nu \int_{T_0}^T C_{P,m} dT$$

求理想气体定压热容与定容热容的差  
 $C_P - C_V$

## § 5.7 热力学第一定律对理想气体的应用

### 一、等容过程（等体过程）

1. 过程 方程  $V = \text{常量}$  或  $p/T = \text{常量}$

2. 热力学特征  $A = 0$

3. 内能、热量

$$\Delta U = Q = U_2 - U_1$$

若  $C_{V,m}$  为常数，则  $U_2 - U_1 = Q = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$

5.22'

### 二、等压过程（Process at Constant Pressure）

1. 过程方程

$p = \text{常量}$  或  $V/T = \text{常量}$

2. 功、热量、内能

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1)$$

气体在等压过程中  
从外界吸收的热量  $Q = \nu C_{p,m} (T_2 - T_1)$

内能的改变  $U_2 - U_1 = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$

### 三、等温过程 (Process at Constant Temperature)

1、过程方程  $T = \text{常量}$   $pV = \text{常量}$

2、热力学特征  $\Delta U = 0$

3、功、热量

$$Q = -A = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

P—V图上对应  
一条双曲线  
(等温线)

等温压缩的理想气体，外界对气体所做的正功全部转换为气体对外放出的热量；而当理想气体等温膨胀时，它由外界吸收的热量全部转化为对外所做的正功。

$$\begin{aligned} A &= - \int_{V_1}^{V_2} pdV \\ &= -\nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

## 4、过程方程-泊松公式

将热力学第一定律应用于绝热过程有

$$dU = -\delta A = -pdV \quad (1)$$

由理想气体状态方程

$$pV = \nu RT$$

将物态方程微分 有  $pdV + Vdp = \nu RdT \quad (2)$

已知对理想气体有

$$dU = \nu C_{V,m} dT \quad (3)$$

(3)式代入(1)式，得

利用迈尔公式

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

$$C_{p,m}pdV + C_{V,m}Vdp = 0$$

并对(6)式两端除以  $C_{V,m}pV$ , 得

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

令  $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$  称为气体的比热比, 则有

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (6)$$

这是绝热过程的微分方程。由于

$$C_{p,m} = C_{p,m}(T),$$

$$C_{V,m} = C_{V,m}(T),$$

$$\text{所以 } \gamma = \gamma(T),$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad (6)$$

对绝热过程的微分方程积分得

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{常量}$$

$$\text{或 } pV^\gamma = C_1 = \text{常数} \quad (7)$$

上式就是绝热过程的过程方程，称作泊松公式。

$$\begin{cases} pV^\gamma = C_1 \\ pV = \nu RT \end{cases} \Rightarrow TV^{\gamma-1} = C_2$$

$$\begin{cases} pV^\gamma = C_1 \\ pV = \nu RT \end{cases} \Rightarrow p^{\gamma-1} / T^\gamma = C_3$$

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

5.功  $pV^\gamma = C_1$

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C_1}{V^\gamma} dV$$

$$p_1 V_1^\gamma = C_1$$

$$A = - p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$A=\frac{p_1V_1^{\gamma}}{\gamma-1}\Bigg(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{1}{-V_1^{\gamma-1}}\Bigg)$$

$$A=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\Bigg(\frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}-1\Bigg)$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$A=\frac{1}{\gamma-1}\big(p_2V_2-p_1V_1\big)$$

$$p_1V_1=\nu RT_1,\;\;\;p_2V_2=\nu RT_2$$

$$\text{Heat loss} = \frac{\text{Heat capacity}}{\text{Time}} = \frac{\rho\,C_p\,m}{\Delta t}\,T$$

$$A=\frac{\nu R}{\gamma -1}\big(T_2-T_1\big)$$

$$C_{p,m}-C_{V,m}=R,\;\;\;\gamma=\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

$$A=\nu C_{V,m}\big(T_2-T_1\big)$$

## 五、多方过程（既不是等温又不是绝热的，介于二者之间的过程）

### 1、过程方程 $\gamma$

$$pV^n = C_1 = \text{常量} \Rightarrow \text{多方过程方程}$$

$n=1$ , 等温过程

$n=\gamma$ , 绝热过程

$n$ 的数值介于1和 $\gamma$ 之间时，多方过程近似的代表  
气体内进行的实际过程

$n=0$ , 等压过程

$n=\infty$ , 可变为 $V$ 等于常量, 等体过程

等压和等体可看作多方过程的特例

设多方过程的摩尔热容为 $C_m$ ，则

当温度变化为 $dT$ 时，系统从外界吸收的热量

$$\delta Q = \nu C_m dT$$

$$dU = \nu C_{V,m} dT \quad 5.22'$$

$$\delta A = -pdV$$

$$dU = \delta Q + \delta A$$

所以有

$$\nu C_{V,m} dT = \nu C_m dT - pdV$$

$$\nu C_{V,m} dT = \nu C_m dT - pdV$$

$$\nu(C_m - C_{V,m})dT = pdV$$

将理想气体物态方程微分有

$$pdV + Vdp = \nu R dT$$

$$\frac{pdV + Vdp}{\nu R} = dT$$

上二式消去dT,得

$$\nu(C_m - C_{V,m}) \frac{pdV + Vdp}{\nu R} = pdV$$

$$(C_m - C_{V,m}) \frac{pdV + Vdp}{R} = pdV$$

$$\left( \frac{C_m - C_{V,m}}{R} - 1 \right) pdV = \frac{C_{V,m} - C_m}{R} V dp$$

$$\left(\frac{C_{_m}-C_{_{V,m}}}{R}-1\right)pdV=\frac{C_{_{V,m}}-C_{_m}}{R}Vdp$$

$$C_{_{p,m}}-C_{_{V,m}}=R,$$

$$\big(C_{_m}-C_{_{p,m}}\big)pdV=\big(C_{_{V,m}}-C_{_m}\big)Vdp$$

$$\frac{dp}{p}+\frac{C_{_{p,m}}-C_{_m}}{C_{_{V,m}}-C_{_m}}\frac{dV}{V}=0$$

令  $n = \frac{C_{p,m} - C_m}{C_{V,m} - C_m}$  称为多方指数，则有

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

$pV^n = C_1 \Rightarrow$  多方过程方程

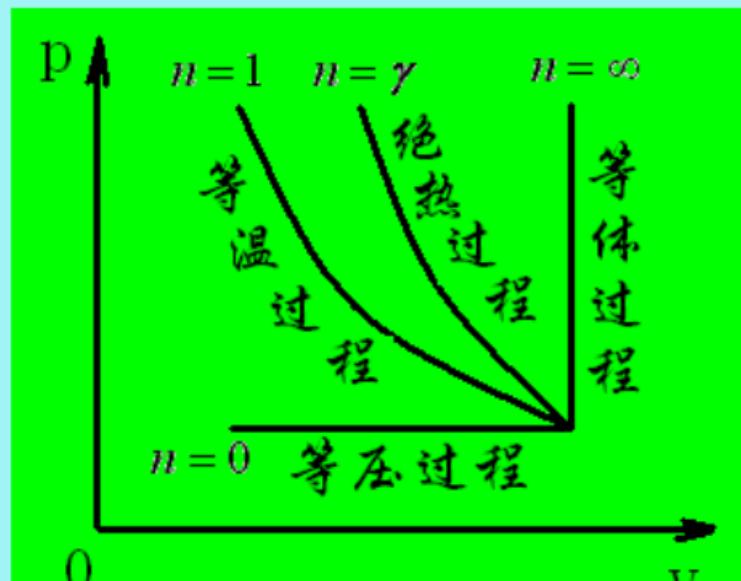
$$\begin{cases} pV = \nu RT \\ PV^n = C_1 \end{cases} \Rightarrow TV^{n-1} = C_2$$

$$\begin{cases} pV = \nu RT \\ PV^n = C_1 \end{cases} \Rightarrow p^{n-1} / T^n = C_3$$

多方指数  $n = \frac{C_{p,m} - C_m}{C_{V,m} - C_m}$ 。由  $n$  解出  $C_m$ , 得

## 2、多方过程的摩尔热容

$$C_m = \frac{\gamma - n}{1 - n} C_{V,m}$$



### 3. 功

把绝热过程功的表达式中  $\gamma \rightarrow n$ ，即得多方过  
程的功。

$$A = \frac{p_1 V_1}{n-1} \left[ \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^{n-1} - 1 \right]$$

$$A = \frac{1}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$A = \frac{\nu R}{n-1} (T_2 - T_1)$$

### 4、内能

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \nu C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

### 5、热量

$$Q = \nu C_m (T_2 - T_1)$$

$$Q = \nu C_m \left( \frac{n-\gamma}{n-1} \right) (T_2 - T_1)$$

$$Q = C_{V,m} \left( \frac{n-\gamma}{n-1} \right) \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{R}$$

将上两式相比

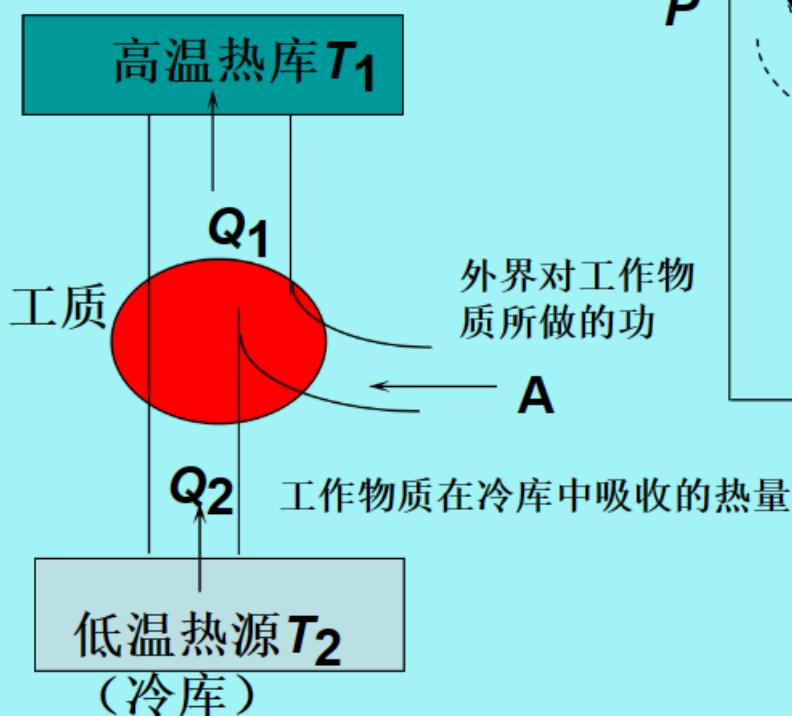
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}$$

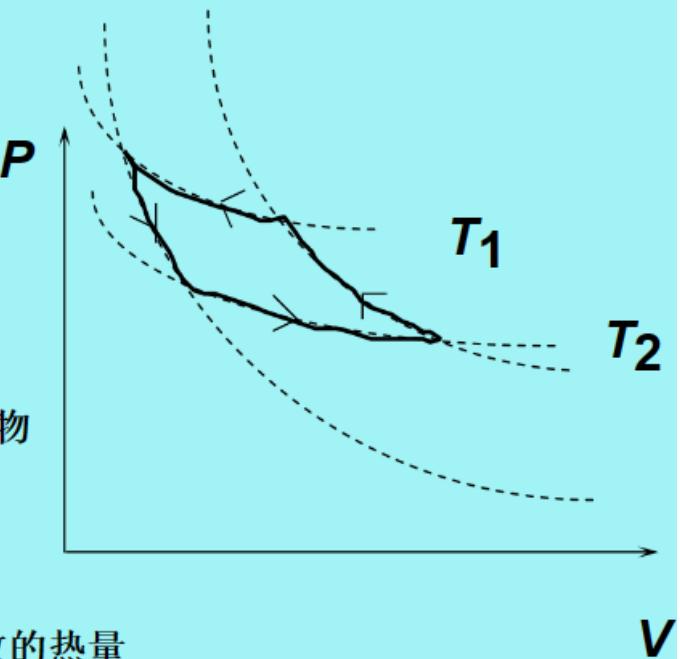
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

理想气体准静态过程的卡诺循环的效率只由高温热源和低温热源的温度决定

# 致冷机



若为卡诺致冷循环，则



致冷系数:

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

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

## 第二类永动机:

**概念:** 历史上曾经有人企图制造这样一种循环工作的热机，它只从单一热源吸收热量，并将热量全部用来作功而不放出热量给低温热源，因而它的效率可以达到100%。即利用从单一热源吸收热量，并把它全部用来作功，这就是**第二类永动机**。

第二类永动机不违反热力学第一定律，但它违反了热力学第二定律，因而也是不可能造成的。

**开氏表述**实质上在于说明**功变热的过程是不可逆的。**

**克氏表述**实质上在于说明**热传导过程是不可逆的。**

**由开尔文表述和克劳修斯表述的等效性表明热传导与功变热两类过程在其不可逆特征上是完全等效的**

## 二、各种不可逆过程都是互相关连的

## 三、结论

**1) 与热现象有关的宏观过程都是不可逆过程。**

**2) 自然界中各种不可逆过程都是相互关联的。**

### 1、热力学第二定律的微观意义

首先理解有序和无序的概念：

对于一个热力学系统，如果处于非平衡态，我们认为它处于有序的状态，如果处于平衡态，我们认为它处于无序的状态。

热力学第二定律的**微观意义**：一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行。这也是不可逆性的微观本质。

热力学第二定律的统计表述：  
孤立系统内部所发生的过程  
总是从包含微观态数少的宏观态向包含微观态数多的宏观态过渡，从热力学几率小的状态向热力学几率大的状态过渡。

注意：微观状态数最大的平衡态状态是最混乱、最无序的状态。  
一切自然过程总是沿着无序性增大的方向进行。

#### 4. 热力学第二定律的适用范围

- 1) 适用于宏观过程对微观过程不适用，如布朗运动。
- 2) 孤立系统有限范围。对整个宇宙不适用。  
(热寂说)

### §6.4 卡诺定理(Carnot's Theorem )

#### 一、卡诺定理

- (1) 在两个给定(不同)温度的热源之间工作的两类热机，不可逆热机的效率不可能大于可逆热机的效率。
- (2) 在两个给定温度的热源之间工作的一切可逆热机，其效率相等，与工作物质无关。

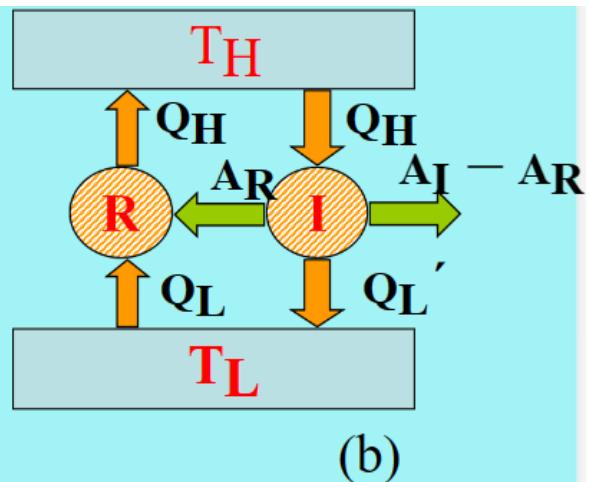
说明：(1) 热源指的是温度均匀的恒温热源；(2)  
两热源间工作的可逆机只能是卡诺热机；

假设:  $\eta_I > \eta_R$ , 即  $A_I > A_R$

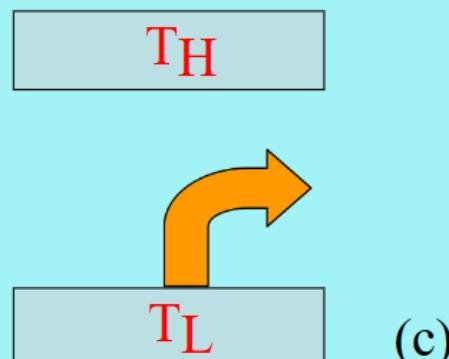
如图(b)所示, 令可逆热机R逆向循环成为制冷机, 并将不可逆热机I对外作功一部分 $A_R$ 驱动这部制冷机工作, 而剩下的一部分 $A_I - A_R$ 输出。

二者如此联合工作的效果是: 高温热源 $T_H$ 恢复原状, 只是从低温热源 $T_L$ 吸收热量 $Q_L - Q_L'$ 并完全转变为有用的功( $A_I - A_R$ ), 这是违反开尔文表述的(如图c)。

所以  $A_I > A_R$ ,  $\eta_I > \eta_R$ 。



(b)



(c)

卡诺定理表达式为

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

A代表任意, R代表可逆  
“=” 当A为可逆热机时, “<” 当A为不可逆热机时。

## 二、关于制冷机的效能:

(1) 在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切可逆致冷机, 其致冷系数都相等, 与工作物质无关。

(2) 在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切不可逆致冷机的致冷系数不可能大于可逆致冷机的致冷系数。

以理想气体为工质的可逆卡诺致冷机的致冷系数为：

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



制冷机系数的上限

卡诺定理表达式为

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

A代表任意，R代表可逆  
“=” 当A为可逆热机时，  
“<” 当A为不可逆热机时。

$Q$ 为测温量

与测温质及其属性无关  
与理想气体温标成正比

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^{\text{热}}}{T_1^{\text{热}}} = \frac{T_2^{\text{理}}}{T_1^{\text{理}}}$$

当采用同一固定点时

$$T_{\text{热}}=T_{\text{理}}$$

在理想气体会确定的温度范围内，热力学温标等于理想气体温标。

引入热力学温标后，卡诺循环的效率

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

其中 $T_1$ 、 $T_2$ 可看作热力学温标所确定的温度。

## 一、克劳修斯等式(Clausius's equality)

根据卡诺定理，一切可逆热机的效率都可以表示为：

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

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{或} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

当系统放热时， $Q_2$ 应以 $-Q_2$ 代替，即： $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

注 这是在一次可逆卡诺循环中必须遵从的规律。

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

该式表示，沿不同路径从初态A到末态B， $dQ/T$ 的积分值都相等，或  $dQ/T$  的积分值决定于初、末状态与过程无关。

沿可逆过程的热温比的积分，只取决于始、末状态，而与过程无关，与保守力作功类似。因而可认为存在一个态函数： $dQ/T$  的积分值，定义为熵：这是克劳修斯于1854年发现，并于1865年予以命名的。对于可逆过程从初态A到末态B，熵的变化表示为：

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

在一个热力学过程中，系统从初态A变化到末态B时，系统的熵的增量等于初态A和末态B之间任意一个可逆过程的热温比的积分。

对于无限小的过程可以写为：

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

单位：J.K<sup>-1</sup>

## 2、热力学第二定律的基本微分方程

(Basic differential equation of the Second Law )

$$dS = \frac{dQ}{T}$$



$$TdS = dQ$$

又根据热力学  
第一定律：

$$dU = dQ - pdV \rightarrow dQ = dU + pdV$$

代入上式得： $TdS = dU + pdV$

热力学第二定  
律的基本微分  
方程

## 2. 熵变的计算

S是状态函数。在给定的初态和终态之间，系统无论通过何种方式变化（经可逆过程或不可逆过程），熵的改变量一定相同。

当系统由初态A通过一可逆过程R到达终态B时求熵变的方法：直接用下式来计算。

$$S_B - S_A = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_R$$

或： $S_B = \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_A$

在计算熵变时，积分路径代表连接初、末两态的任一可逆过程。

式中的 $S_A$ 、 $S_B$ 对应系统在A、B平衡态的熵。

## 5. 熵的物理意义

1. 熵是大量微观粒子热运动所引起的无序性的量度。
2. 熵越大，状态几率越大。
3. 熵是热力学系统状态几率或无序度的量度。
4. 熵越大无序度越高。
5. 绝热系统、实际过程熵总是增大的。
6. 可逆绝热循环过程熵不变。
7. 孤立系统中一切实际过程是从状态几率小向状态几率大的转变过程，一切实际过程，都是不可逆的，并向着熵增加的方向进行。

## 熵增加原理

$$\Delta S \geq 0 \quad dS \geq 0$$

对于可逆过程，熵保持不变；对于不可逆过程，熵总是增加的。熵增加原理是热力学第二定律的一种表达式。

$$S = k \ln W \Rightarrow \text{玻耳兹曼关系}$$

23年后，1900年，普朗克（M. Planck, 1858-1947）在他关于“热辐射”的著名讲义中引进了比例系数，将上式简写为

其中  $\left\{ \begin{array}{l} S - \text{熵} \\ k - \text{玻耳兹曼常数} \\ W - \text{热力学几率} \end{array} \right.$

◆热力学几率：与某一宏观态对应的微观态数

## § 8.2 液体的彻体性质 (Macroscopic Property of Liquid)

### 一、热容(Heat Capacity)

实验表明  $\left\{ \begin{array}{l} \text{固态贡: } C_{p,m} = 28.05 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \\ \text{液态贡: } C_{p,m} = 28.05 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \end{array} \right.$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{固态铝: } C_{p,m} = 25.71 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \\ \text{液态铝: } C_{p,m} = 26.17 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \\ \text{气态贡: } C_{v,m} = 20.9 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \\ \text{液态贡: } C_{v,m} = 25.1 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \end{array} \right.$$

说明:

- 1、固体的热容与液体的热容相差较小。
- 2、气体的热容与液体的热容相差较大。
- 3、液体和固体内部热运动情况相似，主要是热振动。

气体分子的热运动包括平动、振动和转动。

## 五、黏性

液体的黏性系数>气体的黏性系数

$$t = 20^\circ C \quad \begin{cases} \text{水银的粘滞系数 } \eta = 1.55 \\ \text{氢气的粘滞系数 } \eta = 0.0203 \end{cases}$$

但两者随温度变化的关系不同

$$\begin{cases} T \uparrow, \eta_{\text{气}} \uparrow \\ T \uparrow, \eta_{\text{液}} \downarrow, \text{ 因为 } T \uparrow, \tau \downarrow \end{cases}$$

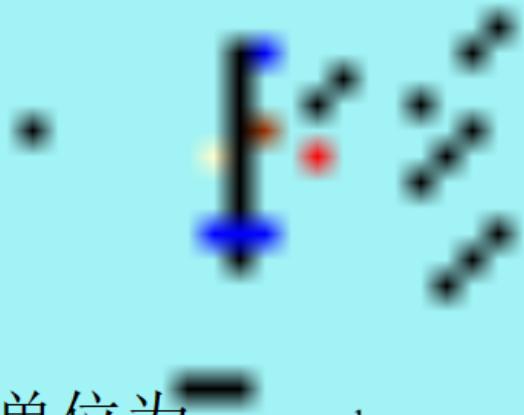
定量描述表面张力的大小：  
作用在线段AB上的表面张力  $f$  与线段AB的  
长度  $L$  成正比

$$f \propto L$$

$$f = \sigma L$$

$$\sigma = \frac{f}{L}$$

$\sigma$  —— 表面张力系数，单位为  $N \cdot m^{-1}$



## §9.1 基本概念

### 一、物态与相 (State of Substances and Phase)

**物态：**当大量的微规粒子在一定的温度和压力下相互集聚为一种稳定的结构状态时，就叫做“物质的一种状态”，简称为物态。

**相：**是指在热力学平衡态下，其物理、化学性质完全相同、成分相同的均匀物质的聚集态。

## 二、相变(Phase Transitions)

物质的相变通常是由温度变化引起的，在一定的压强下，当温度升高或降低到某一值时，相变就会发生。

在一定压强下，相变是在一定温度下发生的。

**相变：**物质在压强、温度等外界条件不变的情况下，从一个相转变为另一个相的过程称为相变。

相变过程也就是物质结构发生突然变化的过程。

**一级相变(First-order Transition):**有体积变化，并伴有相变潜热。

**相变潜热：**在单元系固、液、气三相的相互转变过程中，要吸收或放出大量的热量，这种热量为相变潜热。

$0^{\circ}\text{C}$  和一大气压下， $1\text{kg}$ 冰要吸收 $79.6\text{kcal}$ 的热量才能转变为同温度的水

$100^{\circ}\text{C}$  和一大气压下， $1\text{kg}$ 水要吸收 $539\text{kcal}$ 的热量才能转变为同温度的水蒸汽

**二级相变 (Second-order Transition):**无体积变化，无相变潜热；物质的热容，热膨胀系数，绝热压缩系数发生变化。  
铁磁性物质在温度升高时转变为顺磁性物质，氦在温度降低时由正常氦转变为超流性氦

### 三、单元系一级相变的特征

1、相变时体积变化(Volume Change)

2、相变潜热(Latent Heat of Phase Change)

单位质量的物质由 1 相转变为 2 相时所吸收或放出的热量，称为相变潜热。

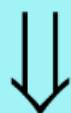
$u_1$ —1相单位质量内能

$u_2$ —2相单位质量内能

$v_1$ —1 相的比容（比  
体积）（单位质量的  
体积）

$v_2$ —2相的比容 （单  
位质量的体积）

$$l = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1)$$



相变潜热 内潜热

外潜热

$h_1$ —1相单位质量的焓

$$\begin{cases} h_1 = u_1 + pv_1 \\ h_2 = u_2 + pv_2 \end{cases}$$

$h_2$ —2相单位质量的焓

$$l = h_2 - h_1 = u_2 - u_1 + p(v_2 - v_1)$$

### § 9.3 克拉珀龙方程

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V_2 - V_1)}$$

$\frac{dP}{dT}$  为相平衡曲线的斜率和  
相变潜热  $l$ 、相变温度  
 $T$ , 以及相变时体积的变化  $(V_2 - V_1)$  联系起来