

《热学》讲义

韩良

2021春季

目录

hanl热学_00绪论_2103081926	3
1 Slide 1	3
2 Slide 2	4
3 Slide 3	5
4 Slide 4	6
5 Slide 5	7
6 Slide 6	8
7 Slide 7	9
8 Slide 8	10
9 Slide 9	11
10 Slide 10	12
11 Slide 11	13
12 Slide 12	14
13 Slide 13	15
14 Slide 14	16
15 Slide 15	17
16 Slide 16	18
17 Slide 17	19
18 Slide 18	20
19 Slide 19	21
20 Slide 20	22
热学-01基础知识-008-015-2002200949	23
热学-01基础知识-016-020-2002201525	31
热学-01基础知识-021-026-2002251551	39
热学-01基础知识-027-028	48
热学-01基础知识-027-030-2002261444	53
热学-01基础知识-031-035-2003031048	64
热学-02第一定律与热机-036-043-2003022056	70
热学-02第一定律与热机-044-048-2003050932	78
热学-02第一定律与热机-049-050	84
热学-02第一定律与热机-049-055-2003060930	87
热学-02第一定律与热机-056-061-2003121033	94
热学-02第一定律与热机-061-01-05-2003112059	104
热学-02第一定律与热机-062-068-2003092020	109
热学-02第一定律与热机-068a-c-2003181902	117
热学-02第一定律与热机-069-072-2003181902	120
热学-02第一定律与热机-073-01-04-2003181902	125
热学-03第二定律与熵-01-07	129
热学-03第二定律与熵-08-10	136
热学-03第二定律与熵-12x	139
热学-03第二定律与熵-13-17	140
热学-03第二定律与熵-18-22	146
热学-03第二定律与熵-20a	151

热学-04MB分布与能量均分-01-03	154
热学-04MB分布与能量均分-04-08	163
热学-04MB分布与能量均分-06b	169
1 Slide 1	169
热学-04MB分布与能量均分-09-12	170
热学-04MB分布与能量均分-11b	175
1 Slide 1	175
热学-04MB分布与能量均分-11c	176
热学-04MB分布与能量均分-12x	177
热学-04MB分布与能量均分-13-20	178
热学-04MB分布与能量均分-15b	185
热学-06物态与相变-01-05	186
热学-06物态与相变-05b	192
1 Slide 1	192
热学-06物态与相变-06-09	193
热学-06物态与相变-10-14	200
热学-06物态与相变-15-20	205
热学-06物态与相变-15b	211
1 Slide 1	211
2 Slide 2	212
热学-06物态与相变-22-29	213
热学-06物态与相变-29b	221
1 Slide 1	221
热学-06物态与相变-30-34	222



课程信息

《热学》

主讲：韩良 hanl@ustc.edu.cn

辅导：方硕 fangshuo@mail.ustc.edu.cn ， 张路鑫 zlx2016@mail.ustc.edu.cn

教材：《热学》 张玉民， 2000年，科学出版社

《热学》 朱晓东， 2015年，中国科学技术大学出版社

《热学》 刘玉鑫， 2016年，北京大学出版社

绪论

引子：

热学，研究 **宏观物体** 的各种 **热现象** 及其相互联系与 **规律** 的 **科学**

宏观 vs 微观?
H₂O 固、液、气?
“尺度远大于原子、
简单分子的物质体系”

冷热/温度，
热传导/对流/辐射

气体等温变 $pV \propto T$ ，
热功当量

?

-- 《张玉民》书定义

“科学”是什么？“美”，有效性？→ 人类思考的模式、获得智慧的历程

人类文明 vs 自处之道

现代科学的哲学体系

“现代”形而上学 metaphysics:

- ① 所有的“真”问题都是有答案的 -- 《典范》 ideal
- ② 所有的答案都是可知的 -- achievable
- ③ 所有的答案都是兼容的 -- consistent

《理性主义三原则》（命题）

形而下 physics:

基于实验的、明确的 概念 与 规律

观测的
可重复性

严格的
数学逻辑

基于归纳的
公设

物理模型及其
可预言性

方法论

物理：测量/观测 + 归纳/类比 → 概念/公设

数学：逻辑演绎 → 因果律

热学 -- 柏拉图“姜饼模子”上的一个缺口

现代科学的发展历程

集两河、埃及文明之大成：
希腊-罗马文明肇始
“科学”之发端

春秋：齐桓、管仲（前723-645）
《管子-牧民》“仓廩实而知礼节”
九合诸侯而不以兵也

毕达哥拉斯Pythagoras（前580-500）

点、线、面、空间的概念

“数”：整数 → 无理数 → 几何

分数/有理rational

$\sqrt{2}$

三角形勾股定理

孔子（前551-479）
“礼崩乐坏”，三桓分鲁

三次希波战争：

前490，大流士一世，马拉松

前480，温泉关，萨拉米海战

薛西斯一世 vs 特米斯托克（陶片放逐）

前494，夫差伐越，勾践入质

前481，田氏伐齐而代姜

希罗多德Herodotus（前484-425）《历史》

现代科学的发展历史

前431-404，伯罗奔尼撒战争 Peloponnesus

雅典 - 提洛同盟 vs 斯巴达
Athens Delos Sparta

伯利克里Pericles (前495-429)

修昔底德Thucydides (前460-396)

前455，晋阳之战，智氏灭国

墨翟 (前480-420) 矩子
兼爱非攻；小孔成像，几何光学

前376，三家分晋，战国时代

希腊的衰落，春秋的结束
灌溉，青铜→冶铁

苏格拉底 Socrates (前470-399)：哲学 Philosophy 的目的在于探讨人如何追求道德的生活

美德源于知识，知识来自怀疑，“我知道我一无所知”

教育的方式：自启发性的问答、对话、反讽

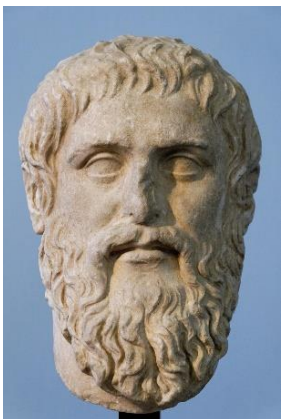
不死于僭主tyrant，而死于民主派的500人“人民陪审团”，360 : 140

“不敬国家所奉的神，败坏青年，强辩 (turn weaker argument stronger)”

“民主本质上是反智的” -- 柏拉图

现代科学的发展历史

柏拉图 Plato（前428-347）：



追忆其老师
苏格拉底

- ① 顽强的探索精神
- ② 对平民政体、尤其是激进民主派的猛烈攻击
- ③ 对职业教师“智者派”的轻蔑与厌恶

孟子（前372-289）：民本主义
“民为贵，社稷次之，君为轻”

28-40岁，周游列国以避祸（东地中海）→ 雅典学院 Academy，“不懂几何者勿入”

形而上的、先验的、数学的“理想世界”即为“真理”→ 理性主义，“美”的原型=“人的理性”
后验的感知只是“理想世界”一个模糊的拷贝；《理想国》Republic，不在人间

不承认、不接受现实世界的真实性，追求独立自存的、绝对完美的理念世界ideal

《苏菲的世界》，Philosophy = Phil爱-Sophia智慧，柏拉图的“姜饼模子”

理性主义
独立自存的范式

人的“本知”：memory of divine
“回忆”：prior先验、纯精神的

Discovery

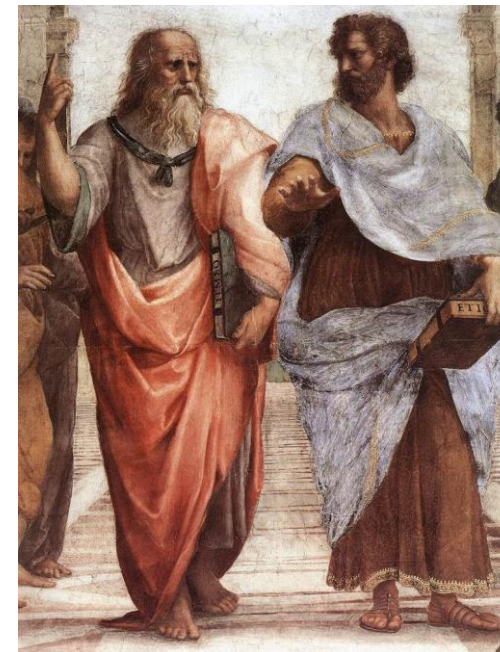
现代科学的发展历程

亚里士多德 Aristotle (前384-322)：百科全书式的学者，物理、动植物、伦理，“万物皆有其理”



- 认识论：客观世界是人类认识的源泉，“真理高于吾师”

- 知识“**后验的**”：posterior，知识是从感性的经验，通过直观和抽象而后验获得的，这种抽象不能独立于人的思维而存在
- 世界“**可认知的**”：understandable，从可观察的事物出发，向本质上可为人类认识的逐渐清晰的事物（“真理”）前进



- 方法论：因果律 Causality (e.g. 质料因、目的因 etc.) → 形式逻辑 Logic, 归纳 vs 演绎 (e.g. 同一律、矛盾律、排中律 etc.)

不证自明的公设
i.e. **前提为真**

推理、逻辑、演绎
i.e. **因果律**

结论亦真

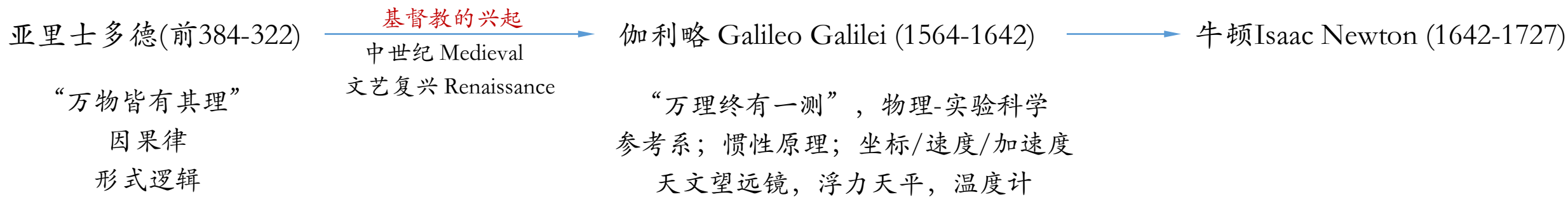
亚历山大大帝 Alexander the Great (前356-323)

欧几里得 Euclid (前330-275)：《原本》

阿基米德 Archimedes (前287-212)：流体静力学、杠杆、穷竭法弦切求 π

前262-260，长平之战；前221，秦灭齐

现代科学的发展历程



□ 开普勒 Johannes Kepler (1571-1630)

哥白尼 Nicolaus Copernicus (1473-1543)

第谷 Tycho Brahe (1546-1601):

20年“高精度”天文观测，随机误差 vs 系统误差

□ 笛卡尔 Rene Descartes (1596-1650):

哲学：《方法论》、《形而上的沉思》

平面直角坐标系：平面上的点 \leftrightarrow 实数对(x,y)

解析几何：圆锥曲线，e.g. Kepler椭圆轨道，Galileo抛物线

“可由方程来描述轨迹的连续性” \rightarrow 微积分

笛卡尔 Rene Descartes (1596-1650):



Cogito, ergo sum 我思故我在

-- 怀疑和怀疑的被克服

《更好地指导推理和寻求科学真理的方法》

直觉 + 演绎

● 纯粹的、明确的、思维的直觉**概念**

● 数学的逻辑明确性

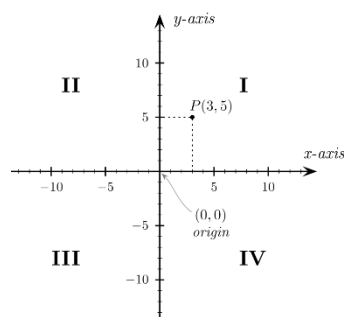
➤ 理性主义Rationalism的光辉：存在符合客观实在的先验的真理，
理智的力量可以得到对一切事物完整的认识。

现代科学的发展历程 - 笛卡尔“理性主义”

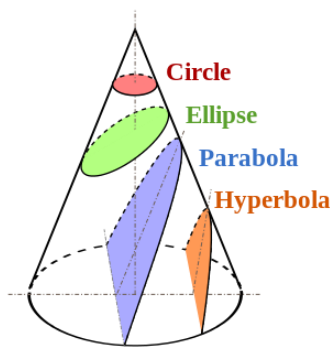
- 机械论Mechanistic哲学: 上帝设计规则, 任其自由演化; 客观世界只是一个静止不动的空间
物质世界的最基本性质是物质的形状及延展、及其在时空中的运动

所有物理现象都是受外力作用的
分子机械运动

- 代数: 坐标系 + 圆锥曲线 + 解析几何 → 运动轨迹的方程



Cartesian



Conic

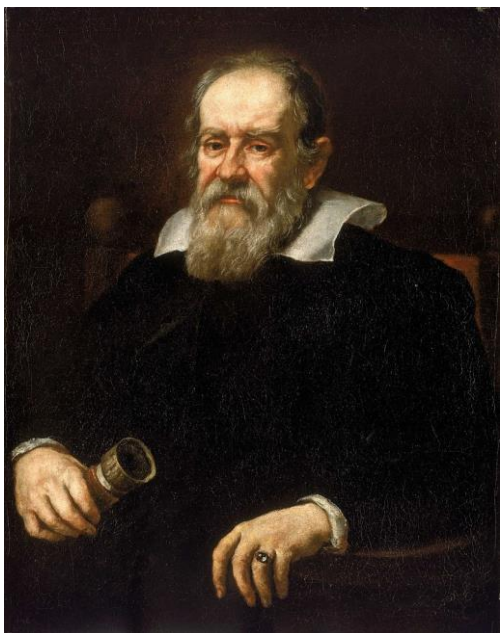
conic section	equation	eccentricity (e)	linear eccentricity (c)	semi-latus rectum (ℓ)	focal parameter (p)
circle	$x^2 + y^2 = a^2$	0	0	a	∞
ellipse	$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$	$\sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$	$\sqrt{a^2 - b^2}$	$\frac{b^2}{a}$	$\frac{b^2}{\sqrt{a^2 - b^2}}$
parabola	$y^2 = 4ax$	1	N/A	$2a$	$2a$
hyperbola	$\frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2} = 1$	$\sqrt{1 + \frac{b^2}{a^2}}$	$\sqrt{a^2 + b^2}$	$\frac{b^2}{a}$	$\frac{b^2}{\sqrt{a^2 + b^2}}$

$$Ax^2 + Bxy + Cy^2 + Dx + Ey + F = 0 \text{ with } A, B, C \text{ not all zero.}$$

- 物理: 如果没有外力作用, 每个物体都保持其静止或匀速直线运动状态

现代科学的发展历程 – 伽利略“实验科学”

伽利略 Galileo Galilei (1564-1642):



Galileo Galilei

The father of observational astronomy, the father of modern physics, and the father of science

方法论的革命：希腊Aristotle → 中世纪经院主义 → 笛卡尔的理性主义

目的因

上帝的设计、“真理”、宇宙的终极驱动

Galileo原则I:

不要寻求为什么，而要讨论怎样定量描述

not Why

but How

观测

例：自由落体，Aristotle的石头回到其本源大地的目的因

Galileo: $S = \frac{1}{2} a \cdot t^2$

“测量中，有关下落物体加速运动的原因并不是必然要研究的部分”



Galileo原则II:

科学=物理=定量观测，可以用数学模型进行“模仿”

Observation

Modeling

唯像理论

I: 知识来自于观测及定量描述。-- “感觉只是幻想”，本质是测量精度问题

II: 数学只是描述，但其有具有形式逻辑的必然性。-- “数学是上帝描述宇宙的语言”

II': 对模型构造的要求

公理/概念

(观测+归纳! 不证自明?)

逻辑
推理

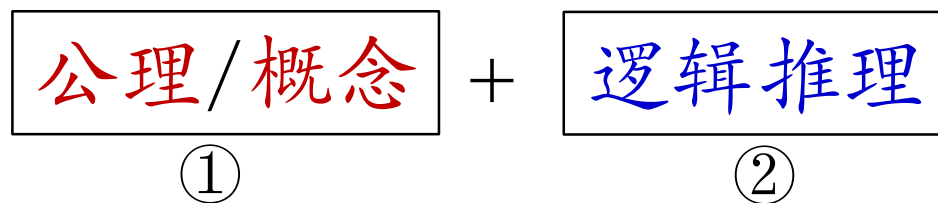
定律

观测相符

+

预言新现象

科学(数学描述)



经院哲学 vs 工匠主义

①公理的来源

D: 想象感悟, 推断先验存在, why?

G: 观测归纳, 后验模型描述, how?

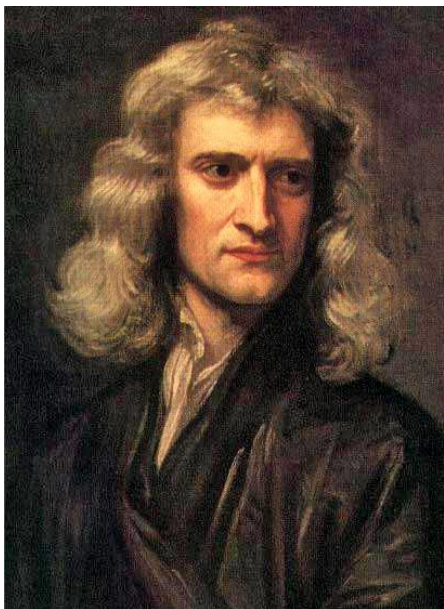
②推理的过程

D: 绝对严格, 纯理性主义

G: 不断修正, 经验主义, 实验/统计/模型近似, e.g. “质点”

-- 物理与数学不同, 基本原理必须源于实验, 获得知识的方法是听自然说了什么而不是人类想了什么

牛顿 Isaac Newton (1642-1727):



运动定律 + **万有引力**

-- 后果：运动轨迹，因果律；
超距作用(引力波解释)

《自然哲学的数学原理》

数学描述，而不考虑本源解释

概念-观测定义、微积分、定量计算

目的因

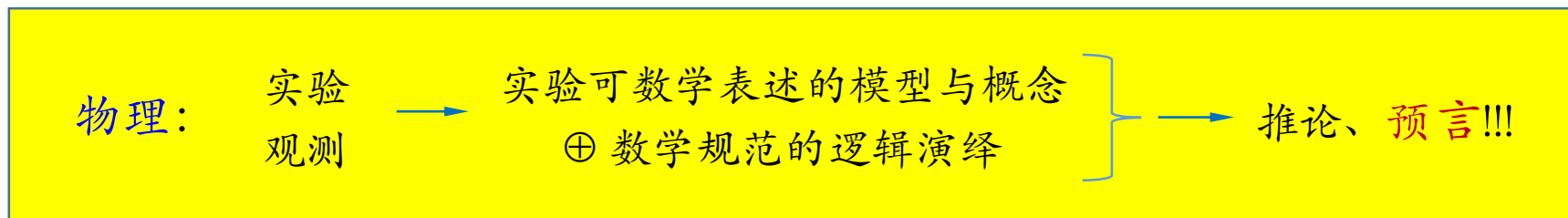
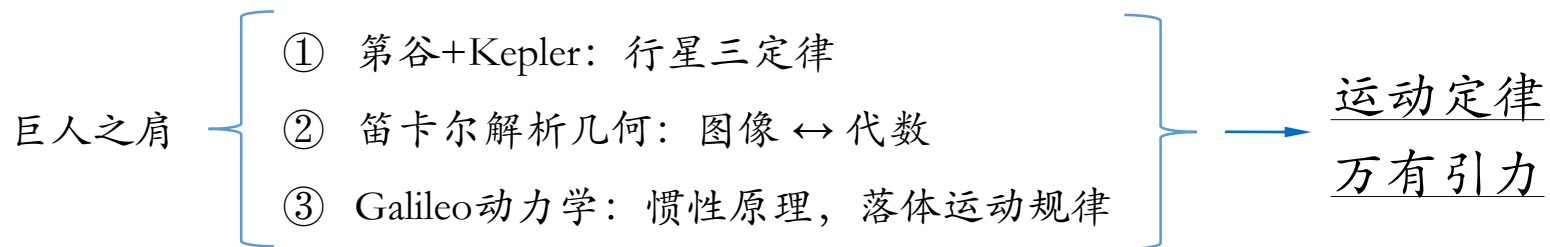
例： $\vec{F} = k \cdot m \vec{a}$ ，在运动学语境中，避免一切关于“力”的本源的讨论，放弃物理机制的可解释性。

而采取数学定义的可描述性 → “状态方程”

- 概念的虚构性：力=质量=惯性，质量最基本的属性即惯性
- 在运动定律中，加速度是唯一可度量的物理真实

现代科学的发展历程

- Isaac Newton (1642-1727): 《自然哲学的数学原理》，运动三定律 ⊕ 万有引力 ⊕ 微积分



给定任意时刻的“初始条件”，即可描述宇宙的运行 -- “机械唯物主义决定论”

- 莱布尼茨 G. W. von Leibniz (1646-1716):

数学分析: 微积分、无穷级数、微分方程、变分法、复变函数

“无穷小量分析”的逻辑悖论

① 概念 Conception: 对研究对象之具象的、可数学表述的、最本质性质的抽象、简化与近似

e.g. { “惯性系” vs 绝对空间;
“质点” vs Aristotle的一例一理, 石头自由下落-目的因, 箭簇-质料因 etc.
“弯曲空间” vs 引力质量

② 还原论 Reductionism: 两体间最基本的相互作用 ⊕ 物理法则放之四海而皆准的“普适性”信仰
→ 宇宙及其万物间的繁复应用

③ 测量 Measurement: 牛顿的经典测量假设, i.e. non-intrusive无扰动测量 = 客观实在性

“测量”的本质是什么? 相互作用!

① 相对论: Albert Einstein (1879-1955)

电动力学、光速不变
⊕ 惯性原理

狭义相对论
 (\vec{x}, t)

不存在绝对时空!

② 量子力学: 普朗克Max Planck(1858-1947), A. Einstein, 尼·玻尔Niels Bohr(1885-1962), 薛定谔Erwin Schrodinger(1887-1961), 海森堡 Werner Heisenberg(1901-1976) 狄拉克Paul Dirac(1902-1984)

量子化
亚原子世界的**测不准原理**

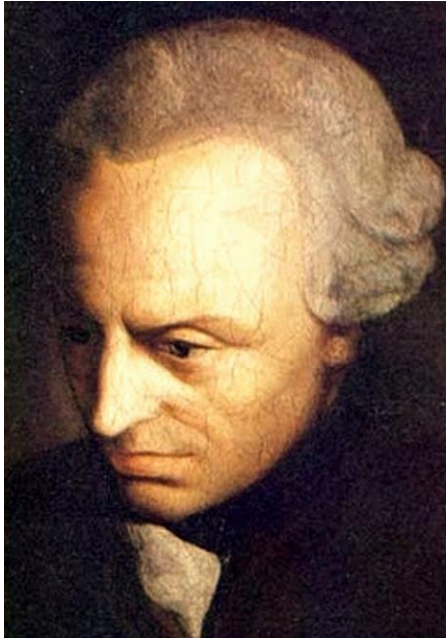
③ “热学” → 相变, 超导/超流, 凝聚态/化学材料的自组织行为 etc.,

A. Einstein, 玻尔兹曼Ludwig Boltzmann(1844-1906), 吉布斯Josiah Gibbs(1839-1903)
普利高津Ilya Prigogine(1917-2003): 耗散结构理论, 非线性复杂系统
安德森Philip Anderson(1923-): 超导BCS理论

系统的集体行为与特性
“More is different”
-- Science Vol.177, No.404, 393 (1972)

客观实在 vs 基于有限测量的模型化解释

● 康德 Immanuel Kant(1724-1804):



Rationalism

“真理”的丧失、及对理性主义的重新理解

- 欧氏几何既非宇宙固有，也非上帝的设计，它只是使人的感性认识条理化、理想化的结果。至于上帝，它的本质不在理性认识的范围内；
- 数学不是一个先验的真理体系。数学所描述的并非物质世界固有的，而是来自于人类的精神；
- 客观世界是不可完全认知的，但人类应追求理性。理性的作用不在于对自然的描述，而在于开发“人”的心智。

“法则存在于人的精神结构中”

-- 精神与物质的二律背反 The antinomy of Immanuel Kant

批判的哲学

康德 Immanuel Kant (1724-1804)

黑格尔 Friedrich Hegel (1770-1831)

马克思 Karl H. Marx (1818-1883)

澄清前提，明确边界

批判的科学

爱因斯坦(1879-1955) vs. 玻尔(1885-1962)

波普尔 Karl Popper (1902-1994): falsificationism 证伪主义/可错性

哥德尔 Kurt Godel (1906-1978): 形式系统的不完备性

概念的提出与突破

《无穷的开始:世界进步的本源:explanations that transform the world 》 (英) 戴维·多伊奇

有所思

《渔家傲·记梦》

天接云涛连晓雾，星河欲转千帆舞。仿佛梦魂归帝所。闻天语，殷勤问我归何处。
我报路长嗟日暮，学诗谩有惊人句。九万里风鹏正举。风休住，蓬舟吹取三山去！

建炎四年（公元1130年）春

回到数学: 宏观物体的热现象及其规律

1-000

高中知识+常识:

- ① 冷、热 \rightarrow 温度, 温度计
- ② 物质的相: 固液气, 冰水汽、相变.
- ③ 热本质: 热质说 vs. 摩擦生热, Joule 热功当量
热传导 热功说

\Rightarrow 宏观物体由大量微观的、原子组成, 热现象是构成原子无规则“热”运动的表现

Brownian Movement $\propto T$, 无规则热运动

化学: 摩尔数, 摩尔质量, Avogadro 常数 N_A ; 理想气体, PVT 理论公式
等温变化.

以下即以张云民教材的学科逻辑, 而不是历史顺序讲述.

研究方法: 对象是什么? \rightarrow 简化、抽象: 热力学系统
首要问题 热学的“质实”的



第4章 热学基础知识与温度

1-00

§1.1 热力学系统:

定义: ① 宏观物体, ② 有明确边界的, ③ 均匀的连续介质

由大量分子构成,
但不考虑其微观涨落



单相
(固、液、气)

稳定的宏观属性
可由状态参数描述.

① 由简入繁: "理想气体", 单气相, 0°C 时 1atm 的所有气体.

② 系统-外界:

	能量交换	物质交换	描述
孤立系	X	X	绝热, 刚性壁 本质: 无外界
封闭系	✓	X	做功, 热传导 研究热力学规律 (变化)
开放系	✓	✓	X 不涉及
绝热系	✓	X	可做功, 无热交换

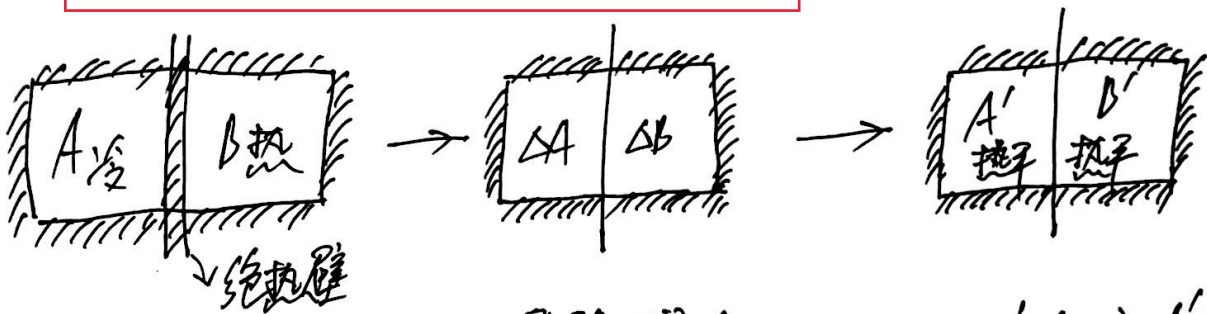
热力学系统, "有稳定的宏观属性" \rightarrow 孤立系 理想模型.

无法测量
无法演化



2. 引申: 宏观性质不随时间 t 变化 vs. 热平衡

1-002



$t_1(-\infty)$: A, B 分别稳定, 平衡

弛豫时间 Δt :
 $\Delta A, \Delta B$ 热交换

$t_2(+\infty)$: A', B' 再次平衡

张群: §1.2 热力学系统, 状态与过程

孤系: 宏观性质不随时间变化,
(理想) 且确有确定值

静态
平衡

"热平衡态"

热力学基本假设

- ① 外界扰动极小, 弛豫时间 $\Delta t \ll$ 热学观测时间 t_1, t_2
"测量"
- ② 变化极为缓慢, "准静态过程", 可描述
随时间 "演化"

力学-瞬时变化 $\frac{dx}{dt}$, 微分
热学-过程忽略, "准静态", 初/末态为孤系, 积分

热力学平衡

- ① 微观, 大量分子无规则热运动; 但宏观属性稳定, 无涨落 (时变)

② 宏观平衡: 受力, 热, 相, 化学

膨胀/压缩 传导/对流 气-液-相 溶解

→ 用各准静态过程, 系统最终趋于稳定



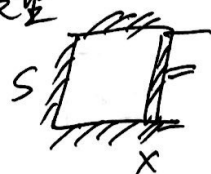
30 描述: 状态参量, 热力学系统的“坐标”

④ 1-003

“能把平衡态完全确定下来的、最少的几个相互独立物理量” → 完备、正交基

实验表明, 一定质量 m 的化学纯气体, 其压强-体积 $P-V$ 确定后, 系统的状态完全确定

① 体积: 活塞-缸变量



$$dV = s \cdot dx$$

~~压强~~ 压强 P

② 化学纯: 1 mol 物质的量 \Leftrightarrow (分子量/原子量) 克 \Leftrightarrow 分子数 Avogadro 常数

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$$

来自于19世纪初, 精确的气体化学反应配平:

例: 1 mol, 氧气 O_2 , ~ 32 克

2 mol 氢气 H_2 , $\sim 2 \times 2$ 克 = 4 克

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, 生成 2 mol 水 $\sim 2 \times (2 + 16) = 36$ 克. 物质的量守恒.

例: 原子质量单位 $1u = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol 氢气 } H_2 \quad M_{H_2} &= N_A \times (2 \times 1u) = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol} \times (2 \times 1.66 \times 10^{-24}) \text{ 克} \\ &= 19.99 \times 10^{-1} \text{ 克/mol} \\ &= 2 \text{ 克/mol} \quad (H_2 \text{ 的分子量}) \text{ 克/mol.} \end{aligned}$$



③ 压强: 气压 P , 宏观、局域稳定液体 ^{气体} 压强 P , 具有各向均匀性. (12)

$$1 \text{ atm} \doteq 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N/m}^2$$

(各处相同)!!!

不可予液压
示粒高

例: 人的胸腔内气压是多少? 腹腔内又是多少? 如体腔无气体会如何?

$$\text{胸宽} \times \text{面积} \doteq 40 \text{ cm} \times 80 \text{ cm} = 0.4 \times 0.8 \text{ m}^2 \doteq 0.3 \text{ m}^2$$

$$10^5 \text{ N/m}^2 \times 0.3 \text{ m}^2 \times \frac{2}{\downarrow} \doteq 60000 \text{ N}$$

两面受压

$$1 \text{ N} = 1 \text{ 千克米/秒}^2$$

$$\text{BMW-7系} \sim 2 \text{ 吨} = 2000 \text{ kg}$$

$$\text{时速} \sim 100 \text{ 公里/小时} = \frac{100 \times 10^3 \text{ m}}{3600 \text{ s}} = \frac{1000}{36} = \frac{250}{9} \doteq 30 \text{ m/s}$$

$$\text{BMW-7 以} \sim 100 \text{ 公里/小时速度, 撞去, 1 秒内停止 } F \doteq 60000 \text{ N}$$

⊗ 一定质量化学纯气体的热力学“坐标” P - V , 状态参量.



全态函数

状态参量 (e.g. P, V) 确定,

Logic \rightarrow 系统所有宏观物理量都应该是状态参量的函数, 称态函数

则 ① 平衡态确定

② 系统所有宏观性质确定

① 态函数与状态参量一一对应, 数学映射

② 仅是状态的函数, 与过程无关

定义: $S = S(P, V)$

类比: 力学-维谐振子位置坐标 $(x, \dot{x}) \leftrightarrow$ 状态参量

则动能、势能 \leftrightarrow 态函数

$$\begin{cases} V = \frac{1}{2} k x^2 \\ T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \end{cases}$$

状态变化:

$$(P, V) \rightarrow (P + dP, V + dV)$$

全微分

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV$$

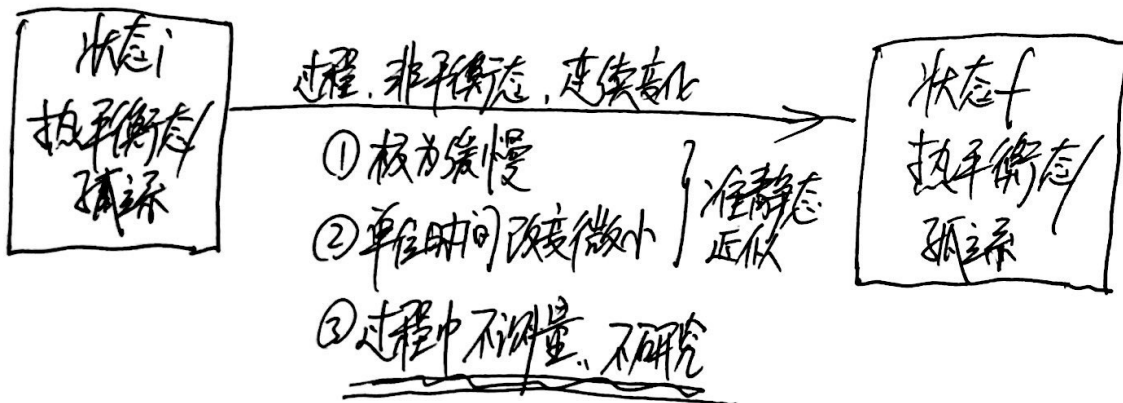
初态/终态

$$\Delta S = \int_i^f dS \triangleq S(P_f, V_f) - S(P_i, V_i)$$

$\oint dS \triangleq 0$

态函数与过程无关

50. 过程: 热力学过程由连续变化的非平衡态构成



§1.3 第0定律与温度:

引子: "冷热"如何度量?

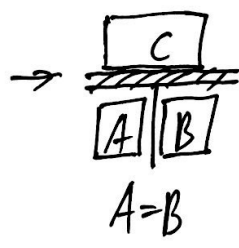
引子: 热接触 \rightarrow 热平衡



#1, #2 热接触 $\xrightarrow{\text{足够的弛豫时间}}$ #1, #2 各自的系统状态不再随时间 t 变化, 则称 #1, #2 处于热平衡

§1.3.1. 热力学第0定律:

表述1: 张岳民 P20, 图1.10



实验观测: A, B 分别与 C 热平衡, C 恒定不变 则 A, B 之间亦处于热平衡

表述2: Uhlenbeck 假说, "系统的状态必趋于达到热平衡态"

- 理解: ① 无论孤立、封闭、开放, 系统与"外界"热平衡 e.g. 一杯水
② 热平衡态是系统必将达到的状态, 振: 热力学第0定律与环境 \Rightarrow 大气 不变.
i.e. 宏观属性不再随时间变化
③ 应该存在一个态函数 $T(p, V)$ 描述系统的热平衡态

表述3: R.H. Fowler, 如两系统构成热平衡, 则这两个系统必有一个相等的态函数
i.e. $A=B$ 热平衡 $\rightarrow T_A \equiv T_B$ (共同)

1929年提出, 赋予第1, 第2定律
(热力学) (平衡)



51.3.2 温度: 热平衡态函数

表述 1°. $A=C$, BC 热平衡, 则有 $A=B$

则 $A=C$ 系统, 构造(存在)关联函数 $f_{AC}(X_A, y_A; X_C, y_C) = 0$

同理, $B=C$ 系统有 $f_{BC}(X_B, y_B; X_C, y_C) = 0$

则 y_C 可有形式解,

$$y_C = g_{AC}(X_A, y_A; X_C) \quad , \quad y_C = g_{BC}(X_B, y_B; X_C)$$

即
$$g_{AC}(X_A, y_A; X_C) - g_{BC}(X_B, y_B; X_C) \equiv 0$$

又: $A=B$ 热平衡, 存在

$$f_{AB}(X_A, y_A; X_B, y_B) = 0$$

则有

$$\underbrace{\begin{matrix} g_{AC} - g_{BC} \equiv 0 \\ \text{② A} \quad \text{② B} \\ \text{与 C 无关} \end{matrix}}_{\text{与 C 无关}} \equiv \underbrace{f_{AB}}_{\text{① A, B}}$$

从观测角度看, 由形式逻辑可推演:
 ① 右式为 AB 关联函数, 与 C 无关;
 ② 则左右相等, 应有左式 C 可消去 } 形式逻辑

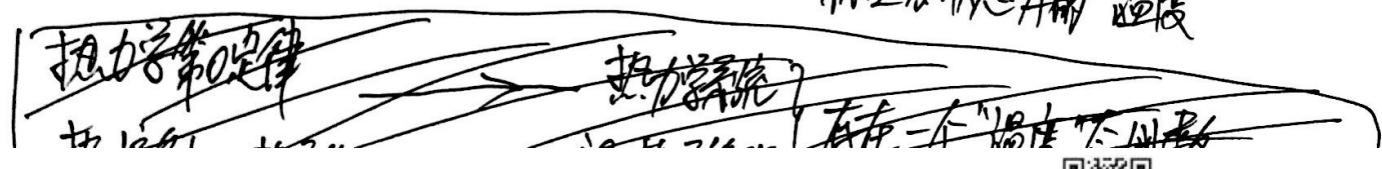
定义

$$\begin{cases} g'_{AC}(X_A, y_A) \equiv g'_A(X_A, y_A) \equiv T_A \\ g'_{BC}(X_B, y_B) \equiv g'_B(X_B, y_B) \equiv T_B \end{cases}$$

同理可引 $T_C = g'_C(X_C, y_C)$

有 $T_A = T_B = T_C$

$T_A = T_A(X_A, y_A)$, 即热平衡态的状态变量的函数 } 态函数
 称之为状态 A 的“温度”



小节:

(16)

① 热力学系统: 宏观性质稳定, 不随时间改变 $\xrightarrow{\text{理想模型}}$ 孤立系 (绝热, 刚性壁) $\xrightarrow{\text{基本假设 准静态等价}}$ 热平衡态 '存在'

② 状态参量: m 化学系, $P-V$ 体系

③ 热力学第零律: $\xrightarrow{\text{热接触} \rightarrow \text{热平衡}}$ 热力学系统存在一个 "温度" 态函数 (i.e. 热平衡态) 简单体系 $T = T(P, V)$

$A=B$ 热平衡 $\xleftrightarrow[\text{条件}]{\text{充要}}$ $T_A = T_B$, 温度相等, 则再次热接触后, 两体系宏观性质 (m, P, V) 不发生变化

④ 讨论: 状态参量的选择 $(\mu, P, V) \xrightarrow[\text{测量}]{\text{物理图像}}$ (μ, P, T)

μ 化学(势)平衡, 体系内浓度各处相同, 无物质扩散运动

P 力学平衡, 体系内各区域受力平衡, 无宏观相对运动

T 热学平衡, 体系内冷热均匀, 无宏观能量流动

态函数选定的任意性 vs. "基" 个数、体系自由度 Degree of freedom (DOF) 的确定性. DOF 是 for 化学系的 热平衡态



§1.3.3 温标与温度计.

例子: 摄氏 Centigrade/Celsius 热力学温标 华氏

$$\begin{cases} T = t + 273.16 \\ t = \frac{5}{9}(t_F - 32) \end{cases}$$

$t(^{\circ}\text{C})$ $T(\text{K})$ $t_F(^{\circ}\text{F})$

温度计: 测温物质, 测温属性 \leftarrow 测温曲线 测定
 测温属性 \rightarrow 张氏 P22, 经验温标

人为选取, 物质的某一特征随温度单调变化 \oplus 定标

经验, 简洁 e.g. 线性 单变量 x , 对冷/热敏感 最好是单参数 $y = k \cdot x$ 或 "噢" 热平衡定律皆为 A, B, C 相对标, 需要至少一个标准点 Calibration

① 测温物质 \rightarrow ② 测温标 \rightarrow ③ 定标 (a, b)

属性 x e.g. $T = ax + b$

例: 1714年, Fahrenheit 德国, 水银柱高度 h vs. t_F , 确定.

① 氯化氨与水、冰混合物的熔点为 0°F , (当地冬季最低温度)

② 冰水混合物为 32°F

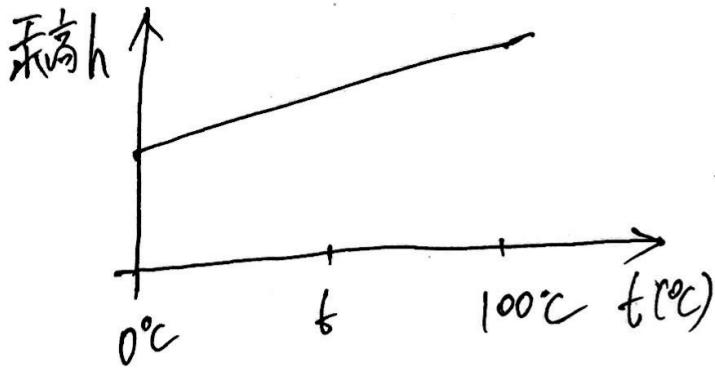
③ $0-32^{\circ}\text{F}$ 之间等分 32 格



(17b)

例2: 1742年, 瑞典天文学家 A. Celsius

水银柱在一定温度范围内膨胀系数恒定, 一维化, 线性定义



$$h = a \cdot t + b$$

汞柱长度 "温度"

定标:

① 纯水、冰混合物在 1atm 下的平衡态

$$t_0 \triangleq 0^\circ\text{C} \quad \text{三相点}$$

② 纯水、水蒸汽在 1atm 下的平衡态

$$t_{100} \triangleq 100^\circ\text{C}$$

有

$$\begin{cases} b = h_0 \\ a = \frac{h_{100} - h_0}{100 - 0} \end{cases}$$

h_0, h_{100} 为固定质量
水银在 0°C, 100°C 时
的一维化长度。

则

$$t = \frac{h - b}{a}$$

h 为固定质量水银在 t 温度下的 "长度"。

适用范围: -60 - 500°C



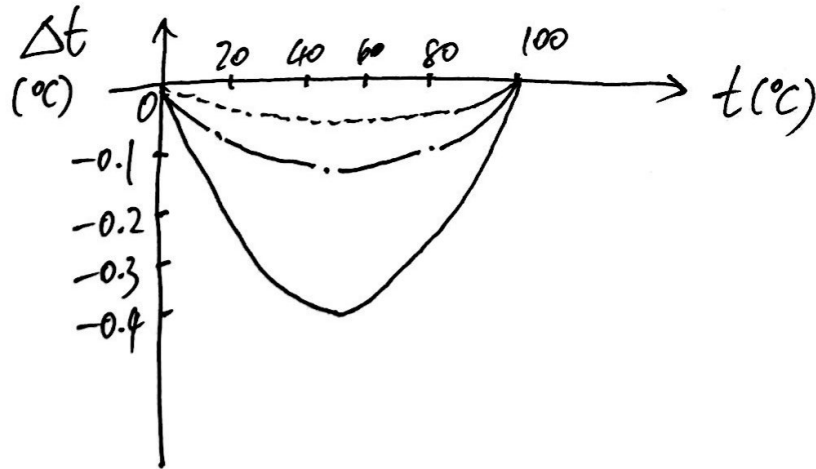
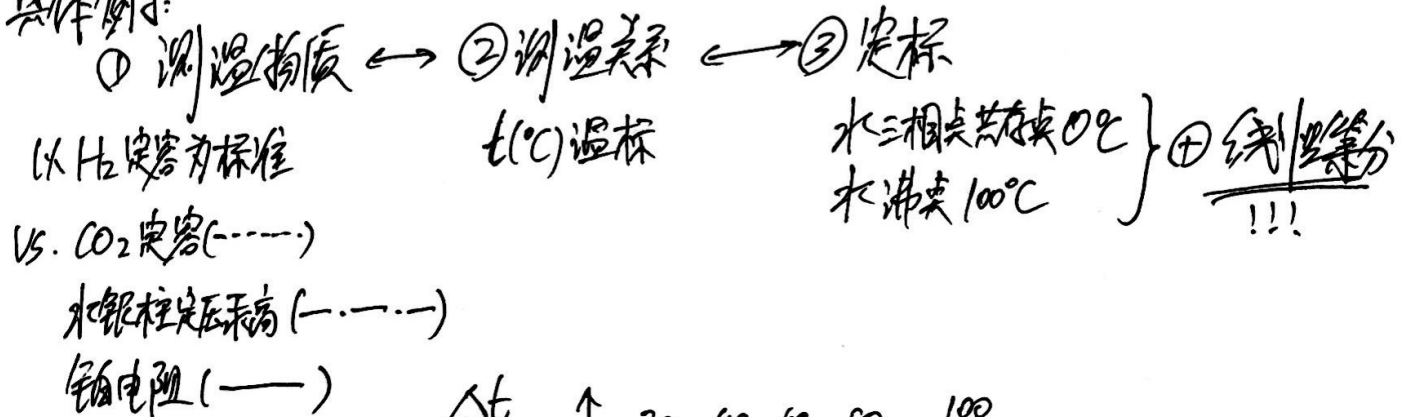
例3: 热电阻温度计: 化学纯铂电阻.

$$R = R_0(1 + AT + BT^2)$$

范围 13.8033K — 961.78°C
H三相点 铂凝固点

问题: 如何确保测温关系的“准确性”? e.g. t , t_f 的线性关系

具体例子:



观测结论: ① 经验温标 (t , t_f) 下, 不同测温物质结果相差明显.

② 不同气体温度计的测量结果接近, $\Delta t < 0.1^{\circ}C$
 H_2, N_2, He, CO_2

思路: 以气体作为测温物质, 建立温标.



§1.3.4. 理想气体温标

(19)

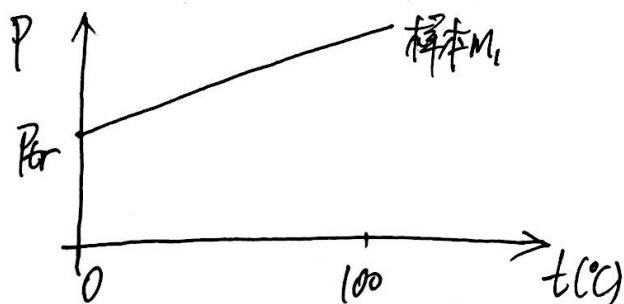
引子/结论: 气体三定律, ① 玻马定律, 等温 $PV = \text{constant}$, Boyle + Mariott 1662年 (温度 T 不变)
 ② 查理定律, 等容 $P/T = \text{constant}$, Charles 1787年
 ③ 盖吕萨克定律, 等压 $V/T = \text{constant}$, Gay Lussac 1802年

查理定律: 实验表明, 一定质量的稀薄气体, 体积不变, 在摄氏温标下, 有

$$P = P_{tr} (1 + \alpha_P \cdot t) \quad t(^{\circ}\text{C}) \quad P-t \text{ 线性关系}$$

摄氏系数

其中, P_{tr} 为样品气体在水三相点 0°C 时的气压 $P_{tr} = P|_{t=0^{\circ}\text{C}}$, α_P 为常数线性系数



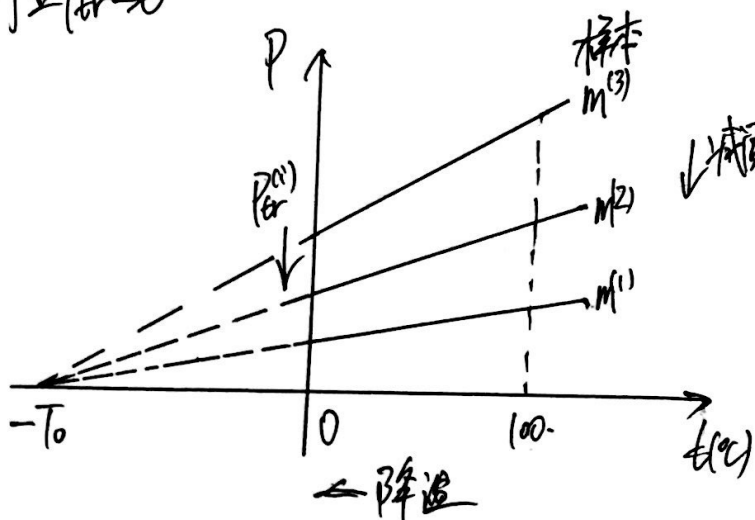
$$P = P_{tr} \cdot \alpha_P \cdot t + P_{tr}$$

\downarrow
常数拟合

进步, 如 $P_{tr} \rightarrow 0$ (实际应用 $\sim 1 \text{ atm}$), 则对任何气体, 其线性系数 $\alpha_P^{(i)}$ 趋于同一常量.

$$\lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \alpha_P^{(i)} = \frac{1}{T_0}$$

测量 $P_{tr} \rightarrow 0$



则有

$$\begin{cases} P = P_{tr}^{(i)} \left(1 + \frac{t}{T_0}\right) = P_{tr}^{(i)} \cdot \frac{t + T_0}{T_0} \\ t|_{P=0} = -T_0 = -273.16^{\circ}\text{C} \end{cases}$$

$$T_0 \triangleq \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} (-t|_{P=0}) = 273.16$$

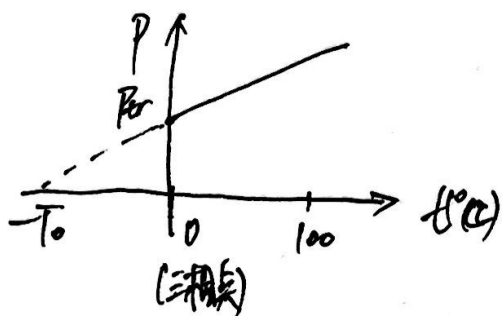


变量代换 $T \triangleq t + T_0$

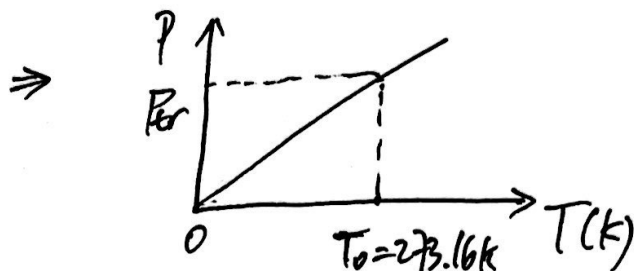
$$T_0 = \lim_{P \rightarrow 0} (-t_{P,0}) = 273.16$$

(20)

则摄氏温标下



理想气体温标下



H_2O 水冰汽共存平衡态

重写

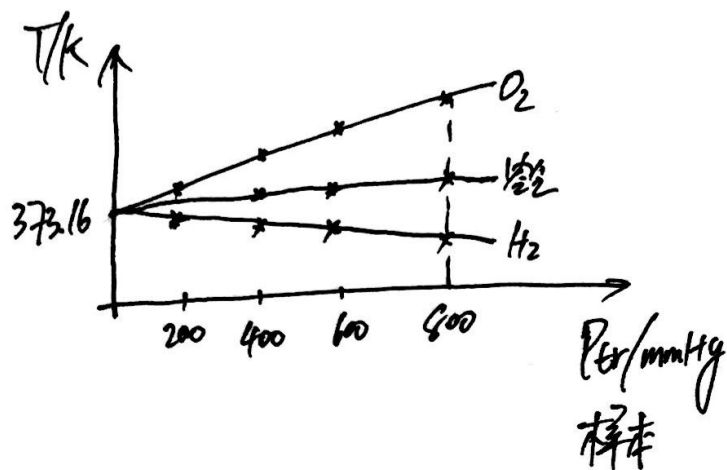
$$P = P_0 \frac{T}{T_0} \rightarrow T = T_0 \cdot \frac{P}{P_0}$$

对任何种类、任何质量气体样本, 如 $P_0 \rightarrow 0$, 等容理想气体有

$$T_V(p) = 273.16 \cdot \lim_{P_0 \rightarrow 0} \frac{P}{P_0}$$

P_0 为等容样本在三相点的气压
 \downarrow
 三相平衡

张民书图1.11, 不同气体等容测量沸点(水)



1 atm \sim 760 mmHg

$$① T(O_2, 1 \text{ atm}) \sim 373.50 \pm 1\%$$

$$② P_0 \rightarrow 0 \text{ 时, 所有气体趋于同一值}$$



扫描全能王 创建

吕萨克定律, 实验表明, 一定质量的稀薄气体, 气压 p 不变, 在摄氏温标下 (206)

$$V = V_0(1 + \alpha_V \cdot t)$$

V_0 为等压气体样本在三相点的体积

可以同样定义等压理想气体温标

$$T_p(V) = 273.16 \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_0}$$

即可建立理想气体温标, 样本 $p \rightarrow 0$ 时, 有

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T_p(V) = \lim_{p \rightarrow 0} T_p(V)$$

① 不依赖于气体成分, O_2, CO_2, H_2

② 不依赖于定压/定容测量方式

理想气体

- ① 满足气体三定律
- ② $p \rightarrow 0$, 极稀薄



小中

20

1°. 热力学第0定律: A, B, C三者间的热平衡

$$\underline{g_{Ac} - g_{Bc} \equiv 0 \equiv f_{AB}} \quad \text{同一组测量对象}$$

形式上应有

$$z_c \cdot (g_A' - g_B') = 0 = f_{AB}$$

即温度态函数是A, B两体之间的相对比例关系 \rightarrow 需要第三方标定

2°. 理想气体温标:

理想气体, $P \rightarrow 0$ 极稀薄, 有

$$T = 273.16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}} \Big|_V = 273.16 \lim_{P \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} \Big|_P \quad \text{与气体成份无关}$$

P_{tr}/V_{tr} 为定容/定压温度计在
水三相点的气压、体积
(第21)

外推定标

$$T_0 = 273.16 \text{ K} \Big|_{\text{@水三相点}}$$

OR

$$0 \text{ K} \equiv -273.16^\circ \text{C} \quad \text{绝对零度}$$

$$T = t + 273.16$$

(K) ($^\circ\text{C}$)



§1.4 状态方程:

状态参数 \rightarrow 温度, 体系状态函数 \rightarrow 状态方程
 $(p, V) @ m$ $T = T(p, V)$ $f(p, V, T) = 0$

要点: ① 状态方程无法从宏观热力学推导出来, 不同系统必须由实验测量确定

§1.4.1 理想气体状态方程:

理想气体: 各种气体在压强 $p \rightarrow 0$ 时的共同极限模型, 实际近似 $\sim 1 \text{ atm}$
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

$$T_V(p) = 273.16 \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad \text{定容查理定律}$$

$$T_p(V) = 273.16 \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} \quad \text{定压吕萨克定律}$$

1° 观测: Boyle定律, 一定质量的理想气体, 在温度不变时, 实验表明, 有

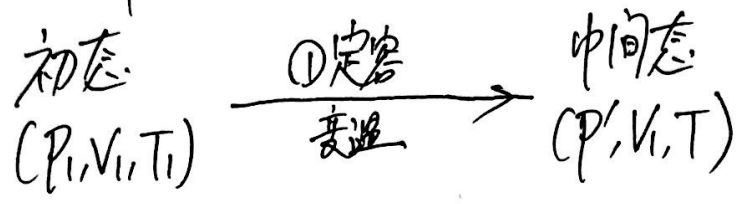
$$p \cdot V|_T = \text{Constant}.$$

问题: 一定质量 M , 摩尔数 $\nu = \frac{M}{\mu}$, 理想气体 $p \rightarrow 0$, 如何演化?

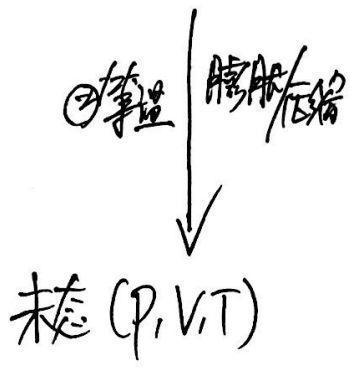
$$\begin{array}{ccc} \text{初态} & \longrightarrow & \text{终态} \\ (p_i, V_i, T_i) & & (p, V, T) \end{array}$$



2. 路径设计:



过程①: V_1 不变, 定容; 与终态待测物体热接触 \rightarrow 热平衡
 $T_1 \rightarrow T; P_1 \rightarrow P'$



过程②: 与待测物热平衡, T 不变;
 $P' \rightarrow P, V_1 \rightarrow V$

则有:

①过程: 据理想气体定容温标 $T(V, P)$, 有

$$\left. \begin{array}{l} \text{初态 } T_1 = 273.16 \lim_{P \rightarrow P_{tr}} \frac{P_1}{P_{tr}} \\ \text{中间态 } T = 273.16 \lim_{P \rightarrow P_{tr}} \frac{P'}{P_{tr}} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{T}{T_1} = \frac{P'}{P_1}$$

P_{tr} 为样率在三相点(水)的定标气压

②过程: 等温, 玻马定律, $P'V_1 = PV \rightarrow P' = \frac{PV}{V_1}$

①+②联立 $\frac{T}{T_1} = \frac{1}{P_1} \cdot \frac{PV}{V_1} \rightarrow \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} \equiv \frac{P \cdot V}{T} \triangleq \text{Constant}$

即, 对一定量的理想气体, 其准静态过程中的任一状态(热平衡态), $\frac{PV}{T}$ 相等

$$\frac{PV}{T} \triangleq \text{Constant} = ?$$



30. Avogadro 猜想: 1811年

(22)

在定温定压条件下

温度 T }
气压 P } \rightarrow 理想气体体积 $V \propto$ 样本所含原子数目 N 与气体种类无关

i.e. 相同体积 V 的任何气体所含的分子数相同,

\rightarrow 推论: 1mol 任何气体分子的体积都相同, $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol} \rightarrow$ 是标准体积

测量:

《气体的摩尔体积》, 在 $P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 273.16 \text{ K}$ 水三相点温度下

$$V_0 \equiv 22.41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol} \doteq 22.4 \text{ L} / \text{mol}$$

“标准条件”

定义: 理想气体常数

$$R \triangleq \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} \doteq 2 \text{ Cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

物理意义: 1mol 理想气体, 每升温 1K, 需 2cal 能量

由物质的量具有可加性, 有

$V = \frac{M}{\mu}$ 摩尔的理想气体, 在标准条件 (1atm, 水三相点) 下, 气体样本体积

$$V = \nu \cdot V_0$$

则由标准状态

$$\frac{P_0 V}{T_0} = \frac{P_0 \cdot \nu V_0}{T_0} = \nu R \equiv \frac{PV}{T}$$

理想气体从标准条件出发的演化



4. 理想气体状态方程:

(23)

$$P \cdot V = \nu R T$$

即

$$P \cdot V = \frac{M}{\mu} \cdot R \cdot T$$

\swarrow Boyle定律 等温
 \swarrow 阿伏伽德罗定律
 \swarrow 理想气体温标, $P \rightarrow 0$ 时
 \swarrow 查理/吕萨克定律 定容 定压

实验定律!!!

补: 阿伏伽德罗常数

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$$

测定:

- ① 1909, Jean Perrin 让·佩兰
布朗运动 + Boltzmann 分布
- ② 1910, R.A. Millikan 密立根

油滴法测 e + 法拉第电解定律
 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 银 Ag^+

定义: Boltzmann 常数

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}, \quad R = k_B \cdot N_A$$

改写:

$$P \cdot V = \nu R T = k_B \cdot \nu N_A \cdot T = k_B \cdot N T$$

气体样本总分子数 $N = \nu N_A$

则有

$$P = \frac{N}{V} \cdot k_B T = n \cdot k_B T$$

其中, $n = \frac{N}{V}$ 样本气体分子数密度
 气压的微观图景



例：北大刘书，P19, 例题2; 刘书，P36, 例1.3

(24) b.

测量低温的气压温度计，ACB构成气密系统，C仅起联通作用，不传热

→ 气压计A, V_A

初态：A、B加压至 P_1 , 室温 T_1

绝热细管
C (很长)

末态：B与待测系统热平衡 T

A仍保持室温 T_1 , 气压计示数为 P

测温泡B, V_B

问：待测系统温度 $T = ?$

解：设初态时，A中气体质量为 M , B中为 m , i.e. A、B处于 (P_1, T_1) 平衡态

$$\begin{cases} P_1 \cdot V_A = M \cdot T_1 & ① \\ P_1 \cdot V_B = m \cdot T_1 & ② \end{cases}$$

末态时，A中有 Δm 气体流入B，A与外界室温 T_1 热平衡，B为待测系统 T 热平衡，A、B联通，气压皆为 P

$$\begin{cases} P \cdot V_A = (M - \Delta m) \cdot T_1 & ③ \\ P \cdot V_B = (m + \Delta m) \cdot T & ④ \end{cases}$$

由①+②有

$$P_1 \cdot \frac{V_A + V_B}{T_1} = M + m$$

由③+④有

$$P \left(\frac{V_A}{T_1} + \frac{V_B}{T} \right) = M + m$$

$$\left. \begin{array}{l} P_1 \cdot \frac{V_A + V_B}{T_1} = M + m \\ P \left(\frac{V_A}{T_1} + \frac{V_B}{T} \right) = M + m \end{array} \right\} \rightarrow \frac{P_1}{T_1} V_A + \frac{P_1}{T_1} V_B = \frac{P}{T_1} V_A + \frac{P}{T} V_B$$

$$\left(\frac{P_1 - P}{T_1} V_A + \frac{P_1}{T_1} V_B \right) = \frac{P \cdot V_B}{T}$$

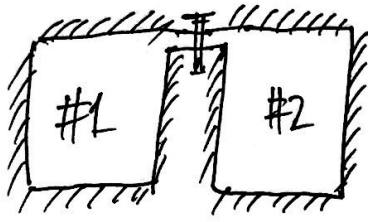
$$T = \frac{P \cdot V_B \cdot T_1}{P_1 (V_A + V_B) - P V_A}$$

(练)



引例1. 初态 #1, #2 两分系统, 等压等容

(25-1)



$$P_1 = P_2 = P, V_1 = V_2 = V, T_1 \neq T_2$$

末态为气体联通, 均匀混合, $V_1 + V_2 = 2V$, 且观测得混合气体压强 $= P$!!!

问: 混合气体温度 $T = ?$

解: 初态: $P_1 \cdot V_1 = P \cdot V = \nu_1 R T_1$
 分注 $P_2 \cdot V_2 = P \cdot V = \nu_2 R T_2$ } $\rightarrow \nu_1 = \frac{PV}{T_1}, \nu_2 = \frac{PV}{T_2}$ (R 常数略去)
 $\nu_1 \neq \nu_2$, 即等压等容不等温气体的物质质量不同

末态: 混合: $P_{\text{混}} \cdot V_{\text{混}} \xrightarrow{\text{观测}} P \cdot 2V \xrightarrow{\text{状态方程}} (\nu_1 + \nu_2) \cdot T \xrightarrow{\text{物质总量}} T \xrightarrow{\text{待求?}}$

$$2 \cdot PV = PV \cdot \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) T$$

$$T = \frac{2 T_1 T_2}{T_1 + T_2}$$

ie. 等容等压气体混合, $T_{\text{混}} \neq \frac{T_1 + T_2}{2}$



(25-2)

引例 20: 初态 #1、#2 两分系统, 等质量、等体积,

$$V_1 = V_2 \triangleq V, \quad V_1 = V_2 \triangleq V, \quad T_1 \neq T_2$$

末态气体联通, $V_{\text{混}} = V_1 + V_2 = 2V$, 且观测得混合气体温度 $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$

求: 混合气体压强 $P = ?$

解: 初态 #1: $P_1 \cdot V = \nu T_1$
 #2: $P_2 V = \nu T_2$ } $\rightarrow P_1 = \frac{\nu T_1}{V}, P_2 = \frac{\nu T_2}{V}, P_1 \neq P_2$

混合: $P_{\text{混}} \cdot V_{\text{混}} = 2\nu \cdot T_{\text{混}}$ 状态方程 $V_{\text{混}} = 2V, T_{\text{混}} = \frac{T_1 + T_2}{2}$
 观测

$$P \cdot 2V = 2\nu \cdot \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$P_{\text{混}} = \frac{\nu}{V} \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

i.e. 等质量、等体积气体混合

$$P_{\text{混}} = \frac{P_1 + P_2}{2}$$



§1.4.2 道尔顿分压定律: Dalton's Law of Partial Pressure, 1801年

(26)

观测表明, 在恒定温度 T 、同一容器 V 内, 如存在不同化学组份的理想气体

$$V_i = \frac{M_i}{\mu_i} \quad \text{组份 } i \text{ 的摩尔数、质量、摩尔质量}$$

则有混合气体总压强

$$P = \sum P_i$$

\nwarrow 总, 混合气体平衡态 \nwarrow 组份 i 独立存在平衡态

等于各组份单独存在于 (T, V) 时的分压强之和

$$P_i \cdot V = \nu_i R T$$

即有 $(\sum P_i) \cdot V = (\sum \nu_i) \cdot R T \rightarrow$ i.e. 总混合气体

$$P \cdot V = \nu R T = \frac{M}{\mu} R T$$

- 定: ① $\nu \equiv \sum \nu_i$
 ② $M \equiv \sum M_i$
 ③ 平均摩尔质量 $\mu \equiv \frac{M}{\nu}$

分压定律本质: “无视”其他组份的存在,
 以 (V, T) 为状态参量比拟 i 单独存在的独立平衡态

问题: 同类化学纯气体可否应用 Dalton 分压定律? e.g. 气压相加的实例, 车胎打气

问题: 看似无关的“真空膨胀”

$$(P, V, T) \rightarrow (P', 2V, T')$$



$$P' = ?, T' = ?$$

实验观测, $T' \equiv T$, 等温真空膨胀, 为什么?

$$\underbrace{P \cdot V}_{\text{初态}} = R T = \underbrace{\frac{1}{2} P \cdot 2V}_{\text{真空膨胀终态}}$$



小结:

(26)

1. 理想气体状态方程:

$$P \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$$

Boyle等温 \downarrow 物质的量 \downarrow Avogadro标准条件 \downarrow 理想气体温标 \downarrow Charles定律 Gay-Lussac定律

$R = \frac{P_0 V_0}{T_0}$ @ 水三相点
1 atm, 273.15 K, 22.4 L/mol

2. 气压微观图像(状态方程)

$$P = n \cdot k_B \cdot T \quad k_B = \frac{R}{N_A}, \quad n = \frac{N}{V} \text{ 的浓度}, \quad N = \nu N_A$$

3. Dalton分压: 定容等温(V,T)条件下, 混合理想气体压强

$$P \triangleq \sum P_i \quad \text{组份热平衡态独立存在}$$

$$P_i \cdot V = \nu_i R T$$

$$V \triangleq \sum V_i$$

由组分气压

$$P_i = n_i k_B T \rightarrow P \triangleq \sum P_i = (\sum n_i) k_B T = \left(\sum \frac{\nu_i N_A}{V} \right) k_B T = (\sum \nu_i) \frac{N_A k_B}{V} T \triangleq \nu \frac{R}{V} T$$

$$\text{即 } P \cdot V = \nu R T$$



§1.1 热学基础认识:

(27)

§1.1.2. 热运动的微观图像:

1°. 宏观物体由大量分子/原子构成: 1 mol, 分子量/物质质量 $\mu = A$ 克 \rightarrow 质量

$$\text{Avogadro 常数 } N_A = \frac{M}{m} = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$$

\downarrow
单分子质量

$$n = \begin{cases} \text{气体} \sim 10^{19} / \text{cm}^3 \\ \text{固/液:} \sim 10^{22} - 10^{23} / \text{cm}^3 \end{cases}$$

$$\text{质量密度 } \rho = n \cdot m$$

2°. 分子作无规则“热”运动, 剧烈程度 \propto 宏观物体温度, e.g. Brownian 运动

3°. 气体分子间距离过大, 相互作用极小, 可忽略, 张锦书, P8. 图1.4.1.5

例: 理想气体分子间距估计, @ 273K, 1 atm 标准条件下

$$n = \frac{N_A}{V_0} = \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{22 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{6 \times 10^{23}}{22 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \approx 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

分子平均距离

$$\bar{r} = (1/n)^{1/3} \sim 5 \times 10^{-9} \text{ m} \gg \text{分子直径 } d \sim 4 \times 10^{-10} \text{ m} \quad \text{相互作用} \rightarrow 0$$

理想气体为“无限稀薄气体”, $\sim 1 \text{ atm}$, $\bar{r} \gg d$, 分子间相互作用可忽略.

i.e. ① 理想气体分子可视为仅具有无规则热运动动能的刚体

② 分子间碰撞可视为弹性散射



气压的微观图像: 气体分子作用于容器内壁单位面积上的压力

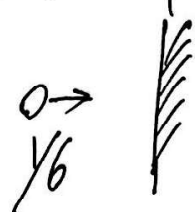
(26)

① 大量气体分子无规则热运动

分子数密度 n , 分子平均速率 \bar{v} , 各向同性



对器壁的正碰速率



则② 单位时间内与单位面积器壁碰撞分子数

\downarrow
s, 平均速率 \bar{v}

$$\Gamma = \frac{1}{6} n \cdot \bar{v}$$



③ 器壁与分子弹性散射, 动量传递而受力

$$\text{单位动量瞬时改变 } \Delta p / \Delta t = 2m\bar{v} = \text{器壁受力 } f$$

\downarrow
弹性散射

\downarrow
冲量定理

$$f = ma = m \frac{dv}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = \frac{dp}{dt}$$



例 器壁任意时刻, 单位面积所受合力 \equiv 气体压强
 \downarrow
单位时间
“雨点打伞面”

$$P = \Gamma \cdot f = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot 2m\bar{v} = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$$

气压的微观图像

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

问题 $(\bar{v})^2$ 与 \bar{v}^2 一样吗?

\downarrow
平均速率的平方

\downarrow
速度平方的平均



讨论10: 气体分子平均速率 \bar{v}

280

$$P = \frac{1}{3}nm(\bar{v})^2 \rightarrow \bar{v} = \left(\frac{3P}{mn}\right)^{1/2} = \left(\frac{3P}{\rho}\right)^{1/2} \quad \rho = nm \text{ 气体质量密度}$$

标准条件下, $P_0 = 1 \text{ atm}$, 三相点 $T_0 = 273.16 \text{ K}$, 理想气体 $V_0 = 22.4 \text{ L/mol}$

$$N_2 \text{ 分子密度 } \rho_0 = \frac{M}{V_0}, \quad M = 28 \text{ 克}, \quad \text{热运动平均速率 } \bar{v}_0 = \left(\frac{3P_0}{\rho_0}\right)^{1/2} = 500 \text{ 米/秒}$$

讨论20: 气体分子间碰撞



Δt 时间内, 分子相对运动飞行距离 $l = u \cdot \Delta t$

发生碰撞的有效截面 $S = \pi d^2$ 两刚体球, 擦边即撞.

相对运动平均速率 $u = \sqrt{2} \bar{v}$

Δt 时间内, 发生碰撞次数 $N = \underbrace{l \cdot S}_{\text{圆柱体积}} \cdot \underbrace{n}_{\text{气体分子数密度}}$

例 气体间碰撞频率

$$Z = \frac{N}{\Delta t} = \frac{\bar{u} \cdot \pi d^2 \cdot n}{\Delta t} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v} \quad [\text{秒}^{-1}]$$

单分子平均自由程

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

例: 标准条件下, 氧气分子 ($d \sim 4 \times 10^{-10} \text{ m}$), $n = \frac{N_A}{V_0} \rightarrow Z \sim 9 \times 10^9 \text{ Hz}$

$$\bar{\lambda} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

模型: 理想气体分子 \rightarrow 刚性球, 高速高频 弹性碰撞

Z -2体散射动能守恒



例1. 气压的微观解释 $P = \frac{1}{3}nm(\bar{v})^2$, 是否符合“科学规则”?

量纲分析: 国际单位制 vs. 自然单位制

$$\left. \begin{array}{l} \text{① 相对论 } E=mc^2 \text{ 质能关系} \\ \text{② 量子力学 } \Delta E = \hbar\omega, \text{ 光子} \end{array} \right\} \rightarrow [h] = [c] = 1$$

例有 $[c] = [v] = [L/T] = 1$ 速度无量纲 $\rightarrow [L] = [T]$, 时空一致(x, t)

$$[E] = [M] = [m \cdot v] = [\vec{p}] \quad \text{能量质量同量纲 } E=mc^2$$

$$[E] = [T]^{-1} \quad \omega \text{ 为角频率, } s^{-1}$$

$$\text{即 } [E] = [M] = [\vec{p}] = [T]^{-1} = [L]^{-1}$$

$$\text{分析: 受力 } [F] = [ma] = [m \frac{dv}{dt}] = [M \cdot T^{-1}] = [M]^2 = [mv] = [E]^2$$

$$\text{压强 } [p] = [F/S] = [M^2] \cdot [L]^{-2} = [E]^4$$

而气压描述

$$[p] = [n \cdot m(\bar{v})^2] = [n \cdot m] = [L]^{-3} [M] = [E]^4 = [p] \quad \text{质量密度}$$

✓ 量纲一致.



28C

平均速率 \bar{v} 不变: $\bar{v}_1 = \bar{v}_2 \triangleq \bar{v}$, 质量 m 不变

$$P_i = \frac{1}{3} n_i m \langle v^2 \rangle \rightarrow \text{初終比 } \frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

② $P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2}$ 气压降低 真空自由扩散, 浓度气压下降

解: Dalton分压, #1气体对 V_{12} 真空扩散, i.e. #1视2为无物

$$\left. \begin{array}{l} P_1' = P_1 \cdot \frac{V_1}{V_{12}} = \frac{P}{2} \\ \text{同理, \#2 气体对 } V_{12} \text{ 真空扩散} \\ P_2' = P_2 \cdot \frac{V_2}{V_{12}} = \frac{P}{2} \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} \text{Dalton 分压, 混合气体总压强} \\ P_{12} = P_1' + P_2' = P \end{array}$$



§1.1 热学基础认识:

(27)

§1.1.2. 热运动的微观图像:

1°. 宏观物体由大量分子/原子构成。1 mol, 分子量/物质质量 $\mu = A$ 克 \rightarrow 质量

$$\text{Avogadro 常数 } N_A = \frac{M}{m} = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$$

\downarrow
单分子质量

$$n = \begin{cases} \text{气体} \sim 10^{19} / \text{cm}^3 \\ \text{固/液} \sim 10^{22} - 10^{23} / \text{cm}^3 \end{cases}$$

$$\text{质量密度 } \rho = n \cdot m$$

2°. 分子作无规则“热”运动, 剧烈程度 \propto 宏观物体温度, e.g. Brownian 运动

3°. 气体分子间距离过大, 相互作用极小, 可忽略, 张锦书, P8. 图1.4.1.5

例: 理想气体分子间距估计, @ 273K, 1 atm 标准条件下

$$n = \frac{N_A}{V_0} = \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{22 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = \frac{6 \times 10^{23}}{22 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \approx 3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

分子平均距离

$$\bar{r} = (1/n)^{1/3} \sim 5 \times 10^{-9} \text{ m} \gg \text{分子直径 } d \sim 4 \times 10^{-10} \text{ m} \quad \text{相互作用} \rightarrow 0$$

理想气体为“无限稀薄气体”, $\sim 1 \text{ atm}$, $\bar{r} \gg d$, 分子间相互作用可忽略.

i.e. ① 理想气体分子可视为仅具有无规则热运动动能的刚体

② 分子间碰撞可视为弹性散射

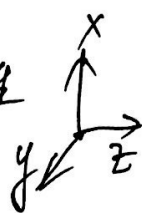


气压的微观图像: 气体分子作用于容器内壁单位面积上的压力

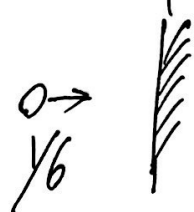
(26)

① 大量气体分子无规则热运动

分子数密度 n , 分子平均速率 \bar{v} , 各向同性



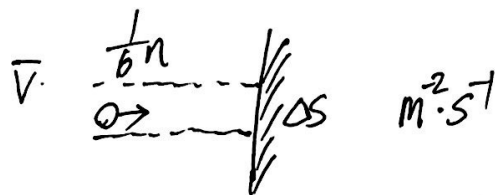
对器壁的正碰速率



则② 单位时间内与单位面积器壁碰撞分子数

\bar{v} , 平均速率

$$\Gamma = \frac{1}{6} n \cdot \bar{v}$$

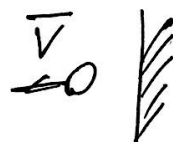


③ 器壁与分子弹性散射, 动量传递而受力

$$\text{单位动量瞬时改变 } \Delta p / \Delta t = 2m\bar{v} = \text{器壁受力 } f$$

弹性散射

冲量定理



$$f = ma = m \frac{dv}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = \frac{dp}{dt}$$

例 器壁任意时刻, 单位面积所受合力 \triangleq 气体压强
单位时间 "洒点打伞面"

$$P = \Gamma \cdot f = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot 2m\bar{v} = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$$

气压的微观图像

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

问题 $(\bar{v})^2$ 与 \bar{v}^2 一样吗?

平均速率的平方

速度平方的平均



讨论10: 气体分子平均速率 \bar{v}

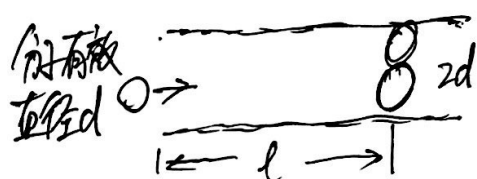
289

$$P = \frac{1}{3}nm(\bar{v})^2 \rightarrow \bar{v} = \left(\frac{3P}{mn}\right)^{1/2} = \left(\frac{3P}{\rho}\right)^{1/2} \quad \rho = nm \text{ 气体质量密度}$$

标准条件下, $P_0 = 1 \text{ atm}$, 温度 $T_0 = 273.16 \text{ K}$, 理想气体 $V_0 = 22.4 \text{ L/mol}$

N_2 分子密度 $\rho_0 = \frac{\mu}{V_0}$, $\mu = 28 \text{ 克}$, 热运动平均速率 $\bar{v}_0 = \left(\frac{3P_0}{\rho_0}\right)^{1/2} = 500 \text{ 米/秒}$

讨论20: 气体分子间碰撞



Δt 时间内, 分子相对运动飞行距离 $l = \bar{u} \cdot \Delta t$

发生碰撞的有效截面 $S = \pi d^2$ 两刚体球, 擦边即撞.

相对运动平均速率 $\bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$

Δt 时间内, 发生碰撞次数 $N = \underbrace{l \cdot S}_{\text{圆柱体积}} \cdot \underbrace{n}_{\text{气体分子数密度}}$

则 气体间碰撞频率

$$Z = \frac{N}{\Delta t} = \frac{\bar{u} \cdot \pi d^2 \cdot n}{\Delta t} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v} \quad [\text{秒}^{-1}]$$

单分子平均自由程

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

例: 标准条件下, 氧气分子 ($d \sim 4 \times 10^{-10} \text{ m}$), $n = \frac{N_A}{V_0} \rightarrow Z \sim 9 \times 10^9 \text{ Hz}$

$$\bar{\lambda} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

模型: 理想气体分子 \rightarrow 刚性球, 高速高频 弹性碰撞

Z -2体散射动能守恒



例1. 气压的微观解释 $P = \frac{1}{3}nm(\bar{v})^2$, 是否符合“科学规则”?

量纲分析: 国际单位制 vs. 自然单位制

$$\left. \begin{array}{l} \text{① 相对论 } E=mc^2 \text{ 质能关系} \\ \text{② 量子力学 } \Delta E = \hbar\omega, \text{ 光子} \end{array} \right\} \rightarrow [h] = [c] = 1$$

例有 $[c] = [v] = [L/T] = 1$ 速度无量纲 $\rightarrow [L] = [T]$, 时空一致(天, 地)

$$[E] = [M] = [m \cdot v] = [\vec{p}] \quad \text{能量、动量、质量同量纲 } E=mc^2$$

$$[E] = [T]^{-1} \quad \omega \text{ 为角频率, } s^{-1}$$

$$\text{即 } [E] = [M] = [\vec{p}] = [T]^{-1} = [L]^{-1}$$

$$\text{分析: 受力 } [F] = [ma] = [m \frac{dv}{dt}] = [M \cdot T^{-1}] = [M]^2 = [v][v] = [E]^2$$

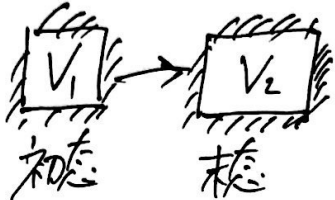
$$\text{压强 } [p] = [F/S] = [M^2] \cdot [L]^{-2} = [E]^4$$

而气压描述

$$[p] = [n \cdot m(\bar{v})^2] = [n \cdot m] = [L]^{-3} [M] = [E]^4 = [p] \quad \text{质量密度}$$

✓ 量纲一致.



例2: 真空扩散  $V_2 > V_1$

28C

分子总数 N_0 不变, 分子数密度 $n_1 = \frac{N_0}{V_1} \rightarrow n_2 = \frac{N_0}{V_2}$, $\frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1}$

平均速率 \bar{v} 不变: $\bar{v}_1 = \bar{v}_2 \equiv \bar{v}$, 质量 m 不变

则据气压微观解释

$$P_i = \frac{1}{3} n_i m (\bar{v})^2 \rightarrow \text{初终比 } \frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

有 ① $P_1 V_1 = P_2 V_2 = \underline{NRT}$ 等温变化, 真空扩散温度不变, why?
 \swarrow
 初态状态方程

② $P_2 = P_1 \frac{V_1}{V_2}$ 气压降低 真空自由扩散, 浓度/气压下降

例3: 初态 #1, #2 分系统, $P_1 = P_2 = P$, $V_1 = V_2 = V$, $T_1 \neq T_2$



接联通, 混合后, $V_{12} = 2V$, 求: $P_{12} = ?$ (观测得 $P_{混} \equiv P$)

解: Dalton 分压, #1 气体对 V_{12} 真空扩散, i.e. #1 视 #2 为无物

$$\left. \begin{array}{l} P'_1 = P_1 \frac{V_1}{V_{12}} = \frac{P}{2} \\ \text{同理, \#2 气体对 } V_{12} \text{ 真空扩散} \\ P'_2 = P_2 \frac{V_2}{V_{12}} = \frac{P}{2} \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} \text{Dalton 分压, 混合气体总压强} \\ P_{12} = P'_1 + P'_2 = P \end{array}$$



概率初步

29-0

问题: 对一个物理量 X , 进行相互独立的 N 次观测, 单次测量值记为

$$X^{(k)} \quad k=1, N$$

单次测量具有偶然性、随机性、不确定性, 如何确定其“真值”?

\bar{X}
expected value
期望值

解: 算术平均、统计平均

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^N X^{(k)}$$

数学原理? 物理模型? e.g. 对 $X^{(k)}$ 中的同值观测是否计入?



概率初步：离散

- ① 构造随机变量 X , 以描述随机过程 (e.g. 单次测量)
- ② X 遍历样本所有可能的独立取值, $X \in \{x_i\}$, $i=1, n$ 注意离散 $x_i \neq x_j$
- ③ 在大统计量 N 次“抽样”/试验极限下, 可估计每个独立取值 x_i 的概率

$$\text{Probability}[X=x_i] \triangleq p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

N_i 为 N 次测量中获得 x_i 的次数
 $N \equiv \sum_{i=1}^n N_i$

例: 抛硬币 掷骰子 伽耳顿板 Galton Plate.

x_i $\{0, 1\}$ $\{1-6\}$ $x_i, i=1, n$ n 个等分区间

p_i 2×0.5 $6 \times 1/6$ $p_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$

要求: 完全确定/事先已知

- ① $x_i, i=1, n$ 所有可能的独立取值, Galton 的隔间数 (位置)
- ② 抽样总数 $N = \sum_{i=1}^n N_i$, Galton 投放小球总数.

数学:

- ① 完备正交基: $X \in \{x_i\}$, $i=1, n$ phase space 样本相空间
- ② 遍历归一: $p_i > 0$ 正定, $\sum_{i=1}^n p_i \equiv 1$, $p_i = \frac{N_i}{N} \Big|_{N \rightarrow \infty}$.
- ③ 定义: 数学期望值

$$X \triangleq \sum_{i=1}^n x_i \cdot p_i = \sum_{i=1}^n \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{x_i N_i}{N} \equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X^{(k)} = \bar{X}$$

(抽样) 测量的统计平均



概率初步: 连续变化

292

离散

连续

① 可能的独立取值

$$X \in \{x_i\}, i=1, n$$

$$X \in (-\infty, +\infty)$$

② 取值概率

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

概率密度函数 $f(x)$, $\text{Prob}(X, X+\Delta X) = f(x) \cdot \Delta X$

③ 正定归一

$$\sum_{i=1}^n P_i = 1$$

$$P_i > 0$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1, f(x) \geq 0$$

离散求和 \leftrightarrow 连续积分 (面积)

④ 期望值

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n x_i P_i$$

$$\bar{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x) dx$$

⑤ 推广: 随机变量 X 的任一单值函数 $y = y(x)$, 亦可视为一个新的随机变量 y ,
i.e. 引入概率密度 $g(y)$

则有

$$g(y) \cdot dy = f(x) \cdot dx$$

期望

$$\bar{y} = \int_{-\infty}^{+\infty} y \cdot g(y) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} y(x) \cdot f(x) dx$$



气压微观解释₂: "雨打伞"模型

29-3



假设分子可按速度 \vec{v}_i 分组, 则

① 该组份仅正向 $\vec{v}_x > 0$ 运动分子, 在 Δt 时间内可碰撞器壁

$$N_i = \underbrace{\vec{v}_{ix} \cdot \Delta t \cdot \Delta S}_{\text{圆柱体积}} \cdot \underbrace{n_i^{(+)}}_{\text{"正向"运动 } \vec{v}_x > 0 \text{ 分子的数量密度}}$$

② 冲量改变

$$\Delta \vec{p}_{ix} = \vec{p}_{ix} - (-\vec{p}_{ix}) = 2\vec{p}_{ix}$$

\downarrow
+x 方向动量

弹性散射 + 矢量分解

由 $n_i^{(+)} = n_i^{(-)} = \frac{1}{2} n_i$, 即 (+)/(-) 向飞行分子数密度相同, 无规则热运动各向同性

改写 $N_i = \vec{v}_{ix} \Delta t \Delta S \frac{1}{2} n_i$

合力 $\Delta F_i = \frac{\Delta \vec{p}_{ix}}{\Delta t} \cdot N_i = 2\vec{p}_{ix} \cdot \vec{v}_{ix} \cdot \Delta S \cdot \frac{1}{2} n_i = \vec{p}_{ix} \cdot \vec{v}_{ix} n_i \Delta S$

对于组份速度 \vec{v}_i 的气压

$$P_i = \frac{\Delta F_i}{\Delta S} = n_i \vec{p}_{ix} \cdot \vec{v}_{ix}$$

总气压: Dalton 定律

$$P = \sum P_i = \sum n_i \vec{p}_{ix} \cdot \vec{v}_{ix} = \frac{\sum_j n_j (\sum_i n_i \vec{p}_{ix} \cdot \vec{v}_{ix})}{\sum_j n_j}$$

插入 $\sum_j n_j = \sum_i n_i = n$ 总分子数密度

$$= \sum_j n_j \underbrace{\sum_i \frac{n_i}{n}}_{\substack{\text{归一化概率 } f(i) \\ n}} \vec{p}_{ix} \cdot \vec{v}_{ix} = \sum_j n_j \underbrace{\sum_i f(i) (\vec{p}_{ix} \cdot \vec{v}_{ix})}_{\substack{\text{随机函数期望值} \\ \overline{\vec{p}_x \cdot \vec{v}_x}}} = n \cdot \overline{\vec{p}_x \cdot \vec{v}_x}$$

本质: 理想气体压强为组份分子在单位时间内, 作用于单位面积上的冲量的统计平均



由于气体分子各向同性,有

29-4

$$\overline{\vec{p}_x \cdot \vec{v}_x} = \overline{\vec{p}_y \cdot \vec{v}_y} = \overline{\vec{p}_z \cdot \vec{v}_z} = \frac{1}{3} \overline{\vec{p} \cdot \vec{v}} = \frac{1}{3} \overline{m v^2}$$

$$\vec{p} \cdot \vec{v} = \vec{p}_x \cdot \vec{v}_x + \vec{p}_y \cdot \vec{v}_y + \vec{p}_z \cdot \vec{v}_z$$

则气压

$$P = \frac{1}{3} n \overline{\vec{p} \cdot \vec{v}} = \frac{1}{3} n \cdot 2 \cdot \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k}$$

$$\text{粒子动能 } \epsilon_k = \frac{1}{2} m v^2$$

则有关系

$$P \triangleq \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k} \equiv n k_B T$$

② 气压微观解释

分子无规则热运动

各向同性, 弹性散射

① 理想气体状态方程

即

$$\overline{\epsilon_k} \equiv \frac{3}{2} k_B T$$

i.e. 热力学状态参量温度 T , 直接描述分子无规则热运动的平均动能。

讨论: Dalton分压, 同一容器 V , 处于热平衡 T 的不同组份分子 (化学 " i ")
其平均动能都相等,

$$\overline{\epsilon_k^{(i)}} \triangleq \frac{1}{2} m_i \overline{v_{(i)}^2} \equiv \frac{3}{2} k_B T$$

与组份的化学性质无关

i.e. 热平衡系统中, 不同组份的分子已通过弹性散射, 达到具有相同平均动能的状态



例: 刘云鑫书, P35, 例题9:

已知: 固定容器装 O_2 , $P=1\text{atm}$, $T=27^\circ\text{C}=300\text{K}$, V 未知 (无法求出, 故 M 未知)

求: ① 单位体积分子数; ② 氧气密度; ③ O_2 分子质量; ④ 分子间平均距离 L ;
⑤ 分子平均动能; ⑥ 如容器为 0.3m 立方体, 试比较分子势能 vs. 平均动能

解: ① $n = \frac{P}{k_B T} = 2.4 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$, i.e. P, T 确定, 任何气体的浓度皆一致.

$$\begin{aligned} \text{② } \because PV &= \frac{M}{\mu} RT \rightarrow \rho_{O_2} = \frac{M}{V} = \frac{M \cdot P}{RT} = 1.3 \text{ kg/m}^3 & \mu = 32 \text{ 克} \\ \text{③ } \because \rho_{O_2} &= m \cdot n \rightarrow m_{O_2} = \frac{\rho_{O_2}}{n} = 5.3 \times 10^{-26} \text{ kg.} & \text{氧气的质量} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{仅这2项与} \\ \text{具体气体相关} \end{array} \right\}$$

$$\text{④ } (L)^3 \propto \text{单位的有效占据体积} \frac{1}{n} \rightarrow L = \left(\frac{1}{n}\right)^{1/3} = 3.4 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{⑤ } \overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} k_B T = 6.2 \times 10^{-21} \text{ J}$$

⑥ 以容器底为势能 potential 零点

$$\epsilon_p = m_{O_2} \cdot g \cdot \underset{\substack{\bar{r} \\ 9.6 \text{ km} \\ 9.8 \text{ kg m/s}^2}}{h} = 1.6 \times 10^{-25} \text{ J} << 6.2 \times 10^{-21} \text{ J} = \overline{\epsilon_k}$$

\downarrow
 0.3m



理想气体小结:

30

1. 实验三定律 \rightarrow 温标 $T(p)/T(p)$, 状态方程

$$pV = \nu RT$$

极稀薄 $p \rightarrow 0, \sim 1 \text{ atm}$

标准状态 $p_0 = 1 \text{ atm}, T_0 = 273.16 \text{ K}$ 冰水相变

$$V_0 = 22.4 \text{ L/mol}$$

2. 气压微观图像

$$p \stackrel{①}{=} n k_B T \stackrel{②}{=} \frac{1}{3} n m \overline{v^2} \stackrel{③}{=} \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k}$$

↓
状态方程

↓
微观冲量
解释

↓
分子平均动能
 $\epsilon_k = \frac{1}{2} m v^2$

图像:

理想气体分子为仅有无规则热运动的刚体, 分子间无相互作用
 $r \gg d$, 仅发生弹性散射

3. 分子平均动能

$$\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

温度 T 为描述热运动的平衡态参量

4. Dalton 分压 ① 真空自由扩散

↓
 V, T 恒定下, 混合
气体“独立”存在,
混合具有可加性

↓
前后温度不变, “等温真空膨胀”
($\because V$ 不变)



§1.4.3 实际气体模型:

31

对理想气体 $pV = \nu RT$ 无相互作用、热运动刚性球修正

1° 斥力: 力程极短 $\leq d$ 分子尺度, 以“分子不可入体积”模型修正

$$p(V - \nu b) = \nu RT \quad b \text{ 为气体分子不可入体积/mol} > 0$$

例: 典型原子、分子尺度:

	O	N	O ₂	N ₂	Li	Na	K	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
直径 (Å)	1.48	1.50	2.96	3.04	2.46	3.08	4.06	1.20	1.90	2.66
	气体				金属原子失去一个外壳电子, 尺度减小					

2° 引力: 引力力程 $>$ 斥力力程, 分子间吸引力造成碰撞器壁分子的作用力减小

模型: { ① 临碰壁前, 单分子受指向气体内部的吸引力 $\Delta f \propto n$ 分子浓度
② 单位时间、单位面积分子碰壁数 $P = \frac{1}{6} n \bar{v} \propto n \quad n = \frac{\nu N_A}{V}$

则可引入“负压强”

$$\Delta p \triangleq \Delta f \cdot P \propto n^2 \xrightarrow{\text{系数化}} \Delta p \triangleq \left(\frac{\nu}{V}\right)^2 a \quad a \propto N_A / \text{mol} > 0$$

实验测定

则可改写

$$p = \frac{\nu RT}{(V - \nu b)} - \Delta p$$

3° Van der Waals 方程:

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



讨论: $V=1\text{mol}$ 实际气体, 设体积为 V_m/mol

32

理想气体模型

$$P \cdot V_m = RT$$

vs.

范氏模型

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

1mol 实际气体中, 斥力项效应相对较小, 高阶项可忽略

则“有效体积”

理想

范氏

$$V_m > (V_m - b)$$

→

摩尔浓度

$$\frac{1}{V_m} < \frac{1}{V_m - b}$$

$$\text{估计: } b = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol} \times (1\text{\AA})^3 = 6 \times 10^{-7} \text{m}^3$$

$$\text{标准条件下 } V_0 = V_m = 22.4 \text{L} \sim 1 \times 10^{-2} \text{m}^3$$

$$\text{即 } b \ll V_m, \frac{b}{V_m} \sim 10^{-5} \ll 1$$

改写范氏方程

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{R \cdot T}{V_m \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{R \cdot T}{V_m} \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^{-1} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$f(x) = \frac{1}{x} \Big|_{x=1-\frac{b}{V_m}}, \quad x_0=1, \quad \Delta x = \left(-\frac{b}{V_m}\right)$$

Taylor 展开

$$f(x+\Delta x) = \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} f^{(k)}(x) \cdot \Delta x^k + O(\Delta x^{n+1})$$

在此有

$$f^{(0)}(x) = \frac{1}{x}, \quad f^{(n)}(x) = (-1)^n \cdot \frac{n!}{x^{n+1}}$$



$$\text{即 } f(x+\Delta x) = \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} \frac{(-1)^k k!}{x^{k+1}} \cdot (\Delta x)^k = \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{x^{k+1}} \cdot \Delta x^k$$

33

$$= \sum_{k=0}^n \frac{(-\Delta x)^k}{x^{k+1}} \quad X=1, \Delta x = \left(-\frac{b}{V_m}\right)$$

$$= \sum_{k=0}^n (-\Delta x)^k \Big|_{X=1} = \sum_{k=0}^n \left(\frac{b}{V_m}\right)^k \Big|_{X=1} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots$$

则有

$$P = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \frac{b}{V_m} + \left(\frac{b}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{b}{V_m}\right)^3 + \dots \right] - \frac{a}{V_m^2}$$

$$P \cdot V_m = RT + \frac{RT \cdot b - a}{V_m} + \frac{RT \cdot b^2}{V_m^2} + \frac{RT \cdot b^3}{V_m^3} + \dots + \frac{RT \cdot b^n}{V_m^n}$$

讨论1: 可推广为更一般的实际气体描述

$$P \cdot V_m = A + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

称 Onnes 昂内斯方程, A, B, C, D... 系数需测定
范氏方程仅为 $A=RT, B=RTb-a, C=b^2RT \dots$
情况下的特例

讨论2: 范氏方程中, 二阶及以上 $O\left(\frac{b^2}{V_m^2}\right)$ 项可以舍去

$$\text{有 } P \cdot V_m \doteq RT + \frac{bRT - a}{V_m} \rightarrow \text{玻意尔温度}$$

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

正负号?

$$\frac{bRT_B - a}{V_m} = 0$$

系统 $T > T_B$, 一阶项为正, 范氏气压高于理想

系统 $T < T_B$, 范氏气体压强可能低于理想模型



31.4.4. 一般性物态方程的特征:

流体: 简单固体、液体、气体, i.e. 单相、各向均匀, 可由 P, V 等量描述系统

i.e. 存在 $f(P, V, T) \equiv 0$ 一定质量体系的形式方程

对固体, 易于以外压强 P (e.g. 大气压/atm 平衡)、温度 T 为状态变量, 观测其体积变化

即

$$V = V(P, T) \quad \text{形式解.}$$

则全微分

$$dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{\text{等温压缩系数}} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{\text{等压膨胀系数}} dT$$

等温压缩系数
isothermal compression coefficient

$$\beta \triangleq -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

等压膨胀系数
isobaric expansion coefficient

$$\alpha \triangleq \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

对体积
的变化率

则有

$$dV = -V \cdot \beta \cdot dP + V \cdot \alpha \cdot dT \quad \rightarrow \quad \frac{dV}{V} = \alpha \cdot dT - \beta \cdot dP \quad (1)$$

同理, 可以引入等容压力系数 isochoric pressure coefficient

$$\gamma \triangleq \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

变量微分隐函数理论:

α, β, γ 之间存在联系



讨论① 定容过程, $dv=0$, 则有

35

$$\left. \begin{aligned} \frac{dv}{V} &\equiv \alpha dT - \beta dp \equiv 0 \\ \alpha - \beta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &\equiv 0 \\ \frac{\alpha}{\beta} - \beta \cdot \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &\equiv 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{\alpha}{\beta} - \beta \gamma \equiv 0$$

$$\boxed{\alpha = \beta \cdot \beta \gamma}$$

讨论② 对气压全微分 $P = P(T, V)$

$$dp = \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}_{p \cdot \gamma} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}_{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}} dV = p \cdot \gamma \cdot dT + \frac{-1/V}{-1/V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} dV$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T}$ 均为系统, 物理量/函数的一致连续

即 $dp = p \cdot \gamma \cdot dT - \frac{1}{V} \frac{1}{\beta} dV \rightarrow \boxed{\frac{dp}{p} = \gamma \cdot dT - \frac{1}{\beta V} dV} \quad (2)$

则在定压过程 $dp=0$, 有

$$\gamma \cdot dT - \frac{1}{\beta V} dV \equiv 0, \quad \gamma - \frac{1}{\beta \beta} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \equiv 0 = \gamma - \frac{\alpha}{\beta \cdot \beta}$$

即 $\alpha = \beta \cdot \beta \gamma$

作业: 补充

已知: $F(x, y, z) = 0$, x, y, z 在其定义域上一致连续

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



引子:

第1章: 热力学状态

孤立系统

热平衡态

$$f(P, V, T) = 0$$

第0定律

————→ 第2章: 热力学过程/演化

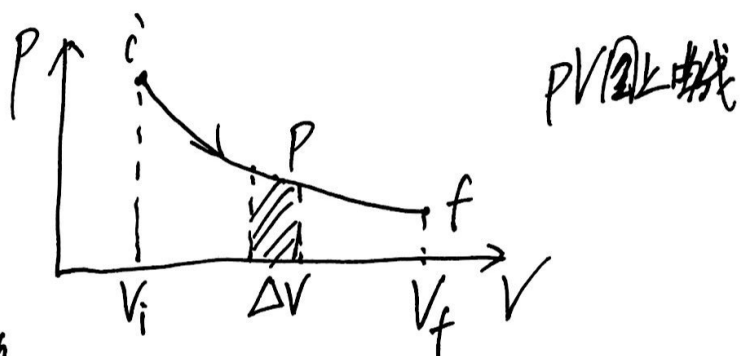
vs.

与外界能量交换

准静态过程: ① 过程足够缓慢

第1, 2, 3定律, ② 系统演化经历的每个中间态, 都可近似为平衡态

初态 (P_i, V_i, T_i) $\xrightarrow[\text{连续}]{\text{准静态}}$ 末态 (P_f, V_f, T_f)



目的:

③ 本质: 由状态参量 (P, V, T) 的连续变化描述系统的演化, 而不明确考虑时间.

e.g. ΔV 而非 Δt

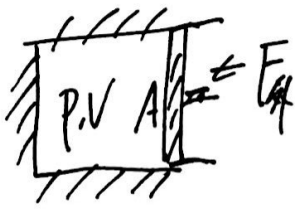
状态:

(P, V, T)

————→ 过程? 演化?



§2.1 准静态做功:



无摩擦, 准静态压缩

① 系统存在气压 P_{int} 系统存在 (P, V, T) 参量

② 外力 F_{ext} 作用下, 内外平衡,

$$\boxed{P_{int} = P_{ext} = P}$$

准静态过程

则) $F_{ext} = P \cdot A$ A 为活塞面积

准静态过程中, 外界对系统做功

$$dW = F_{ext} \cdot dx = PA \cdot dx = -pdV \quad dV = -Adx \text{ 外界下气体体积减小}$$

① $F_{ext} = P \cdot A$ 内、外平衡, 准静态缓慢过程

② $dW = -pdV$ 外界对系统做功, 过程相关的微元功, (P, V) 皆为系统状态参量

$$(3) \quad \underset{\substack{\downarrow \\ \text{Joul}}}{W} = - \int_{\substack{\downarrow \\ V_i \\ \text{Pa}}}^{\substack{\downarrow \\ V_f}} \underset{\substack{\downarrow \\ \text{Pa}}}{p} \cdot \underset{\substack{\downarrow \\ \text{m}^3}}{dV}$$

$$[P \cdot V] = [p] \cdot [V] = [E]^{1/4} [L]^3 [E]$$

$$1 \text{ Joul} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

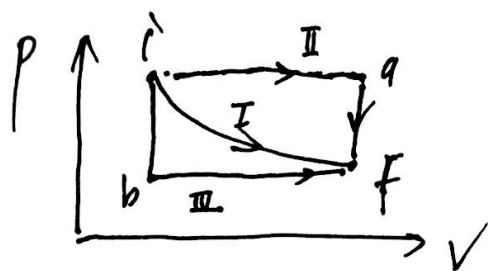
理解 1: 效应

$\left\{ \begin{array}{l} dV < 0, \text{ 压缩, 外界对系统作正功, } dW > 0 \\ dV > 0, \text{ 膨胀, 外界对系统作负功, } dW < 0, \text{ 即体系对外作功} \end{array} \right.$



例2.1 初态 $(p_i, V_i) \rightarrow$ 末态 (p_f, V_f) 已知

[29]



路径 I: ① \rightarrow ④ 等温膨胀, $\ln V=1$, 则 $PV=RT=p_i V_i=p_f V_f$

$$W_I = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{V} dV = RT \cdot \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} = -RT \ln \frac{V_f}{V_i} < 0$$

体系对外作功

路径 II: ① \rightarrow ② 等压 p_i 膨胀 $V_i \rightarrow V_f$

$$W_{IIa} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = p_i (V_i - V_f) < 0$$

② \rightarrow ④ 等容降压 $dV_{af} = 0$, 则 $W_{af} = 0$

$$W_{II} = W_{IIa} + W_{af} = -p_i (V_f - V_i) < 0 \quad \text{体系对外作功}$$

路径 III: ① \rightarrow ③ 等容降压 $W_{ib} = 0$

③ \rightarrow ④ 等压膨胀 $W_{bf} = -p_f (V_f - V_i)$

$$W_{III} = W_{ib} + W_{bf} = -p_f (V_f - V_i) < 0 \quad \text{体系对外作功}$$

讨论:

① 初、末态比较, $V_f > V_i$, $dV_f > 0$, 体系对外作功已确定

② 不同 ① \rightarrow ④ 路径, 作功数值不同, dW 为过程量

③ 初、末态 ① ④ 状态与路径无关



例2. 在室温下, 对简单固体进行压缩.

初态 $(p_1, V_1) \rightarrow$ 末态 (p_2, V_2) , $V_2 < V_1$ 体积改变极微小
无法测出.

求: 外力对固体做功 $W = ?$

解: 模型: 从观测角度: ① 室温下进行, 恒温, 等温压缩. } $dw = -p \cdot dV?$
② $p_1 = 1 \text{ atm}$, $p_2 = p_A$ 已知

由物态方程 $V = V(T, p)$, 可知

$$dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{\substack{\text{等温膨胀} \\ dT=0}} \cdot \underbrace{dT}_0 + \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}_{\substack{\text{等温压缩系数} \\ \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ \text{常数}}} \cdot dp$$

则有

$$dV = -\beta V \cdot dp$$

在一定外力压强范围内, 固体体积改变极微小(无法观测)

可视为恒定 $V \equiv V_0 = \frac{M}{\rho}$

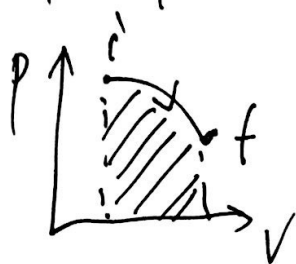
$$dw = -p(-\beta V) \cdot dp = \beta \frac{M}{\rho} \cdot p dp$$

$$W = \beta \frac{M}{\rho} \int_{p_1}^{p_2} p dp = \beta \cdot \frac{M}{\rho} \frac{(p_2^2 - p_1^2)}{2}$$



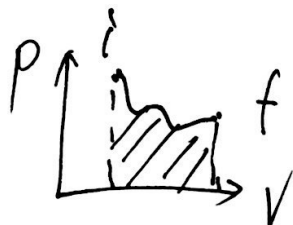
理解20. PV图像

40



$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

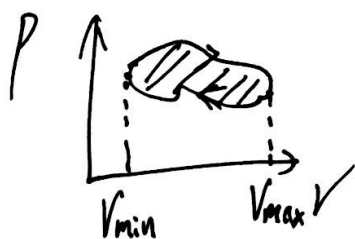
积分, 曲线下的面积



$$dw = -P dV$$

作功与路径相关, 过程量.

理解30. 循环过程



{ 顺时针, $W < 0$, (外界对体系作负功), 体系放能
 体系对外界作功 总体膨胀
 逆时针, $W > 0$, 外界对体系作(正)功, 体系吸能
 总体压缩

理解40

外界通过准静态过程, 对体系作功, 描述适用于

气体、液体、各向同性简单固体

↓
"流体"

↓
单晶固体可视为流体.

Pascal原理: 封闭液面内液体施以外压力, 则各处外压强传递相等.

① 各向同性

② 集体效应, 相互作用可传递.



§ 2.2 热量 Heat.

44

1° 历史

① 1772年, Antoine-Lavoisier, 推翻燃素, 发现 O_2 , 建立热质 Caloric theory

热传导, 热质守恒 ⊕ 高 → 低 热流

~~"无质量的流体"~~ "无质量的流体"

② 1797年, Benjamin Thompson (i.e. 封号 Count Rumford): ① 无法再秤量热质的"重量"

摩擦生热
frictional heat
源之不绝

① 绝热前切青铜炮膛

→ 无热质流入

② 钝铁头 ⊕ 浸入水中

⊕ 不用火烧即可沸腾

③ 猜想: 铜屑热质 > 整块金属 X

实验: 测定铜屑, 金属块比热一致

热是一种运动

③

1819年, Nicolas Clement (1779-1842) 与 Sadi Carnot, 定义热量

1 calorie \equiv 1 atm F, 1g 水升温 1°C, 所需的热量

① 14.5-15.5°C

Q1. "1819年定义热量", 如何测"绝对热量"? Clement 化学教授 ⊕ Carnot
测 1 kg Coal 的最大燃烧值



卡诺 Sadi Carnot (1796-1832), "工程师", "下级军官"

热力学理想实验

卡诺循环 \rightarrow 热机效率 \rightarrow 热力学第2定律

巴黎理工学院, 1794年创办, "为了祖国、科学和荣誉!" 一谈拿巴

校友: 庞加莱 Henri Poincaré, Louis Cauchy 柯西

盖吕萨克, 泊松 Denis Poisson

菲涅尔 Augustin-Jean Fresnel

安培 André-Marie Ampère

科里奥利 Gustave Coriolis

贝克勒尔 Antoine Henri Becquerel

父: Lazare Carnot (1753-1823), 拉格朗日 解析函数性质

(区域上处处可微的复函数)

Robespierre 十二人公安委员会 (Danton, Marat), 1794 创办巴黎理

拿破仑 军备与战争部长, "组织胜利的人"

(4+1)

1830年 拒绝"七月王朝"的内阁提名, 厌恶"革命的世俗化" Louis-Philippe de France

1832年, 霍乱, 遗物付之一炬



对热量的探讨:

菲涅耳: 光热是一组相似、及互伴生的现象, 热本质上也应是粒子振动的结果

1824年开始, ~~Stewart~~ Rumford ① H. Davy 摩擦生热 (1778-1829)

↳ ① 电解法(伏打电池), 发现贱金属

② 在真空玻璃罩内, 金属盘组摩擦融蜡 (铝器)

1830年, 手稿

$$1 \text{ cal} \doteq 3.7 \text{ Joule}$$

“自然界存在的动力, 在量上不变的, 无创生、不消灭, 仅是其存在形式发生改变”

1834年, 死后2年, Emile Claperon, pV曲线解释 Carnot 循环
克拉帕龙

1844年, 英国人 W.T. Kelvin (1824-1907), 到法国求学, 读到克氏 ^{论文对} ~~论述~~ 的卡诺热机描述
→ 1848年, 提出“绝对的”热力学温标

“有些人一旦错过就不再”——刘若英《后来》

④ 1840年, James Prescott Joule 焦耳 (1818-1889)

热功当量的精确测量 The Mechanical Equivalent of Heat

$$1 \text{ cal} \doteq 4.2 \text{ Joule}$$



§2.2 热量:

144

2. 度量: 比热容 Specific heat Capacity

$$C_i = \frac{dQ}{dT} \quad \text{无限小过程, 单位质量物质, 温度升高 1 个单位所吸收的热量.}$$

eg. 1K, 1°C

① 过程量:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P, \quad Q_n = \int_{T_1}^{T_2} m C_n dT \approx m \cdot C_n (T_2 - T_1) \quad n = p, V$$

\downarrow 定容比热 \downarrow 定压比热 \downarrow 在温度变化不大范围内, C_n 可视为常数
 eg. 张己民书, 图 2.6, $\Delta T/T$ in [0-100] ~ 1%

② 适用于气、液、简单固体(单相、均匀).

eg. $C_p^* = 4.18 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \approx \text{热功当量系数}$

例: Q2: 已知水的定压比热 C_p^* , 如何测量其他物质比热容 C_i ? (高中物理)

A2: ① 待测物质 m_1 克, 初态平衡温度 T_1

② 绝热容器内水 m_2 克, 初态温度 T_2

③ 物水混合于绝热容器内, 热平衡至 T_3

模型:

① C_i 在一定范围内为常数

② 改进: 绝热容器内壁材料 $C_{器}$, 由 T_2 升温至 T_3 时的吸热

$$m_3 C_{器} (T_3 - T_2)$$

则有 $m_1 C_i (T_1 - T_3) = m_2 C_p^* (T_3 - T_2)$

② 吸、放热能量守恒

$$T_1 > T_3 > T_2$$



Q3: 如何测定 C_p^* , i.e. 升温 1°C (在任意初态 T_0) 时的绝对吸热量=?

45

A3: Carnot/Clement 化学燃烧 OR 电加热 $dQ = I^2 R$

↳ 热功当量, 能量守恒.

Q4: C_v 与 C_p 的关系, i.e. 哪一个大? e.g. $C_p^* \rightarrow$ 定压 @ 1 atm, 开放环境下, 忽略水蒸发及白炽散热

A4: $C_p > C_v$, why? how much?

$C_v^* \rightarrow$ 水在等体积、密闭容器内.

例: 张群书, P4页, 例2.2: 高2.6m, 面积 10m^2 房间, 有细缝气孔与室外大气相通, 并设房间近似与外界绝热. 在标准状态下, 空气密度 $\rho = 0.00129\text{g/cm}^3$, 空气定压比热 $C_p^* = 0.238\text{Cal/(g}\cdot\text{K)}$ 常数. 问: 如电加热房间从 0°C 升至 20°C , 耗电多少?

解: 已知 $P_1 = P_2 = 1\text{atm} \triangleq P$, $V_1 = V_2 = 26\text{m}^3 \triangleq V$, 完整加热 \rightarrow 升温 \rightarrow 室内空气外泄, 质量减少
任意时刻室内热平衡态有

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = \underline{PV} = \frac{R}{\mu} M_1 T_1 = \frac{R}{\mu} M_2 T_2 = \frac{R}{\mu} M T, \text{ 即 } M = \frac{M_1 T_1}{T} \xrightarrow{0^\circ\text{C}}$$

标准条件下 $M_1 = \rho V$ 状态方程

\downarrow 恒压 \downarrow $0^\circ\text{C}/273\text{K}$ \downarrow $20^\circ\text{C}/293\text{K}$ $M_1 = \rho_1 V$

$$W_{\text{电}} \triangleq Q_p = \int_{T_1}^{T_2} M \cdot C_p^* dT = C_p^* M_1 T_1 \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p^* \cdot M_1 T_1 \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 6.44 \times 10^5 \text{J}$$

数值代入

$V \propto \frac{M}{\rho}$

$$P_2 = P_1 \cdot \frac{M_2}{M_1} = P_1 \cdot \frac{T_1}{T_2} = \frac{273}{293} P_1 = 93\% P$$



§2.3 热力学第1定律:

[46]

外界 $\xrightarrow[\text{传热 } Q_n = \int C_n dT]{\text{做功 } W = -\int p dV}$ 系统初末态 (热平衡态) "内能" 改变 $\Delta U \equiv U_2 - U_1$

能量守恒

$$\Delta U \equiv U_2 - U_1 \equiv W + Q$$

1° 内能: 系统内部分子运动状态所具有的能量总和

① 态函数: 仅为状态参量的函数 $U_i = U(p_i, V_i)$, 与实现之路径无关

② 广延量: 与质量成正比, 总和, 具有直接可加性 温度 $T_i = T(p_i, V_i)$ 为强度量

内能 U 难以定义绝对值

2° 过程守恒:

$$dU = dQ + dW \quad \text{对任意小过程有}$$

$$dW' = -dW = dQ - dU$$

\swarrow 系统对外做功 \downarrow 外界对系统做功 \searrow 系统从外界吸热

做功必有
动力源

3° 循环过程

$$\oint dU = \oint dQ_{\text{loop}} + \oint dW_{\text{loop}} = 0$$

i.e. $\underline{W'_{\text{loop}}} = -W_{\text{loop}} = \underline{Q_{\text{loop}}}$

\downarrow 循环过程中系统对外界做功 \downarrow 循环过程中净吸热



§24 热容与焓:

能量守恒

$$\underline{dQ = dU - dW = dU + pdV}$$

$$dW = -pdV \text{ 外界对体系做功}$$

[4]

1. 等容过程: $dV=0, dW=0$
 $(dQ)_V = (dU)_V$

$$Q_V \triangleq U(T_2) - U(T_1) \\ = U(V, T_2) - U(V, T_1)$$

→ 一切等容过程吸热, 可表示为初态内能差

内能是态函数
 $U = U(T, V)$

广延量, 可叠加

则定容比热容

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

2. 等压过程:

① 引入焓: $H = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

理解:

① H 为态函数 $H = H(U, V)$

② U, V 为广延量 → H 为广延量, 可叠加

② 等压: $dp=0$

$$(dH)_p = (dU + pdV)_p \triangleq (dQ)_p = (dH)_p$$

$$Q_p = H_p(T_2) - H_p(T_1)$$

一切等压过程吸热, 可表示为初态焓差

则定压比热容

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{焓是态函数 } H = H(T, p)$$

理解: 推导出热力学第一定律 → 适用于一切流体 (气体、简单固体)



例: 张云昆书, P71, 习题 2.14. 把 PV 系统内能 U 看作 T 与 P 的函数, 求证

489

$$① \quad dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

证: 由第一定律有 $dU = dQ + P dV$, 且 $U \equiv U(T, P)$

$$\text{则 } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + P dV \quad V \equiv V(T, P) \text{ 任意简单流体状态方程.}$$

$$= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT +$$

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right] \quad \leftarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right]$$

得证.

$$② \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = C_P - PV\alpha$$

证: $\because H = H(T, P) \equiv U + PdV$ 是

$$\text{且 } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot \frac{1}{V} \cdot V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + PV \cdot \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

\downarrow 等压过程, P 为常数

\downarrow 等压膨胀系数



$$\textcircled{1} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = pV\beta - (C_p - C_v)\frac{\beta}{\alpha}$$

486

证: 视 U 为 (p, T) 函数, $U = U(p, T(p, V))$, 则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \quad (1)$$

\downarrow
 V 不变量

又视 U 为 (V, T) 函数, $U = U(V, T(p, V))$, 则有

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \quad (2)$$

(1)-(2) 相减, 有

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

$$= \left[-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

由 $H = U + pV$, 有

$$\left(\frac{\partial(H - pV)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - pV \cdot \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha$$

\downarrow C_p \downarrow α

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

\downarrow β \downarrow α

$$= (pV\alpha - C_p + C_v) \cdot \beta/\alpha$$

$$= pV\beta - (C_p - C_v)\frac{\beta}{\alpha}$$

$f(x, y, z) = 0$ 隐式

一阶偏导数 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$



小结:

49

② 热力学平衡态 $f(p, V, T) = 0$, 准静态过程

① 外界对系统做功 $P_{\text{外}} = P_{\text{A}} \equiv P$

$$dW = -p dV$$

② 系统从外界吸热, 比热

定容 $C_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

定压 $C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

$$\left. \begin{array}{l} \text{定容 } C_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \\ \text{定压 } C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{(dQ)_V = C_V \cdot dT}$$

在一定范围内,
 C_V 为常数.

③ 系统内能与第1定律:

$$dU \equiv dQ + dW$$

内能态函数 U , 广延量, 与物质的量成正比

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

$$\oint dU = 0$$

则第1定律, 能量守恒微分表示

$$dQ = dU - dW = dU + p dV \rightarrow$$

$$\boxed{dQ = dU + p \cdot dV}$$

对任意热力学系统成立.

吸热 = 内能增加 + 作功



④ 等容过程与内能:

496

等容 $dV=0, dW=0 \rightarrow (dQ)_V = (dU)_V$

则 定容比热

$$C_V \triangleq \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

即内能 $U \triangleq U(T, V)$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \underline{U_V(T_2) - U_V(T_1) \triangleq \Delta Q_V}$$

等容过程的吸热 = 初末态内能差

⑤ 等压过程与焓:

引入 $H \triangleq U + p \cdot V, dH = dU + p dV + V dp$

等压 $dp=0, (dH)_p = (dU + p dV)_p \triangleq (dQ)_p$
 第一定律

定压比热

$$C_p \triangleq \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

即焓态函数

$H \triangleq U + pV = H(T, p)$ 广量.

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = \underline{H_p(T_2) - H_p(T_1) \triangleq \Delta Q_p}$$

等压过程吸热 = 初末态的焓差.

⑥ 注: 一定质量的物质的热力学状态 } $f(p, V, T) = 0$ $\rightarrow p, V, T, U, H$ 不独立, $DoF=2, U, H$ 为广量.



30 焓与反应热:

50

① 引入焓 H 以描述等压过程吸热 ($dQ_p = dH$)

② $H = H(T, p)$ 为状态函数, 即

$$\Delta Q_p = H_2 - H_1 = \underbrace{H(T_2, p)}_{\text{终态 } H_2} - \underbrace{H(T_1, p)}_{\text{初态 } H_1}$$

③ 在开放大气 $\sim 1 \text{ atm}$, 进行的物理、化学反应可视为等压过程。

例1. 和晓东, P163, 例4.3, 在 1 atm 下, 1 kg 液态水在 100°C 时, 完全汽化 (100°C 水蒸汽)。
问水的汽化热是多少?

解 = 思路 已知在 100°C , 1 atm 下, 水的焓值 $4.19 \times 10^5 \text{ J/kg}$, 水蒸汽焓值 $2.6733 \times 10^6 \text{ J/kg}$

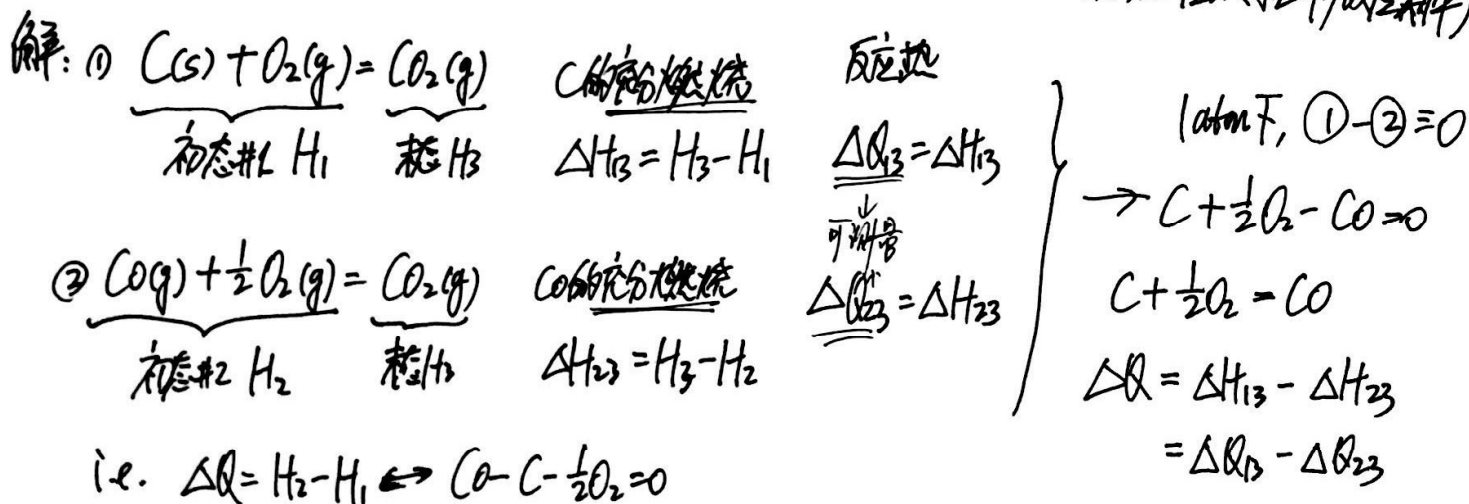
则在 $P = 1 \text{ atm}$, $T_1 = T_2 = 100^\circ\text{C}$

How? see later.

$$\Delta Q_p^{\text{汽化}} = \underbrace{H_2(\text{水蒸汽})}_{\text{终态 } H_2} - \underbrace{H_1(\text{液态水})}_{\text{初态 } H_1} = (2.7 \times 10^6 - 4.2 \times 10^5) \text{ J/kg}.$$

等压等温同相的焓值不同

例2: 求 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ - 一氧化碳生成时反应热. (碳的燃烧值, 在实验难以控制反应条件)



小结:

49

② 热力学平衡态 $f(p, V, T) = 0$, 准静态过程

① 外界对系统做功 $P_{\text{外}} = P_{\text{A}} \equiv P$

$$dW = -p dV$$

② 系统从外界吸热, 比热

定容 $C_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

定压 $C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

$$\left. \begin{array}{l} \text{定容 } C_V \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \\ \text{定压 } C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{(dQ)_V = C_V \cdot dT}$$

在一定范围内,
 C_V 为常数.

③ 系统内能与第1定律:

$$dU \equiv dQ + dW$$

内能态函数 U , 广延量, 与物质的量成正比

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

$$\oint dU = 0$$

则第1定律, 能量守恒微分表示

$$dQ = dU - dW = dU + p dV \rightarrow$$

$$\boxed{dQ = dU + p \cdot dV}$$

对任意热力学系统成立.

吸热 = 内能增加 + 作功



④ 等容过程与内能:

$$\text{等容 } dV=0, dW=0 \rightarrow (dQ)_V = (dU)_V$$

则 定容比热

$$C_V \triangleq \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

即内能 $U \triangleq U(T, V)$

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \underline{U_V(T_2) - U_V(T_1) \triangleq \Delta Q_V}$$

等容过程的吸热 = 初末态内能差

⑤ 等压过程与焓:

$$\text{引入 } H \triangleq U + p \cdot V, \quad dH = dU + p dV + V dp$$

$$\text{等压 } dp=0, \quad (dH)_p = (dU + p dV)_p \underset{\text{第一定律}}{=} (dQ)_p$$

定压比热

$$C_p \triangleq \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

即 焓态函数

 $H \triangleq U + pV = H(T, p)$ 广延量

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = \underline{H_p(T_2) - H_p(T_1) \triangleq \Delta Q_p}$$

等压过程吸热 = 初末态的焓差

⑥ 注: 一定质量的物质的热平衡态 } $f(p, V, T) = 0$ $\rightarrow p, V, T, U, H$ 不独立, $DoF=2$, U, H 为广延量.



30 焓与反应热:

50

① 引入焓 H 以描述等压过程吸热 $(dq)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

② $H = H(T, p)$ 为状态函数, 即

$$\Delta Q_p = H_2 - H_1 = \underbrace{H(T_2, p)}_{\text{终态 } H_2} - \underbrace{H(T_1, p)}_{\text{初态 } H_1}$$

③ 在开放大气 $\sim 1 \text{ atm}$, 进行的物理、化学反应可视为等压过程。

例1. 和晓东, P163, 例4.3, 在 1 atm 下, 1 kg 液态水在 100°C 时, 完全汽化 (100°C 水蒸汽)。
问水的汽化热是多少?

解: 思路已知在 100°C , 1 atm 下, 水的焓值 $4.19 \times 10^5 \text{ J/kg}$, 水蒸汽焓值 $2.6733 \times 10^6 \text{ J/kg}$

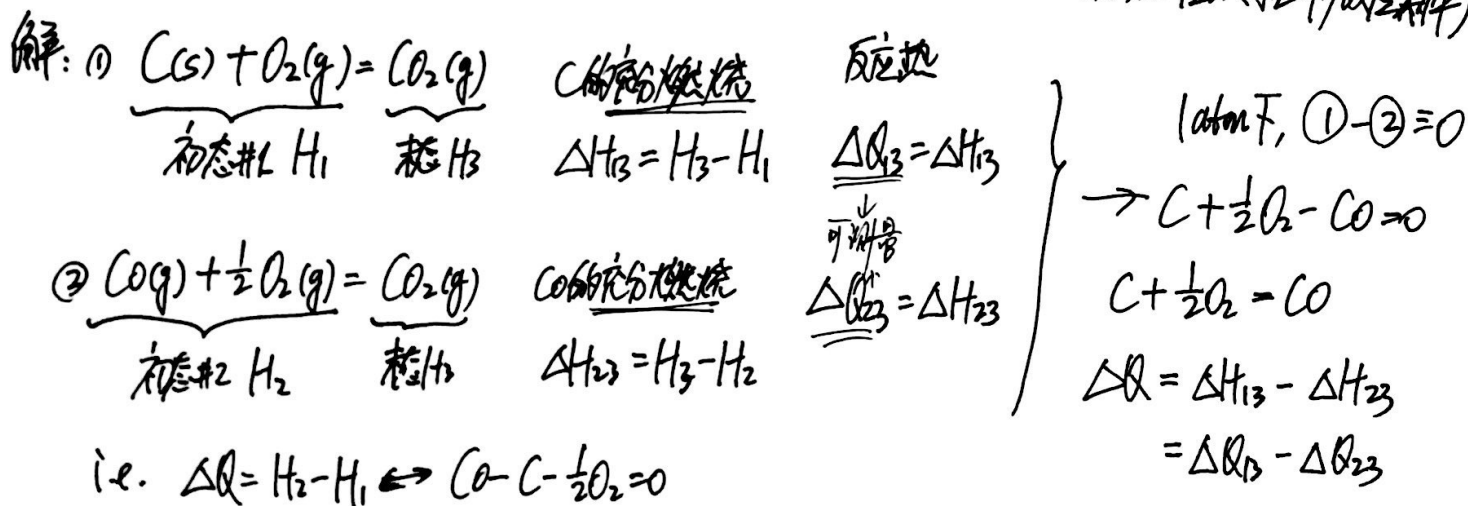
则在 $P = 1 \text{ atm}$, $T_1 = T_2 = 100^\circ\text{C}$

How? see later.

$$\Delta Q_p^{\text{汽化}} = \underbrace{H_2(\text{水蒸汽})}_{\text{终态}} - \underbrace{H_1(\text{液态水})}_{\text{初态}} = (2.7 \times 10^6 - 4.2 \times 10^5) \text{ J/kg}.$$

等压等温同相的焓值不同

例2: 求 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ - 一氧化碳生成时反应热. (碳的燃烧值, 在实验难以控制反应条件)



§2.5 理想气体内能:

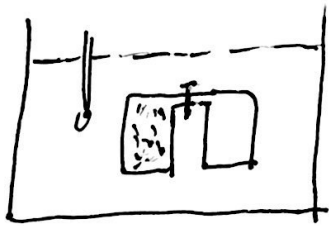
152

讨论: ① U 是体系分子的总能量
② 理想气体分子间无相互作用

$$\left. \begin{array}{l} \text{讨论: ① } U \text{ 是体系分子的总能量} \\ \text{② 理想气体分子间无相互作用} \end{array} \right\} \rightarrow U \propto V N_A \overline{\epsilon_k} = V \cdot N_A \cdot \frac{3}{2} k_B T = V \cdot \frac{3}{2} R T$$

i.e. 理想气体内能仅为 T 的函数

1.0 焦耳真空自由膨胀实验:



1845年, 1 atm 下, 理想气体

① 气体自发真空打散 \rightarrow 外界无阻力, $dW=0$, 自由膨胀

② 过程前后水温不变, $dT=0 \rightarrow$ 无热交换, $dQ=0$

$$(dQ)_N = C_V \cdot dT$$

i.e. 真空等温自由膨胀 $dU = dQ + dW = 0$

2.0 内能态函数:

① 选择 $U \equiv U(T, p)$, 则 $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp \equiv 0$

即 $\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$

② 同理, 是 $U \equiv U(T, V) \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

理想气体 U 与 p, V 均无关

则理想气体内能仅为温度函数, i.e. $U_{\text{理想}} \equiv U_{\text{理想}}(T)$ 温度能完全描述理想气体分子热运动

理想气体描述

- ① 极稀薄 $\sim 1 \text{ atm}$, 仅存在热运动动能
- ② $pV = \nu RT$
- ③ $U_{\text{理}} \equiv U(T)$, $C_V = \frac{dU}{dT}$ 定容热容



§2.6 理想气体的焓与比热:

[53]

$$\left. \begin{aligned} U &= U(T) \\ \text{则 } H &\triangleq U + pV = U(T) + \nu RT \triangleq H(T) \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{cases} \text{定容热容} \\ C_V = \frac{dU}{dT} \\ \text{定压热容} \\ C_p = \frac{dH}{dT} \end{cases} \quad \begin{matrix} \textcircled{4} \\ \textcircled{5} \end{matrix}$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \nu R = C_V + \nu R$$

摩尔热容 $C_{p,m} = C_{v,m} + R$

热容比 $\gamma \triangleq \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} > 1$

证明: $C_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1}$

理想气体吸热:

$$dQ \triangleq dU + p dV = C_V \cdot dT + p dV = C_p dT - \underbrace{\nu R dT + p dV}_{d(\nu RT) = d(pV)} = C_p dT - V dp$$

$\xrightarrow{\quad} C_V = \frac{dU}{dT} \quad \xrightarrow{\quad} C_p = C_V + \nu R$

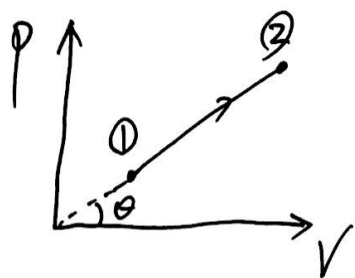
理想气体

$$\begin{cases} dQ = C_V \cdot dT + p \cdot dV & \textcircled{8} \\ dQ = C_p \cdot dT - V \cdot dp & \textcircled{7} \\ C_p = C_V + \nu R & \textcircled{6} \end{cases}$$

与过程无关



例：张民书上，例 2.4，理想气体， $C_{Vm} = 3R$ ，经历的过程为 PV 图上一直线 图 159



求过程的摩尔热容量 $C_m = ?$

$$P = \tan \theta \cdot V$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{解：} (dQ)_{12} = C_m \cdot dT \quad \text{过程量吸热} \\ \text{又有：} (dQ)_{12} = C_{Vm} dT + P \cdot dV \quad \text{理想气体} \end{array} \right\} \rightarrow C_m = C_{Vm} + P \cdot \frac{dV}{dT}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{又：} PV = RT \\ P = \tan \theta \cdot V \end{array} \right\} \rightarrow V^2 = \frac{RT}{\tan \theta} \quad \frac{dT}{dV} = \frac{d}{dV} \left(\frac{V^2 \cdot \tan \theta}{R} \right) = \frac{\tan \theta}{R} \cdot 2V$$

$$\frac{dV}{dT} = \left(\frac{dT}{dV} \right)^{-1} = \frac{R}{2V \cdot \tan \theta} = \frac{R}{2P} \quad \text{一致连续}$$

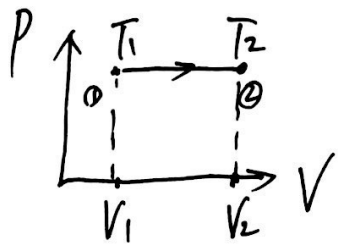
$$\therefore C_m = C_{Vm} + P \cdot \frac{R}{2P} = (3 + \frac{1}{2})R = \frac{7}{2}R$$



§2.7 理想气体准静态过程

55

1. 等压过程: $p_1 = p_2 \equiv p$, isobaric process, $dp = 0$

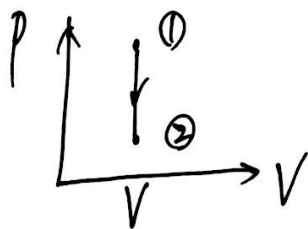


$$W_p = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -p(V_2 - V_1) = -pR \cdot (T_2 - T_1)$$

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{p,m} dT = \nu \cdot C_{p,m} \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta U_p = W_p + Q_p = \nu [C_{p,m} - R] \cdot (T_2 - T_1) = \nu \cdot C_{v,m} \cdot (T_2 - T_1)$$

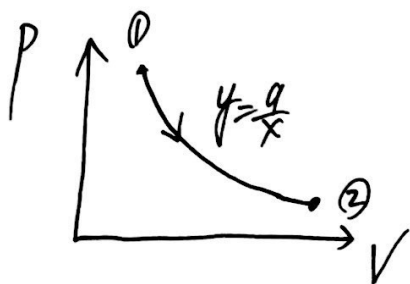
2. 等容过程: $V_1 = V_2 \equiv V$, $dV = 0$, $W = 0$, isometric process.



$$\Delta U_v = \Delta Q_v = \nu C_{v,m} (T_2 - T_1)$$

由以上1, 2可知, 初末态确定, 内能差恒定, 与路径无关
 讨论1° T_1, T_2 $\Delta U = U(T_2) - U(T_1)$ \rightarrow 等压等容结果一致 (数学形式)

3. 等温过程: $T_1 = T_2 \equiv T$, $\Delta U_T = 0$, $dT = 0$, $pV = \text{constant}$ 双曲线 isothermal process



$$\Delta Q_T = -W_T = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

讨论2° 等温过程吸热, $\Delta Q_T \neq 0$, 但不存在 $C_{T,m}$ 比热 $\Delta T = 0$.



§2.8. 理想气体绝热过程: adiabatic

13

$$\Delta Q_a = 0, \quad C_a \triangleq \frac{\Delta Q_a}{\Delta T} = 0, \quad \Delta W_a = \Delta U_a = ?$$

1. 状态方程:

$$\begin{cases} dQ = 0 & \text{绝热定义} \\ dQ = C_v dT + p \cdot dV \\ dQ = C_p dT - V \cdot dp \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{理想气体} \\ \text{吸热} \end{matrix} \Rightarrow \begin{cases} p \cdot dV = -C_v dT \\ V \cdot dp = C_p dT \end{cases}$$

两式相除

$$\frac{p}{V} \cdot \frac{dV}{dp} = -\frac{C_v}{C_p} = -\frac{1}{\gamma}$$

绝热比 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$ 在一定范围内视为常数

改写 $\frac{dV}{V} = -\frac{1}{\gamma} \frac{dp}{p} \rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow d(\ln p) + d(\gamma \ln V) = 0.$

积分 $\int d(\ln p \cdot V^\gamma) = 0 \rightarrow p \cdot V^\gamma = C_1$ 常数, 且 $\begin{cases} T \cdot V^{\gamma-1} = C_2 \\ T \cdot p^{1/\gamma} = C_3 \end{cases}$ 与状态方程 $pV = nRT$ 联立.

则理想气体绝热过程方程:

$$\begin{cases} \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 & \text{微分} \\ p \cdot V^\gamma = C_1 & \text{积分} \end{cases}$$

过程方程.



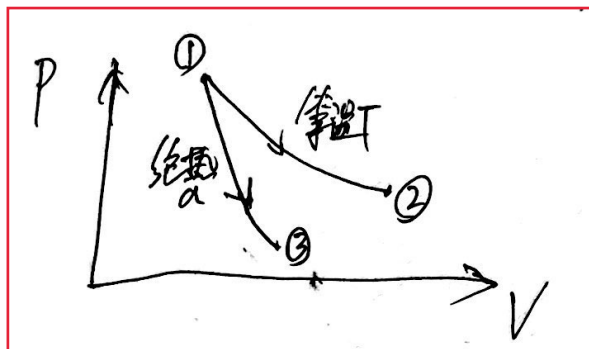
2. 绝热曲线

157

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dv}{v} = 0 \rightarrow \left(\frac{dp}{dv}\right)_a = -\gamma \frac{p}{v} \quad \gamma > 1 \quad \text{绝热曲线斜率为 } -\gamma$$

15. 等温

$$PV = \nu RT_{T=10} = C \rightarrow P = \frac{C}{V}, \left(\frac{dp}{dv}\right)_T = \frac{-C}{V^2} = -\frac{C}{V} \frac{1}{V} = -\frac{P}{V}, \text{ i.e. } \left(\frac{dp}{dv}\right)_T = -1 \cdot \frac{P}{V}$$



等温曲线斜率为 -1

$\gamma = ?$ 如何测定

30. 摩尔热容与 γ : 1mol 理想气体, 温度上升 1K, 所需吸收的热量

$$C_{vm}(T) = \frac{1}{\nu} \frac{dU}{dT}, \quad C_{pm}(T) = \frac{1}{\nu} \frac{dH}{dT}$$

① 与过程相关, 反映气体分子性质

② 仅为温度 T 的函数, 在一定范围视为常数。

关系

$$C_{pm} = C_{vm} + R$$

③ 气体吸热时, 知对外作功 $P_0 \cdot \Delta V$, 则升温需更多热量。

绝热性

$$\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} > 1$$

④ $\gamma = \gamma(T)$, 亦仅为温度的函数, 在一定范围内视为常数

$$C_p = \gamma \cdot C_v$$

有代入 C_p, C_v 关系,

$$\begin{cases} C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1} \\ C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \end{cases}$$

⑤ 测量: 实验知可测定气体的 γ , 则可计算得 C_p, C_v



例: 求绝热过程的内能改变 ΔU_a , 设初态 $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow$ 末态 (p_2, V_2, T_2) 57b:

解: 绝热 $\Delta Q_a = 0$, 则

$$\Delta U_a \equiv W_a = - \int p dv = - \int C_1 V^{-r} dv = - C_1 \int d\left(\frac{V^{1-r}}{1-r}\right) = \frac{1}{r-1} \left(\underbrace{p V^r}_{C_1} \cdot V^{1-r} \right) \Big|_1^2$$

↓
外界对体系
作功
↓
绝热方程
 $pV^r = C_1, p = C_1 V^{-r}$

即 $\Delta U_a \equiv W_a = \frac{1}{r-1} (pV) \Big|_1^2 = \frac{1}{r-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \nu \frac{R}{r-1} (T_2 - T_1)$

↓
理想气体状态方程
 $pV = \nu RT$
 $C_{vm} = \frac{R}{r-1}$

则理想气体绝热过程

$$\Delta U_a = \frac{1}{r-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \nu \cdot C_{vm} (T_2 - T_1) \equiv C_v \cdot \Delta T$$

i.e. 内能改变为初、末态函数, 与过程无关!!

$$C_v \equiv \frac{dU}{dT}$$



理想气体: 状态方程 $pV = \nu RT$

57C

过程方程 热容 体系吸热 ΔQ 外界做功 $W = -\int p dV$ 内能改变 ΔU

等容 $\Delta V = 0$ $V = \text{常量}$ νC_{vm} $\nu C_{vm}(T_2 - T_1)$ 0 $\nu C_{vm}(T_2 - T_1)$

等压 $\Delta p = 0$ $p = \text{常量}$ νC_{pm} $\nu C_{pm}(T_2 - T_1)$ $-p(V_2 - V_1)$ $\nu C_{vm}(T_2 - T_1)$

等温 $\Delta T = 0$ $pV = \text{常量}$ ∞ $\nu RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$ $-\nu RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$ 0

绝热 $\Delta Q = 0$ $pV^\gamma = \text{常量}$ 0 0 $\frac{1}{\gamma-1}(p_2 V_2 - p_1 V_1)$ $\nu C_{vm}(T_2 - T_1)$

i.e. $\Delta U \equiv C_v \cdot \Delta T$

定义 $\begin{cases} C_v = \frac{dU}{dT}, & C_p = \frac{dH}{dT}, & \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{pm}}{C_{vm}} > 1 \\ C_{pm} = C_{vm} + R & C_{vm} = \frac{R}{\gamma-1}, & C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma-1} \end{cases}$

一般状态

$dQ = dU + p \cdot dV$

能量守恒

理想气体

$\begin{cases} dQ = C_v dT + p \cdot dV \\ dQ = C_p dT - V \cdot dp \end{cases}$

关键问题: $\gamma = ?$ 如何测量



扫描全能王 创建

40. γ 的实验测量: 1927年, Rüchhardt



① 质量 m , 截面积 A 的小球(活塞), 无摩擦置于瓶口

② 平衡位置:

瓶内加压, 设置条件
 $P_0 \cdot A + mg = PA$ 内外受力平衡

③ 小球受瓶内气体压力, 向上运动位移 y , 瓶口气压减小 dp , 小球回落

瓶内气体体积
 改变 $dV = y \cdot A$

① dp 极小, $P = P_0 - dp \approx P_0$
 ② 小球受力回落

$f = A \cdot dp$

④ 过程发生极快, 可近似认为对瓶内体系无扰动 \rightarrow 绝热过程

则由 $\frac{dp}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \rightarrow dp = -\gamma P \frac{dV}{V} = -\gamma P \frac{y \cdot A}{V}$

代入受力方程

$f = A \cdot dp = -\gamma A^2 \frac{P_0}{V} y$
 待测常数 已知

弹簧谐振子 $f = -kx$, $T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$

则求得

$k_{\text{等效}} = \gamma A^2 \frac{P_0}{V}$, $T = 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma P_0 A^2}}$

测量小球振动周期即可求 γ

量纲分析:

① 简谐振子 $f = -kx$, $[k] = [\frac{f}{x}] = [E]^2 [L]^{-1} = [E]^3$ 定 x

② 周期 $T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$, $[\frac{m}{k}] = [E]^{-2}$, $[T] = [L] = [E]^{-1}$ ✓

③ $[\gamma A^2 \frac{P_0}{V}] = [P \cdot L] = [E] = [k]$ ✓

无量纲



理想气体多方过程：设 $V=1\text{mol}$

59

任意吸热过程，记为

$$dQ_N \equiv C_N \cdot dT \quad C_N \text{ 在一定范围内视为常数，过程 } N \text{ 相关}$$

则)

$$dQ_N \equiv C_N \cdot dT \equiv dU - dW = \underbrace{C_V \cdot dT}_{\substack{\text{第一定律} \\ dU = C_V \cdot dT}} + p \cdot dV \rightarrow \text{即有}$$

$$dT = \frac{1}{C_N - C_V} p \cdot dV \quad ①$$

对状态方程 $PV = RT \quad V=1\text{mol}$

全微分

$$p \cdot dV + V \cdot dp = R \cdot dT = \frac{R}{C_N - C_V} p \cdot dV$$

$$\frac{C_N - C_V}{R} (p \cdot dV + V \cdot dp) = p \cdot dV \quad \text{两边同除以 } p \cdot V$$

$$\left[\frac{C_N - C_V}{R} - 1 \right] \frac{dV}{V} + \frac{C_N - C_V}{R} \frac{dp}{p} = 0 \quad \text{两边同乘以 } R, \text{ 且}$$

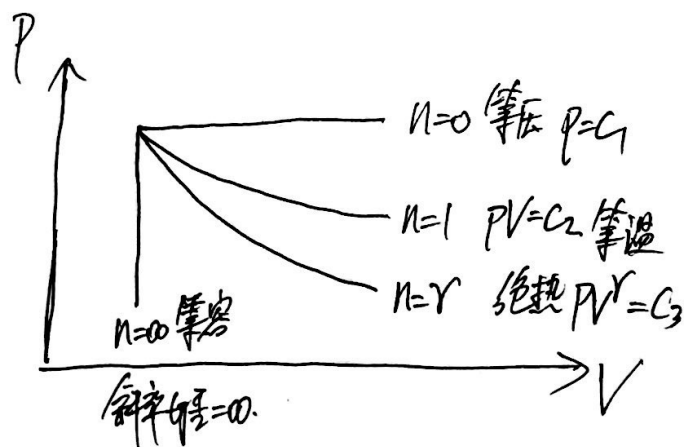
$$[C_N - C_p] \cdot \frac{dV}{V} + (C_N - C_V) \cdot \frac{dp}{p} = 0 \quad C_p = C_V + R$$

令 $n \equiv \frac{C_N - C_p}{C_N - C_V}$, n 亦在一定范围内视为常数，则有 $n \cdot d \ln V + d \ln p = 0$.

即有

$$p \cdot V^n = \text{常数}$$

n 为在一定数，多方过程。



596

求：多方过程对外界作功 $W_N = ?$

$$\text{解: } W_N \triangleq - \int p dV = - \int C d \frac{V^{1-n}}{1-n} = \frac{(pV^n) \cdot V^{1-n}}{n-1} \Big|_1^2 = \frac{1}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$\begin{aligned} \text{多方 } pV^n &= C \\ p &= C \cdot V^{-n} \\ n &\text{为常数} \end{aligned}$$

理想气体 $pV = RT$, $V = 1 \text{ mol}$

$$\therefore W_N = \frac{1}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{n-1} R (T_2 - T_1) \quad \checkmark$$

多方过程的吸热 $Q_N = ?$



多方过程热容: $\gamma = 1/n$

60

引子: $C_V > 0$, $C_p > 0$, $\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1$, 多方过程 C_n 的性质?

按比热定义

$$C_n = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_n, \Delta Q_n = C_n \cdot \Delta T = C_n \cdot (T_2 - T_1) \quad C_n \text{ 在一定范围内视为常数}$$

由第一定律, 有

$$dU = dQ + dW \rightarrow C_V dT = C_n dT - p dV \quad (1)$$

理想气体

$$pV = RT \xrightarrow{\text{全微分}} p dV + V dp = R dT \quad (2)$$

多方过程

$$pV^n = C \xrightarrow{\text{全微分}} V^n dp + n p V^{n-1} dV = 0 \quad \text{同除以 } V^{n-1}$$

$$V dp + n p dV = 0 \quad (3)$$

取②-③得

$$p(1-n) dV = R dT \rightarrow p dV = \frac{R}{1-n} dT \quad (4)$$

将④代入①, 有

$$C_n dT = C_V dT + p dV = C_V dT + \frac{R}{1-n} dT = \left[C_V + \frac{R \cdot V}{1-n} \right] dT \quad \rightarrow \gamma = 1/n$$

$$\text{即有 } C_n = C_V + \frac{\gamma R}{1-n} = C_V + \frac{C_p - C_V}{1-n} = C_V \left[1 + \frac{\gamma - 1}{1-n} \right]$$

$\downarrow \quad \quad \quad \downarrow \quad \quad \quad \downarrow$
 $C_p = C_V + \gamma R \quad \quad \gamma = C_p / C_V \quad \quad \gamma = \frac{\gamma - 1}{1-n}$

则有多方过程比热

$$C_n = C_V \frac{\gamma - n}{1 - n}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1, n \text{ 为任意实数}$$



$$C_n = C_V \frac{\gamma - n}{1 - n}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1, \quad n \text{ 为任意实数.}$$

[61]

讨论:

① “正常情况”: $n < 1$ 或 $n > \gamma$ 时, $C_n > 0$, 即 $\Delta T > 0$, 有 $\Delta Q_n = C_n \cdot \Delta T > 0$, 正吸热.

② “异常情况”: $1 < n < \gamma$ 时, $C_n < 0$, 则 $\Delta T > 0$, 有 $\Delta Q_n = C_n \cdot \Delta T < 0$, 负吸热放热?

分析: 理想气体多方过程, 以末态升温为例, 有

$$\Delta T = T_2 - T_1 > 0$$

$$\text{外界对体系做功 } W_n = \frac{1}{n-1} R(T_2 - T_1) > 0 \quad \text{见 P596}$$

$$\text{体系从外界吸热 } Q_n = C_n \cdot \Delta T = C_V \frac{\gamma - n}{1 - n} (T_2 - T_1) < 0 \quad \text{实际放热.}$$

体系内能

$$\begin{aligned} \Delta U_n &= W_n + Q_n = \frac{1}{n-1} R \cdot \Delta T + C_n \cdot \Delta T = \frac{\Delta T}{n-1} [C_p - C_V - C_V(\gamma - n)] \\ &= \frac{\Delta T}{n-1} [C_p - C_V - \underbrace{C_p}_{C_p = C_V + R} + n \cdot C_V] \end{aligned}$$

$$= \frac{\Delta T}{n-1} \cdot [n-1] \cdot C_V > 0 \quad \text{即亦有 } \Delta U_n = W_n + Q_n = C_V \cdot \Delta T$$

理解:

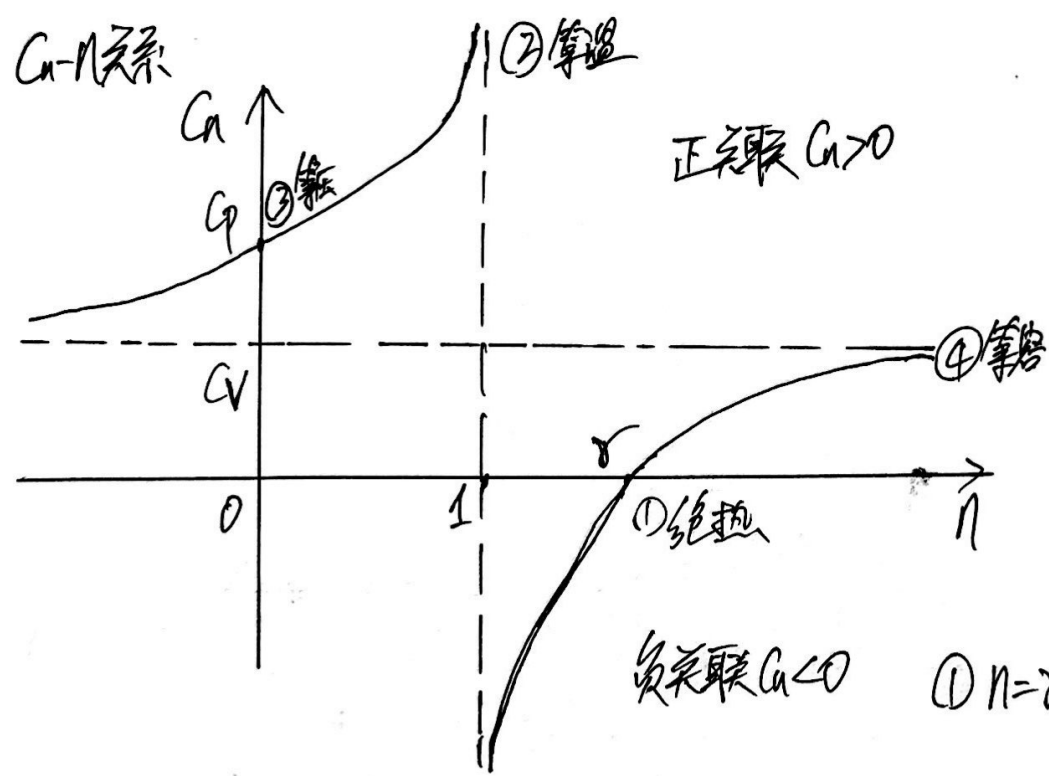
对于 $1 < n < \gamma$ 多方过程, 体系升温 $\Delta T > 0$, $Q_n < 0$ 放热.

$$\textcircled{1} \quad W_n + Q_n = W_n - |Q_n| = \Delta U_n > 0 \quad \text{外界对体系做功} > \text{体系放热.}$$

$$\textcircled{2} \quad \Delta U_n = U(T_2) - U(T_1) = C_V \cdot \Delta T \quad \text{内能态函数与过程无关}$$



作图: $C_n = C_v \frac{\gamma - n}{1 - n}$, $\gamma > 1$, $n \in (-\infty, +\infty)$



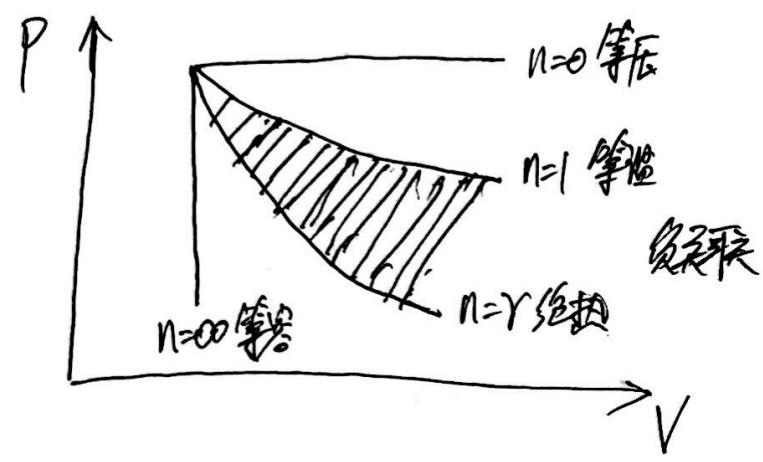
① $n = \gamma$, $C_n = 0 = \frac{Q}{\Delta T}$, 多方 \rightarrow 绝热
 $PV^\gamma = C$

② $n \rightarrow 1$, $C_n \rightarrow \pm\infty = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$, 多方 \rightarrow 等温
 $PV = C, \Delta T = 0$

③ $n = 0$, $C_n = C_v \gamma = C_p$, 多方 \rightarrow 等压
 $P = C$

④ $n \rightarrow \pm\infty$, $C_n = C_v$, 多方 \rightarrow 等容

作图



§2.3.4 多孔塞节流:

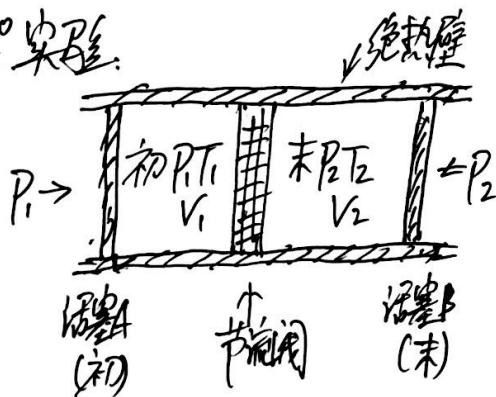
0° 引子: 焦耳真空自由膨胀实验 \rightarrow 理想气体内能 $U \equiv U(T)$

问题: ① 实验中的容器(水槽)、池水的热容较大, 气体真空膨胀前后, "水不变温"?

② 实验中, 实际气体 vs. 理想气体?

1852年, 焦耳-汤姆逊-多孔塞实验.

1° 实验:



A, B 活塞无摩擦滑动, 左右压 P_1, P_2 恒定

初态: 左侧活塞A $\xrightarrow{\text{绝热节流}}$ 末态: 右侧活塞B

高压 $P_1 > P_2$

P_2 低压

体积 $V_1 \rightarrow 0$

$0 \rightarrow V_2$

高温 T_1

$T_2 = ?$

观测:
 $V_2 > V_1$
节流膨胀

本质: 多孔塞节流为全封闭气体, 不存在与水池中水的热交换 \rightarrow 绝热, 严格

2° 体系绝热节流: $\Delta Q = 0$

$$\text{外界对系统做功 } \Delta W = W_1 + W_2 = \left(-\int_{V_1}^0 P_1 dV\right) + \left(-\int_0^{V_2} P_2 dV\right) = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

据第1定律 $\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta W = P_1 V_1 - P_2 V_2$

则

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2, \text{ 即 } H_1 = H_2$$

$$H(T_i, P_i) \equiv H(T_i, P_i) \quad i=2,3,\dots$$

初态 任-态

焓 $H = U + pV$

绝热节流过程等焓



2. 测量: T-P 等焓线

置备初态

(P_1, T_1)

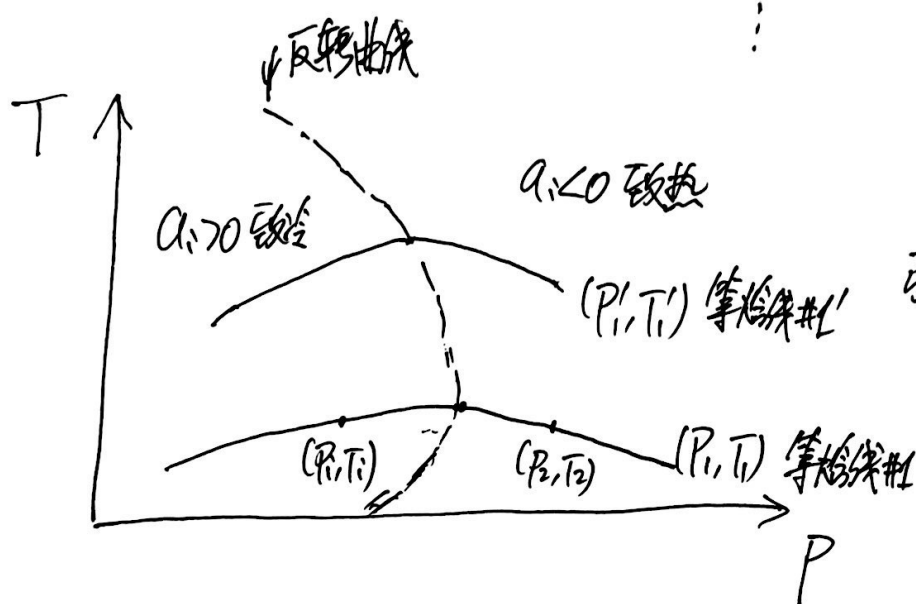
绝热
节流

不同末态: 设定 P_i ($i=2, 3, \dots$), 测量 T_i

$(P_2, T_2), (P_3, T_3) \dots, (P_i, T_i) \dots$ 等焓线

重置 (P'_1, T'_1)

(P'_1, T'_1)



张昆书 P58, 图 2.13

焦耳系数

$a_i \triangleq \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$ 等焓线上任一点的斜率, i.e.

$a_i < 0$, 降压 \rightarrow 升温, 致热区, 高压区

$a_i > 0$, 降压 \rightarrow 降温, 致冷区, 低压区

$a_i = 0$, 反转点



模型: 气体内能

61-03

$$U \cong \underline{E_k(T)} + \underline{E_p(V)}$$

Kinematic, 分子动能,

i.e. 忽略分子间相互作用,

只考虑其动能部分.

即可借用理想气体模型部分

以温度T表征

Potential(分子势能)

$$E_p(V) \propto E_p(r)$$

r为分子间平均距离

i.e. 实际气体, e.g. ①分子斥力, 不可入b

②分子引力, $\Delta p \propto \frac{a}{V^2}$

范氏模型

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \underline{[E_k(T_2) - E_k(T_1)]} + [E_p(V_2) - E_p(V_1)]$$

动能部分, 用理想气体

内能差表述 $C_v(T_2 - T_1)$

讨论①: 如节流为理想气体

$$\Delta U = \underline{\Delta Q} + \Delta W = p_1 V_1 - p_2 V_2 = R(T_1 - T_2)$$

0 绝热

理想气体状态方程 $pV = RT$

另有

$$\Delta U = U(T_2) - U(T_1) = C_v \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\text{理想气体 } C_v = \frac{dU}{dT}$$

两式相等.

$$C_v(T_2 - T_1) - R(T_1 - T_2) \equiv 0$$

$$\underline{(C_v + R)} \cdot (T_2 - T_1) \equiv 0$$

$$C_p = C_v + R \neq 0$$

$$\rightarrow T_2 \equiv T_1 \equiv T_i$$

即如存在理想气体, 则

节流前后温度不变 $T_1 = T_i$
(i=2,3,...)



扫描全能王 创建

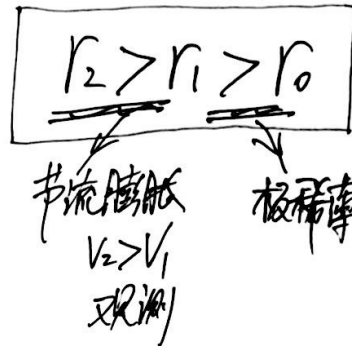
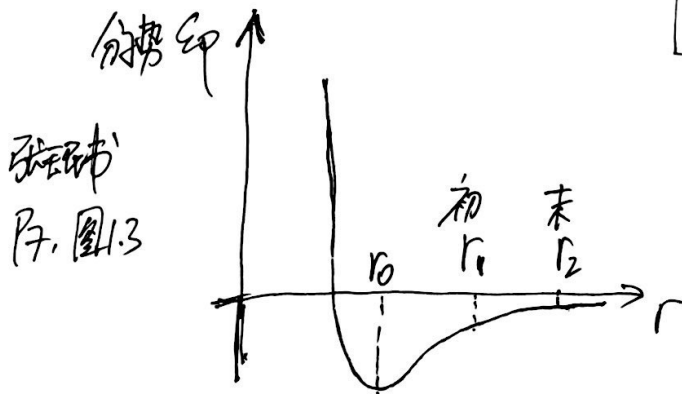
讨论②: 实际气体, 范氏模型

61-04

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

\downarrow \downarrow
 吸引因子 排斥因子

制冷区: $p \rightarrow 0$, 气压极稀薄,



r_0 为引力/斥力平衡时
分子间距离

r_1, r_2 为节流前后分子间
平均距离

即分子间只需考虑吸引作用, b 可忽略, 则状态方程近似 $(p + \frac{a}{V^2}) V = RT$

第1定律 $\Delta U = \Delta W = p_1 V_1 - p_2 V_2 = (RT_1 - \frac{a}{V_1}) - (RT_2 - \frac{a}{V_2})$ \leftarrow $pV = RT - \frac{a}{V} \quad (a > 0)$

$$= R(T_1 - T_2) + a(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1})$$

内能函数(模型)

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1) + [E_p(r_2) - E_p(r_1)]$$

两式相减

$$\underbrace{(C_V + R)}_{C_p = C_V + R > 0} \cdot (T_2 - T_1) = \underbrace{a(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1})}_{V_2 > V_1, a > 0, a(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}) < 0} + \underbrace{[E_p(r_1) - E_p(r_2)]}_{\text{见图1.3比较 } \Delta E_p < 0} < 0$$

即有: 制冷区($p \rightarrow 0$), $T_2 < T_1$, 节流膨胀降温

讨论③: 致热区, 仅考虑斥力,
 $r_0 > r_2 > r_1$ 朱晓东
§4.6.2



50. 焦耳系数:

61-05

$$a_i \triangleq \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -1 / \left[\left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]$$

$$f(T, p, H) = 0$$

$$\begin{aligned} & \xrightarrow{dH=0} \\ & = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} H &\triangleq H(p, T) \\ p &\triangleq p(H, T) \end{aligned} \right\} \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 1 / \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \quad \text{反函数求导}$$

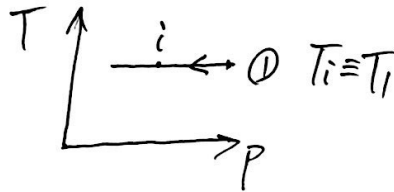
$$= - \frac{1}{C_p} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

等压比热定义 $C_p \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ 任意物态方程.

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

$$H \triangleq U + pV$$

讨论① 理想气体 $\left. \begin{aligned} U &= U(T) \\ pV &= RT \\ \Delta T &= 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow (a_i)_{\text{理想}} = 0$



讨论② 实际气体

$$a_i = - \frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] = - \frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$$

$$\uparrow \quad \text{令 } U \triangleq U(V, T), \text{ 则 } \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$= - \frac{1}{C_p} \left[T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + V \right]$$

$$\text{代入系 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad \text{见书 P61}$$

代入状态方程

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$$

思路: 化去一切U, 仅留 $p = p(T, V)$ 系, 以便引入状态方程求解

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = 1 / \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right]^{-1}$$

同代入 a_i 有

$$a_i = \frac{RTbV^3 - 2aV(V-b)^2}{C_p [2a(V-b)^2 - RTV^3]} = a_i(T)$$

T-p 平面上反转曲线的方程

$$T = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}$$

反转点

$$a_i = 0 \rightarrow \text{令 } RTbV^2 - 2a(V-b)^2 = 0$$

$$\text{最大反转温度 } T_{\text{max}} = \frac{2a}{Rb} \quad \left\{ \begin{aligned} & p > 0, V > b \\ & (V-b) \sim V \end{aligned} \right.$$



扫描全能王 创建

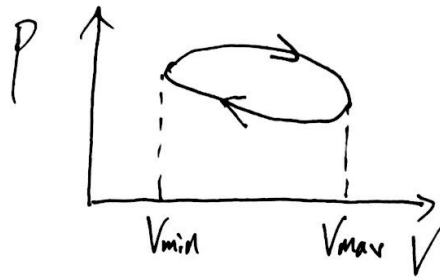
§2.3.5. 循环与热机:

62

$$\oint dU \equiv 0 = \underbrace{Q_{\text{Loop}}}_{\substack{\text{循环过程} \\ \Delta U \equiv 0}} + \underbrace{W_{\text{Loop}}}_{\substack{\text{体系从外界} \\ \text{吸热}}} + \underbrace{W_{\text{Loop}}}_{\substack{\text{外界对体系} \\ \text{做功}}}$$

则体系在循环过程中对外做功

$$W'_{\text{Loop}} \equiv -W_{\text{Loop}} = Q_{\text{Loop}}$$



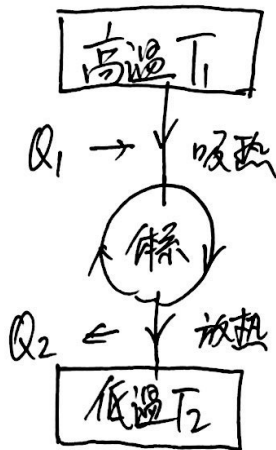
① 顺时针, $W' > 0$, 有效膨胀, 体系对外做功

② 逆时针, $W' < 0$, 有效压缩, 获得外力功

1°. Carnot 观测:

① 循环过程必须有 2 个以上热源, heat reservoir 热库, $T_1 > T_2$

② 体系从高温源 T_1 吸热 $Q_1 \rightarrow$ 做功 $W' \rightarrow$ 向低温源 T_2 放热 Q_2



体系可视为“工作介质”

③ 多热源情况, 定义

$$Q_1 \triangleq Q_{\text{总吸热}} = \sum Q_i^{\text{吸}} \rightarrow \text{“锅炉”}$$

$$Q_2 \triangleq Q_{\text{总放热}} = \sum |Q_j^{\text{放}}| \rightarrow \text{“环境”}$$

则可定义热机效率

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

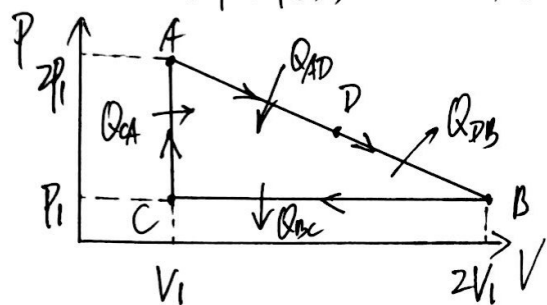
即对外做功与总吸热量之比

(以下仅讨论理想气体)



例2.6 张王民书, P65, 1mol 理想气体, $C_{vm} = \frac{7}{2}R$, 求下列过程热机效率

163



已知: P_1, V_1 , 则有:

A点: $2P_1 \cdot V_1 = RT_A$

B点: $P_1 \cdot 2V_1 = RT_B$

C点: $P_1 \cdot V_1 = RT_C$

$$\left. \begin{array}{l} A: 2P_1 \cdot V_1 = RT_A \\ B: P_1 \cdot 2V_1 = RT_B \\ C: P_1 \cdot V_1 = RT_C \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} T_A = T_B = 2T_C \\ T_C = P_1 V_1 / R \end{array}$$

顺时针循环过程, 作功

$$W' = \Delta ABC \text{ 面积} = \frac{1}{2} P_1 V_1 > 0$$

由于求循环热机效率 $\eta = \frac{W'}{Q_{\text{吸}}}$, 则只需考虑各段的吸热部分即可,

① B→C段: 靠 P_1 不变, 体积压缩 $2V_1 \rightarrow V_1$, 体系持续降温 $T_B \rightarrow T_C$

初末态 $\Delta U_{BC} = U(T_C) - U(T_B) < 0$

理想气体 $\Delta U(T) = C_v \cdot \Delta T$

微分过程 $dU_{BC} < 0$

连续过程, 持续降温 $T_B > T_C$

即 $dU_{BC} = dQ_{BC} + dW_{BC} < 0$

则吸热项恒小于0
BC持续放热

外界对体系作功, 压缩 $-P_1 \int_{2V_1}^{V_1} dV = P_1 V_1 > 0$

有 $Q_{BC} < 0$, 可不计入 $\eta = \frac{W'}{Q_{\text{吸}}}$ X

② C→A段: 定容升压

$Q_{CA}^{\text{吸}} = C_{vm} (T_A - T_C) = \frac{7}{2} R T_C = \frac{7}{2} P_1 V_1 > 0$ 吸热 ✓



③ A→B 段: 吸放热? 过程方程?

线性过程 $y=kx+b$, $k = \frac{P_B - P_A}{V_B - V_A} = \frac{P_1 - 2P_1}{2V_1 - V_1} = -\frac{P_1}{V_1}$ 代入 A 点 $(V_1, 2P_1)$ 或 B 点 $(2V_1, P_1)$

即有 $P = -\frac{P_1}{V_1}V + 3P_1$ ①

可得 $b = 3P_1$

理想气体吸热

$$dQ = C_{m, \text{f}} \cdot dT + P \cdot dV = C_{m, \text{f}} \cdot k(Vdp + p \cdot dV) + p \cdot dV \quad C_{m, \text{f}} = \frac{7}{2}R$$

$$\begin{cases} PV = RT \\ dT = k(p \cdot dV + V \cdot dp) \end{cases}$$

思路: 尽量化为仅包含 dV 的积分

$$dQ = \frac{9}{2} p \cdot dV + \frac{7}{2} V \cdot dp = \frac{9}{2} p \cdot dV - \frac{7}{2} \frac{P_1}{V_1} V \cdot dV = \frac{9}{2} \left(-\frac{P_1}{V_1} V + 3P_1 \right) dV - \frac{7}{2} \frac{P_1}{V_1} V \cdot dV$$

过程方程微分①

$$dp = -\frac{P_1}{V_1} dV$$

代入过程方程①

$$P = -\frac{P_1}{V_1} V + 3P_1$$

整理得

$$dQ_{AB} = \left(\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} \right) \cdot P_1 \cdot dV$$

过程膨胀 $dV_{AB} > 0$, 恒正

正负性? 吸放热?

仅需考虑吸热部份

$$\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} > 0 \rightarrow$$

设 D 为 AB 段上吸放热分界点

$$V_D = \frac{27}{16} V_1$$



$$\begin{aligned}
 \text{则 } Q_{AB}^{(\text{吸热})} &= Q_{AD}^{\text{吸}} = \int_{V_A=V_1}^{V_D} dQ_{AB} = \int_{V_1}^{V_D} \left(\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1} \right) p_1 \cdot dV \\
 &= p_1 \cdot \left[\frac{27}{2} V - \frac{4V^2}{V_1} \right] \Big|_{V_1}^{V_D} = p_1 \left[\frac{27}{2} (V_D - V_1) - \frac{4}{V_1} (V_D - V_1)(V_D + V_1) \right] \\
 &= \frac{121}{64} p_1 V_1 > 0
 \end{aligned}$$

则 ABC 循环总吸热

$$Q_1 = Q_{CA}^{\text{吸}} + Q_{AD}^{\text{吸}} = \left(\frac{7}{2} + \frac{121}{64} \right) p_1 V_1 = 5.4 p_1 V_1 = \frac{345}{64} p_1 V_1$$

循环热机效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{1/2}{345/64} = \frac{32}{345} \approx 9.3\%$$

思路: ① 热机效率 $\eta = \frac{W'}{Q_1}$ $\begin{matrix} \rightarrow \text{对外净作功} \\ \rightarrow \text{总吸热量} \end{matrix}$ vs. 体系(气体)为工作媒介, 循环过程

② 吸热求解: 理想气体状态方程 + 循环过程方程 + 第1定律求

③ 多热源过程: 实际问题中, 近似认为存在2个“显著”主要热源 $T_1 > T_2$

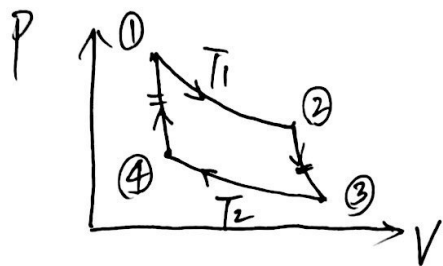
eg. 本例中, $T_1 \triangleq T_A$, $T_2 \triangleq T_C$

“锅炉” “大气外界”



20. 卡诺热机: 2等温 + 2绝热, $T_1 > T_2$

166



①→②等温 T_1 膨胀 $V_2 > V_1$

$$\Delta U \approx 0 = Q + W \quad \Delta U_{12} = U(T_1) - U(T_1) = 0$$

$$Q_{12}^{\text{吸}} = -W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = RT_1 \cdot \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = RT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \quad \text{②}$$

理想气体
 $p = \frac{RT_1}{V}$

净吸热

②→③绝热膨胀 $V_3 > V_2$

$$\Delta Q_{23} = 0, \text{ 由绝热方程, 有 } T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad \text{③}$$

$$TV^{\gamma-1} = C$$

③→④等温 T_2 压缩 $V_4 < V_3$

$$Q_{34}^{\text{放}} = -W_{34} = RT_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \quad \text{④}$$

④→①绝热压缩 $V_1 < V_4$

$$\Delta Q_{41} = 0, \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad \text{⑤}$$

③/④

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$$

即有

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

$$\text{全部吸热 } Q_1 = Q_{12}^{\text{吸}} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{全部放热 } Q_2 = |Q_{34}^{\text{放}}| = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

→ 热机效率

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

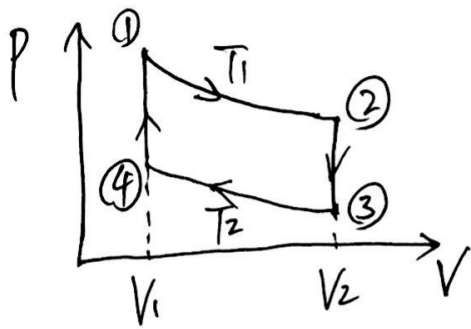
卡诺定理

在相同的两个恒温热源 $T_1 > T_2$ 之间的一切热机, 效率不高于卡诺热机

$$\eta \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$



例: Stirling 循环: 2等容+2等温, $T_1 > T_2$, $V_2 > V_1$



①→② 等温膨胀 $Q_{12}^{\text{吸}} = RT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$

③→④ 等温压缩 $Q_{34}^{\text{放}} = RT_2 \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} < 0$

②→③ 等容过程

$Q_{23}^{\text{放}} = C_V (T_2 - T_1) < 0$ $C_V = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

④→① 等容

$Q_{41}^{\text{吸}} = C_V (T_1 - T_2) > 0$ $Q_{41} = -Q_{23}$

总吸热 $Q_1 = Q_{12}^{\text{吸}} + Q_{41}^{\text{吸}}$

总放热 $Q_2 = Q_{34}^{\text{放}} + Q_{23}^{\text{放}}$

$\rightarrow W' = Q_1 + Q_2 = R(T_1 - T_2) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$

正循环, 有效膨胀, $W' > 0$, 对外作功

$\eta_{\text{Stirling}} = \frac{W'}{Q_1} = \frac{W'}{Q_{12}^{\text{吸}} + Q_{41}^{\text{吸}}} < \frac{W'}{Q_{12}^{\text{吸}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \equiv \eta_{\text{Carnot}}$

非稳恒热流, 作功过程及热
开始计算, 用于耗散

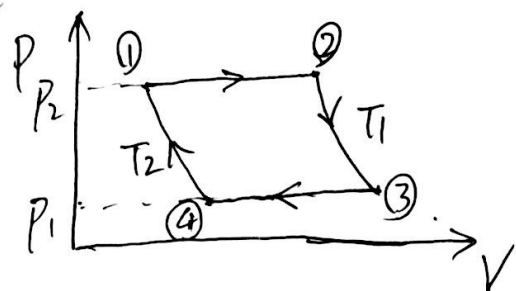
同理可证: 2等压+2等温 $T_1 > T_2$ 正循环, 热机效率 $\eta < 1 - \frac{T_2}{T_1}$



例: 2等压 $P_2 > P_1$ ⊕ 2等温 $T_1 > T_2$, 正循环热机, 求效率=?

67b

解



V_1, V_2, V_3, V_4 未知

①→②定压 P_2 膨胀

$$Q_{12}^{\text{吸}} = C_p (T_1 - T_2) > 0$$

②→③等温 T_1 膨胀

$$Q_{23}^{\text{吸}} = R T_1 \ln \frac{V_3}{V_2} = R T_1 \ln \frac{P_2}{P_1} > 0$$

理想气体 $P_2 V_2 = P_1 V_3 = R T_1$

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

③→④定压 P_1 压缩

$$Q_{34}^{\text{放}} = C_p (T_2 - T_1) < 0$$

$$Q_{34}^{\text{放}} = -Q_{12}^{\text{吸}}$$

④→①等温 T_2 压缩

$$Q_{41}^{\text{放}} = R T_2 \ln \frac{V_1}{V_4} = R T_2 \ln \frac{P_1}{P_2} = -R T_2 \ln \frac{P_2}{P_1} < 0$$

理想气体 $P_1 V_4 = P_2 V_1 = R T_2$

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{P_1}{P_2}$$

对外总作功 $W' = \sum Q_j = \cancel{Q_{12}^{\text{吸}}} + \cancel{Q_{23}^{\text{吸}}} + \cancel{Q_{34}^{\text{放}}} + Q_{41}^{\text{放}} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{P_2}{P_1} > 0$

总吸热 $Q_1 = Q_{12}^{\text{吸}} + Q_{23}^{\text{吸}}$

总效率 $\eta = \frac{W'}{Q_1} < \frac{W'}{Q_{23}^{\text{吸}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$



卡诺定理(I):

68

① 历史: 后瓦特时代, 如何提高蒸汽机效率? 增加锅炉/热机容量.

② Carnot 热机: 在两个稳恒热源 $T_1 > T_2$ 之间的一切循环, 有

$$\eta \triangleq \frac{W'}{Q_{\text{吸}}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

1824年, "观测"

其中, "=" 仅在 2等温 + 2绝热 循环成立

与工质物质、热机容量无关

} → "经典" 热机

蒸汽机: 2 稳恒热源

$$T_1 > T_2$$

锅炉 环境

100°C ~ 20°C

i.e.

$$\eta_{\text{蒸}} \leq 1 - \frac{293}{373} \sim 20\%$$

即 经典 Carnot 热机 \triangleq 2 等温过程之循环

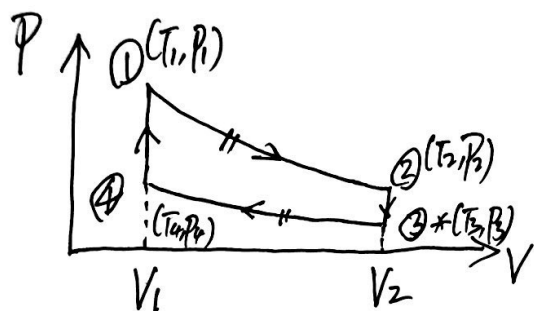
vs.

现代热机? Otto Cycle 2 绝热 + 2 等容 $V_2 > V_1$



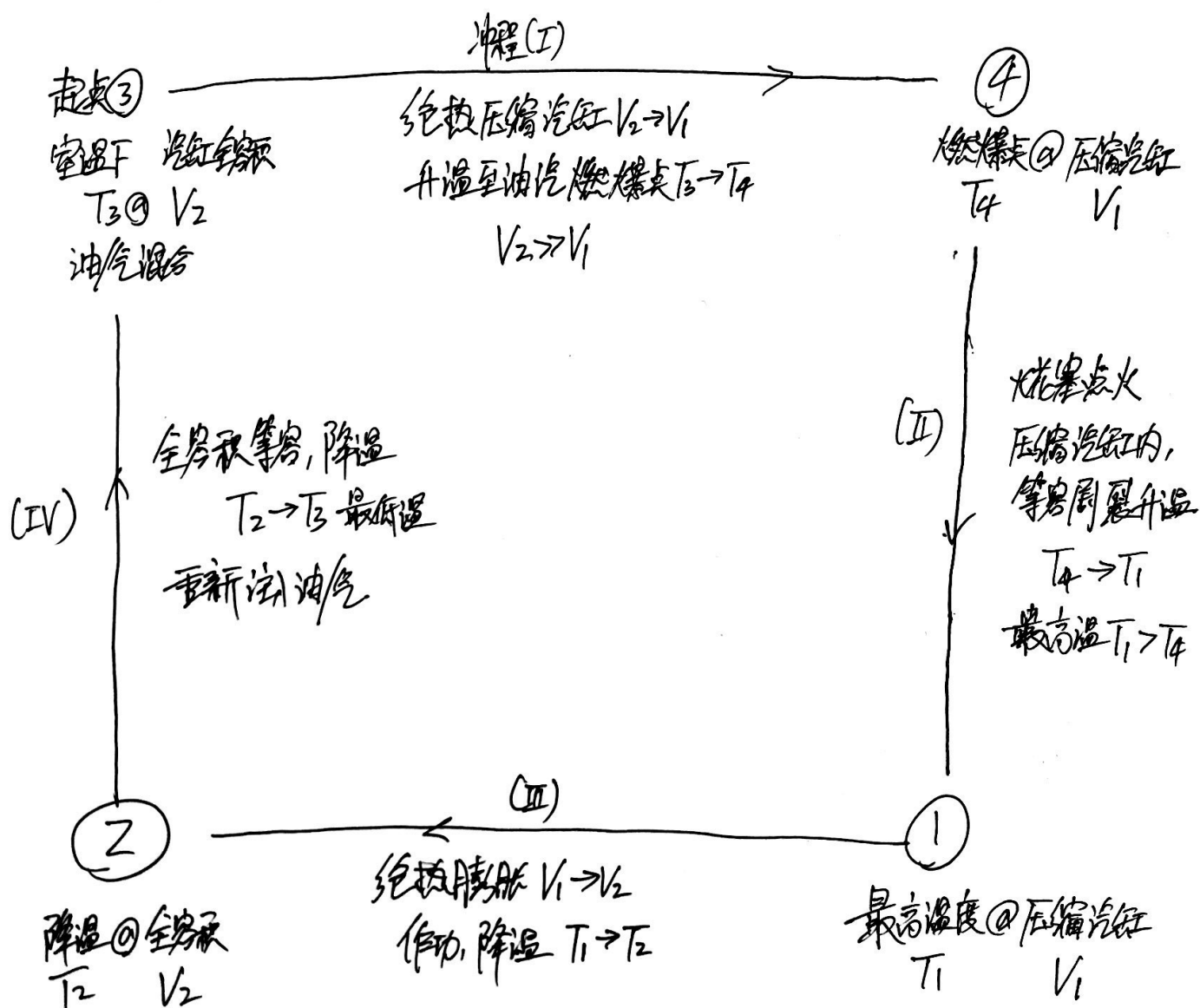
习题: Otto 热机, 2绝热+2等容 $V_2 > V_1$, 无恒温热源

69a



燃油喷雾

4冲程循环内燃机——汽车发动机



工程设计: 汽缸全容积 $V_2 >$ 压缩极限 V_1

$$\text{压缩比 } a \triangleq \frac{V_2}{V_1}$$



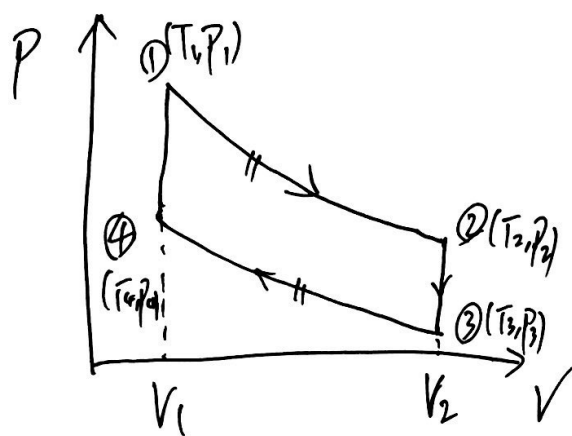
例: 四冲程 Otto 热机, 已知: V_1, V_2 两种气缸容积, $V_2 > V_1$, $a = \frac{V_2}{V_1}$ 定义为过程压缩比.

求: Otto 热机效率 $\eta = ?$

$a > 1$ 68b

解:

2 绝热 + 2 等容 $V_2 > V_1$



① \rightarrow ② 绝热过程, $\Delta Q_{12} = 0$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\begin{aligned} P V^\gamma &= C_1 \\ T V^{\gamma-1} &= C_2 \end{aligned}$$

$$\text{即 } \begin{cases} \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = a^{\gamma-1} \\ T_1 > T_2 \end{cases}$$

①

② \rightarrow ③ 等容过程 (降压 $P_2 > P_3$)

$$\Delta Q_{23} = C_V (T_3 - T_2)$$

具有状态方程

$$\begin{cases} P_2 V_2 = R T_2 \\ P_3 V_2 = R T_3 \end{cases} \rightarrow \frac{T_2}{T_3} = \frac{P_2}{P_3} > 1$$

$$\text{即 } \underline{T_2 > T_3}$$

③ \rightarrow ④ 绝热, $\Delta Q_{34} = 0$

$$T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1}$$

$$\begin{cases} \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = a^{\gamma-1} \\ T_4 > T_3 \end{cases} \quad \text{②}$$



④ \Rightarrow ① 等容升压 $P_1 > P_4$

68C.

$$\Delta Q_{41} = C_V(T_1 - T_4) \quad \text{又有} \quad \begin{cases} P_4 V_1 = R T_4 \\ P_1 V_1 = R T_1 \end{cases} \rightarrow \frac{T_1}{T_4} = \frac{P_1}{P_4} > 1$$

$$\text{即 } \underline{T_1 > T_4}$$

i.e. $T_1 > T_4$, $\Delta Q_{41} = C_V(T_1 - T_4) > 0$ 吸热, 记 $Q_1 = \Delta Q_{41}$

$T_2 > T_3$, $\Delta Q_{23} = C_V(T_3 - T_2) < 0$ 放热, 记 $Q_2 = |\Delta Q_{23}|$

则 热效率

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} \\ &= 1 - \frac{T_2 - T_3}{a^{r-1}(T_2 - T_3)} \end{aligned}$$

$$\begin{cases} T_4 = a^{r-1} T_3 \\ T_1 = a^{r-1} T_2 \end{cases}$$

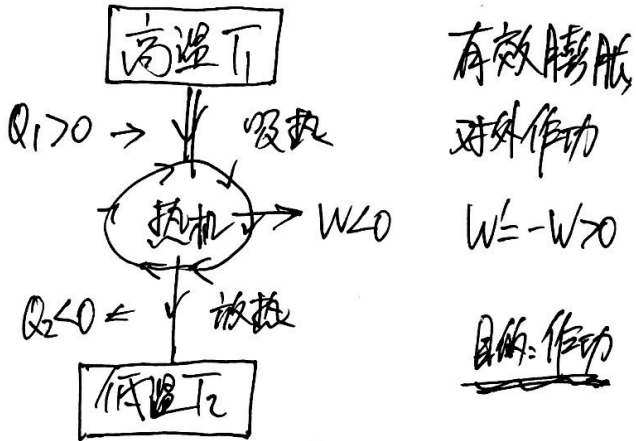
$$\eta = 1 - \frac{1}{a^{r-1}}$$

仅与^{工质}绝热指数 γ 及压缩比 $a = \frac{V_2}{V_1}$ 相关.



30. 致冷机: 正循环 vs. 逆循环

回顾: 热机, i.e. 顺时针正循环

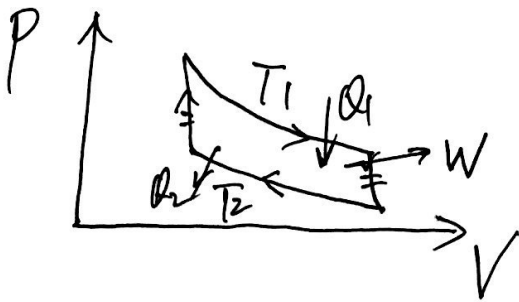
Carnot 观测: 必存在 $T_1 > T_2$ 以上热源

第一定律: 能量守恒

循环 $\Delta U = 0 = W + Q_1 + Q_2$ 记 $Q_1^{\text{吸}} = Q_1$ 作功 $W' = -W = Q_1 + Q_2 = Q_1^{\text{吸}} - Q_2^{\text{放}}$ $Q_2^{\text{放}} = |Q_2|$ Q_1, Q_2, W 皆针对热机而言。① 体系(热机, 封闭体系)从高温源 T_1 吸热 $Q_1 > 0$, 对外作功, 向低温源 T_2 放热 $Q_2 < 0$

作功效率 $\eta \triangleq \frac{W'}{Q_1^{\text{吸}}} = 1 - \frac{Q_2^{\text{放}}}{Q_1^{\text{吸}}}$

② Carnot 热机: 2 等温程恒源 + 2 绝热, 顺时针循环

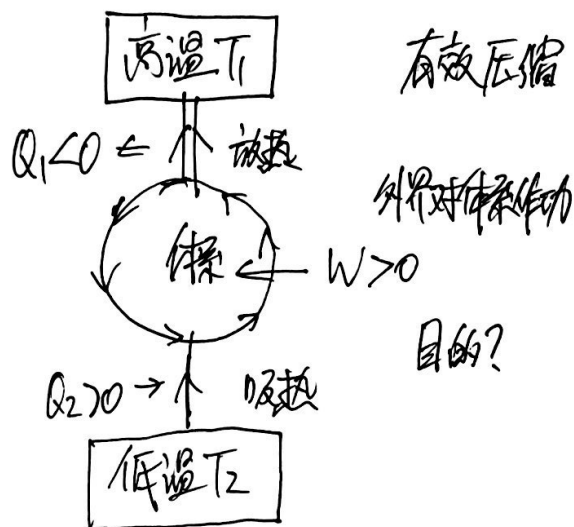


$$\eta = \frac{W'}{Q_1^{\text{吸}}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



逆时反循环：致冷机。

696



有效压缩 循环 $\Delta U = 0 = W + Q_1 + Q_2$

$$\begin{aligned} &\equiv W + Q_2^{\text{吸}} - Q_1^{\text{放}} \\ &\begin{cases} Q_2^{\text{吸}} \equiv Q_2 \\ Q_1^{\text{放}} = |Q_1| \end{cases} \end{aligned}$$

外界对体系做功 吸热 体系对外放热

输入功 $W = Q_1^{\text{放}} - Q_2^{\text{吸}} > 0$

有效压缩 $-\int p dV > 0$

吸热 $Q_2^{\text{吸}} = Q_1^{\text{放}} - W > 0$

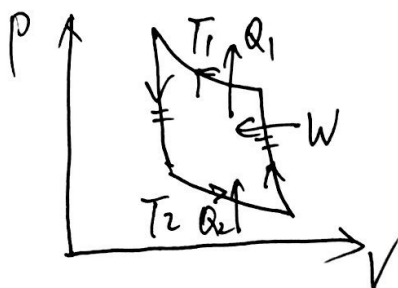
① 体系(封闭循环物质)受外界做功 $W > 0$, 从低温源 T_2 吸热 $Q_2 > 0$, 向高温源 T_1 放热 $Q < 0$

制冷系数

$$\varepsilon \equiv \frac{Q_2^{\text{吸}}}{W} = \frac{Q_2^{\text{吸}}}{Q_1^{\text{放}} - Q_2^{\text{吸}}}$$

——致冷机

② Carnot 致冷: 2 等温 $T_1 > T_2$ + 2 绝热, 逆时针循环



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

例1: 工作在冷库 $T_2 = -10^\circ\text{C} = 263.15\text{K}$ 与室外大气

$T_1 = 35^\circ\text{C} = 308.15\text{K}$ 之间 Carnot 热机的制冷系数

$$\varepsilon = \frac{263.15}{308.15 - 263.15} \approx 5.8 \equiv \frac{Q_2^{\text{吸}}}{W} = 5.8:1$$

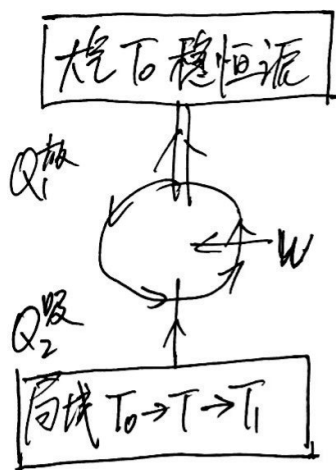
i.e 对逆循环输入 1 Joule 功, 可以从低温源 T_2 吸取 5.8 J 热量



扫描全能王 创建

例2.7. 张书P69, 1mol理想气体, 由Carnot制冷, 从环境大气中将局域空间从温度 T_0 等压降至 T_1 , 求所需作功 $W=?$ 70

解: 模型



① 高温源: 大气, 稳恒 T_0

② 低温源: 局域源, 准静态等压过程

$T_0 \rightarrow T \rightarrow T_1$ $T_0 > T > T_1$ i.e. 变温源
准静态过程

③ Carnot 制冷: 准静态瞬时系数

$$\varepsilon \equiv \frac{T}{T_0 - T}$$

注: 逆循环本身, 等温 $T_0 \rightarrow T_1$
2 绝温

即 $\varepsilon \equiv \frac{dQ_2^{\text{吸}}}{dW} = \frac{T}{T_0 - T}$

T 为过程变量

$$\text{则有 } dW = \frac{dQ_2^{\text{吸}}}{\varepsilon} = \frac{T_0 - T}{T} \cdot dQ_2^{\text{吸}} = -C_p \cdot \frac{T_0 - T}{T} dT$$

对低温源 T ,

等压降温 $dQ_2 = -C_p dT$, "-" 表示低温源对循环放热

$$W = \int dW = -C_p \int_{T_0}^{T_1} \frac{T_0 - T}{T} dT = C_p \cdot (T_0 \ln T - T) \Big|_{T_1}^{T_0}$$

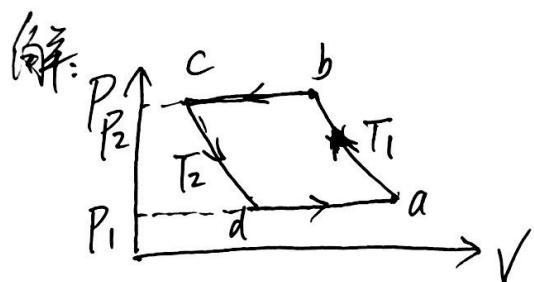
模型4.0: 对逆时循环作功 $W > 0$, 从单一热源低温 T_2 (可逆, 准静态过程) 吸热 Q_2
向高温稳恒源 T_1 放热 $Q_1 \equiv W + Q_2$

制冷系数 $\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \text{吸热量} : \text{作功输入}$



模型20 在吸热情况下, 从功效上, 仅考虑对目标降温源的效率.

例: 张瑞书, 习题 2.3.6, 逆 Ericson 制冷机, 2 等压 + 2 等温, 求制冷系数 $\varepsilon = ?$



$P_2 > P_1$ 题例图: ① T_1, T_2 的关系?

答: $PV = RT$, 面积为 W , 往右, 往上为大

$$RT_1 = P_2 V_b > P_2 V_c = RT_2, \text{ 即 } T_1 > T_2$$

② $T_{\max} = T_1, T_{\min} = T_2$ ③ 逆循环

① → ② 等温压缩, $dT = 0, \Delta U = 0$

$$Q_{ab} = -W_{ab} = \int p dV = -RT_1 \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{p} dp = -RT_1 \ln \frac{P_2}{P_1} < 0, \quad Q_{ab}^{\text{放}} < 0$$

体积积, $V = \frac{RT_1}{P}, dV = -RT_1/p^2$

② → ③ 等压降温 $Q_{bc} = C_p(T_2 - T_1) < 0, \quad Q_{bc}^{\text{放}} < 0.$

③ → ④ 等温膨胀 $Q_{cd} = -RT_2 \ln \frac{P_1}{P_2} = RT_2 \ln \frac{P_2}{P_1} > 0, \quad Q_{cd}^{\text{吸}} > 0.$

④ → ① 等压升温 $Q_{da} = C_p(T_1 - T_2) > 0, \quad Q_{da}^{\text{吸}} > 0$

外界对循环作功 $W = -\sum Q_i = -(Q_{ab}^{\text{放}} + Q_{bc}^{\text{放}} + Q_{cd}^{\text{吸}} + Q_{da}^{\text{吸}}) = R(T_1 - T_2) \ln \frac{P_2}{P_1} > 0$

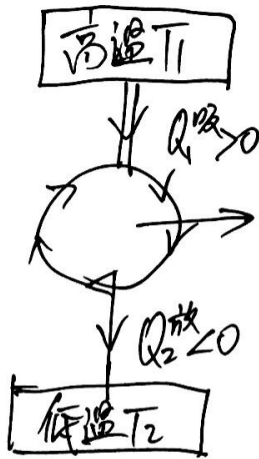
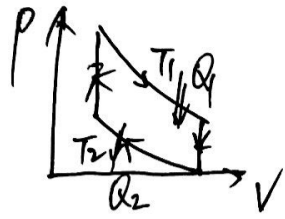
建议从单一低温源 T_2 吸热 $Q_2 \equiv Q_{cd}^{\text{吸}}$, 则制冷系数

$$\varepsilon \triangleq \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



1. 带: 循环过程, 2等温 $T_1 > T_2$

172



顺时针. 正循环 \leftrightarrow 热机, 对外做功, 被膨胀

体系从高温恒温 T_1 吸热 $Q_1 = Q_1^{\text{吸}}$

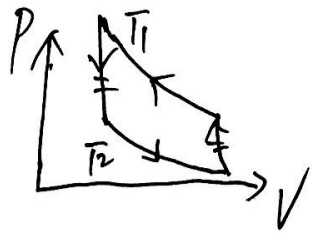
T_1 "锅炉"

体系对外界做功 $W' = -W > 0$

体系向低温恒温 T_2 放热 $Q_2 = |Q_2^{\text{放}}|$

T_2 "大气"环境

$Q_1 = Q_2 + W'$ 总吸热提供作功与额外散热
 Q_1 W' Q_2
 能量守恒, 作功必有流



逆时针. 逆循环 \leftrightarrow 制冷, 外界对体系作功, 被压缩

体系向高温恒温 T_1 放热 $Q_1 = |Q_1^{\text{放}}|$, " T_1 "环境

外界对体系作功 $W > 0$

体系从低温恒温 T_2 吸热 $Q_2 = Q_2^{\text{吸}}$ "冰箱内室"

$$\underbrace{Q_2}_{\text{从低温源吸热, 降温}} + \underbrace{W}_{\text{外力作功, 压缩机作功}} = \underbrace{Q_1}_{\text{向高温源放热}}$$

能量守恒, 降温需外力



课堂随测:

73-01

1°. 推导 Carnot 逆循环的制冷系数 $\varepsilon \equiv \frac{Q_2}{W_{\text{ap}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$, 其中 $T_1 > T_2$ 为等温过程

2°. "冬季室内采暖问题": Carnot 热机把室内温度从与室外同温 $T_0 = 0^\circ\text{C}$, 升高至 $T_1 = 20^\circ\text{C}$, 求空调作功所需能量 $W = ?$ (C_p 设已知)

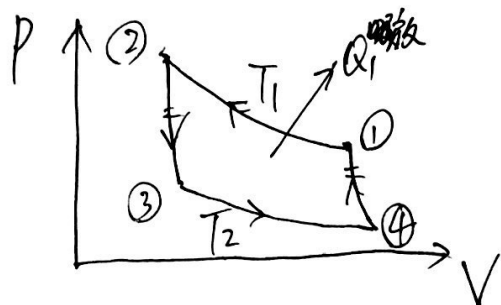
3°. "夏季机房降温问题": 可否通过对循环过程作功 $W > 0$, 实现从高温源 T_1 吸热 Q_1 , 向低温源 T_2 放热 Q_2 ? 分析说明

即分析外界介入(作功), 加快高温 T_1 向低温 T_2 散热冷却



1°. Carnot 致冷系数: 2等温 $T_1 > T_2$ ⊕ 2绝热, 逆时针循环.

73-02



①→②等温 T_1 压缩 $\Delta U_{12}=0=Q_{12}+W_{12}$, $V_1 > V_2$

$$W_{12} = -\int_1^2 p dv = -\int_1^2 \frac{RT_1}{V} dv = -RT_1 \ln V|_{V_1}^{V_2} \\ = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} > 0$$

$$Q_{12} = -W_{12} = -RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \triangleq Q_{12}^{\text{放}} < 0$$

③→④等温 T_2 膨胀, $V_4 > V_3$

$$W_{34} = -RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \rightarrow Q_{34}^{\text{吸}} = -W_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} > 0, \text{ 即} \\ Q_2^{\text{吸}} \triangleq Q_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

两绝热过程 $Q_{41} = Q_{23} = 0$

$$\left. \begin{array}{l} \text{④} \rightarrow \text{①} \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \triangleq C_1 \\ \text{②} \rightarrow \text{③} \quad T_2 V_3^{\gamma-1} = T_1 V_2^{\gamma-1} \triangleq C_2 \end{array} \right\} \rightarrow \text{两式相除, 有 } \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

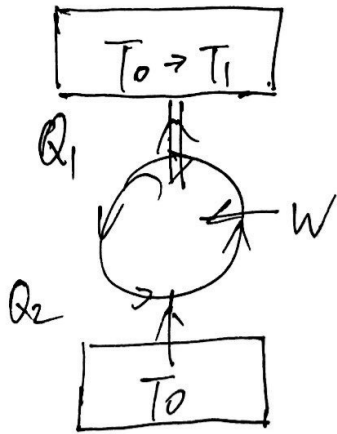
循环过程总作功 $W_{\text{ap}} = -Q_{\text{ap}} = -(Q_{12} + Q_{34}) = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_2} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_4}{V_3}$

则有 $\varepsilon \triangleq \frac{Q_2^{\text{吸}}}{W_{\text{ap}}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$ 得证.



73-03

22. 冬季Carnot采暖



低温恒温源 $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273\text{K}$

高温变温源 $T \triangleq T_0 \rightarrow T_1 = 20^\circ\text{C} = 293\text{K}$, C_p 已知

Carnot 热机 $\varepsilon \triangleq \frac{dQ_2^{\text{吸}}}{dW_{\text{exp}}} = \frac{T_0}{T - T_0}$

问题是 Q_2 无法求解, 只能计算室内 Q_1 的等压升温过程吸热量.

由过程能量守恒 $dQ_2 = dQ_1 - dW$

有 $\varepsilon \triangleq \frac{dQ_1 - dW}{dW} = \frac{T_0}{T - T_0} \rightarrow T_0 dW = (T - T_0) dQ_1 + (T_0 - T) dW$

$T dW = (T - T_0) dQ_1$ 且 $dQ_1 = C_p dT$

$dW = (1 - \frac{T_0}{T}) C_p dT$

$W = \int dW = \int_{T_0}^{T_1} (1 - \frac{T_0}{T}) C_p dT = C_p (T - T_0 \ln T) \Big|_{T_0}^{T_1}$

$= C_p \cdot \Delta T - T_0 \ln \frac{T_1}{T_0}$

$= 20 \cdot C_p - 273 \cdot \ln \frac{293}{273}$



扫描全能王 创建

73-06

3° 冬季降温: 对体系作功 $W > 0$, 从高温 T_1 吸热 $Q_1 > 0$, 向低温 T_2 放热 $Q_2 < 0$

热力学模型



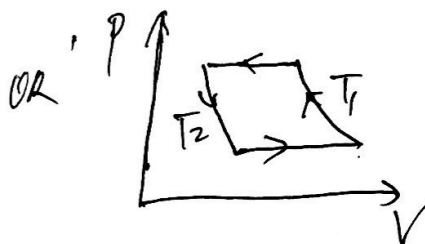
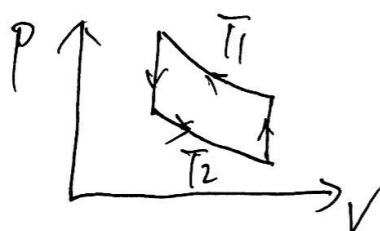
分析:

① 可满足能量守恒定律, 即对体系有

$$|Q_2| = W + Q_1, \quad \Delta U_{\text{loop}} = 0$$

② 外界对体系作正功 $W > 0$, 逆时针循环

③ $T_1 > T_2$, 等温线 T_1 在 T_2 的上或右



则在高温 T_1 过程中, 等温压缩 $V_{T_1}^{\text{初}} > V_{T_1}^{\text{末}}$

又有 $Q_{T_1} = -W_{T_1} = \int_{\text{初}}^{\text{末}} p dv = RT_1 \ln \frac{V_{T_1}^{\text{末}}}{V_{T_1}^{\text{初}}} < 0$

即高温 T_1 为放热 $Q_{T_1} < 0$ 过程
与要求 $Q_1 > 0$ 不符, 矛盾

同理可证低温 T_2 过程, 也只能是 $Q_{T_2} > 0$ 吸热过程, 与要求 $Q_2 < 0$ 矛盾.

∴ 无法通过对经典热力学热机循环作功,

从高温源 T_1 吸热, 向低温源 T_2 放热.



Chapter 3 热力学第二定律

C3-011

§3.1.1 不可逆性

1° 可逆过程: 反向进行, 不引进"其他"变化, i.e. 系统与外界都回到其初始状态

例: ① 准静态过程, e.g. 等压、等容、等温、~~绝热~~、多方
无限缓慢, $P_{\text{外}} = P_{\text{内}}$, 无摩擦、无耗损
理想过程, 不存在

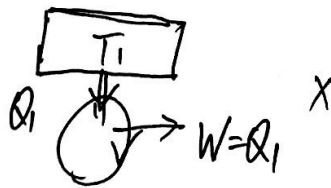
② P-V图上可"画出"的一切过程

2° 不可逆过程: 反向进行, 系统回复至初态, 对外界的影响无法撤除

$$\oint p dV \neq 0$$

i.e. 正反向相对, 正向 (e.g. 热机) 对外界
也有不可消除的影响, i.e. 功

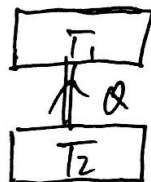
例: ① 正: 摩擦生热 $\checkmark \rightarrow$ 反: 热生"摩擦" \times



不会自发发生"从单一热源吸热
热量全部转化为功"

② 正: 热传导 $\checkmark \rightarrow$ 反: "热量从低温 \rightarrow 高温自发传导" \times

高温 $T_1 \rightarrow$ 低温 T_2



$T_1 > T_2 \times$

结论: 一切实际过程均不可逆

— 无法证明, 观察 + 从假设出发的逻辑推演

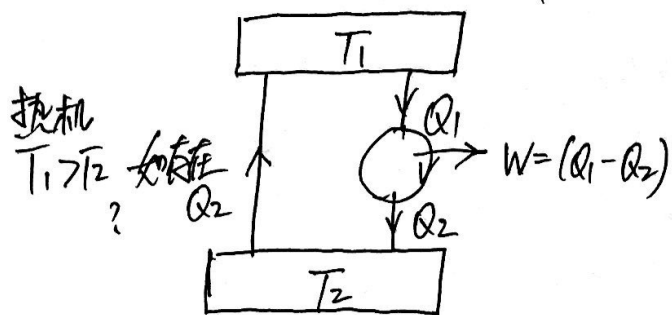


扫描全能王 创建

3.0 一切实际过程的不可逆性等价:

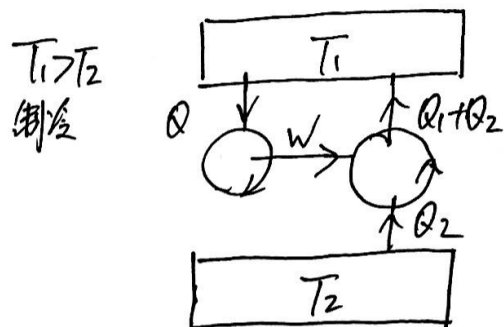
C3-02

反证①: 假设热传导可逆, 即低温 $T_2 \xrightarrow{Q_2}$ 高温 T_1 可自发发生, 则有

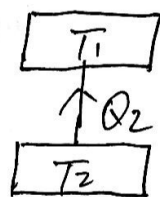


则对单一热源 T_1 , 等效于吸热 $(Q_1 - Q_2)$, 作功 W
 \Rightarrow 即可自发地生功 \times

反证②: 设摩擦生热可逆, 即可从单一热源吸热 Q_1 , 作功 $W = Q_1$



则等效于从单一低温源 T_2 吸热 Q_2 , 传导致高温源 T_1
 即热传导可逆

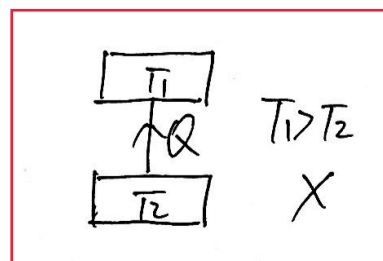


\times

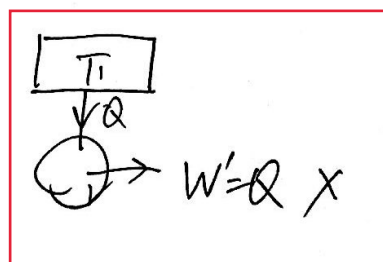
注: 循环不是自恢复的

§3.1.2 热力学第2定律表述:

Clausius表述: 热传导从高温源 \rightarrow 低温源不可逆



Kelvin表述: 不能从单一热源吸热, 使全部成为功



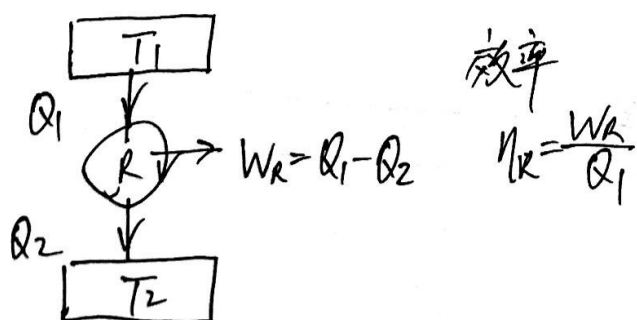
§3.2.1 Carnot定理:

C3-03

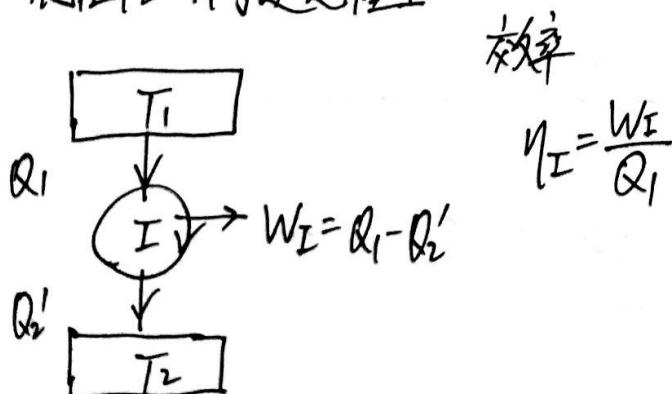
所有工作在2个等温稳恒热源 $T_1 > T_2$ 间的热机, 有

- ① 一切不可逆热机 (eg. 有摩擦), 效率小于可逆热机.
- ② 一切可逆热机 (eg. 准静态), 效率相同, 与工作物质无关

1. 反证: 工作在 $T_1 > T_2$ 间, 存在可逆热机 R



存在任一不可逆过程 I



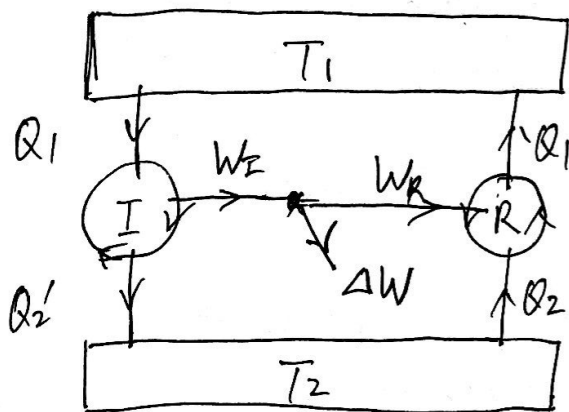
→ 即同一基准, i.e.
从高温源 T_1 吸热 Q_1

假设: $\eta_I > \eta_R$, i.e. $W_I > W_R$, 即 $Q_2' < Q_2$



原则上,可构造

C3-04



可逆循环R, 反向"制冷"

有

$$W_I \equiv Q_1 - Q_2'$$

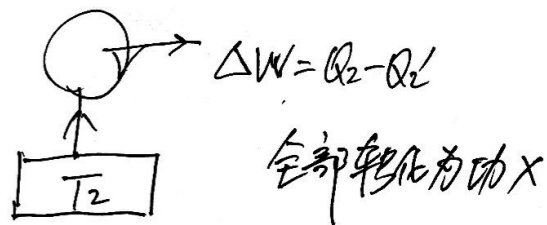
$$W_R = Q_1 - Q_2$$

$$\Delta W = W_I - W_R = Q_2 - Q_2' > 0$$

等效

T_1 : 吸热 Q_1 , 放热 Q_1 , 不变.

T_2 : 从某单一热源吸热 $(Q_2 - Q_2')$, 且



全部转化为功 \times

与 Kelvin 表述矛盾.

\therefore 有 $\eta_I \leq \eta_R$



(305)

20. 推论: 所有工作在 2 等温流 $T_1 > T_2$ 间的可逆循环等价

证: 存在任意 2 个可逆过程 R_1, R_2

$$\left. \begin{array}{l} \text{① } R_1 \text{ 为可逆过程, 则有 } \eta_{R_1} \geq \eta_{R_2} \\ \text{② } R_2 \text{ 为可逆过程, 则有 } \eta_{R_2} \geq \eta_{R_1} \end{array} \right\} \rightarrow \eta_{R_1} = \eta_{R_2}$$

总结: 工作在两个恒温流 $T_1 > T_2$ 间的循环 $\Delta U = 0$

$$\text{① 热机效率 } \eta \triangleq \frac{W'}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2^{\text{放}}}{Q_1^{\text{吸}}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{② 制冷系数 } \varepsilon \triangleq \frac{Q_2^{\text{吸}}}{W} = \frac{Q_2^{\text{吸}}}{Q_1^{\text{放}} - Q_2^{\text{吸}}} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

→ 与工作物质无关

"=" 仅在可逆卡诺循环成立.

工作在 2 等温流 $T_1 > T_2$ 间的可逆热机 = Carnot 热机

i.e. 2 等温 + 2 绝热
准静、无摩擦



§3.2.3 热力学温标

C3-06

0° 回顾: 理想气体温标, $p \rightarrow 0$ 极限下, ① $T(x) = a(x)$, x 为测温属性 (p, V) etc.

② 水三相点定标 $T_{tr} = 273.16 K$

$$T(x) = T_{tr} \frac{x}{x_{tr}} \bigg|_y \quad (x, y) = (p, V) \text{ 测温属性 vs 定压定容}$$

1° 思路: Carnot 定理, 工作在 2 个高低恒温源之间的可逆循环, 效率等价

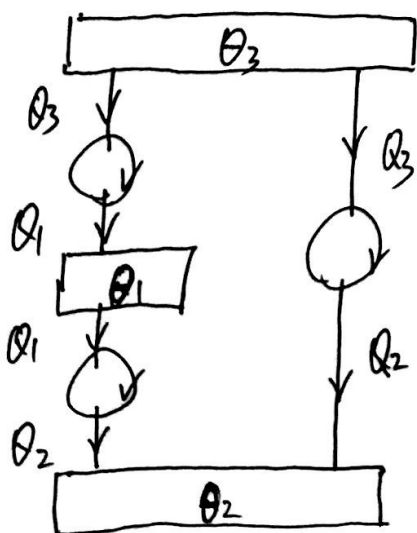
$$\eta \triangleq \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2(\theta_2)}{Q_1(\theta_1)}$$

↑ 越
↑ 能量守恒
 $\Delta U = 0$

与工作物质无关

仅取决于高低温源自身
状态参数 θ_i , 称“温度”
未定

3° 构造实验: 高中低三源, 标记 $\theta_3 > \theta_1 > \theta_2$



存在关系

$$\left. \begin{aligned} \frac{Q_1}{Q_3} &= F(\theta_1, \theta_3) \quad ① \\ \frac{Q_2}{Q_1} &= F(\theta_1, \theta_2) \quad ② \\ \frac{Q_2}{Q_3} &= F(\theta_2, \theta_3) \quad ③ \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &③/① \text{ 相除, 有} \\ &\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{F(\theta_2, \theta_3)}{F(\theta_1, \theta_3)} = ② = F(\theta_1, \theta_2) \end{aligned}$$

即循环从热源 θ_1, θ_2 的吸放热量 Q_1, Q_2 , 与媒介 θ_3 无关

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{F(\theta_2, \theta_3)}{F(\theta_1, \theta_3)} \triangleq \frac{\psi(\theta_2)}{\psi(\theta_1)} \triangleq \frac{CT_2}{CT_1}$$

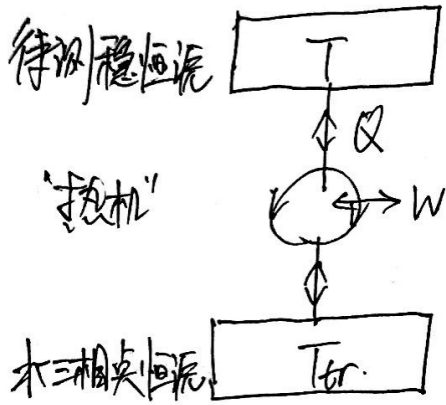
↑
线性定标

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



4° 定标: 水三相点 $T_{tr} = 273.16 K$

C3-07



$$T = T_{tr} \frac{Q}{Q_{tr}}$$

Q, Q_{tr} 为热量 vs.

待测物质
水三相点恒温源 } 吸、放热

5° 讨论: ① 温度, 热平衡态描述, $A=B=C$ 热平衡 vs $Q_3 > Q_1 > Q_2$ 吸放热
引入第三方媒介.

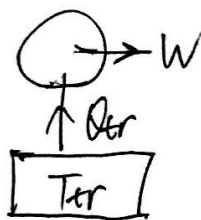
② 等温过程吸放热 Q_1, Q_2 vs. ~~理想气体~~ 理想气体 $p \rightarrow 0$, 定容等压.
不再依赖气体

③ 线性定标, 水三相点.

6° 推论: 绝对0K不可测量 \leftrightarrow 热力学第3定律

如, $T=0 \rightarrow Q=0$

则有



X 违反第2定律.



§ 3.2.2 PV系统中的U-V关系

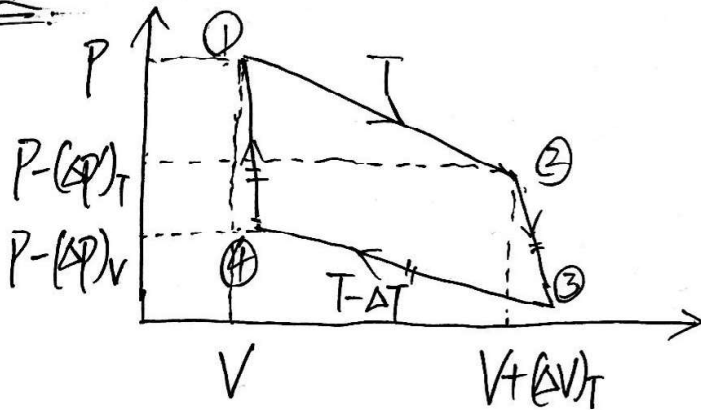
[C3-08]

引: 推导实际气体, i.e. (PV) 简单热力学系统的焦耳系数 α 时, 借用

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V-P}$$

张云民 (3.2.5) 式

构造



①→② 等温 $T_1 \triangleq T$

③→④ 等温 $T_2 \triangleq T - \Delta T$

②→③, ④→① 绝热

$T_1 > T_2$

状态①: P, V, T

状态②: $P - (\Delta P)_T, V + (\Delta V)_T, T$ 等温 T 膨胀

状态③: 不涉及

状态④: $P - (\Delta P)_V, \underline{V}, T - \Delta T$

①④绝热线之间的体积差设为二阶量。
 $\Delta V_4 \triangleq 0$, ①④正无穷。

则工作在 $T_1 > T_2$ 间的热机效率

$$\eta \triangleq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{\Delta T}{T}$$



体系内能 $U \triangleq U(T, V)$, 则

C3-09

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad C_V \triangleq \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Carnot 微循环效率

$$\eta = \frac{\Delta T}{T} \triangleq \frac{\Delta W'}{(\Delta Q)_T} \rightarrow \begin{array}{l} \text{循环对外做功} \\ \text{从高温源下吸热} \end{array}$$

$$\Delta W' = \square \text{①②③④面积} = (\Delta p)_V \cdot (\Delta V)_T$$

①→②等温过程吸热

$$(\Delta Q)_T \triangleq (\Delta U)_T + (\Delta W')_T$$

非理想气体 $(\Delta U)_T \neq 0$

等温膨胀①→②过程作功 $(\Delta W')_T$
= $\square \text{①②}$ PV轴围成梯形的面积

$$= \frac{1}{2} \cdot \underbrace{(\Delta V)_T}_{\substack{\uparrow \\ \text{高}}} \left[\underbrace{(P - (\Delta p)_T)}_{\substack{\uparrow \\ \text{上底}}} + \underbrace{P}_{\substack{\uparrow \\ \text{下底}}} \right]$$

则有

$$\begin{aligned} (\Delta Q)_T &= (\Delta U)_T + P \cdot (\Delta V)_T - \frac{1}{2} (\Delta V)_T \cdot (\Delta p)_T \\ &\triangleq (\Delta U)_T + P \cdot (\Delta V)_T \end{aligned}$$

↙ 忽略高阶 = 阶小项 $(\Delta V)_T \cdot (\Delta p)_T \rightarrow 0$.

代入效率公式

$$\eta = \frac{\Delta T}{T} \triangleq \frac{(\Delta p)_V \cdot (\Delta V)_T}{(\Delta U)_T + P \cdot (\Delta V)_T}$$

$$\rightarrow (\Delta p)_V \cdot (\Delta V)_T \cdot T = (\Delta U)_T \cdot \Delta T + P \cdot (\Delta V)_T \cdot \Delta T$$

全二阶项, 无法忽略

两边同除以 $(\Delta V)_T \cdot \Delta T$



$$\text{则有 } \frac{(\Delta P)_V}{\Delta T} \cdot T = \frac{(\Delta U)_T}{(\Delta V)_T} + p$$

且有

$$\text{① } P = P(V, T), \frac{(\Delta P)_V}{\Delta T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{② } \frac{(\Delta U)_T}{(\Delta V)_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, U = U(V, T)$$

C3-10

即对一般(P, V)热力学体系

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

$U \triangleq U(T, V), P = P(T, V)$ 得证.

例1. 理想气体

$$PV = RT, P = \frac{RT}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{R}{V} - P = P - P = 0, \text{ 即理想气体 } U = U(T)$$

例2. 简单系统有

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + [T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] dV$$

第一定律

$$dQ = dU - dW = C_V dT + [T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P] dV + p dV$$

$$= C_V dT + T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$V = V(T, P), dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$= [C_V + T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P] dT + T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

定压 $dP = 0$ 情况下

$$(dQ)_P = [C_V + T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P] \cdot (dT)_P$$

$$C_P \triangleq \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_V + T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

即

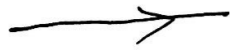
$$C_P - C_V = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{推广: 理想气体 } P = \frac{RT}{V}, V = \frac{RT}{P}$$

$$C_P - C_V = T \cdot \frac{R}{V} \cdot \frac{R}{P} = R \cdot \frac{RT}{PV} = R \quad \checkmark$$



一般热力学体系
“孤立系”
状态参数
(p, V)



第0定律: 热平衡
状态函数: 温度 T
 $T_A = T_B = T_C$
 $F(p, V, T) \equiv 0$

C3-12X



第1定律: 能量守恒
状态函数 $U \equiv U(T, V)$

循环 $\oint du = 0 = W + Q$ 作功 $W' = -Q$



第2定律: 不可逆

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

C = R 可逆 “=” 成立
I 不可逆 “<” 成立

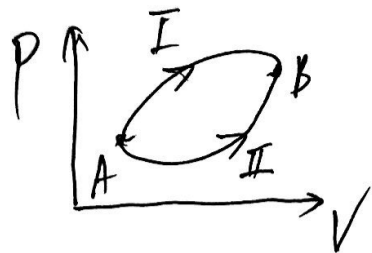
新状态函数?



§3.4.1 熵

[C3-13]

Clausius 等式: 可逆循环 \rightarrow 过程



$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \equiv \oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} - \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

(I+II) (I) (II)

即通过可逆过程连接的初末态 A、B, 热温比积分与可逆过程路径 I、II... 无关

$$\int_{R(I)}^B \frac{dQ}{T} = \int_{R(II)}^B \frac{dQ}{T}$$

积分仅与初末态 A、B "位置" 相关

则引入态函数

$$S_B - S_A \equiv \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

(R)

(3.4.2) 熵差

微分形式

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

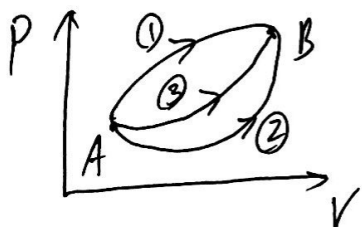
- ① dQ 为过程量, 但 $ds = \frac{dQ}{T}$ 为态函数, 路径无关
- ② T 为热源(外界)温度, 准静态过程、热平衡, "等温"
- ③ $T > 0$ 恒正, 即有 $dQ > 0$ 吸热, $ds > 0$ 熵增
 $dQ < 0$ 放热, $ds < 0$ 熵减
 $dQ = 0$ 绝热, $ds = 0$ 熵不变
- ④ dQ 为 T 的函数



讨论:

C3-14

① 任意初、末态 A、B 两点的熵差



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

$R \textcircled{1} \textcircled{2} \textcircled{3} \dots$

构造可逆过程 R, 连接初、末态

② 任意点熵值:

$$S_A = S_0 + \int_0^A \frac{dQ}{T} \quad (R)$$

S_0 、或 0 态的选取具有任意性,

③ 熵为广延量, 具有可加性.

推论: 理想气体过程 ① \rightarrow ②, $PV = RT$

1° 等温: $dU=0$, $(dQ)_T = dW' = PdV = \frac{RT}{V}dV$, $\frac{dQ}{T} = \frac{R}{V}dV \rightarrow (\Delta S)_T = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$

2° 等压: $(dQ)_p = C_p \cdot dT$, $\frac{dQ}{T} = C_p \frac{dT}{T} \rightarrow (\Delta S)_p = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$

$$(\Delta S)_V = C_V \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{同理.}$$

3° 绝热: $dQ=0$, $\rightarrow (\Delta S)_a = 0$.

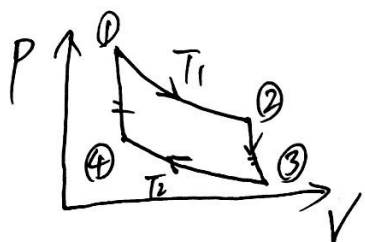


§3.4.2 熵及熵差计算.

(3-15)

1°. 熵 $S \equiv S(T, V)$ 描述一般热力学体系的态函数, 则 $\oint ds = 0$.

例1. 理想气体 Carnot 热机, 求其循环的熵变



$$\Delta S = \underbrace{\int_{1 \rightarrow 2} \frac{dQ}{T_1}}_{\text{等温}} + \underbrace{\int_{2 \rightarrow 3} \frac{dQ}{T_2}}_{\text{等温}} + \underbrace{2 \text{ 绝热 } dQ}_{\rightarrow 0} = 0$$

$dQ = dU + PdV$ 理想气体等温过程 $dT=0, dU=0 \rightarrow dQ = PdV = \frac{RT}{V} dV$ 状态方程 $P = \frac{RT}{V}$

则有 $\frac{dQ}{T} = R \frac{dV}{V} \rightarrow \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} + R \ln \frac{V_4}{V_3} = R \cdot \ln \frac{V_2 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_3}$

又两绝热过程

$$\left. \begin{array}{l} 2 \rightarrow 3 \quad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ 4 \rightarrow 1 \quad T_1 V_4^{\gamma-1} = T_2 V_1^{\gamma-1} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad \frac{V_2 V_4}{V_1 V_3} = 1 \rightarrow \Delta S = R \ln 1 = 0$$

i.e. 熵差 $ds = \frac{dQ}{T}$ 为态函数
循环过程积分为0

同理: 工作在2恒温源之间的可逆热机的循环熵差

Carnot 定理

$$\eta_R = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \equiv 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\Delta S = 0.$$



20. 熵差与过程构造:

任意两状态 #1 (p_1, V_1, T_1)、#2 (p_2, V_2, T_2) 之间的熵差, 可计算

$$\Delta S_{12} = S_2 - S_1 \equiv \int_{\text{R}}^{(2)} \frac{dQ}{T}$$

$\xrightarrow{\text{R}}$ 由 Clausius 等式, 可构造可逆过程连接初 #1 \rightarrow 末 #2 态

例 2: 理想气体, 定义初态 ① \rightarrow ②, 计算 ΔS_{12}

$$\Delta S_{12} \equiv \int_{\text{R}}^{(2)} \frac{dQ}{T}$$

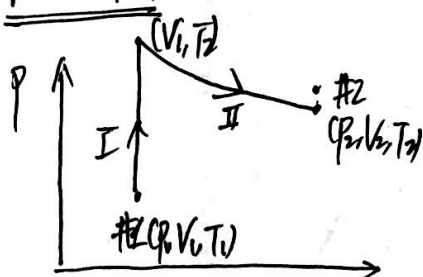
$$= \int_{\text{R}}^{(2)} \left[C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right]$$

理想气体 $dQ \equiv dU + PdV = C_V dT + \frac{RT}{V} dV$

\uparrow 第一定律 \downarrow 理想气体 $\xrightarrow{\text{R}}$ 状态方程

内能 $U = C_V T$ $PV = RT$

构造路径 I



$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left[C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} \cdot 0 \right] + \int_{V_1}^{V_2} \left[\frac{C_V}{T} \cdot 0 + \frac{R}{V} dV \right]$$

① 等容 $V_1, dV=0$ 升温 $T_1 \rightarrow T_2$

② 等温 $T_2, dT=0$ 膨胀 $V_1 \rightarrow V_2$

$$\begin{cases} \Delta S_{12} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ S \equiv S(V, T) \end{cases}$$

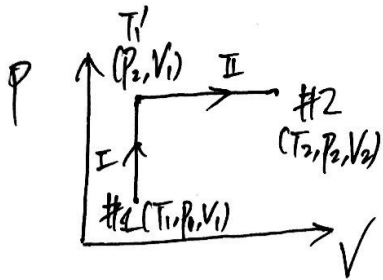


构造路径2: 理想气体

状态方程 $pV = RT$

C3-10 106

$$dQ \stackrel{②}{=} C_V dT + p dV \stackrel{②}{=} C_V dT - V dp = C_V dT - \frac{RT}{p} dp$$



据②有

$$\Delta S_{12} = \int_{R^1}^{R^2} \left[C_V \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} \right]$$

$$\text{路径} \Delta S_{12} = \int_{T_1}^{T_1'} \left[C_V \frac{dT}{T} + \frac{R}{V} \cdot 0 \right] + \int_{T_1'}^{T_2} \left[C_V \frac{dT}{T} + \frac{-R}{p} \cdot 0 \right]$$

等容 V_1 , 加压 $p_1 \rightarrow p_2$
升温 $T_1 \rightarrow T_1'$, $dV=0$

等压 p_2 , 膨胀 $V_1 \rightarrow V_2$,
降温 $T_1' \rightarrow T_2$, $dp=0$

$$= C_V \ln \frac{T_1'}{T_1} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1'}$$

理想气体 $C_p = C_V + R$

$$= C_V \ln \left(\frac{T_1'}{T_1} \cdot \frac{T_2}{T_1'} \right) + R \ln \frac{T_2}{T_1'} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1'}$$

又状态方程

$$\left. \begin{array}{l} p_2 V_2 = R T_2 \\ p_2 V_1 = R T_1' \end{array} \right\} \rightarrow \frac{T_2}{T_1'} = \frac{V_2}{V_1} \rightarrow \Delta S_{12} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ΔS : 可逆路径1° = 可逆路径2°.

张云路: 理想气体状态方程, 状态量替换

$$\Delta S(T, V) \rightarrow \Delta S(T, p) \rightarrow \Delta S(p, V)$$

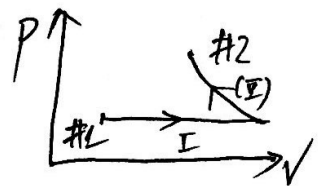
试

(3.4.5)
路径1°

(3.4.6)
路径2°

(3.4.7)
路径3°

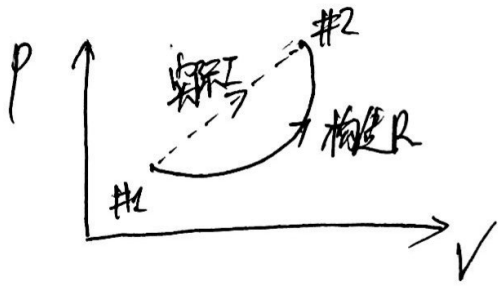
→ 等压①等温



扫描全能王 创建

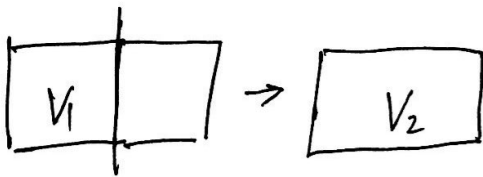
3. 不可逆过程的虚拟可逆路径: 仅要求初末态相同

(3-17)



$$\Delta S = S_2 - S_1 \triangleq \int_{(R)} \frac{dQ}{T}$$

例3. 真空自由膨胀, 理想气体的熵变 $\Delta S = ?$ 现象: 等温、绝热.



初态: (T, V_1)

终态: (T, V_2)

$V_2 > V_1$

等效于等温 T 膨胀 $V_1 \rightarrow V_2$, 可逆.

\therefore 理想气体, $dT=0$, $du=0$, $dQ = pdV$, $p = \frac{RT}{V}$

$$\therefore \Delta S_{\text{free exp}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} \cdot \frac{1}{T} dV = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

例4 高温物体 T , 在大气 T_0 中辐射至热平衡.

初态 $T, p_0 \rightarrow$ 终态 T_0, p_0
 $T > T_0$

等效于物体等压 C_p 放热, $dQ = C_p dT$ $dT < 0$ 为物体降温.

C_p 为物体等压热容.

$$\Delta S_{\text{物体}} = \int_T^{T_0} \frac{C_p dT}{T} = C_p \cdot \ln \frac{T_0}{T} < 0$$

模型: 大气的吸放热, 以等压可逆过程构造路径



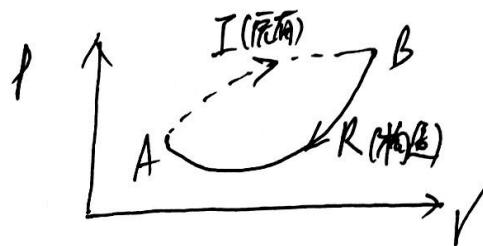
§3.4.4 熵增原理:

C3-18

对于已知初、末态A、B

可逆过程R: $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (1)$

不可逆过程I: $\int_A^B \frac{dQ}{T} = ?$ 构造循环回路 $A \xrightarrow{(I)} B \xrightarrow{(R)} A$



假设原有不可逆过程I, 一切不可逆等价.

据Clausius 不等式

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0, \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ}{T} - \int_A^B \frac{dQ}{T} < 0$$

可逆构造

则有 $\int_A^B \frac{dQ}{T} < \int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A \quad (2)$

①②联立

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A$$

(C)
过程

i.e 对连接初态A、B的任意过程成立.

C 如可逆R, 则 "=", 如不可逆I, 则 "<"

推论1: 绝热过程 $dQ=0$, 初A→末B 熵不减小

$\Delta S_{\text{绝热}} = S_B - S_A \geq 0$ 绝热可逆, $\Delta S=0$, 熵不变;

绝热不可逆, $\Delta S > 0$, 熵增加



例: 绝热可逆 $P \uparrow$ $A \rightarrow B$ $PV^\gamma = \text{const}$

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \frac{0}{T} = 0.$$

绝热不可逆: 真空自由膨胀 $V_A \rightarrow V_B$, $V_B > V_A$, $\Delta S_{AB} = R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$.

推论20: 由多组份 $i=1, n$ 构成的绝热系统, 与外界绝热, 则

$$\Delta S_{\text{绝热系统}} = \sum_{i=1}^n \Delta S_i \geq 0$$

熵为广延量, 具有可加性.

绝热系统熵不可能减小.

张民 P98 例3.4.

同质、同量同热容两物体, ^{物体A}高温 $T_1 > \text{^{物体B}低温 } T_2$, 与外界绝热, 求热接触 \rightarrow 平衡时的熵差过程.



设 T_1, T_2 接触, 平衡时的温度为 T

孤立系: $\Delta Q_A^{\text{放}} = C(T_1 - T) = \Delta Q_B^{\text{吸}} = C(T - T_2)$ 能量守恒

则热平衡温度 $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$, $T_1 > T > T_2$

构造: 等压可逆过程

物体A的熵变 $\Delta S_A = \int_{T_1}^T \frac{C_p dT}{T} = C_p \cdot \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} < 0$

同理 $\Delta S_B = C_p \cdot \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2} > 0$

由 A+B 构成的孤立系统

$$\Delta S_{AB} = \Delta S_A + \Delta S_B$$

$$= C_p \cdot \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 0$$

$$\because (T_1 + T_2)^2 - 4T_1 T_2 = (T_1 - T_2)^2 > 0$$

$$\therefore \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1$$



推论3: 孤立系是更加严格的绝热体系, 则

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0$$

- ① 孤立系内的一切实际过程, 使体系熵增加
- ② 体系+外界 \rightarrow 孤立系, i.e. 宇宙是最大的孤立系

例4 高温物体在大气中冷却, $T \rightarrow T_0$, 至热平衡 T_0

$$\Delta S_{\text{物体}} = \int_P \frac{dQ}{T} = \int_T^{T_0} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_0}{T} < 0$$

C_p 为物体的等压热容, $T > T_0$

大气从物体吸热

$$\Delta Q_{\text{气}}^{\text{吸}} = -\Delta Q_{\text{物}}^{\text{放}} = -[C_p(T_0 - T)] = C_p(T - T_0) > 0$$

热平衡法

则

$$\Delta S_{\text{气}} = \frac{\Delta Q_{\text{气}}^{\text{吸}}}{T_0} = \frac{C_p(T - T_0)}{T_0} > 0$$

物体+大气 \rightarrow 孤立系

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{系}} &= \Delta S_{\text{物体}} + \Delta S_{\text{气}} \propto \ln \frac{T_0}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 \\ &\propto x + \ln \frac{1}{x} - 1 = x - \ln x - 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{令 } x &= \frac{T}{T_0} > 1 \\ \frac{1}{x} &< 1 \end{aligned}$$

- ① 求导 $\frac{dS}{dx} = 1 - \frac{1}{x} > 0$, 即在 $x > 1$ 的定义域上单调增函数。
 - ② “起点”, $T \geq T_0$, $x \geq 1$, $\Delta S = 1 - \ln 1 - 1 = 0$
- } $\rightarrow \Delta S_{\text{系}} > 0$

原理:

孤立系将自发通过热过程向熵值最大的状态演化

热平衡态

熵增原理

i.e. 宏观性质不再改变
体系熵最大



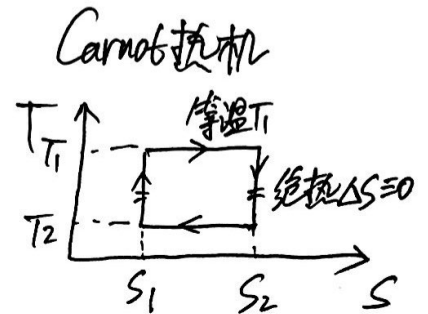
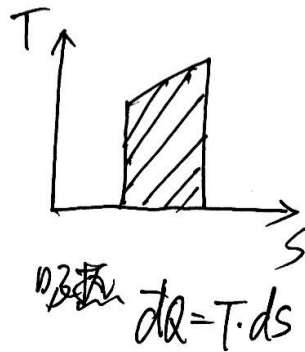
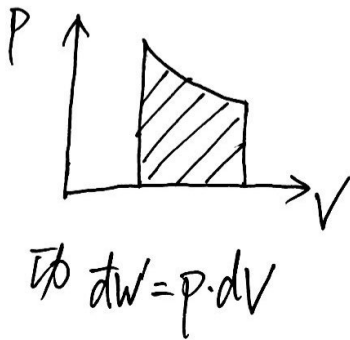
33.4.3 热力学基本方程:

C3-21

$$\left. \begin{array}{l} \text{第1定律 能量守恒 } dQ = dU + dW' = dU + p dV \\ \text{第2定律 熵增原理 } dQ = T \cdot ds \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{T \cdot ds = dU + p \cdot dV}$$

热力学基本方程

讨论1: pV 体系与 TS 体系



讨论2:

$$ds = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad \text{即 } S = S(U, V) \quad (1)$$

另: 全微分有

$$ds = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V dV \quad (2)$$

①、② 比较有

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_V = \frac{P}{T} \end{cases} \rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$



扫描全能王 创建

§3.4.4 熵的统计解释:

C3-22

$$S = k \cdot \ln W_{\max}$$

$$k = R/N_A \text{ Boltzmann 常数}$$

W_{\max} 为体系平衡态所拥有的微观状态数

例: 4分子真空自发膨胀 $V \rightarrow 2V$

	左	右	W_i	分布概率 P_i
(初态)	4	0	$C_4^4 = 1$	$1/16$
	3	1	$C_4^3 = 4$	$4/16$
	2	2	$C_4^2 = 6$	$6/16 \rightarrow$ 自发膨胀, 系统最可几状态
	1	3	$C_4^1 = 4 = C_4^3$	$4/16$
	0	4	$C_4^0 = 1 = C_4^4$	$1/16$
			$W = \sum W_i = 16 = 2^4$	$\sum P_i = 1$

反例: 1mol 气体真空自凝聚概率 = ? $N_A = 6 \times 10^{23}$

$$\left. \begin{array}{l} \text{体系所有可能状态数 } W = \sum W_i = 2^{N_A} \\ \text{自凝聚状态数 } W_{NA} = W_0 = C_{NA}^0 = 1 \end{array} \right\} \rightarrow \text{自凝聚概率 } p_0 = \frac{1}{2^{N_A}} \rightarrow 0$$

讨论:

① 等概率假设: 对于孤立系, 所有微观状态是平等等概率的

② 熵统计解释不具有绝对意义, 可用于描述过程的前后熵变

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \cdot \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$W_{1,2}$ 为初态(平衡态)对应的微观状态数

例: 1mol 气体真空自由膨胀 $V_1 \rightarrow V_2$, e.g. 前例 $V_1 \equiv 1, V_2 \equiv 2$

$$\left. \begin{array}{l} \text{初态 } W_1 \propto (V_1)^{N_A} \\ \text{终态 } W_2 \propto (V_2)^{N_A} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta S = k \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{N_A} = k N_A \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$



不可逆 vs. 可逆 熵变 ΔS

C3-20

① 真空自由膨胀 vs. 等温膨胀过程

② $T_1 > T_2$ 至热平衡: 热传导 vs. Carnot 可逆热机驱动

③ 高温物体 $T > T_0$ 向大气放热 vs. 等压放热过程.

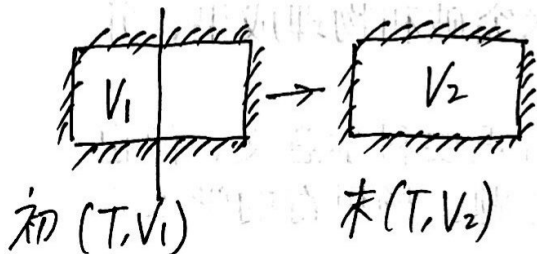
问: 初、终? $\Delta S = ?$



以理想气体 $pV=RT$ 为工作介质

C3-2091

1. 真空自由膨胀: $V_2 > V_1$



"孤立系统", 以等温过程(可逆)连接①→②

$$\Delta S_{\text{总熵}} \stackrel{\text{可逆}}{=} (\Delta S)_T = \int_{\text{①}}^{\text{②}} \frac{dQ}{T}$$

构造等温过程 $(dQ)_T = p dV = \frac{RT}{V} dV, \quad \frac{(dQ)_T}{T} = R \frac{dV}{V}$

$$\therefore \Delta S_{\text{总熵}} = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

等温可逆过程: 介质+外源

$$(\Delta S_{\text{介质}})_T = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

对于外源 T,

$$(dQ_{\text{外源}})_T = -(dQ_{\text{介质}})_T$$

$$(\Delta S_{\text{外源}})_T = - \int_{\text{①}}^{\text{②}} R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta S_{\text{总熵}} = \Delta S_{\text{介质}} + \Delta S_{\text{外源}} = 0$$



1. 热力学第二定律 Clausius 表述

C3-20X1

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

C 可逆循环 "="

不可逆循环 "<", 一切不可逆过程等价

2. 定义任意状态的熵:

$$S_A \triangleq S_0 + \int_0^A \frac{dQ}{T}$$

态函数

(CA)

→ 构造从基态 0 → 状态 A 的可逆过程

①② 两态的熵差

$$\Delta S_{12} \triangleq S_2 - S_1 = \int_0^2 \frac{dQ}{T} - \int_0^1 \frac{dQ}{T} = \int_0^2 \frac{dQ}{T} + \int_1^0 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

→ 构造任意联结①②的可逆过程

3. 过程热温比:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A \triangleq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

C 可逆 "="

不可逆 "<"

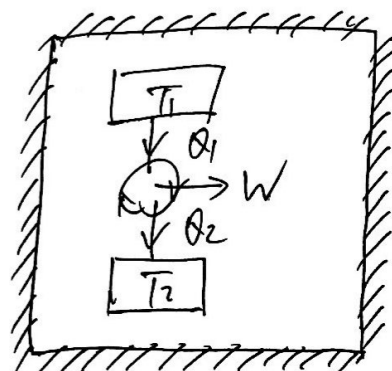
→ 实际过程, 热温比积分

→ 构造可逆过程, 计算 A、B 间熵差

4. 绝热/孤立熵不减

$$\Delta S_{\text{孤立}} \triangleq \sum \Delta S_i \geq 0$$

→ 体由一切部分的过程熵差



$$\Delta S_{T1} + \Delta S_{\text{热机}} + \Delta S_{T2}$$

作功 → 热



习. §4.1 理想气体压强与温度的统计解释.

1. 微观模型: 刚体、点粒子

- ① 分子尺度 $d \ll$ 分子间距 l .
- ② 分子间相互作用可忽略
- ③ 常温下, 气体分子间、分子与器壁间仅发生弹性碰撞, i.e. 热运动动能, 不转化为分子结构势能

2. 压强:

状态方程 $pV = \nu RT = kNT$ $R = k \cdot N_A$, $N = \nu N_A$, k 为 Boltzmann 常数.

$$p = \frac{N}{V} kT = n \cdot kT \quad (1) \quad n = \frac{N}{V} \text{ 分子数密度}$$

"碰撞打击"

$$p = \frac{1}{3} n (\vec{p} \cdot \vec{v}) = \frac{1}{3} n m (\overline{v^2}) = \frac{1}{3} n \cdot 2 \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k} \quad (2) \quad \text{分子动能 } \epsilon_k \triangleq \frac{1}{2} m v^2$$

①② 联立有

$$\overline{\epsilon_k} \triangleq \frac{1}{2} m (\overline{v^2}) = \frac{3}{2} k \cdot T \rightarrow \text{分子热运动平方均根速率}$$

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} = \frac{3k \cdot N_A}{m \cdot N_A} T = \frac{3RT}{\mu} \quad \mu \text{ 分子摩尔质量}$$

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

气体的热运动特性:

$$(1) \text{ 方均根速率 } \overline{v^2} = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$$

$$(2) \text{ 假设 } \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2}$$

$$(3) \text{ 平均速度 } \overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$$

问题:

如何构造气体分子的速度分布概率密度

$$f(\vec{v}) = ?$$

$$\left. \begin{aligned} \text{i.e. } \epsilon_k &\triangleq \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \\ \overline{\epsilon_k} &= \frac{3}{2} kT \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{1}{2} m \overline{v_i^2} = \frac{1}{2} kT$$



统计模型: 理想气体分子热运动的速度分布概率密度函数

4-02

$$f(\vec{v}) d\vec{v} \triangleq f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \text{分子速度在 } [v_x, v_x+dv_x] \& [v_y, v_y+dv_y] \& [v_z, v_z+dv_z] \text{ 之间的几率}$$

应满足

① $f(\vec{v}) > 0$ $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ 为三维随机变量, $v_i \in (-\infty, +\infty)$

② $\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}) d\vec{v} = 1$

③ 任意以分子速度 \vec{v} 为自变量的随机函数 $A(\vec{v})$, e.g. $\epsilon_k(\vec{v}) = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$

期望值 $\overline{A} \triangleq \overline{A(\vec{v})} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} A(\vec{v}) \cdot f(\vec{v}) d\vec{v}$

$$f(\vec{v}) = ?$$

物理上,

$$\overline{\vec{v}} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \vec{v} f(\vec{v}) d\vec{v} = 0, \quad \overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 \quad \text{热运动无规则, 无宏观位移}$$

$$\overline{v^2} = \iiint_{-\infty}^{+\infty} v^2 f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{3kT}{m} \quad \text{理想气体压强 \oplus 状态方程.}$$

如何构造分子热运动分布概率模型 $f(\vec{v}) = ?$



统计补充: 随机事件 A, B, 两者关系:

4-039

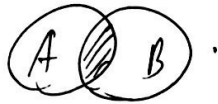
1. 随机事件的“和”: $A \oplus B = P(A+B) = P(A) + P(B) - P(A \cdot B)$

$P(A+B)$ 两者至少有一个发生

$P(A \cdot B)$ 两者同时发生

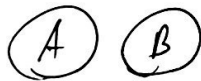


2. 随机事件的“积”: $A \otimes B = P(A \cdot B)$, A, B 同时发生的概率



3. 互斥: mutual exclusion

$$P(A \cdot B) = 0$$



i.e. A, B 相关联, 在同一维度上互斥

4. 相互独立:

$$P(A \cdot B) = P(A) \cdot P(B)$$

A, B 相互无关, 不在同一维度上

i.e. 如要完整描述系统, 则要把 A, B 代表的不同维度都考虑进来

例: 基本事件元素相互独立:

“袋中摸球”, 编号①-⑥, 分红、蓝、绿三色, 设均匀分布, 基本元素自由度 $6 \times 3 = 18$

① 互斥: A_1 摸到偶数编号的球, $P(A_1) = 1/2$; B_1 摸到编号为③的球, $P(B_1) = 1/6$

$$P(A_1 \cdot B_1) = 0, \text{ 同维度“编号”}$$

② 相互独立: A_2 摸到编号为⑤的球, $P(A_2) = 1/6$;

B_2 摸到蓝色的球, $P(B_2) = 1/3$

$$\left. \begin{array}{l} A_2 \text{ 摸到编号为⑤的球, } P(A_2) = 1/6; \\ B_2 \text{ 摸到蓝色的球, } P(B_2) = 1/3 \end{array} \right\} \rightarrow P(A_2 \cdot B_2) = \frac{1}{18} = P(A_2) \cdot P(B_2)$$

两者维度不同, 编号 vs 颜色
自由度

例: 独立测量: 新冠核酸单次测试准确率 $\sim 80\%$, 患者三次排除法

$$P(\text{感染者确诊率}) = 1 - (1 - 80\%)^3 = 99.2\%$$

三次独立测量, 且为阳性



扫描全能王 创建

50 连续分布随机变量的相互独立:

4-03b

二维相互独立、连续分布随机变量 X, Y , 在同一事件中, "同时"发生的几率

$$P(X \& Y) \triangleq P(X \cdot Y) = P_1(X) \cdot P_2(Y)$$

即 X, Y 相互独立, 有

$$f(x, y) \triangleq f_1(x) \cdot f_2(y) \quad x, y \in (-\infty, +\infty)$$

其中 $f_1(x) > 0, f_2(y) > 0, f(x, y) > 0$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) dx dy = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x) dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f_2(y) dy = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) dx dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x) f_2(y) dx dy = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x) dx \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f_2(y) dy = 1$$

$$\text{相互独立 } f(x, y) \triangleq f_1(x) \cdot f_2(y)$$

6. 随机函数 $y = y(x)$, 概率密度 $g(y) > 0, \int_{-\infty}^{+\infty} g(y) dy = 1$

$$f(x) \cdot dx = g(y) \cdot dy$$

$$\text{则) } g(y) = f(x(y)) \cdot \left\| \frac{dx}{dy} \right\| \quad - \text{对应 } (x \leftrightarrow y)$$



随机变量的特征值: $X \in (-\infty, +\infty)$, $f(x) > 0$, $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = 1$

4-03C

1. 期望值 (expected value) $\hat{\mu}$ vs. 统计平均 (coverage) \bar{X}

$$E(x) \triangleq \hat{\mu} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x) dx \cong \underbrace{\sum_I \frac{N_I}{N} \cdot X_I}_{\substack{\text{离散测量} \\ \text{实验精度} \\ \text{单位区间 I} \\ P_I = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_I}{N}}} \stackrel{①}{=} \underbrace{\sum_i \frac{1}{N} X_i}_{\substack{\text{无穷细分} \\ \text{每个 } X_i \text{ 占} \\ \text{一个单位区间}}} \stackrel{②}{=} \frac{1}{N} \sum X_i \triangleq \bar{X}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{概率论数学描述}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{大数定理}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{测量中定义的“平均值”}}$
 $\text{expected value} \quad \quad \quad N \triangleq \sum_I N_I \triangleq \sum_{i=1}^N 1$

大数定理: 统计平均是对期望值的一个无偏估计
 $\bar{X} \quad \hat{\mu} = \bar{X}$

2. 随机函数 $A(x)$:

$$E(A) \triangleq \bar{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot g(y) dy = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x) \cdot f(x) dx \triangleq \frac{1}{N} \sum A_i = \frac{1}{N} \sum A(x_i) = \bar{A}$$

3. 方差 (Variation) $\hat{\sigma}^2$ vs. 统计误差 σ_x^2

$$V(x) \triangleq \hat{\sigma}_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \hat{\mu})^2 \cdot f(x) dx \cong \frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{X})^2 \triangleq \sigma_x^2$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\substack{\text{随机变量 } x \text{ 对其期望 } \hat{\mu} \text{ 的离散度} \\ \text{i.e. } A(x) = (x - \hat{\mu})^2 \text{ 随机函数}}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\substack{\text{单次测量 } x_i \text{ 对} \\ \text{统计平均 } \bar{X} \text{ 的离散度}}}$

问: 误差估计 σ_x^2 是否要
 进行2次测量?
 $X_i^{(1)} \rightarrow \bar{X}$
 $X_j^{(2)} \rightarrow (X_j^{(2)} - \bar{X})^2$

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} (x^2 - 2\hat{\mu}x + \hat{\mu}^2) \cdot f(x) dx = \underbrace{E(x^2)}_{\substack{\text{期望 } \mu^2 \text{ 为常数} \\ \text{期望 } \mu^2 \text{ 为常数}}} - 2\hat{\mu} \underbrace{E(x)}_{\substack{\text{线性展开} \\ \hat{\mu}}} + \underbrace{\hat{\mu}^2}_{\substack{\text{常数} \\ \hat{\mu}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x) dx}} = E(x^2) - \hat{\mu}^2 = E(x^2) - E(x)^2$$

$\triangleq \frac{1}{N} \sum x_i^2 - (\frac{1}{N} \sum x_i)^2$



问：长度测量时，尺最小单位为mm，端点落在“一格”内，看不清楚

4-03d



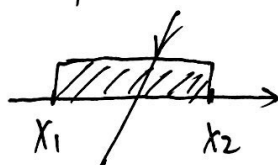
读数估计

XXX.5 mm ± ?

估计值

误差=?

例1. 均匀分布 uniform:



单位长度 $\Delta x = x_2 - x_1$ 闪烁体，探测宇宙线，来定位。

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta x} & x_1 < x < x_2, \quad \Delta x = x_2 - x_1 \text{ 为区间长度} \\ 0 & \text{其他} \end{cases}$$

验证: $f(x) > 0$, $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \cdot dx = \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{\Delta x} dx = \frac{1}{\Delta x} \cdot (x_2 - x_1) = 1$

期望值: “定位”

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot \frac{1}{\Delta x} dx = \frac{1}{\Delta x} \int_{x_1}^{x_2} d\left(\frac{x^2}{2}\right) = \frac{1}{\Delta x} \frac{x_2^2 - x_1^2}{2} = \frac{x_1 + x_2}{2} \quad \text{i.e. 定位的期望值为区间中心}$$

$$\sigma^2 = E(x^2) - E(x)^2 = \frac{1}{\Delta x} \int_{x_1}^{x_2} d\left(\frac{x^3}{3}\right) - \left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right)^2 = \frac{1}{x_2 - x_1} \frac{x_2^3 - x_1^3}{3} - \frac{(x_1 + x_2)^2}{4} = \frac{(x_2 - x_1)^2}{12}$$

$$\sigma = \frac{(x_2 - x_1)}{\sqrt{12}} \quad \text{区间长度} / \sqrt{12}$$

测量报道 $\text{XXX.5} \pm \frac{1}{\sqrt{12}} \text{ mm}$

期望值 误差



扫描全能王 创建

例2. Gaussian 高斯 (Normal 正态) 分布:

4-03e

$$f(x) \triangleq N[x; \mu, \sigma^2] = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad x \in (-\infty, +\infty), \text{ 参数 } \mu \in (-\infty, +\infty), \sigma > 0$$

验证:

$$\textcircled{1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot 2 \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\frac{x'^2}{2\sigma^2}} dx' = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \sqrt{2\sigma^2} = 1$$

↑
张邱书, 表 4.3, P128
 $n=0, \lambda = \frac{1}{2\sigma^2}$

i.e. 可归一化, 且 $f(x) > 0$
在 x 取值域上

$$\textcircled{2} E(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{(x-\mu+\mu)}_{\text{设 } x' = x-\mu} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} x' \cdot e^{-\frac{x'^2}{2\sigma^2}} dx'}_{\substack{\text{奇函数在对称域上积分} \\ \text{为 } 0}} + \mu \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx}_1 = \mu$$

$$\textcircled{3} V(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} (x-\mu)^2 \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot 2 \int_0^{+\infty} x'^2 \cdot e^{-\frac{x'^2}{2\sigma^2}} dx' = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot 2 \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \cdot \frac{1}{2} \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sigma^2$$

↑
积分表 4.3
 $n=2, \lambda = \frac{1}{2\sigma^2}$

即 高斯分布 $N[x; \mu, \sigma^2] = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \cdot dx$, $E(x) = \mu$, $V(x) = \sigma^2$

概率论: 中心极限定理, 大量相互无关的微小随机因素形成的总效应,
可由单一的 Gaussian/正态分布描述



4-03f

④ 高斯分布的正态化:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \triangleq N[x; \mu, \sigma^2] \quad x \in (-\infty, +\infty)$$



对称分布

正态化: 变量代换 $y = \frac{x-\mu}{\sigma}$, $x = \mu + \sigma y$

由 $f(x)dx = g(y)dy$ -- 对应

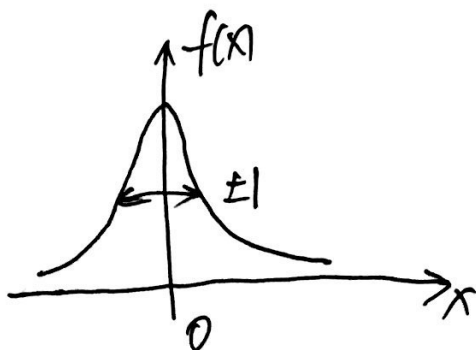
$$\text{有 } g(y) = f(x(y)) \left| \frac{dx}{dy} \right| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{y^2}{2}} \cdot \sigma = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}y^2}$$

$$\mu=0, \sigma^2=1$$

$$\frac{x-\mu}{\sigma} \rightarrow x:$$

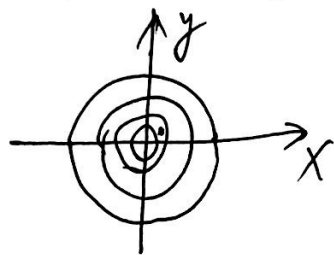
$$N[x; 0, 1] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}x^2} \quad \mu=0, \sigma^2=1, x \in (-\infty, +\infty)$$

正态分布 Normal, 任意 Gaussian 分布 $N[x; \mu, \sigma^2]$, 可由正态分布 $N[x; 0, 1]$ 平移中心值 ($0 \rightarrow \mu$); 缩放扩展 ($1 \rightarrow \sigma^2$) 得到



例: 二维相互独立分布: 打靶, 着弹点分布

4-03#



模型: x, y 应相互独立 (忽略重力影响)

概率: $f(x, y) \triangleq f_1(x) \cdot f_2(y)$

极坐标: $f(x, y) dx dy = g(r, \theta) dr d\theta$ $\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases}$

则有 $g(r, \theta) \triangleq g_1(r) \cdot g_2(\theta) = \frac{1}{2\pi} g_1(r) \triangleq g(r)$ 模型: 与 θ 无关, i.e. $\theta \in [0, 2\pi]$ 均匀分布 $g_2(\theta) = \frac{1}{2\pi}$

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = 0 = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} \rightarrow \frac{\partial f_1}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} f_2(y) + \frac{\partial f_2}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} f_1(x) = 0$$

两边同除以 $\frac{1}{f_1 f_2}$ $\frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial x} (-r \sin \theta) + \frac{1}{f_2} \frac{\partial f_2}{\partial y} (r \cos \theta) = 0$ $f_1(x) > 0, f_2(y) > 0$ 在实轴上

两边同除以 $\frac{1}{f_1 f_2} \frac{1}{(r \sin \theta \cos \theta)}$ 不严格 $-\frac{1}{f_1} \frac{df_1}{dx} \frac{1}{x} + \frac{1}{f_2} \frac{df_2}{dy} \frac{1}{y} = 0 \rightarrow$ 即有 $\frac{f_1'}{f_1} \frac{1}{x} = \frac{f_2'}{f_2} \frac{1}{y} = A$ 常数, 与 x, y 无关

其中 $\frac{df_1}{dx} \frac{1}{f_1} \frac{1}{x} = A \rightarrow \frac{df_1}{f_1} = A x dx, d(\ln f_1) = d(A \frac{x^2}{2}) \rightarrow f_1(x) = C_1 \cdot e^{\frac{A}{2} x^2}$

同理有 $f_2(y) = C_2 \cdot e^{\frac{A}{2} y^2}$ C_1, C_2 为常数
则有 $f(x, y) = f_1(x) \cdot f_2(y) = C \cdot e^{\frac{A}{2} (x^2 + y^2)} \triangleq g(r, \theta) = \frac{1}{2\pi} C' e^{\frac{A}{2} r^2}$

又因 $g(\infty, \theta) \ll g(0, \theta) \rightarrow A < 0$, i.e. $r \rightarrow \infty$ 时, $g(\infty, \theta) \rightarrow 0$.

有 $f(x, y) \propto \frac{1}{2\pi} C' e^{-\frac{|A|}{2} r^2} \propto N[x, 0, 1] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$
 ~~r~~ $r \triangleq x$



§4.2.2 Maxwell分布律: 理想气体分子速度 \vec{v} 分布概率密度 $f_v(\vec{v}) > 0$

C4-04

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_v(\vec{v}) d\vec{v} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_v(\vec{v}) dx dy dz = 1$$

模型:

① 分子无规则热运动, 各向同性, 分布仅反映速度的模量, 与空间取向无关

$$f_v(\vec{v}) \triangleq f_v(v^2) \quad v^2 \triangleq v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

② 速度矢量分解:

$$f_v(v^2) = f_x(v_x) \cdot f_y(v_y) \cdot f_z(v_z) \quad \text{三分量正交, 相互独立.}$$

③ 空间对气体的运动无特殊取向, i.e. v_x, v_y, v_z 及 \vec{v} 的分布律函数形式应相同

$$f_v(v^2) \triangleq f_x(v_x) \triangleq f_y(v_y) \triangleq f_z(v_z) \triangleq f(v)$$

则有

$$f_v(\vec{v}) \triangleq f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) \triangleq f(v^2) \quad v^2 \triangleq v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

式两边对

$$\text{右边} = \frac{\partial f(v)}{\partial v_x} = \frac{df(v)}{dv^2} \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2v_x \cdot \frac{df(v)}{dv^2} \triangleq \text{左边} = \frac{df(v)}{dv_x} \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

两边除以 $2v_x$

$$\text{左边} = \frac{df(v)}{dv^2} \triangleq \text{右边} = \frac{df(v)}{2v_x dv_x} f(v_y) \cdot f(v_z) = \frac{df(v)}{dv_x^2} \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$$

两边除以 $f(v) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$,

$$\text{左边} = \frac{1}{f(v)} \cdot \frac{df(v)}{dv^2} \triangleq \text{右边} = \frac{1}{f(v_x)} \cdot \frac{df(v)}{dv_x^2} \triangleq -\beta \quad \text{常数, } \beta > 0, \text{负号表示随 } v^2 \text{ 增大而下降}$$

\downarrow v^2 函数 \downarrow v_x 函数

则有 $\frac{df}{f} = -\beta dv_x^2 \rightarrow d(\ln f) = d(-\beta v_x^2) \rightarrow f(v_x) = C \cdot e^{-\beta v_x^2}$
 $f(v_y), f(v_z)$ 具有相同形式
i.e. β 相同



合并可得: $f(\vec{v}) = C \cdot e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = f(v^2)$ C, β 为常数

C4-05

求C与 β : 由归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}) d\vec{v} = 1 = 4\pi \cdot \underbrace{\int_0^{+\infty} C \cdot e^{-\beta v^2} v^2 dv}_{\text{球坐标, } d\Omega \text{ 积掉}} = \underbrace{4\pi \cdot C \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}}_{\text{张云瑞, P128, 表4.3 高斯积分 } n=2} = \underbrace{C \cdot \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2}}_{=1, \text{ 即 } C = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}}$$

则有 $f(\vec{v}) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\beta v^2} = f(v^2)$ ①

利用理想气体的平均动能公式

$$\begin{aligned} \overline{\varepsilon_k} &= \frac{3}{2} kT \triangleq \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m v^2 \cdot f(\vec{v}) d\vec{v} = \frac{1}{2} m \cdot 4\pi \cdot \int_0^{+\infty} \underbrace{v^4}_{\text{表4.3, } n=4} \cdot e^{-\beta v^2} \underbrace{\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2}}_{\text{极坐标, 速度模量}} dv \\ &= \frac{1}{2} m \cdot 4\pi \cdot \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}} = \frac{1}{2} m \cdot 4\pi \cdot \frac{3}{8} \left(\frac{1}{\pi^2 \beta^2}\right)^{1/2} = \frac{3}{4} \frac{m}{\beta} \end{aligned}$$

即有 $\frac{3}{2} kT = \frac{3}{4} \frac{m}{\beta} \rightarrow \beta = \frac{m}{2kT}$

则有

$$\begin{aligned} f(\vec{v}) d\vec{v} &\triangleq f(\vec{v}) d\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} d\vec{v} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) / kT} dv_x dv_y dv_z \quad v_i \in (-\infty, +\infty) \quad i=1, 2, 3 \\ &\triangleq f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) dv \quad \text{分量速度} \\ &= \prod_{i=x,y,z} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{km/m}} \cdot e^{-\frac{v_i^2}{2kT/m}} dv_i \quad f(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2} m v_i^2 / kT} dv_i \\ &\triangleq \prod_{i=x,y,z} N[v_i; 0, kT/m] \end{aligned}$$



模型: 温度 T 热平衡态的理想气体, 分子速度 $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z) \triangleq v_i \in (-\infty, +\infty)$ 随机变量 $i=1,2,3$

C4-06

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

$$= \prod_{i=1}^3 \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{m kT}} e^{-\frac{v_i^2}{2kT/m}} dv_i \triangleq \prod_{i=1}^3 N(v_i; 0, kT/m)$$

i.e. 3维相互独立 Gaussian 分布

$$\mu_i = 0, \sigma_i^2 = kT/m$$

平均速度 $\vec{v} = E(\vec{v}) = ?$

$$\overline{v_x} \triangleq \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}m v_x^2/kT} dv_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}m(v_y^2 + v_z^2)/kT} dv_y dv_z = 0$$

在 $v_x \in (-\infty, +\infty)$ 对称定义域上,
奇函数, 积分=0

2维相互独立, Gaussian, 归一化=1

同理 $\overline{v_y} = \overline{v_z} = 0 \rightarrow E(\vec{v}) = \vec{0}$

i.e. 无规则热运动, 平均速度 $\triangleq \vec{v}$ 的期望=0
无集体平动效应 vs 宇宙速度

随机函数 $\vec{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \triangleq v^2$

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} (v_x - 0)^2 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2}m v_x^2/kT} dv_x \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y) f(v_z) dv_y dv_z}_{\text{正态分布, 归一化=1}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot 2 \int_0^{+\infty} x^2 e^{-\frac{m}{2kT} x^2} dx \cdot 1$$

$$= \frac{kT}{m} = \sigma_i^2$$

表4.3, $n=2, \lambda = \frac{m}{2kT}$
 $\frac{1}{\sqrt{\lambda}} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$

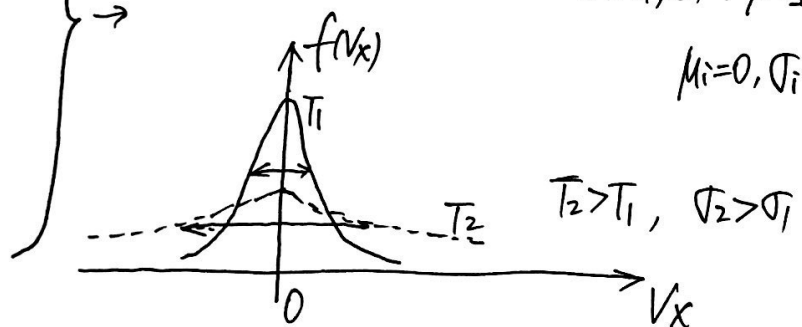
则 $\overline{v^2} = \overline{(\vec{v} - \vec{0})^2} = 3 \overline{v_i^2} = \frac{3kT}{m} \triangleq \sigma_v^2$

定义 均方根速度

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sigma_v \triangleq v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

无规则热运动 \rightarrow 高斯分布 $N(v_i; 0, kT/m)$

$$\mu_i = 0, \sigma_i = \sqrt{kT/m}$$



推论1: 随机函数分子速率 $V = \sqrt{V_x^2 + V_y^2 + V_z^2} \in (0, +\infty)$

$$f_V(V) = \underbrace{\int_n}_{\substack{\text{各向同性} \\ \text{积分} 4\pi}} f(\vec{v}) V^2 dV d\Omega = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT} \underbrace{V^2 dV}_{\substack{\text{速度矢量的模} \\ \text{i.e. 速率}}}$$

归一化, 表4.3, $n=2, \lambda = \frac{m}{2kT}$

$$\int_0^{+\infty} f_V(V) dV = 1$$

$$E(V^2) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} V^4 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT} dV = \frac{3kT}{m} = \overline{V^2} = \overline{(\vec{V} - \vec{0})^2}, \text{表4.3, } n=4, \lambda = \frac{m}{2kT}$$

平均速率

$$\bar{V} = E(V) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} V^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT} dV = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{表4.3, } n=3, \lambda = \frac{m}{2kT}$$

问: $\sigma_V^2 = ?$ 速率 V 的方差

最可(概然)速率

$$\left. \frac{df_V(V)}{dV} \right|_{V_p} = 0 \rightarrow \left[2V + V^2 \left(-2V \cdot \frac{m}{2kT} \right) \right] \cdot e^{-\frac{m}{2kT}V^2} = 0 \rightarrow \left[2 - V^2 \frac{m}{kT} \right] = 0$$

i.e. $V_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

问: 最可速度 $\vec{V}_p = ?$ $\vec{0}!!$

则有

$$\underbrace{V_p}_{\text{最可速率}} : \underbrace{\bar{V}}_{\text{平均速率}} : \underbrace{V_{rms}}_{\text{速度均方根}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} : \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} : \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}$$



小结:

4-089

1. 理想气体分子速度分布假设:

① 各向同性, 线性无关, 速度矢量分解 \rightarrow 相互独立, 形式相同 $f(\vec{v}) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z)$

② 分子平均动能 $\bar{\epsilon}_k = \frac{3}{2}kT \rightarrow$ 归一化条件

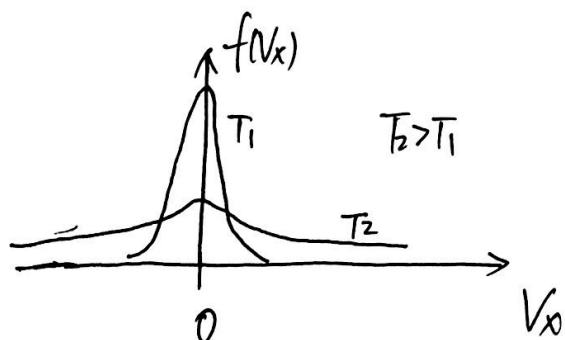
2. 随机变量 $f(x)$ 的特征值

期望 $E(x) \triangleq \mu = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot f(x) dx$ 方差 $D(x) \triangleq \sigma_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 \cdot f(x) dx = E(x^2) - E(x)^2$

3. 分子热运动速度 $\vec{v} \triangleq v_i \in (-\infty, +\infty)$

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

分量速度 $f(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}mv_i^2/kT} dv_i \triangleq N[v_i; 0, kT/m]$



期望 $E(v_x) \triangleq \bar{v}_x = 0$ 无规则热运动

方差 $D(\vec{v}) = \overline{(\vec{v} - \vec{0})^2} = \overline{v^2} \triangleq \sigma_{\vec{v}}^2 = \frac{3kT}{m}$

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{3}\sigma_{\vec{v}}^2 = \frac{kT}{m}$$

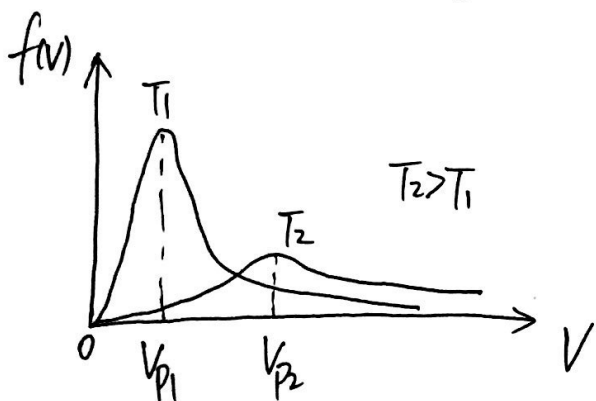
4. 分子热运动速率 $v = \sqrt{\sum v_i^2} \in (0, +\infty)$

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

期望: 平均速率 $E(v) = \bar{v} = \sqrt{\frac{6kT}{\pi m}}$

最可率速率

$$\frac{df(v)}{dv} \Big|_{v_p} = 0 \rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$



4-08b

随机变量	期望 $E(x)$	方差 σ_x^2	特征值
速度 \vec{v} (v_x, v_y, v_z)	$\vec{0}$	$\frac{3kT}{m}$	均方根速率 $v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$
速率 $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$	$\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$	$\frac{(3\pi - 8)kT}{\pi \cdot m}$	平均速率 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 最概速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

三要素

速度分布的方差的平方根 $v_{rms} = \sigma_v = \sqrt{(\vec{v} - \vec{0})^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ ① 最大概率速率 $\vec{v}_p = \vec{0}$

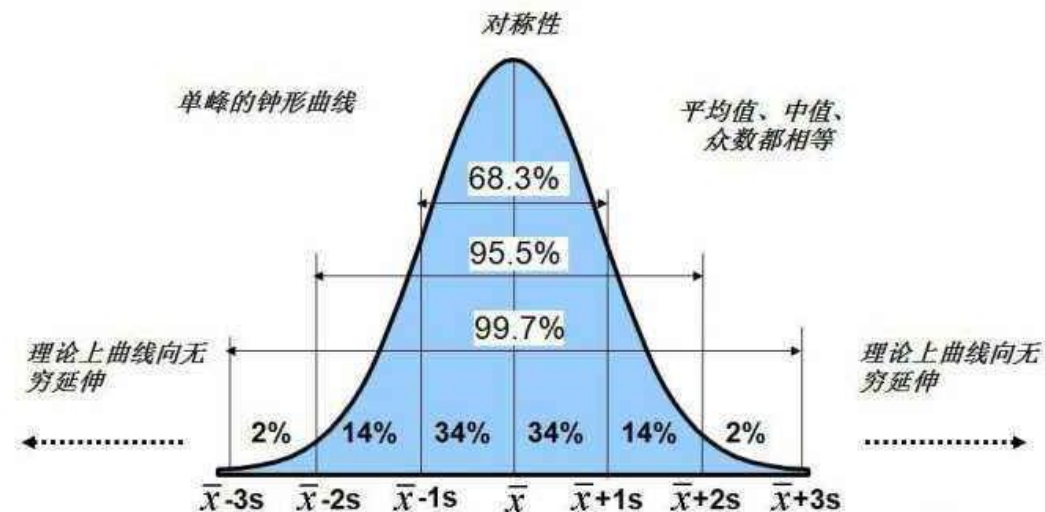
速率的数学期望 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

最大概率速率 $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

都是, 仅是温度 T 的函数.



$$v_{\text{rms}} = \sigma_{\vec{v}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{(\vec{v} - \vec{0})^2} = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$$



《热学》-中国科学技术大学出版社-朱晓东：P80，例2.6

在地球大气层中，大气分子由于热运动而克服地球引力、逸出到太空，这就是地球大气逃逸。在地球表面，气体分子的逃逸必须满足动能与重力势能和等于零，即

$$\frac{1}{2}mv_{\text{R}}^2 + \left(-\frac{GM_{\text{E}}m}{R_{\text{E}}}\right) = 0$$

式中， v_{R} 是地球的大气逃逸速度， M_{E} 和 R_{E} 分别为地球的质量和半径， G 为万有引力常量。从上式解得

$$v_{\text{R}} = \sqrt{\frac{2GM_{\text{E}}}{R_{\text{E}}}} = \sqrt{2R_{\text{E}}g}$$

式中， g 为重力加速度。将数值代入上式可得

$$v_{\text{R}} = \sqrt{2 \times 9.8 \times 6.378 \times 10^6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 11.2 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

例2.6 计算地球表面处氢气和氮气的方均根速率，并讨论气体方均根速率和地球表面处物体的逃逸速度对地球大气的影响，设地球表面温度为 290 K。

解 根据式(2.5.9)，氢气和氮气的方均根速率分别为

$$\sqrt{v_{\text{H}_2}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 290}{2 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 1.9 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\sqrt{v_{\text{N}_2}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 290}{28 \times 10^{-3}}} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 5.08 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

可见，在地球表面，地球大气逃逸速度大于氢气分子和氮气分子的方均根速率。

C4-09

模型与验证: 处于热平衡态(温度T)的理想气体, 分子速度 \vec{v} 分布

$$f(\vec{v}) = \prod_{i=1}^3 N[v_i; 0, kT/m] \equiv \prod_{i=1}^3 f(v_i)$$

$$f(v_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{kT/m}} \cdot e^{-\frac{v_i^2}{2kT/m}}$$

满足:

① $f(\vec{v}) = f(v_x) \cdot f(v_y) \cdot f(v_z) = f(v^2)$ 运动在x,y,z方向上相互独立, 仅与模量 v^2 有关

② $E(\vec{v}) = \vec{0}$, 无规则热运动, 无集体宏观效应, $D(\vec{v}) = \overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$ $v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

③ $\overline{\epsilon_k} \equiv \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$ 构造模型时的归一化条件.

自治性验证:

① 理想气体状态方程, $P = nkT$? 气体分子弹性散射

② 碰撞数 $\Gamma \approx \frac{1}{6} n \overline{v}$? $\frac{v_0}{v} \rightarrow \frac{v_0}{\sqrt{v^2}}$? $\overline{v} \approx \sqrt{\overline{v^2}}$?

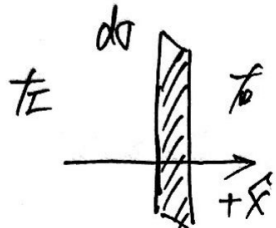
实验设计: ??



§4.24 Maxwell速度分布律的应用.

C4-10

1. 理想气体状态方程: 容器V内, 任取一个面积面元 do , 取其法线方向为 $+x$ 方向



单位时间内, 垂直通过面元 do 的粒子数

$$[n \cdot v_x \cdot do] \cdot f(\vec{v}) d\vec{v}$$

$n = \frac{N}{V}$ 气体分子数密度, 常数

从左 \rightarrow 右气体的动量传递

$$\underline{m v_x \cdot [n \cdot v_x \cdot do] \cdot f(\vec{v}) d\vec{v}} = \underbrace{n \cdot m v_x^2 \cdot do \cdot f(\vec{v}) d\vec{v}}_{\substack{\text{随机变量 } v_x \text{ 的函数}}}$$

弹性散射模型

则从左 \rightarrow 右动量传递的期望值

$$\Delta P_{\text{左} \rightarrow \text{右}} = \underbrace{\int_0^{+\infty} m v_x^2 \cdot n \cdot do \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x}_{\substack{\text{仅考虑从正向 } +x \text{ 飞行粒子的贡献}}} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{m}{2\pi kT} \cdot e^{-\frac{1}{2} m (v_y^2 + v_z^2) / kT} dv_y dv_z}_{\substack{\downarrow \\ 1 \cdot 1 = 1}}$$

从右 \rightarrow 左

$$\Delta P_{\text{右} \rightarrow \text{左}} = \int_{-\infty}^0 m v_x^2 \cdot n \cdot do \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{1}{2} m v_x^2 / kT} dv_x \cdot 1 = -\Delta P_{\text{左} \rightarrow \text{右}}$$

↑
① 被积函数为偶函数 ② 表4.3, $n=2$

面元受左右夹击合力的期望(单位时间)内

$$dF = |\Delta P_{\text{右} \rightarrow \text{左}}| + \Delta P_{\text{左} \rightarrow \text{右}} = 2 \cdot n \cdot m \cdot do \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{4} \left[\pi \frac{(2kT)^{3/2}}{m^3} \right]^{1/2} = n \cdot kT \cdot do$$

则气压

$$P = \frac{dF}{do} = n kT = \frac{N}{V} kT \rightarrow PV = \nu RT$$



扫描全能王 创建

20 泻流:

C4-11a

处于温度 T 热平衡的理想气体, 分子在-特定方向上, i.e. 器壁, \rightarrow

单位时间, 单位面积的碰撞数

$$\begin{aligned} \Gamma &\triangleq n|\vec{V}_x| = n \cdot \int_0^{\infty} V_x \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}mV_x^2/kT} dV_x \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2\pi kT} e^{-\frac{1}{2}m(V_y^2+V_z^2)/kT} dV_y dV_z}_{1} \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot \int_0^{\infty} x \cdot e^{-\frac{m}{2kT}x^2} dx \\ &= n \cdot \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot \frac{1}{2} \frac{2kT}{m} \\ &= n \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{V} \end{aligned}$$

表 4.3, $n=1, \lambda = \frac{m}{kT}, \frac{1}{2\lambda}$

$\bar{V} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 平均速率!!! m, T 已知可计算.

讨论:

① 在-特定方向 x 上投影的总效应, i.e. 统计平均

$$\Gamma \triangleq n|\vec{V}_x| = \frac{1}{4} n \bar{V}$$

$$\textcircled{2} \Gamma = \frac{1}{4} n \bar{V} = \int_0^{\infty} \frac{1}{4} n \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} V \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT} V^2 dV \triangleq \int_0^{\infty} \Gamma'(V) dV$$

碰撞数 $\Gamma'(V)$ 可视为在一个特定方向上, 速率 V 的计数

定义 $F(V) \triangleq \Gamma'(V) / (\frac{1}{4} n \bar{V})$

$$F(V) dV = \frac{4\pi \frac{m}{2\pi kT} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} V^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT} \cdot \left(\frac{\pi m}{8kT}\right)^{1/2} dV}{\frac{1}{4} n \bar{V}}$$

$$F(V) dV = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 V^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT} dV, \quad \int_0^{\infty} F(V) dV = 1 \quad \text{归一化??}$$

特定方向上的分子速率分布

③ 泻流: 在器壁上开细孔

$\phi \sim \lambda \sim 10^{-4} \text{ cm} \rightarrow$ 准直气体分子束流, $+x$
 \downarrow 孔径 \downarrow 分子平均自由程

1934年, 葛正权实验

1956年, Miller & Kusch 测量.



扫描全能王 创建

30. Miller实验: 张民书, P37, 图4.8.

C4-11b

① 实验置于真空容器内进行, $\sim 1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$.

② 原子炉: 钨, 金属钨蒸汽, 870K, $0.4256 \text{Pa} < 1 \text{atm}$, 理想气体

③ 泻流④准直: 在特定方向上, 原子泻流速率 V

④ 选择器: 斜开槽(ϕ), 可转动(ω), 圆柱体 l

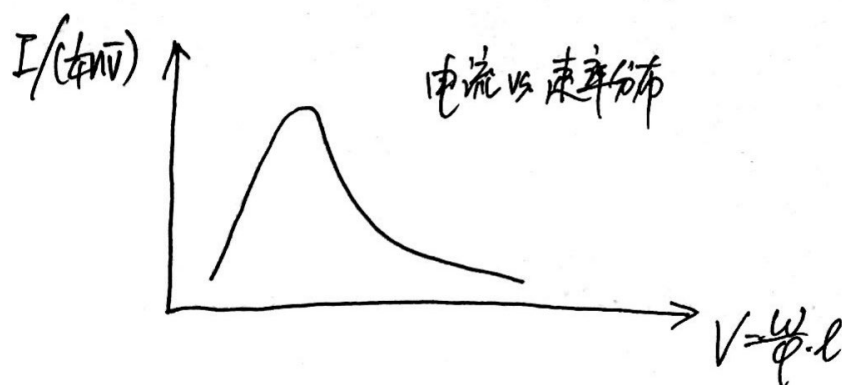
$$\frac{l}{V} = \frac{\phi}{\omega}$$

$\xrightarrow{\text{圆柱长度}}$ $\xrightarrow{\text{圆柱开槽、角位移距离}}$
 \downarrow \downarrow
 泻流速率 可控圆柱转动角速度

i.e. $V = \frac{l}{\phi} \cdot \omega$ 泻流速率测量
选择

⑤ 被 ω 选定的钨原子, 电离 \rightarrow 电流强度

$$I(V)/(4nV) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT} \right)^2 V^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT}$$



应用.

$$I = 4nV \propto \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \propto m^{-1/2}, \quad 2000 \text{ 级泻流 } 235\text{U}/238\text{U} \text{ 同位素分离}$$

朱晓东书, P83



4. 拓展: 测量沿流分子速度分量 $V_x \in (-\infty, +\infty)$

C4-12

金属原子光谱的特征谱线: 波长 λ_0 , 频率 $\omega_0 = \frac{c}{\lambda_0}$ ① 原子静止



原子蒸汽沿流, 速度分量 $V_x \rightarrow$ Doppler 红(蓝)移

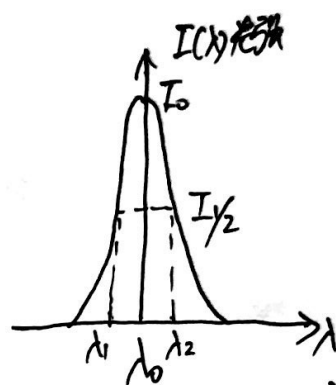
1892年, Michelson 原子气体光谱 Doppler 频移效应.

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{V_x}{c} \quad V_x \in (-\infty, +\infty)$$

← 蓝移, 蓝移
← 红移, 红移

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{\lambda_0}{c} V_x = \frac{V_x}{\omega_0}, \quad V_x = \omega_0 (\lambda - \lambda_0), \quad \lambda = \frac{V_x}{\omega_0} + \lambda_0$$

← 随机变量
← 随机函数



由 $f(V_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}mV_x^2/kT}$

且 $f(V_x)dV_x = I(\lambda)d\lambda$

则光强(随机函数)分布为:

$$I(\lambda) = f(V_x) \cdot \left\| \frac{dV_x}{d\lambda} \right\| = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}m[\omega_0(\lambda - \lambda_0)]^2/kT} \cdot \omega_0 \triangleq I_0 \cdot e^{-\frac{1}{2}m[\omega_0(\lambda - \lambda_0)]^2/kT}$$

$$I_0 \triangleq \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \omega_0$$

半高

$$\frac{I_{1/2}}{I_0} = \frac{1}{2} = e^{-\frac{1}{2}m[\omega_0(\lambda - \lambda_0)]^2/kT} \rightarrow \ln 2 = \frac{1}{2}m[\omega_0(\lambda - \lambda_0)]^2/kT$$

求光强半高对应的波长展宽

$$[\omega_0(\lambda - \lambda_0)]^2 = 2 \ln 2 \cdot \frac{kT}{m}$$

$$\Delta\lambda_{1/2} = (\lambda_2 - \lambda_1)/2$$

可得:

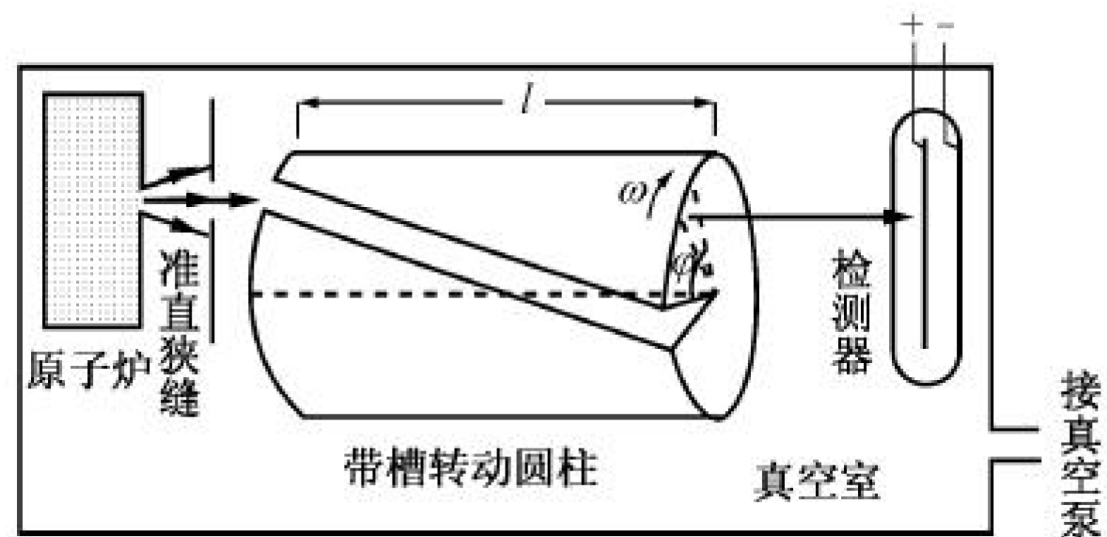
$$\Delta\lambda_{1/2} = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{2 \ln 2} \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2}$$

可测量(左)
可验证(右) ✓



扫描全能王 创建

《热学》（第二版）-科学出版社-张玉民：P137，图4.8



实验置于真空腔中 \rightarrow 原子炉中钿理想气体 \rightarrow 泻流 \rightarrow 滚筒选速器 $[\omega @ l+\phi]$ \rightarrow 电离 \rightarrow 电流强度 $I(v)$

30' 葛正权实验: 张云民书, P136, 图4.7

C4-11C

泻流理想气体分子速率分布

$$F(v)dv = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{KT} \right)^2 \cdot v^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mv^2/KT} dv$$

① 泻流分子速率(已给定) v , 从准直孔 S 入射, 飞行至球壳(静止) P 处的时间 $\Delta t = \frac{D}{v}$ D 为直径

② 球壳以角速度 ω 匀速转动, 击中心 P' 与 P 点间的弧长为 l , Δt 内的角位移

$$\frac{l}{D/2} = \Delta\theta = \omega \cdot \Delta t$$

则有 $\Delta t = \frac{D}{v} = \frac{2l}{\omega} \rightarrow l = \frac{D^2 \omega}{2v} \triangleq \frac{G}{v} \quad G \triangleq \frac{D^2 \omega}{2} \text{ 常数}$

$$v = \frac{G}{l} = l^{-1}$$

随机函数 $f(v)$, 可在距狭弧长为 l 处的粒子沉积, 定义其概率密度为 $g(l)$, 则有

$$F(v)dv = g(l)dl$$

$$g(l) = F(v(l)) \left\| \frac{dv}{dl} \right\| = C \cdot l^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mv^2/KT} \cdot \|(l^{-1})'\| = C' \cdot l^{-5} \cdot e^{-\frac{1}{2}mv^2/KT} \cdot l^{-2}$$

最值问题

$$\frac{dg}{dl} \equiv 0 \propto \left[(-5)l^{-6} + l^{-5} \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{m}{KT} \cdot (-2)l^{-3} \right) \right] \cdot e^{-\frac{1}{2}mv^2/KT} \cdot l^{-2} = 0$$

$$\left[-5 + \frac{m}{KT} l^{-2} \right] = 0 \rightarrow \frac{1}{l_{\max}} \propto \sqrt{\frac{5KT}{m}} \rightarrow v_p = \sqrt{\frac{5KT}{m}}$$

量纲分析

~~$l_{\max} = \sqrt{\frac{5KT}{m}}$~~ 以及 l_{\max} 的位置

~~对应的最大速率 $v_p = \frac{G}{l_{\max}} = \frac{D^2 \omega}{2}$~~



扫描全能王 创建

补充: 概率密度 vs. 积分可积性 vs. 实验观测

CG-12X

概率密度函数

$$f(x) > 0, x \in (-\infty, +\infty)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx = A > 0$$

$$b) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(x)}{A} dx = 1$$

积分:
正定
可积

观测:

随机变量 X vs. 实验测量

模型: 泻流, 热平衡态, 单位时间, 单位面积出射分子数

$$\Gamma = n|\mathbf{V}| = \frac{1}{4}n\bar{V} = \frac{1}{4}n \int_0^{+\infty} V \cdot \underbrace{(4\pi) \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot V^2 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT}}_{\text{理想气体速率分布}} dV > 0 \quad V \in (0, +\infty)$$

$$\begin{aligned} \Gamma / (\frac{1}{4}n\bar{V}) &\equiv 1 \triangleq \int_0^{+\infty} \frac{1}{\bar{V}} 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot V^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT} dV & \bar{V} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \text{ 常数} \\ &= \int_0^{+\infty} \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 \cdot V^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT}}_{\Rightarrow F(V)} dV \end{aligned}$$

热平衡泻流分子速率分布

$$F(V) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 \cdot V^3 \cdot e^{-\frac{1}{2}mV^2/kT} > 0, \quad \int_0^{+\infty} F(V) dV = 1$$

观测: Miller 实验

$$\text{电流 } I = eV, \quad V = \frac{1}{e}I, \quad F(V)dV = g(I)dI \rightarrow g(x \triangleq \frac{I}{e}) = F(V)$$

(随机出射)

讨论: ① $F(V)$ 为可测 (可定义) 概率分布, i.e. 存在 $V_{\text{解}}, \sigma_{\text{解}}, V_p$

② 电流测量为 $F(V)$ 的直接测量, $I = eV$ vs. 高正权?



扫描全能王 创建

34.3 Boltzmann 分布律

C4-13

34.3.1 气体分子在保守力场中的分布

引子: 观测, 气压随海拔高度 z 的上升而下降, 海拔每上升 10 米 \leftrightarrow 气压下降 100 Pa
① $z < 3000$ 米

模型: 理想气体 (ideal) 压强

$$P = n \cdot k \cdot T$$

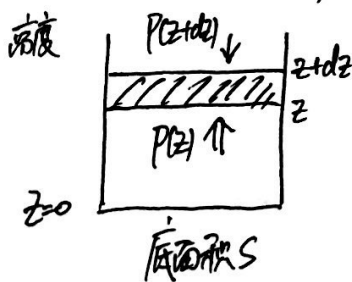
\downarrow 气压 $P(z)$ \downarrow 分子数密度 $n(z)$ \downarrow 气温 T , 不考虑海拔温差

z 为气体分子在重力场中的高度 $(0, +\infty)$

i.e. n 不再是简单常数, 而视为 z 的函数

即有 $P(z) = n(z) \cdot k \cdot T \rightarrow$ 全微分 $dp = k \cdot T \cdot dn$ ①

微体积元的受力平衡



$S \cdot dz$ ② z 体积元受力

$$P(z+dz) \cdot S + m \cdot g \cdot S \cdot dz \cdot n(z) = P(z) \cdot S$$

$$P(z+dz) - P(z) \triangleq dp = -mg \cdot n(z) \cdot dz$$
 ②

①②联立, 则有

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} \cdot dz$$

重力加速度 g 改变可忽略

$$n(z) = n_0 \cdot e^{-mgz/kT}$$

$n_0 \triangleq n(0)$, 地表分子密度, 可测量, 视为常数.

总分子数

$$N = \int_0^{+\infty} n(z) \cdot dz = n_0 \int_0^{+\infty} \frac{kT}{mg} d(e^{-\frac{mg}{kT}z}) = n_0 \cdot \frac{kT}{mg} \cdot e^{-x} \Big|_0^{+\infty} = \frac{kT}{mg} n_0$$

例: 张卫平, P139, Eq (4.3.4-6), 等温气压公式 \rightarrow 测量海拔高度 z



扫描全能王 创建

即在恒定气温(T)下, 气体分子(m)在重力场中, 随高度 $z \in (0, +\infty)$ 的概率分布

C4-14

$$f(z) = \frac{n(z)}{N} = \frac{mg}{KT} \cdot e^{-mg/KT \cdot z}$$

与 n_0 无关!!!

$$= \frac{1}{KT/mg} \cdot e^{-mg/KT \cdot z}$$

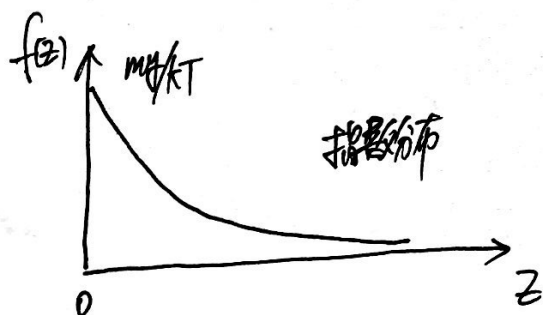
$$\int_0^{+\infty} e^{-mgz/KT} dz = \frac{KT}{mg}$$

$$= \frac{1}{\int_0^{+\infty} e^{-mgz/KT} dz} \cdot e^{-mgz/KT}$$

重力场定义 $\varphi(z) \triangleq mgz$

$$= \frac{1}{\int_0^{+\infty} e^{-\varphi(z)/KT} dz} \cdot e^{-\varphi(z)/KT}$$

↓ 归一化系数



$$f(z; T) = \frac{1}{\int_0^{+\infty} e^{-\varphi(z)/KT} dz} \cdot e^{-\varphi(z)/KT} \quad \begin{cases} f(z) > 0 \\ \int_0^{+\infty} f(z) dz = 1 \end{cases}$$

推广: 温度为 T 的理想气体, 其平衡态处于保守力势场 $\varphi(\vec{r})$ 中, 分子空间分布概率

$$f_B(\vec{r}) = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varphi(\vec{r})/KT} d\vec{r}} \cdot e^{-\varphi(\vec{r})/KT} = \frac{n(\vec{r})}{N}$$

其中: 分子数密度 $n(\vec{r}) = n_0 \cdot e^{-\varphi(\vec{r})/KT}$, 总分子数 $N = \int_{-\infty}^{+\infty} n(\vec{r}) d\vec{r}$

n_0 为分子势能 $\varphi=0$ 处的分子数密度



例: 旋转体中的粒子系统, "离心机"

C4-15

$$\text{惯性力 } \vec{F}_{\text{离}} = m \frac{v^2}{r} \vec{r} = m \omega^2 \vec{r}$$

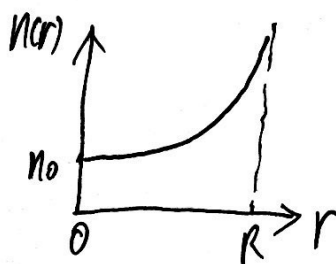
$v=r\omega$, \vec{r} 为径的矢量, ω 为旋转角速度(常数)

$$\vec{F} = -\nabla V, \quad V = -\int \vec{F} d\vec{r}$$

$$|1| \quad \epsilon_p(r) = -\int_0^r m \omega^2 x dx = -\frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

旋转系统中的粒子数分布

$$n(r) = n_0 \cdot e^{\frac{m \omega^2 r^2}{2kT}}$$



$n_0 = n(0)$ 转动轴处的粒子密度

"气压" (类似 Eq(4.3.4))

$$p(r) = n(r) \cdot kT = n_0 kT \cdot e^{\frac{m \omega^2 r^2}{2kT}} \equiv p_0 \cdot e^{\frac{m \omega^2 r^2}{2kT}} \quad p_0 \text{ 为系统在转动轴处气压}$$

讨论: 旋转体系中, $n(r), p(r) \propto e^{r^2}$, 台凡、龙卷风、飓风的"眼", quiet.



§4.3.2 Maxwell-Boltzmann 联合分布

C4-16

处于温度 T 的热平衡态体系中的微观粒子, 其速度 \vec{v} 分布服从 Maxwell 分布律

$$f_M(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{1}{2}m\vec{v}^2/kT} \triangleq \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{\epsilon_K}{kT}} \quad \vec{v}^2 \triangleq v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$$

$$\epsilon_K = \frac{1}{2}m\vec{v}^2$$

单原子平动动能

同时, 如体系处于势能场中, 则其位置 \vec{r} 服从 Boltzmann 分布

$$f_B(\vec{r}) = C_0 \cdot e^{-\frac{\epsilon_P(\vec{r})}{kT}}$$

e.g. 重力场 $\epsilon_P(z) = mgz$ 有心力场

经典力学中, 微观粒子运动状态由其位置 \vec{r} 、动量 $m\vec{v}$ 完全描述, i.e. \vec{r} 与 \vec{v} 互相独立.

则完全确定平衡态 T 中的分子相空间 (\vec{r}, \vec{v}) 分布, 服从

$$f_{MB}(\vec{v}, \vec{r}) = f_M(\vec{v}) \cdot f_B(\vec{r}) = C_0 \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_K + \epsilon_P}{kT}}$$

讨论:

① 热平衡态温度 T/kT , 是对分子“总机械能” $\triangleq (\epsilon_K + \epsilon_P)$ 的整体度量.

② 动能项 ϵ_K 包括平动 $\frac{1}{2}m\vec{v}^2$ (点粒子), 以及其它可能的 振动/转动形式能量

↓
分子有结构

③ 势能项 ϵ_P 包括平直空间势能及其它形式势能



§4.4 能量均分定理:

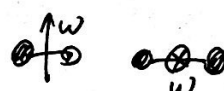
C4-18

1° 自由度: 完全描述一个力学体系, 所需要的最少的、相互独立参数的数目 D.O.F

Degree of Freedom

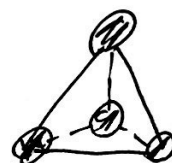
平衡态气体分子, 在不考虑重力场影响下, i.e. 空间分布均匀

描述自由热运动各类动能所需的自由度 ϵ_k

分子	质心平动 ϵ	转动 ϵ	相对振动 ϵ (简谐近似)
单原子分子 $n=1$ ①	3	0	0
双原子分子 $n=2$ ② ③	3	2 	1 i.e. $(3n-5)$
多原子分子 $n \geq 3$	3	3	$(3n-6)$

$D.O.F \leq 3 \times n$

在体: 3平动 + 3转动
约束



2° 能量均分定理:

平衡态 (温度 T), 熵值最大, 系统最为无序, i.e. 每个自由度都平权, 具有相等的平均热运动动能.

$$\Delta E \triangleq \overline{\left(\frac{1}{2} m \vec{V}^2\right)} = \frac{1}{2} m \overline{V^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

热力学量, 与具体分子的结构无关

$$\overline{V_x^2} = \frac{k_B T}{m}$$

$$\Delta E = \frac{1}{2} k_B T$$



CG-19

$\vec{L} \rightarrow$ 角动量: 转动动能 + 描述旋转, 双参数描述
 \downarrow \downarrow
 速度 相对位置

$$U = N_A \cdot \bar{\epsilon} = (t + r + 2s) \cdot \frac{1}{2} N_A \cdot k_B T = \frac{1}{2} (t + r + 2s) R T$$

$$C_{vm} = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2}(t+r+2s) \cdot R$$

$$k_B = 10^{-4} \text{ eV/K}$$

气体温度 T	可“打开”的自由度	力学描述
20K 低温	平动 $t=3$	经典点粒子, 刚体
273K 常温 ↓ 室温	平动 ⊕ 转动 $t+r$	<p>分子原子转动能量量子化, 例 H_2, $\epsilon_r = \frac{h^2}{4I} l(l+1)$ 能量比</p> <p>$k_B T \geq \Delta \epsilon_r$, 才能解冻转动 $\sim 10^{-2} \text{eV}$</p> <p>$T_r \geq \frac{\Delta \epsilon_r}{k_B} \sim 177 \text{K}$ 室温为高温</p>
↑∞ 超高温 ↓ >1000°C	平 ⊕ 转 ⊕ 振 $t+r+z$	<p>分子原子振动能量量子化 $\epsilon_s^n = (n + \frac{1}{2}) h \nu$ $n=0, 1, 2, \dots$</p> <p>原子间振动频率 $\nu \sim 10^{14} \text{Hz}$ 振动模数</p> <p>$\Delta \epsilon_s \sim 10^{-1} \text{eV}$</p> <p>$T_s \geq \frac{\Delta \epsilon_s}{k_B} \sim 1 \times 10^3 \text{K}$</p>

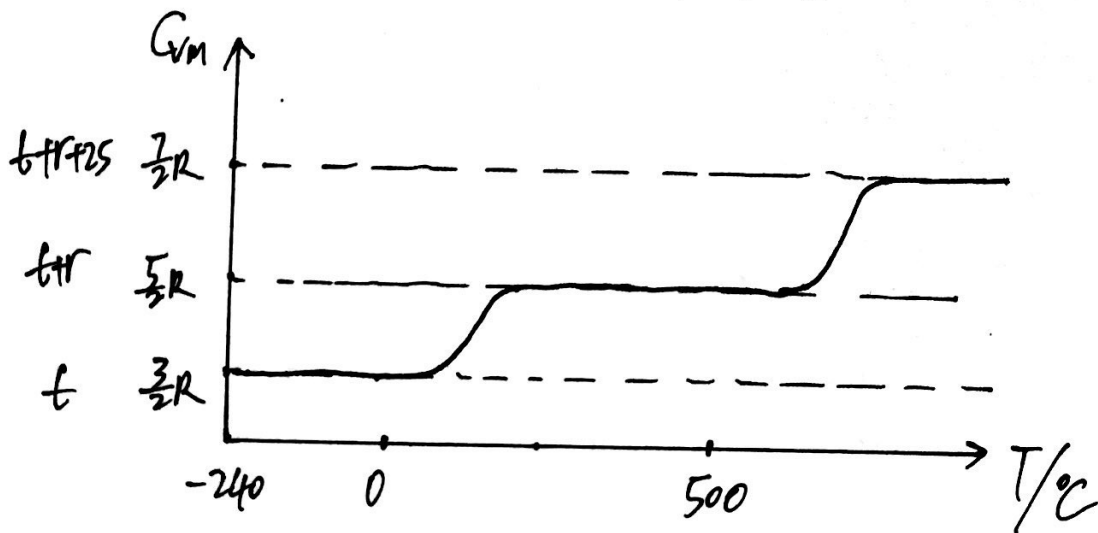


例1: 室温~290K下, 不同气体的热容: "平+转"打开, "振"冻结

	自由度 $t+R$	C_{Vm}
单原子分子 $n=1$ Ar	3	$\frac{3}{2}R$
双原子分子 $n=2$ H ₂	3+2	$\frac{5}{2}R$
多原子分子 $n=3$ CH ₄	3+3	$\frac{6R}{2}=3R$

例2: 双原子分子 H₂, 在不同温度下的热容 C_{Vm}

$$n=2 \rightarrow t=3, r=2, S=3n-5=1$$



选取 $r_0=0$ 为势能零点, 离心机为高 h . 内外径 a, b 的圆盘. 共注入 N_1 个 m_1 粒子, N_2 个 m_2 粒子.

$$N(r) = n_0 e^{\frac{1}{2} m \omega^2 r^2 / kT} \Rightarrow \int_a^b n_0 e^{\frac{1}{2} m \omega^2 r^2 / kT} \cdot 2\pi r dr = N$$

$$\Rightarrow \int_a^b \pi n_0 e^{\frac{1}{2} m \omega^2 r^2 / kT} dr^2 = \frac{2\pi n_0 kT}{m \omega^2} e^{\frac{1}{2} m \omega^2 r^2 / kT} \Big|_a^b = N.$$

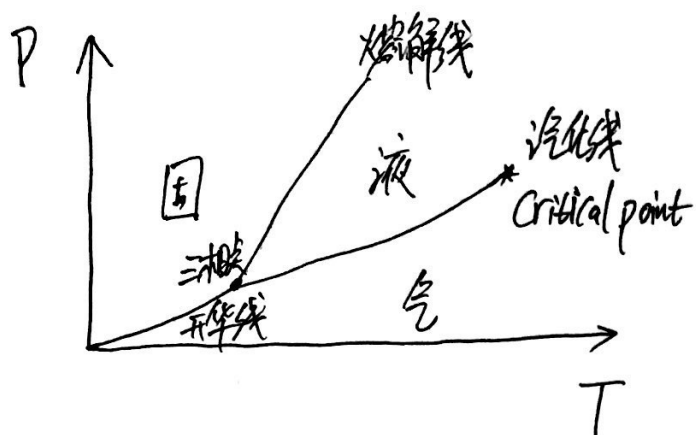
$$\Rightarrow n_0 = \frac{m \omega^2 N}{2\pi kT} \cdot \left[e^{\frac{1}{2} m \omega^2 b^2 / kT} - e^{\frac{1}{2} m \omega^2 a^2 / kT} \right]^{-1}.$$

$$\text{则 } r \text{ 处 } \frac{n_1(r)}{n_2(r)} = \frac{m_1 N_1}{m_2 N_2} \cdot \frac{\left[e^{\frac{1}{2} m_2 \omega^2 b^2 / kT} - e^{\frac{1}{2} m_2 \omega^2 a^2 / kT} \right]}{\left[e^{\frac{1}{2} m_1 \omega^2 b^2 / kT} - e^{\frac{1}{2} m_1 \omega^2 a^2 / kT} \right]} \cdot \exp \left[\frac{1}{2} (m_1 - m_2) \omega^2 r^2 / kT \right].$$

Chapter 6 固液气与相变

C6-01

物质三态



① 固体: 分子间距 \sim 分子尺度
 $10^{-10} \text{ m}, 1 \text{ \AA}$

$$n_{\text{固}} = \frac{1 \text{ cm}^3}{(1 \text{ \AA})^3} = \frac{10^{-6}}{10^{-30}} / \text{cm}^3 = 10^{24} / \text{cm}^3$$

② 气态:

$$n_{\text{气}} \sim 10^{-4} - 10^{-3} n_{\text{固}}$$

③ 液态:

$$n_{\text{气}} < n_{\text{液}} < n_{\text{固}}$$

物态: 分子热运动 vs. 分子间相互作用

① 气态: 自由分子热运动动能

② 固、液: 分子间相互作用, "分子力"

动能 vs. 势能
 E_k vs. E_p



扫描全能王 创建

§6.1.1: 固体, 简单均匀, 周期性 \rightarrow 晶体

1° 凝聚态:

晶体
“经典”狭义固体

① 微观:

“原子”团簇, 周期性空间结构 \leftrightarrow 宏观: 晶面角守恒定律

eg. 面心立方 Cu, Ni } 晶格
体心立方 CsCl }

1669年, N. Steno
“摔碎”的水晶、金刚石、黄铁矿

石英: m-m $60^\circ 0'$

m-r $38^\circ 13'$

1912, 劳厄 M. Von Laue

X-ray衍射, “倒格子”, 长程有序

② 宏观各向异性: eg. 弹性模量, 断裂抗力, 热膨胀系数
导热性, 电阻率, 极化率(磁化)

③ 熔点, i.e. 存在熔解热!!

非晶: 短程有序, 黏滞系数极大, 不流动的液体, eg. 玻璃, 沥青, “软物质”



C6-02b

⑤ 液气三态都可以在平衡态(温度T)

1°. 能量均分定理:

热平衡态体系中, 分子任意一种可存在的自由度之间相互平等

热运动平均能量表述 $\Delta E = \frac{1}{2} kT / \text{自由度}$

2°. 理想气体:

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

\downarrow \downarrow \downarrow
 平动 转动 简谐振动
 2自由度

, 则 1mol 气体

$$U = N_A \cdot \bar{\epsilon}$$

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2} R (t + r + 2s) \quad R = N_A \cdot k_B$$

3°. 固体: 狭义 \rightarrow 晶体 ① 周期性原子排列 $t=r=0$, 仅有 s -振动自由度

② 各向异性

③ "熔解热"



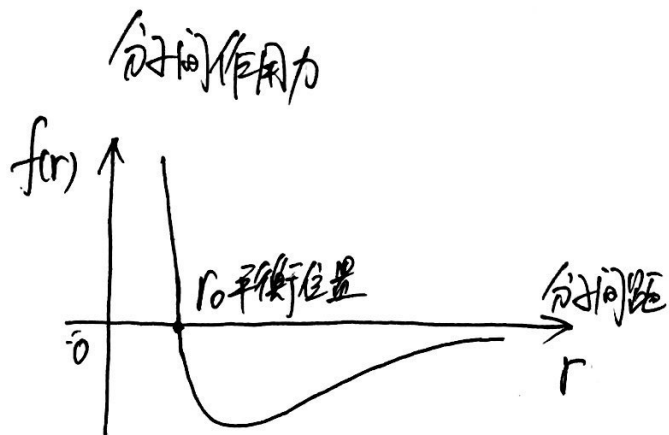
扫描全能王 创建

结合能与平衡位置:

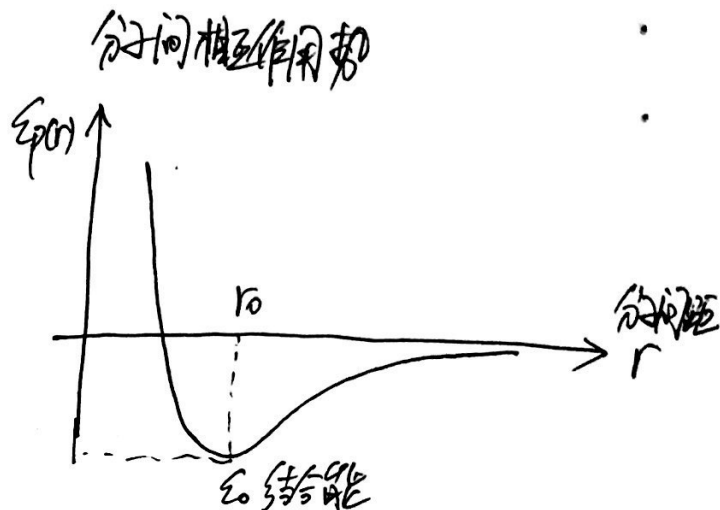
Ch-03



$+\vec{r}$ 斥力, $-\vec{r}$ 引力



$f(r_0) = 0$, $f(r) \rightarrow +\infty$ 斥力
 $f(\infty) \rightarrow 0$ 引力



$$\epsilon_0 \triangleq \left[\frac{d\epsilon_p(r)}{dr} \right]_{r_0} = 0 = \epsilon_p(r_0), \text{ 势能最小值}$$

体系处于平衡位置 r_0 最稳定
 分子间相互作用位置

讨论

① 气体: $\epsilon_k = \frac{1}{2}kT \gg \epsilon_0$, 气体分子自由“热运动” $k_B \sim 10^{-2} \text{ eV/K}$

② 固体: $\epsilon_0 \gg \frac{1}{2}kT$. 例: 固体 $\epsilon_0 \sim 1 \text{ eV}$, 热平衡态 $\frac{1}{2}kT @ 300\text{K} \sim 10^{-2} \text{ eV}$
 结合能 (室温下)

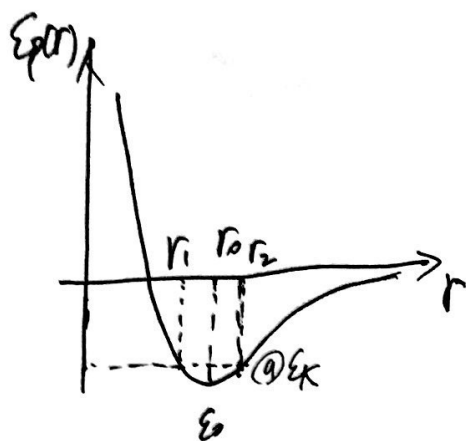
固体分子仅在平衡位置 r_0 附近作“热振动”, 振动自由度 $\sim \frac{1}{2}kT$
 能量均分



扫描全能王 创建

简谐振动. 在平衡位置 r_0 附近, 势能曲线对称

16-04



抛物线方程近似

$$E_p(r) \approx K \cdot (r - r_0)^2 + E_0$$

曲线开口
K > 0
向上

极小
平衡点

平衡点
势能

上下对称

简谐振动
!!

例:

① 弹簧: $f = -kx$, $k > 0 \rightarrow$ 弹性势能

$$V_k(x) = -\int f(x) dx = \frac{1}{2} kx^2 \quad \text{抛物线方程}$$

② 简谐振动

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{dt^2} = -X \quad (\text{方程}) \\ X = \cos t \quad (\text{解}) \end{cases} \xrightarrow{\text{类比}} \begin{cases} f = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \\ X = a \cdot \cos(\omega_0 t + \phi) \end{cases} \quad \omega_0 \text{ 频率, } a \text{ 振幅, } \phi \text{ 初相位.}$$

$$\begin{aligned} \text{则有} \quad \frac{dx}{dt} = X' &= -a \sin(\omega_0 t + \phi) \cdot \omega_0 \\ \frac{d^2x}{dt^2} = X'' &= -a \cos(\omega_0 t + \phi) \omega_0^2 = -\omega_0^2 \cdot X \\ m(-\omega_0^2 \cdot X) &\triangleq -kx \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \frac{dx}{dt} = X' &= -a \sin(\omega_0 t + \phi) \cdot \omega_0 \\ \frac{d^2x}{dt^2} = X'' &= -a \cos(\omega_0 t + \phi) \omega_0^2 = -\omega_0^2 \cdot X \\ m(-\omega_0^2 \cdot X) &\triangleq -kx \end{aligned}} \right\} \rightarrow k = m\omega_0^2 > 0.$$

③ 机械能守恒:

$$\begin{aligned} \text{势能 } E_p(r) &\triangleq V_k(x) = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\omega_0^2 \cdot a^2 \cos^2(\omega_0 t + \phi) \\ \text{动能 } E_k(r) &\triangleq \frac{1}{2} mV^2 = \frac{1}{2} m(X')^2 = \frac{1}{2} m\omega_0^2 \cdot a^2 \sin^2(\omega_0 t + \phi) \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} E_p(r) &\triangleq V_k(x) = \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\omega_0^2 \cdot a^2 \cos^2(\omega_0 t + \phi) \\ E_k(r) &\triangleq \frac{1}{2} mV^2 = \frac{1}{2} m(X')^2 = \frac{1}{2} m\omega_0^2 \cdot a^2 \sin^2(\omega_0 t + \phi) \end{aligned}} \right\} \rightarrow \begin{aligned} E_p + E_k &= \frac{1}{2} m\omega_0^2 a^2 = \text{constant} \\ &\text{不随时间变化} \\ \text{i.e. 一个简谐振动模, 2个自由度} \end{aligned}$$



扫描全能王 创建

晶格振动: 原子在平衡位置 r_0 附近, 三维简谐振动

$N_{\text{dof}} = 3 \times 2 = 6$ 模式 i.e. 无约束的
 $\Delta E = \frac{1}{2} kT$ 在体平动、转动

固体内能
(金属单晶)

$U_A = N_A \cdot \frac{1}{2} kT \cdot 6 = 3 N_A \cdot T = 3RT$

固体比热

$C = \left(\frac{dU}{dT} \right)_P = 3R \approx 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

张书 P182, 表 6.1

→ Dulong-Petit 定律

仅在温度充分高的条件下成立。

① 对于单晶金属, 300K 室温即足够高

② 脱离晶体有序性刚性束缚, 发生热
rigidity 振动

全. 热膨胀: 势能曲线的非对称效应。

能量守恒 $\epsilon_k(r_1) + \epsilon_p(r_1) = \epsilon_k(r_2) + \epsilon_p(r_2)$

温度升高, 动能增大, 势能非对称
效应显著

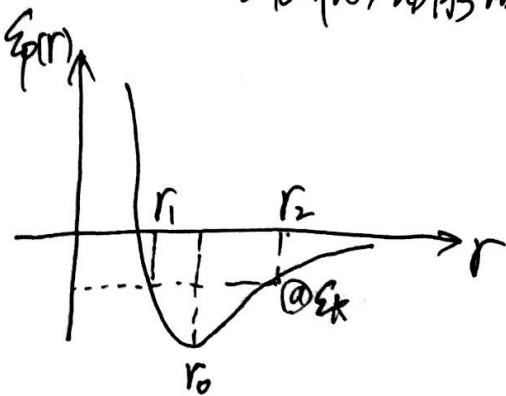
→ $r_2 - r_0 > r_0 - r_1$
 $r_2 + r_1 > 2r_0$

则平均距离 (分子间)

$\bar{r} = \frac{r_1 + r_2}{2} > r_0$ 膨胀

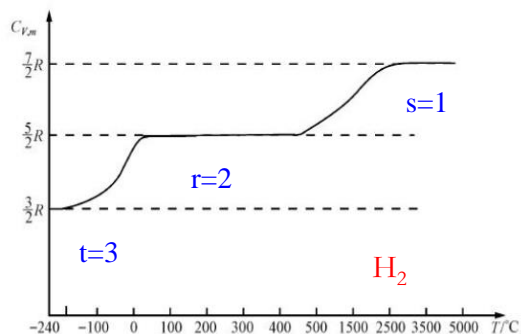
5. 吸热热容升高
时发生

3. ④ 同时发生
不同模型理解

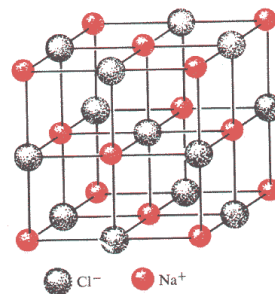


热平衡态 vs 能量均分

- 热平衡态, 粒子自由度 $n_{\text{dof}} = (\text{平动}t + \text{转动}r + \text{振动}2s)$ 平权, 能均分 $\Delta E = \frac{1}{2}k_B T$, 体系 $U = n_{\text{dof}} \cdot \Delta E$, 比热 $c_a = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_a$



理想气体: c_v 台阶模式 @ 分子间弹性散射

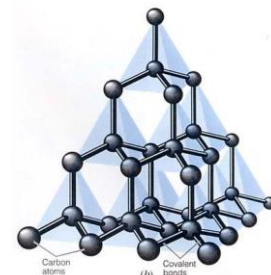


单原子固定在平衡位置 r_0

$$t = r = 0$$

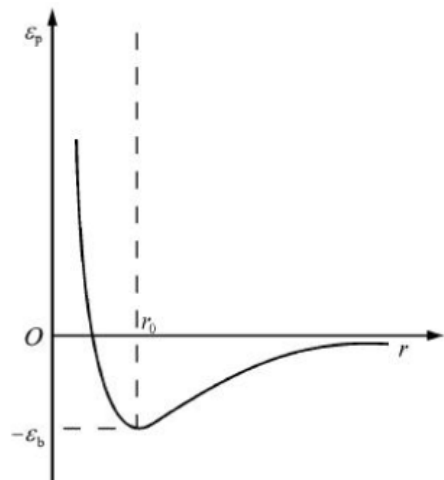
$$s = 3$$

(高温下xyz平权)



“金属”固体: $c_p \approx 3R$ @ 原子在lattice平衡位置附近振动

- 分子动能 $\varepsilon_k(v) = \frac{1}{2}mv^2$ 与 简谐势能 $\varepsilon_p(r) = \frac{1}{2}ar^2$ @ 原子在晶格势场平衡位置 r_0 附近



牛顿力学: 受力 vs 势场 $\rightarrow \varepsilon_p(r) + \varepsilon_k(v) \rightarrow$ 广义坐标与速度 (x, \dot{x}) @ 分析力学

能均分要求: 所适用的简并态 (自由度), 其能量项必须是自由度的平方项。势能或相互作用, 只有在可写成坐标的平方项情况下, 才满足能量均分定理。这可由玻尔兹曼分布推出。

§ 6.1.2 液体

6-06

简介: ① 各向同性

② 固液转化, 体积改变10%, 液体分子间距平均值估计

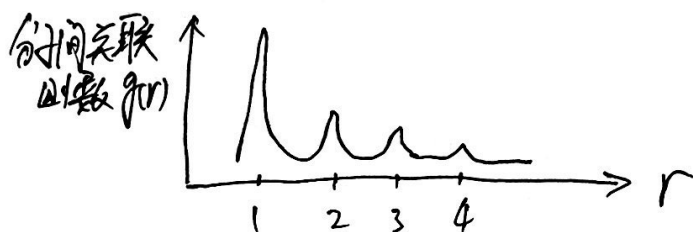
$$\bar{r}_{\text{液}} = \left(\frac{1}{n_{\text{液}}} \right)^{1/3} = \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{1/3}$$

$$n = \frac{\rho}{M} N_A \quad \text{e.g. 水}$$

液态 $\sim 3 \times 10^{-10} \text{ m}$

固态(冰) $\sim 1 \text{ \AA}$

③ 短程有序: 有效范围 3-4d,



d 为分子有效直径.

测量 x-ray 衍射 (液态金属)

$$S(k) - 1 = \rho \cdot \int [g(r) - 1] \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad \text{波矢 } \vec{k} \text{ 动量空间}$$

"倒格子"
Fourier 变换

④ 流动性: 设液体分子在平衡位置处振动

$$\text{振动周期 } \tau_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$$

$$\text{定居时间 } \tau = \tau_0 \cdot e^{E_p/kT} \gg \tau_0 \quad \text{[时间后, 分子迁移]}$$

其中: E_p 为短程有序势垒, 分子间相互作用强 (束缚势大), 则 τ 长

$$\left. \begin{array}{l} \text{液体 } E_p \gg kT \\ \tau \gg \tau_0 \end{array} \right\} \rightarrow \text{e.g. 振动频率 } \omega_0 \sim 10^{14} \text{ Hz} \\ \text{迁移频率} \sim 10^{10} \text{ Hz (液体流动)}$$

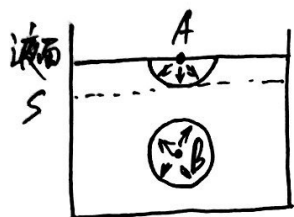
另, $E_p \sim kT$ 分子热运动, 如高温 T, 运动能大, 则 τ 小, 流动性好



扫描全能王 创建

2. 液气接触面:

液体分子间相互吸引力的力程 $\sim 1\text{nm} \gg$ 分子间斥力力程 \sim 分子有效直径 $\sim 1\text{\AA}$
 \downarrow
 表面层.



内部的B, 受合力为0, 平衡: S为半径, 4π 总效应

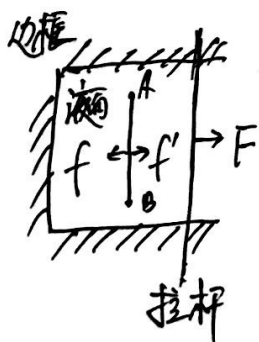
表面分子A, 受吸引力: S为半径, $\sim 2\pi$ 总效应

① 法向分量: 改变液面附近分子浓度 $n(z)$ 、分子间距 $d(z)$

i.e. 法向分量向下的力, 被下层分子斥力抵消.

② 切向分量 \rightarrow 分子间相互吸引力, 液面“收缩”, i.e. 表面张力

表面张力: 气液表面层分子间相互吸引力的切向分量.



“表面” $\sim 1\text{nm}$

① 内部线段AB, $f=f'$, 作用力与反作用力平衡, 液面无宏观“流动”

② 线段AB长记为 l , 则

$$f \triangleq \sigma \cdot l$$

表面张力系数 $[\sigma] = [F/l] = [E^2]$

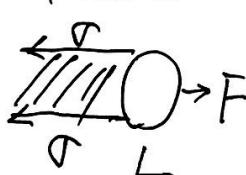
③ σ 测量: 在外部恒力 F 作用下, 拉伸液膜 L

$$F = 2f' = 2 \cdot \sigma \cdot L$$

液膜厚度 $0.1\text{mm} \sim 10^{-4}\text{m}$

表面层厚 $1\text{nm} \sim 10^{-9}\text{m}$

\rightarrow 2个自由表面



$$\text{则 } \sigma = \frac{F}{2 \cdot L}$$



讨论:

6-07b

1. 表面张力系数 σ 的含义:

① $\sigma = f/l$ 液体表面单位长度线段两次液体分子间的相互吸引力

$$\textcircled{2} \sigma = \frac{F}{2 \cdot L} = \frac{F \cdot \Delta x}{2L \cdot \Delta x} = \frac{\Delta W}{\Delta S} \quad \Delta x \text{ 为拉杆作用下的位移}$$

i.e. 使液体表面积增大一个单位, 外力所需作的功 ΔW

$$\textcircled{3} \underbrace{\Delta W}_{\text{作功}} = \underbrace{\Delta E}_{\text{能量}}, \text{ 即 } \sigma = \frac{\Delta E}{\Delta S} \quad \text{i.e. 液体表面增加一个单位, 表面自由能密度的增量}$$

\downarrow
势能. e.g. 弹簧

2. σ 性质:

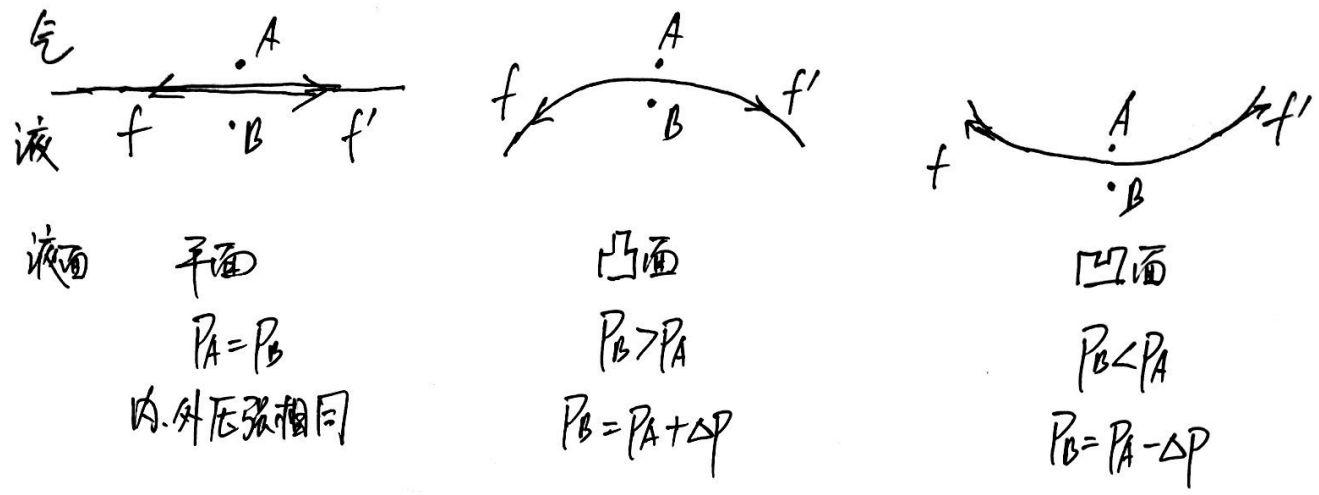
- ① σ 由液体分子性质决定, r 大, 分子间相互作用力(吸引力)强, σ 大
- ② σ 与液体表面大小无关 (单位化)
- ③ σ 随温度上升而减小, 升温 \rightarrow 膨胀 $\rightarrow r$ 变大 $\rightarrow \sigma$ 下降.

$$\text{e.g. } \sigma(t) = \sigma_0 - \beta \cdot t \quad t \text{ 摄氏度}$$

$$\sigma_0 = \sigma(t=0^\circ\text{C})$$

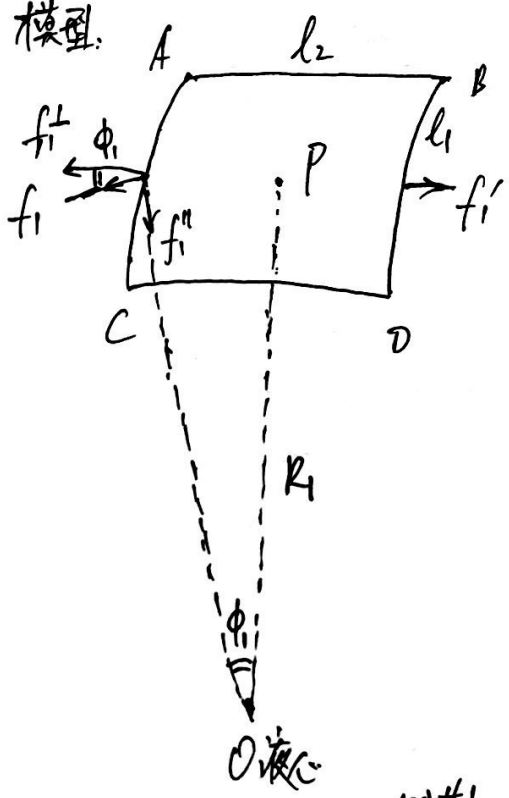


三. 曲面液体表面: 设A、B为无限接近液面的外、内2点



ΔP 来源: 表面张力 $f = \sigma \cdot l$, 在曲面上形成一个附加压强 ΔP

模型:



凸液面 ABCD, 中心为 P 点, 弧长 $AB = CD \equiv l_2$
 $AC = BD \equiv l_1$
 面积 $\Delta S = l_1 \cdot l_2$

弧 AC 受指向外部的表面张力

$f_1 = \sigma l_1$ 对液心 O 点的矢径 R_1 , 沿其方向分解

$$\begin{cases} \perp \text{径矢 } R_1, f_1^\perp = -f_1'^\perp, \text{抵消} \\ \parallel \text{径矢 } R_1, f_1'' = f_1''' , \text{加强} \end{cases}$$

其中

$$f_1'' = f_1 \cdot \sin \phi_1 = f_1 \cdot \frac{l_2/2}{R_1} = \frac{\sigma l_1 l_2}{2R_1} = \frac{\sigma \cdot \Delta S}{2R_1}$$

则有 弧 AC 与弧 BD 对液面 ΔS 施加力 f_1, f_1' , 引起的附加压强

$$\Delta P_1 = \frac{2f_1''}{\Delta S} = \frac{\sigma}{R_1}$$



6-086

同理, 弧AB与弧CD对液面△S施加指向外部的力 \vec{f}_2, \vec{f}_2' , 引起附加压强

$$\Delta P_2 = \frac{\sigma}{R_2} \quad R_1 \neq R_2$$

对任意曲面元, 数学上, 有正交弧曲率半径 R_1, R_2 , 则附加压强

$$\Delta P = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \cdot \sigma \quad \text{Laplace公式}$$

例: 肥皂泡

A 外, 大气压 P_0

模型: 球面, $R_1 = R_2 \equiv R$, 外部A处压强 $P_A = P_0$ (大气压)

求: 内部C处气压 $P_C = P_{\text{内}} = ?$



解: 液膜内点B, 对外点A成凸面, 对内点C成凹面

$$\left. \begin{array}{l} \text{A} \\ \cdot \\ \text{B} \end{array} \right\} P_B = P_A + \Delta P = P_0 + \sigma \frac{2}{R}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{C} \\ \cdot \\ \text{B} \end{array} \right\} P_C = P_B + \Delta P = P_0 + \sigma \frac{2}{R}$$

$$\rightarrow P_C = P_0 + 2 \cdot \Delta P$$

$$\Delta P_{\text{内外}} = P_C - P_A = \frac{4\sigma}{R}$$



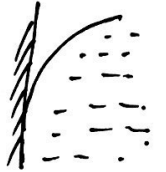
扫描全能王 创建

4. 固液接触面. 附着层, i.e. 固-液分间. 液体分间吸引力的抗衡 \Rightarrow "浸润" 6-09

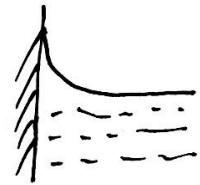
固液分间吸引力 vs. 液体内部分间相互吸引
附着力 内聚力

如果:

① $P_{液} > P_{固}$, 液-液内聚力 $>$ 固液附着, 合力指向液体内部, 附着面收缩 } \rightarrow 不浸润
eg. 汞 @ 玻璃
接触面液体分子所受合力

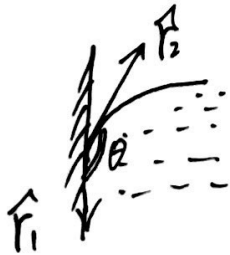


② $P_{固} > P_{液}$ 附着力 $>$ 内聚力, 合力指向固体, 附着面扩展 } \rightarrow 浸润
eg. 水 @ 玻璃
液体外部



接触角 θ : 固体表面切线 vs 液体附着面切线 夹角
指向液体内部 F_1 指向液面方向 F_2

不浸润, $\theta > 90^\circ$ 凸液面, $\theta \rightarrow \pi$, 完全不浸润, "汞珠"



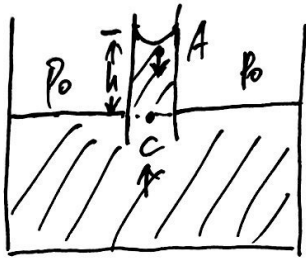
浸润, $\theta < 90^\circ$

凹液面, $\theta \rightarrow 0$, 完全浸润



例: 毛细管, P_{i0} , 图 6.10, 张民书

6-096



观测: 管内液面, 凹 \rightarrow 液柱上升,

凸 \rightarrow 液体下降, 低于容器液面

why?
 $h=?$

模型: 设 A 为液柱内部, 距液面处一点 (以凹面为例)
C 为毛细管内与容器液面持平处一点

则有 ① 压力平衡

$$\begin{cases} P_0 \cdot S = P_A \cdot S + \rho \cdot S \cdot h \cdot g \\ P_0 = P_0 \end{cases}$$

S 为毛细管截面积

容器液面 = 大气压 $P_0 = P_C$

$$P_0 = P_A + \rho g h$$

② 液柱曲面液面附加压: $P_A = P_0 - \frac{2\sigma}{R}$ 凹面, R 为凹面曲率半径
 σ 为液体表面张力系数

则有

$$P_0 - P_A = \rho g h = \frac{2\sigma}{R} \rightarrow \text{液柱高}$$

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$$



即

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{\rho g r}$$

$$\frac{r}{R} = \cos\theta, R = \frac{r}{\cos\theta}$$

θ 为固-液接触角

则 $\begin{cases} \text{浸润, } \theta < 90^\circ, P_{\text{液}} < P_{\text{固}}, h > 0, \text{水@玻璃管, 液面上升} \\ \text{不浸润, } \theta > 90^\circ, P_{\text{液}} > P_{\text{固}}, h < 0, \text{汞@玻璃管, 液面下降} \end{cases}$

$h \propto \sigma$ 正比于表面张力系数 (液体特性)

$\propto \frac{1}{r}$ 反比于毛细管口径 (装置)



扫描全能王 创建

§6.2.1 相与相变:

1° 单元系相: 单一化学物质构成的系统中, 物理性质均匀, 且有明确分界面与其他部份分开的子系统, i.e 相

e.g. 液、气、固三相态, 0°C , 1atm , 水三相点

晶体结构相, C-碳 金刚石、石墨二相

2° 相变: 在一定压强、一定温度下, 发生物质分子微观分布结构变化

- ① 体积改变, 比容 v 改变
- ② 相变潜热, 共存相

一级相变

吸放热, 但温度不变

e.g. 石墨在高温、高压下合成金刚石
冰在三相点之上熔解

近似: 无法描述相变动力学过程, 退而求其次, 描述 相平衡 及其演化趋势

§6.2.3 相平衡: 相变临界状态

双例: ① 一定温度、一定压强下, 多相共存、动态平衡

② 复相共存的整体系统可视为孤立平衡态 (瞬时静态) \rightarrow 熵最大

e.g. 水的液气二相平衡



m_1, V_1, U_1, S_1, P_1

m_2, V_2, U_2, S_2, P_2

摩尔数, (体积, 内能, 熵)/mol, 压强

孤立平衡态, \rightarrow 总质量

$$\Rightarrow \begin{cases} M = m_1 + m_2 = C' & \text{① 物质守恒} \checkmark \\ U = m_1 u_1 + m_2 u_2 = C'' & \text{② 能量守恒} ??? \\ V = m_1 v_1 + m_2 v_2 = C''' & \text{③ 实验设置} \checkmark \end{cases}$$

容器

(与外界能量输入不计)

原理: 假设平衡态各相, 以系统内发生 虚位移 的, 进行相变

e.g. 虚功原理

e.g. 加热、加压



杜. 虚功原理

6-11

① 设体系处于稳态、亚稳态, eg. 热力学孤立系(瞬时)平衡态

平衡量

粒子在相互作用势场中保持静止 ($\sum \vec{F}_i = 0$)

② "虚功"微扰动, 变分 $\delta \equiv 0$, eg. 热力学 δU , δG (吉布斯自由能) $\equiv 0$

力学



→ 过程的方向
运动轨迹

$$\text{自由能 } G \equiv U - TS + pV = H - TS$$

则热力学相平衡系统虚扰动下, 有

$$\begin{cases} \delta M = \delta m_1 + \delta m_2 \equiv 0 \\ \delta U = \delta m_1 u_1 + m_1 \delta u_1 + \delta m_2 u_2 + m_2 \delta u_2 \equiv 0 \\ \delta V = \delta m_1 v_1 + m_1 \delta v_1 + \delta m_2 v_2 + m_2 \delta v_2 \equiv 0 \end{cases}$$

则有

$$\begin{cases} \delta m_2 = -\delta m_1 \\ \delta u_2 = \frac{-\delta m_1 u_1 - m_1 \delta u_1 + \delta m_1 u_2}{m_2} \\ \delta v_2 = \frac{-\delta m_1 v_1 - m_1 \delta v_1 + \delta m_1 v_2}{m_2} \end{cases}$$

(1)

思路: 把关于相2的变量替换掉

加入第④条件: 体系孤立平衡态, 瞬时 = 相平衡, → 熵最大

$$S = m_1 S_1 + m_2 S_2 = C''' \quad (4)$$

虚扰动下

$$\delta S = \delta m_1 S_1 + m_1 \delta S_1 + \delta m_2 S_2 + m_2 \delta S_2 \equiv 0 \quad (2)$$



扫描全能王 创建

问: 如何确定分相 $\delta S_i = ?$

答: 由热力学基本方程 $T \cdot dS = dU + p dV \rightarrow dS = \frac{1}{T} [dU + p dV] \rightarrow$ 虚扰动 "d" \rightarrow "δ"

$$\text{即有 } \delta S = S_1 \cdot \delta m_1 + \frac{m_1}{T_1} [\delta U_1 + p_1 \delta V_1] + S_2 \cdot \delta m_2 + \frac{m_2}{T_2} [\delta U_2 + p_2 \delta V_2] \cong 0$$

$\underbrace{\quad}_{-\delta m_1} \quad \underbrace{\quad}_{(1)} \quad \underbrace{\quad}_{(1)}$

代入公式 (1), 消去 $\delta m_2, \delta V_2, \delta U_2$ 项,
合并整理为 $\delta m_1, \delta V_1, \delta U_1$ 项

则有

$$\delta S = \delta m_1 \left[S_1 - S_2 - \frac{U_1 - U_2}{T_2} - p_2 \frac{(V_1 - V_2)}{T_2} \right] + \delta U_1 \cdot m_1 \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] + \delta V_1 \cdot m_1 \left[\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right]$$

虚功原理: 扰动项非 0

$$\begin{cases} \text{① } \delta U_1 \neq 0 \rightarrow T_1 \equiv T_2 \\ \text{② } \delta V_1 \neq 0 \rightarrow p_1 \equiv p_2 \\ \text{③ } \delta m_1 \neq 0 \rightarrow [(U_2 - T_2 S_2 + p_2 V_2) - (U_1 - T_1 S_1 + p_1 V_1)] \equiv 0 \end{cases}$$

定义化学势 $\mu \equiv U - T \cdot S + p \cdot V \quad \text{i.e. } \mu_1 \equiv \mu_2$

理解: 变分 δ vs. 微分 d

$$\left. \begin{array}{l} \text{① 计算法则相通; ② 变分系统(约束)约束 } \delta U(x_i) \cong 0 \\ \delta x_i \neq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{"最小作用原理"} \\ \text{"路径最短"} \end{array}$$



模型: ① 复相孤立系热平衡态, 宏观稳定, 虚扰动 $\delta U = \delta S = \delta M = \delta V \leq 0$

② 各相间存在涨落, i.e. $\delta u_i \neq 0, \delta v_i \neq 0, \delta m_i \neq 0$ 变分原理(数学)

熵有约束熵最大

$$\delta S \equiv 0 = \delta m_1 [\mu_2 - \mu_1] + m_1 \delta u_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + m_1 \delta v_1 \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \quad (3)$$

结论1: 相平衡条件

$$\begin{cases} \delta u_i \neq 0, T_1 = T_2 & \text{热平衡} & ① \\ \delta v_i \neq 0, P_1 = P_2 & \text{力学平衡} & ② \\ \delta m_i \neq 0, \mu_1 = \mu_2 & \text{化学势相平衡} & ③ \end{cases}$$

$$\mu \equiv u - T \cdot s + p \cdot v = h - T \cdot s \quad \text{焓 } h = u + p \cdot v$$

结论2: 孤立(瞬时)非平衡态 \rightarrow 平衡态演化, $\delta S > 0$, 负虚功 \rightarrow 过程熵
 外界加压, 加热, 撤除 \downarrow 热力学第二定律(物理)

① 热平衡过程:

如 $T_2 > T_1, \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$, 则有 $\delta u_1 > 0$
 低温相内能增加
 反之, $T_1 > T_2, \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) < 0$, 则有 $\delta u_1 < 0$
 高温相内能减小
 } \rightarrow 热量从高温相流向低温相,
 低温相内能增加,
 直至热平衡 $T_1 = T_2$



② 力学平衡过程: 在 $T_1 = T_2$ 条件下

如 $P_1 > P_2$, $\frac{1}{T}(P_1 - P_2) > 0$, 则 $\delta V_1 > 0$
 $P_2 > P_1$, $\frac{1}{T}(P_1 - P_2) < 0$, 则 $\delta V_1 < 0$ } \rightarrow 高压相体积膨胀, 低压相被压缩, 直至 $P_1 = P_2$

③ 相平衡过程: $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$ 条件下

如 $\mu_2 > \mu_1$, 则 $\delta M_1 > 0$
 $\mu_2 < \mu_1$, 则 $\delta M_1 < 0$ } \rightarrow 化学势高的相, 向化学势低的相进行转移物质 (能量)

理解: 相间物质涨落
 $\delta M_i \neq 0 \rightarrow \mu_1 = \mu_2$

模型: 化学势 $\mu \leftrightarrow$ 物质分子在相间迁移相关

$$\mu \equiv \frac{G}{N} \rightarrow \begin{array}{l} \text{吉布斯自由能} \\ \text{粒子数} \end{array}$$

i.e. μ_i 为单分子进入相 i 须克服的势垒, "化学势"

又: 相变/相平衡时, $T_1 = T_2$, 则有

$$\overline{\epsilon_k^{(1)}} = \overline{\epsilon_k^{(2)}} = \frac{3}{2} kT \quad \text{两相分子具有相同动能}$$

即有 物质分子进入相 #1 vs 相 #2 的几率相同, 50%

$$\therefore \text{相平衡} \leftrightarrow \mu_1 = \mu_2$$

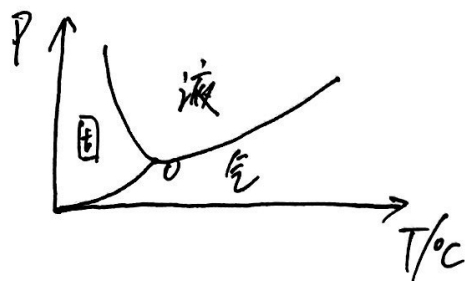


§6.2.4 相图:

6-15

1° 观测: 相变在等温 $T_1 = T_2$ 、等压 $P_1 = P_2$ 条件下进行, i.e. 两相系统吸/放热, 两相温度、压强不变, 发生相转换

则以 P - T 表示相图:



eg. 张民书, P95, 图6.11, H_2O 三相平衡曲线

存在固液汽三相点 \odot , i.e. $T_{\text{三相}}$, $P_{\text{三相}}$ 固定

① 水三相点: 0.01°C , 4.58 mmHg (水蒸汽)

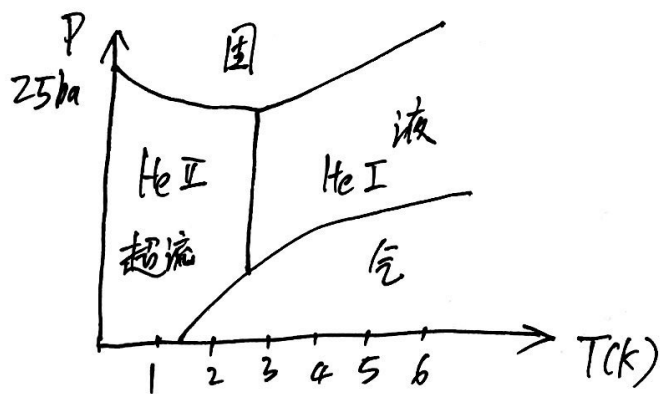
② CO_2 -干冰

610.75 Pa

$1\text{ atm} = 760\text{ mmHg} = 10^5\text{ Pa} \approx 1\text{ bar}$

问题: 是否所有物质都存在三相点?

答: 观测, all but ^4He



实验测定

^4He 理解:

① 最稳定惰性原子, 相互作用极弱, 难以固化 25 bar

② 超流: 整数自旋, Bose-Einstein 凝聚

要点: ① 相变 \rightarrow “瞬时”的相平衡共存态, 共程

(提醒)

② T 、 P 固定的相平衡曲线, e.g. 汽化线, 熔解线, 升华线, ^4He I-II 平衡线



扫描全能王 创建

化学势:

6-16

$$\mu = u - T \cdot s + p \cdot V = h - T \cdot s \quad \text{焓 } h \equiv u + p \cdot V$$

全微分

$$d\mu = du - T \cdot ds + p \cdot dV + V \cdot dp - T \cdot ds + p \cdot dV \quad \text{假设微过程可逆, 则满足热力学基本公式}$$

$$T \cdot ds = du + p \cdot dV$$

即有

$$\begin{cases} d\mu = -s \cdot dT + V \cdot dp \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V \end{cases}$$

一级相变: 化学势相等 $\mu_1 = \mu_2$ (平衡共存), 一阶微商不等 (进程方向)

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_2 & \text{两相化学势始终相等.} \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \rightarrow V_1 \neq V_2, \Delta V \neq 0 & \text{两相比容改变} \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \rightarrow S_1 \neq S_2, \Delta S \neq 0, & \text{两相熵不等} \end{cases}$$

$\therefore \mu_1 = \mu_2$, 即有 $h_1 - T S_1 = h_2 - T S_2$ 两相等势、等温

$$h_2 - h_1 = T \cdot (S_2 - S_1) \equiv L = \Delta Q$$

$\xrightarrow{\text{相变等温}}$ $\xrightarrow{\text{相变潜热 (吸/放)}}$ $\xrightarrow{\text{相变潜热 (吸/放)}}$

$$dQ = T \cdot ds$$

定义: $L \equiv T(S_2 - S_1)$ 相变潜热
latent heat

e.g. 温度不变情况下, 相1 \rightarrow 相2

冰的熔解 $\Delta Q_{\text{固} \rightarrow \text{液}} = T \cdot (S_2 - S_1) > 0$

$\xrightarrow{\text{长程有序}}$ $\xrightarrow{\text{无序}}$

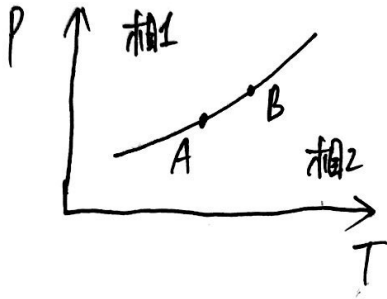
水的凝固 $\Delta Q_{\text{液} \rightarrow \text{固}} = T \cdot (S_2 - S_1) < 0$

一级相变:
化学势相等, 一阶微商不同,
存在相变潜热



扫描全能王 创建

30 相平衡曲线: 一级相变, 相平衡曲线上相邻两点



$A(T, p)$ vs. $B(T+dt, p+dp)$ i.e. B对A微移动

相平衡有

$$\begin{cases} \mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) & \text{① A点} \\ \mu_1(T+dt, p+dp) = \mu_2(T+dt, p+dp) & \text{② B点} \end{cases}$$

按定义有

$$d\mu_i \triangleq \mu_i(T+dt, p+dp) - \mu_i(T, p) \quad \text{数学: } P-T \text{ 相平衡曲线一致连续}$$

则有 $d\mu_1 = d\mu_2$ i.e. 在相平衡曲线上, 相邻两点 $A(T, p) \rightarrow B(T+dt, p+dp)$, 两相化学势的变化量相等.

$$\because d\mu = -SdT + Vdp$$

$$\therefore \text{有 } \left. \begin{aligned} -S_1dT + V_1dp &= -S_2dT + V_2dp \\ (V_2 - V_1)dp &= (S_2 - S_1)dT \end{aligned} \right\} \rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{T(S_2 - S_1)}{T(V_2 - V_1)} \triangleq \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

模型: 相变时, 温度 T 不变 (i.e. 在相平衡曲线上), 存在潜热 $L \triangleq \Delta Q = T(S_2 - S_1)$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}$$

① 相变曲线方程 Clapeyron 方程

V_1, V_2 为初、末相的摩尔体积, i.e. 比容

观测: ① $V_1 \neq V_2$ 二相摩尔比容不等

② $L \neq 0$, 存在相变潜热

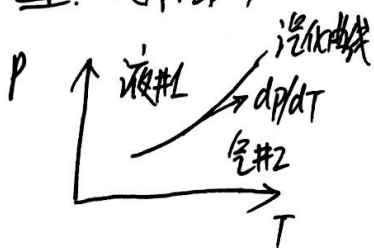


Clapeyron 方程:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \cdot (V_2 - V_1)}$$

$\frac{dp}{dT}$ ← 相平衡曲线斜率 (测、推定)
 L → 相变 #1 → #2 摩尔潜热 (测)② Latent heat
 T ← 相变温度 T (测)①
 $V_2 - V_1$ ← #1、#2 相摩尔体积, i.e. 比容 (测)③

例1: 液体汽化,

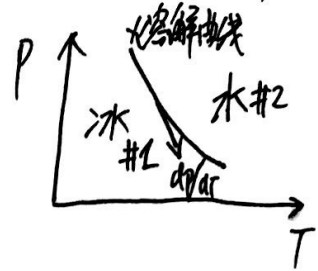


$V_{液} \approx V_1, V_{气} \approx V_2$

$(V_2 - V_1) > 0$, 汽化后, 气相比容 > 液相比容
 $L > 0$, 观测/吸热, $T > 0$

→ $(\frac{dp}{dT})_{汽化} > 0$ ④正

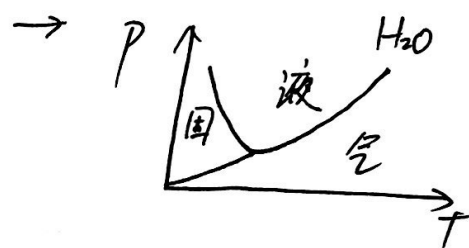
例2: 冰(H_2O 固相)熔解: 冰 → 水, $V_1 > V_2$



$L > 0$, 熔解吸热, $T > 0$

则 $(\frac{dp}{dT})_{熔冰} < 0$

冰三相图



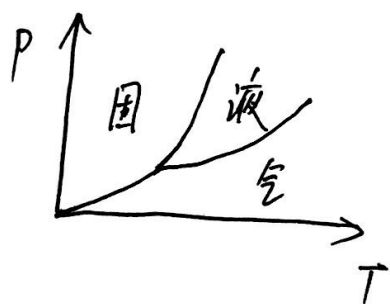
例3: 熔解: 大多数物质, 固态密度 > 其液态密度,

即熔解 #1固 → #2液, 有 $V_1 < V_2$

而熔解需要加热 $L > 0, T > 0$

则 $(\frac{dp}{dT})_{熔} > 0$ (大多数)

多数物质三相图



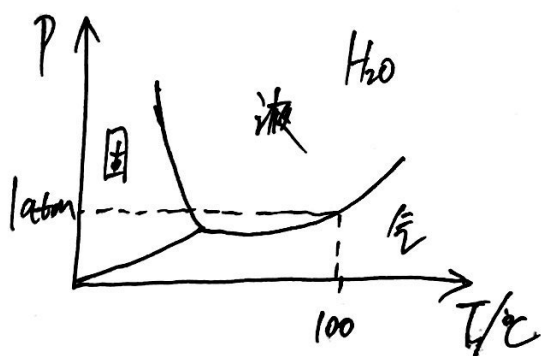
例1. 1 atm 下, 水的沸点 $T = 375.15 \text{ K}$ (100°C), 汽化热 $L = 4 \times 10^4 \text{ J/mol}$
(1 mol 液态 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ 完全汽化, 潜热量)

$$V_{\text{液}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$V_{\text{气}} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$V_{\text{气}} \gg V_{\text{液}} @ 100^\circ\text{C}, \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_{\text{气}} - V_{\text{液}})} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ atm/K}$$



模型: 沿 $\frac{dp}{dT}$ 相平衡曲线, 讨论相变 (T, p) 关系

① 汽化 @ 1 atm, 100°C

② 相变气压随温度升高而上升, 变化率 10^{-2} atm/K ???

反: $\frac{dT}{dp} = \left(\frac{dp}{dT}\right)^{-1} = 28 \text{ K/atm}$ ③ 相变气压每升高 1 atm, 水沸点上升 28 K

气液相界线温度 @ 固定 p.



例2: 地球内部地幔处, 岩石以固态(Solid)、熔岩(Liquid)液态存在。

设地幔下某深度 $x \in (0, -R)$, 岩石 vs. 熔岩混合态温度 $T_x = 1573\text{K}$ (熔点、固液相变点)

$$\text{熔解热 } L_x = 4.16 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{如此处熔岩与岩石密度比 } \frac{\rho_L}{\rho_S} \doteq 0.9$$

(1) 从此深度, 下深钻 1km, 岩石熔点是多少?

解: 熔点在相平衡线上的改变

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(V_L - V_S)} = \frac{L_x \cdot \mu}{T_x \cdot (\frac{\mu}{\rho_L} - \frac{\mu}{\rho_S})} = \frac{L_x}{T_x} \cdot \frac{\rho_S \cdot \rho_L}{\rho_S - \rho_L} \quad \mu \text{ 岩石的摩尔质量}$$

即在 x 处有

$$\left. \frac{dT}{dp} \right|_x = \frac{T_x}{L_x} \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_S \cdot \rho_L} > 0 \quad \text{趋势: 压强增大, 熔点上升, 正反馈} \quad \rho_L = 0.9 \rho_S$$

地幔压强=?

类比等温大气模型

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g$$

(大气压随海拔上升而减小)

地壳压强模型

$$dp = -\rho_S \cdot g \cdot dx$$

(压强随地幔深度加深而上升)

$$g = 9.8 \text{ m/s}^2 \text{ 重力加速度}$$

代入, 有

$$\frac{dT}{dx} = \left. \frac{dT}{dp} \right|_x \frac{dp}{dx} = \frac{T_x}{L_x} \cdot \frac{\rho_S - \rho_L}{\rho_S \cdot \rho_L} (-\rho_S \cdot g) = g \frac{T_x}{L_x} \left(1 - \frac{\rho_S}{\rho_L}\right) \doteq -4.1 \text{ K/km}$$

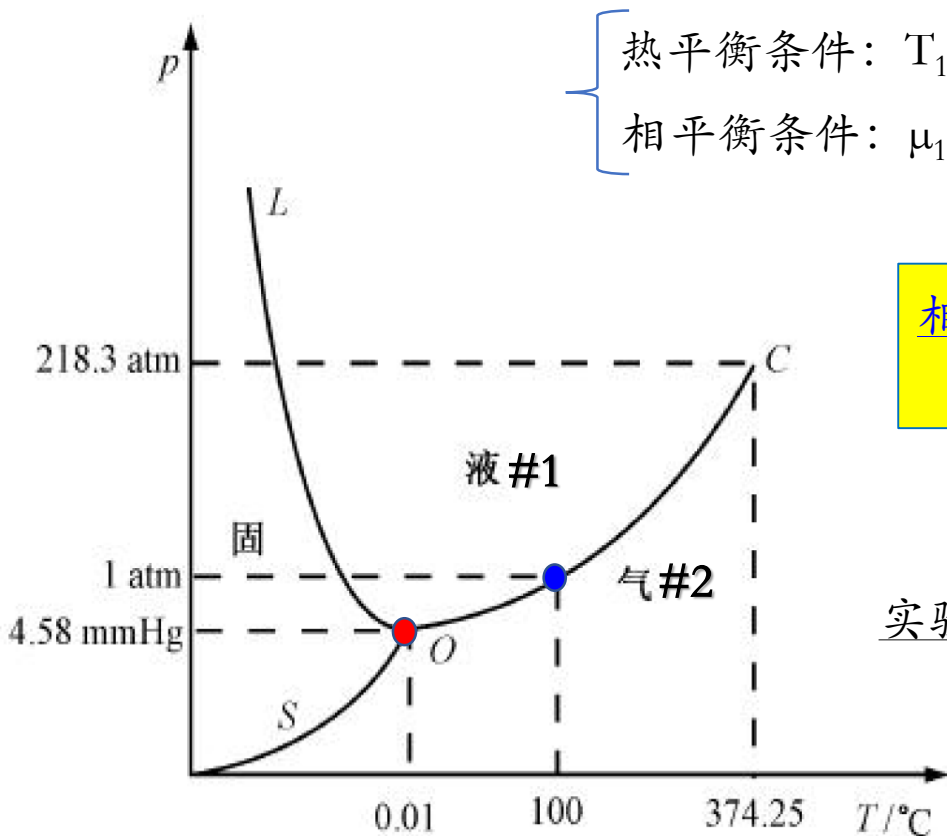
i.e. 从地幔深度 x 处每向地心深 1km, 岩石熔点升高 4.1K (加压)

另, 地幔: 岩石固液相平衡态
 $dx \rightarrow dp \rightarrow dT$



相图：相平衡 vs 相变 @ 汽化曲线

➤ 相变：单元(化学纯)复相(≥ 2)共存，瞬态相平衡 \rightarrow 相变，e.g. H_2O 液态水#1的汽化 \rightarrow 水蒸气#2



热平衡条件: $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$

相平衡条件: $\mu_1 = \mu_2$, e.g. H_2O 分子逸出液面、进入液体的几率相等

相平衡: 相变临界条件，在封闭的孤立系中，一定温度下(设定/维持 $T_1 = T_2$)，分子在液气二相间动态平衡($\mu_1 = \mu_2$)，气压 $P_1 = P_2 \equiv$ 饱和蒸汽压 P_s

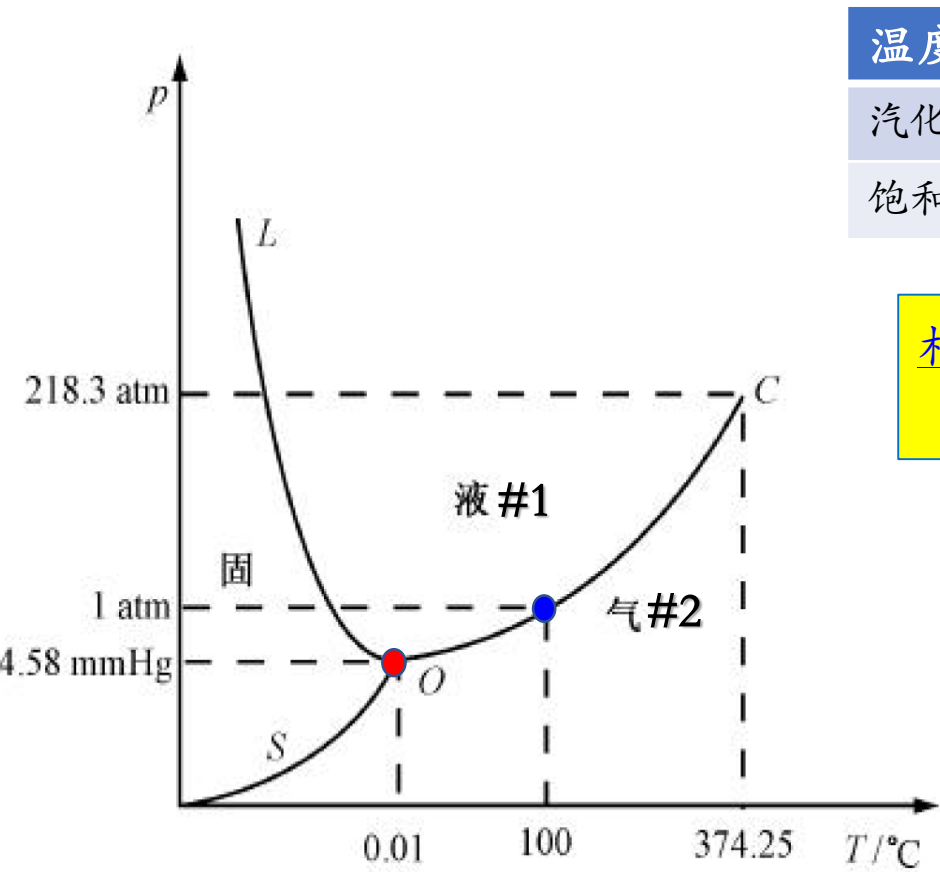
实验表明: { ① 汽化时，液体吸热，温度不变 \rightarrow 汽化潜热 L (/mol)
② mol 体积跃变， $v_{\text{气}} \gg v_{\text{液}}$ } 一阶相变

➤ 现象①：沸腾boiling，沸点 $T_b = 100^\circ\text{C}$ @ 1atm, 测量 $L = 22.5 \times 10^5 \text{ J/kg}$

➤ 问题: 室温下(0/20°C)，存在液气相变吗？如存在，有相应的潜热吗？i.e. H_2O 相图 汽化线 0-100°C 描述的是什么？

相图：相平衡 vs 相变 @ 汽化曲线

➤ 现象②：蒸发evaporation @ 任意温度的液体，e.g. 液态水的汽化（张玉民《热学》表6.7、表6.6、P199、图6.11）



温度(°C)	0 (三相点)	20 (室温)	100 (沸点)
汽化热 (10^5 J/kg)	24.9	24.4	22.5
饱和蒸气压(mmHg)	4.58	17.5	760

相平衡: 相变临界条件，在封闭的孤立系中，一定温度下(设定/维持 $T_1=T_2$)，分子在液气二相间动态平衡($\mu_1=\mu_2$)，气压 $P_1=P_2 \equiv$ 饱和蒸汽压 P_s

➤ 室温水汽化潜热：

- ① 向真空容器V，注入1mol/20°C / V_1 立升水， $V > V_1$
- ② 高能水分子逸出液面蒸发 → 液态水降温，需外部加热，控制水温 @ 20 °C
- ③ 控制水温 $\leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ，直至在 $(V-V_1)$ 容积达到饱和蒸气压，测量 $P_s=17.5\text{mmHg}$
- ④ 抽空 $(V-V_1)$ 容积内的水蒸气，并开始记录向液态水输送的热量
- ⑤ 重复步骤④，至液态水全部蒸发，输送能量总和=汽化热 $L= 24.4 \times 10^5 \text{ J/kg}$

➤ 再论沸腾： H_2O 饱和蒸气压 $P_{s\text{水}} = 1\text{atm}$ @ 沸点 100°C ，过饱和蒸汽对外做功 → 外泄/降温/降压 → 液态水相变补充

§6.3 气液相变:

6-22

§6.3.1 饱和蒸汽压:

汽化: 在任意温度下, 大动能热运动分子从液面逃逸出去 \rightarrow 蒸发

饱和蒸汽: 密闭容器中, 液面蒸发的分子数 = 蒸汽中返回液体的分子数, 动态平衡

饱和蒸汽压 P_s : ① 与液体本身性质相关, e.g. P_s , 液体分子间相互作用小, 液面势能低
液体分子易于蒸发 \rightarrow 饱和蒸汽压高

Saturation

例: 20°C , 乙醚 437 mmHg, 乙醇 445, H_2O 为 17.5 mmHg

② 与温度相关, 温度高 $\epsilon_k = \frac{1}{2}kT > E_p$, 饱和气压高.

例: H_2O , 0°C 4.58 mmHg, 20°C 17.5, 100°C 1 atm (760 mmHg).

③ 与液面形状相关, i.e. 液面势能 E_p

模型:

① 在一定温度下, 密闭容器中, 单位时间从液面逃逸的分子 vs. 返回液体的动态平衡

i.e. 液气二相平衡 @ (T, P_s)

② 饱和气压 \propto 蒸汽分子密度, 与气体体积无关, 与体积内其他气体组分亦无关 (Dalton 分压)
($P = nkT$)

③ 描述: 气液二相平衡, 汽化曲线 Clapeyron 方程



§6.3.2 饱和蒸汽压方程:

由Capeyron方程
$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{L_{\text{汽化}}}{T \cdot (V_{\text{汽}} - V_{\text{液}})}$$

简化 ① eg. 水蒸汽比容 $V_{\text{汽}} \sim 1 \text{ m}^3/\text{kg}$, 液态水比容 $V_{\text{液}} \sim 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ ② $1 \text{ atm}, 100^\circ\text{C}$

$$V_{\text{汽}} \gg V_{\text{液}}, (V_{\text{汽}} - V_{\text{液}}) \doteq V_{\text{汽}} \triangleq V$$

② 饱和蒸汽压取值 $\sim 1 \text{ atm}$ ③ 100°C , 理想气体, $p_s V = RT \rightarrow V_{\text{汽}} \triangleq V = \frac{RT}{p_s}$

则有
$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{L_{\text{汽}}}{T} \cdot \frac{1}{V_{\text{汽}}} = \frac{L_{\text{汽}}}{T} \cdot \frac{p_s}{RT} \rightarrow \frac{dp_s}{p_s} = \frac{L_{\text{汽}}}{R} T^{-2} dT$$

$$\ln p_s = -\frac{L_{\text{汽}}}{RT} + C$$

即气液相变饱和蒸汽压

$$p_s = p_0 \cdot e^{-L_{\text{汽}}/RT}$$

p_0 为积分常数

讨论:

① 仅在温度下, 气压不太高的范围内适用 \leftrightarrow “理想气体”

② $L_{\text{汽}}$ 在这一范围内变化不大, 视为常量. 表6.7, 及扩展讨论

③ 饱和蒸汽压随温度 T 升高而增大

理想气体液汽相变

$$\boxed{\frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT}$$

饱和蒸汽压相变温度 ① $p_s \leq 1 \text{ atm}$
 L 为 mol 汽化热.



再论“沸腾”：张云沛书, P_{200} , 在一定温度-压强下, 整个液体上下表面同时裂化 6-24
该温度 T_b 称为“沸点”

eg. H_2O 液态水在海平面 1 atm 环境下, $T_b = 100^\circ\text{C}$

1° 换角度: 在 H_2O 气液相变曲线上, $T = 100^\circ\text{C}$ 时, 饱和蒸汽压 $P_s = 1 \text{ atm}$.

i.e. 水沸点 $T_b^{\text{水}} = 100^\circ\text{C} \leftrightarrow P_s^{\text{水}}(100^\circ\text{C}) = 1 \text{ atm} = P_{\text{大气环境}}(\text{海平面})$

相变过程中, 液体内部涨落形成过饱和蒸汽 $> 1 \text{ atm}$ 大气环境 \rightarrow 沸腾

“沸腾条件” $P_s^{\text{水}} = P_{\text{大气}}$

2° 例: 沸点 vs. 海拔高度

解: 大气压随海拔高度上升而下降, Boltzmann 分布律

$$P_{\text{大气}} = P_0 \cdot e^{-m_0 g z / k T_0}$$

$P_0 = P(0)$ 海平面气压; T_0 为海平面气温, 定范围内常数
 m_0 为空气折合质量(分子); $g \sim 9.8 \text{ N/kg}$

变化率 $dP_{\text{大气}} = P_{\text{大气}} \cdot \left(-\frac{m_0 g}{k T_0}\right) dz = P_{\text{大气}} \cdot \left(-\frac{m_0 g}{R T_0}\right) dz$ ①

$M_0 = M_0 \text{ Na}$ 空气摩尔质量
 $\approx 29 \text{ g/mol}$

另, 水蒸汽饱和气压变化率 Clapayron 方程

$$dP_{\text{水}} = P_{\text{水}} \cdot \frac{L_{\text{km}}}{R T_{\text{水}}^2} \cdot dT_{\text{水}} \quad \text{②} \quad T_{\text{水}} \text{ 为饱和气压对应的相变温度}$$

由沸腾条件, 满足 ①=②

$$\left. \begin{array}{l} dP_{\text{大气}} = dP_{\text{水沸}} \\ P_{\text{大气}} = P_{\text{水沸}} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{dT_{\text{水沸}}}{dz} = -\frac{m_0 g}{T_0} \cdot \frac{T_{\text{水沸}}^2}{L_{\text{km}}}$$

$$\approx -3 \text{ K/km}$$

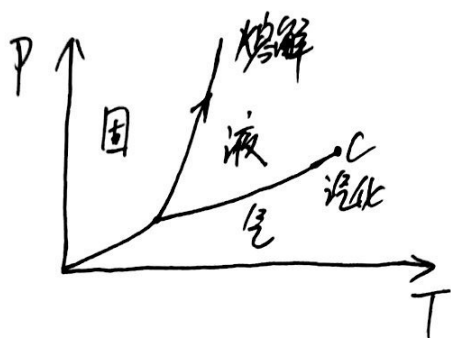
即每上升 1 km , 水沸点下降 $\sim 3 \text{ K}$

$T_{\text{水沸}}$ 取海平面值 100°C
 L_{km} 为 100°C 时水 mol 汽化热
 $\approx 22.5 \times 10^5 \text{ J/kg} \cdot M_{\text{水}}$
 $M_{\text{水}} = 18 \text{ g/mol}$



§6.3.3 临界点 Critical point

6-25



1° 问题: 相变曲线上, 随 T, P 升高, 熔解/汽化线是否有终点?
如有, 过“终止点”现象为何?

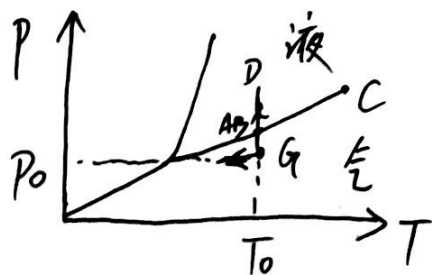
答: ① 理论研究, 熔解曲线可无穷延伸,
或与其他相线相交, 形成新的三相点

eg. 碳的石墨 vs. 金刚石相

i.e. 在高温 $T \rightarrow \infty$ 条件下, 总存在一个临界压强 P_T ,
 $P > P_T$ 时, 物质处于固态相

② 汽化曲线: 实验观测, 存在“终止”临界点 C

2° Andrews 液化实验: 1869年



气体液化2途径 { ① 等压 P_0 条件下, 降温 $T \rightarrow 0$
② 等温 T_0 条件下, 加压 $P \rightarrow \infty$ ✓

易实现, 铅垂线 GBA D

实验设置:

① 1mol CO_2 充入汽缸, 置于恒温 T_1 的水槽内, 等温压缩, 测量 $P-V$ 曲线

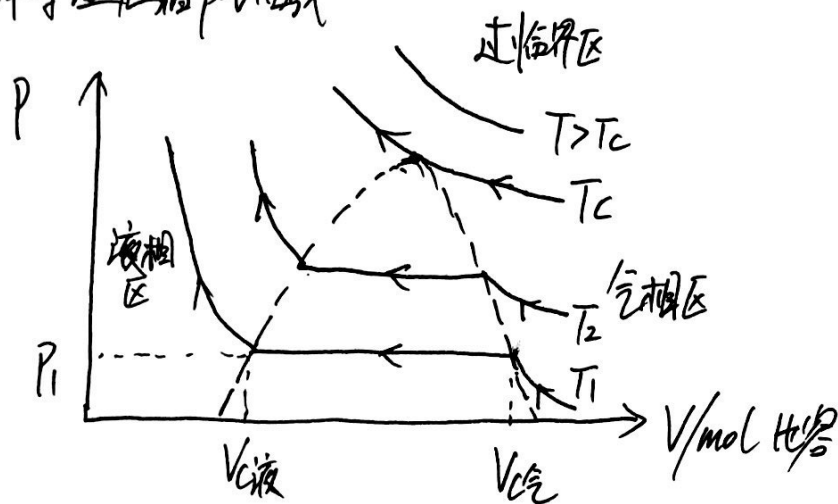
② 改变水温 $T_1 \rightarrow T_2, T_3, \dots$, 重复测量

↓
临界 (41/mol)



扫描全能王 创建

实验: 气体等温压缩 pV 曲线



① 加压过程:

气相等温下压缩 \rightarrow 达到饱和气压 \rightarrow 气液二相共存区 \rightarrow 完全液化

(基本满足 $pV = RT$) $P_i(T_i)$ 饱和气压 P_i 临界液体比容 $V_{c液}$

气液二相共存/相变 未液化气体的临界体积 $V_{c气}$

② $P-V$ 图上二相共存区: $P \equiv P_i$ 饱和气压平台, 宽度 $[V_{c液}, V_{c气}]$

③ 升温 $T_2 > T_1$ 再测量, 共存区域减小, i.e. $V_{c气} \rightarrow V_{c液}$

④ 外推临界点 (T_c, P_c, V_c) , 其中 $V_c \triangleq V_{c气} \triangleq V_{c液}$ ① 临界温度 T_c

$T > T_c$ 情况下, 等温压缩, 气体不再液化



讨论: 过临界现象 $T > T_c$

- ① 无论如何加压, 气体不会发生明显的液化
 ② 液体温度由 $T < T_c$ 升至 $T > T_c$, 液气界面消失
 无表面张力, 无相变潜热
- 液气“乳浊”化
 张卫书, P206, 图6.16

- ③ 不同物质的外推临界点 (T_c, p_c, v_c) 差别很大, 张卫书, P206, 表6.9

但存在定~~义~~ 临界系数 $k_c \equiv \frac{R \cdot T_c}{p_c \cdot v_c} \approx 3-4$, 近似为常数 why?
 how?

- ④ 模型: 气体与液体已无明显区别 → “稠密”流体

描述? Van de Waals 方程 $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$
 ↓
 气体被压缩的不入体积



§6.3.4 Van de Waals "流体"方程: 理论公式, 1mol

6-28

$$(p + \frac{a}{V^2})(V-b) = RT \quad (1)$$

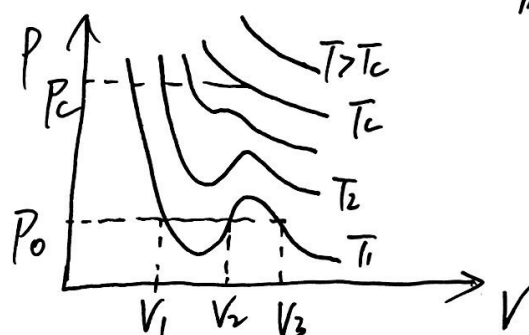
展开

$$pV - bp + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$$

通分 $\frac{1}{V^2}$:

$$\left. \begin{aligned} pV^3 - bp \cdot V^2 + aV - ab &= RT \cdot V^2 \\ pV^3 - (bp + RT)V^2 + aV - ab &= 0 \\ V^3 - (b + \frac{RT}{p})V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

在 T, p 给定情况下, 为关于 V 的一元三次方程



在确定温度 T 的曲线上, 固定压强 p_0 , 则原则上存在三个根

$$(V-V_1)(V-V_2)(V-V_3) \triangleq 0 \quad \text{低温 } T < T_c \text{ 时}$$

升温 $T \geq T_c$ 时, 在曲线上收缩为一点 (T_c, p_c, V_c)

$$(V-V_c)^3 \triangleq 0 = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 \quad (3) \quad \text{如何求解 } V_c = ?$$

(2)(3)式对照, 有

$$\left\{ \begin{aligned} b + \frac{RT_c}{p_c} &= 3V_c \\ \frac{a}{p_c} &= 3V_c^2 \\ \frac{ab}{p_c} &= V_c^3 \end{aligned} \right. \rightarrow \left\{ \begin{aligned} V_c &= 3b \\ p_c &= \frac{a}{27b^2} \\ T_c &= \frac{8a}{27bR} \end{aligned} \right.$$

三式联解

亦可求导求解 知悉《数学》

P254, §6.5.3

两极值点联解



讨论1:

6-29

临界系数 $k_c \triangleq \frac{RT_c}{P_c V_c} = \frac{8a}{27b} / \left(\frac{3a}{27b} \right) = \frac{8}{3}$

① 与气体组份(a,b)无关,
i.e. 理论上对任一气体为常数

② V.D. Waals 方程的近似问题
→ 存在与实验测量的偏差

讨论2: (T_c, P_c, V_c) 临界点定标

$$P_r \triangleq \frac{P}{P_c}, T_r \triangleq \frac{T}{T_c}, V_r \triangleq \frac{V}{V_c}$$

例) V.D. Waals 方程可改写为

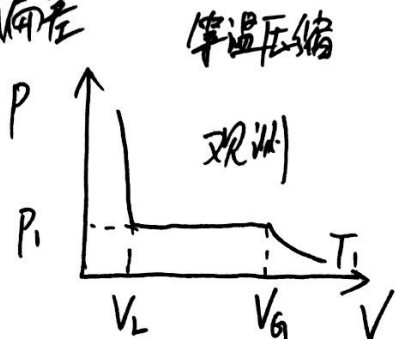
$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8 \cdot T_r$$

与气体组份(a,b)无关.
证明: 因代, 展开.

结论:

① V.D. Waals 可定性(半定量)解释 $k_c = \text{常数}$ 的现象. ✓

② 偏差



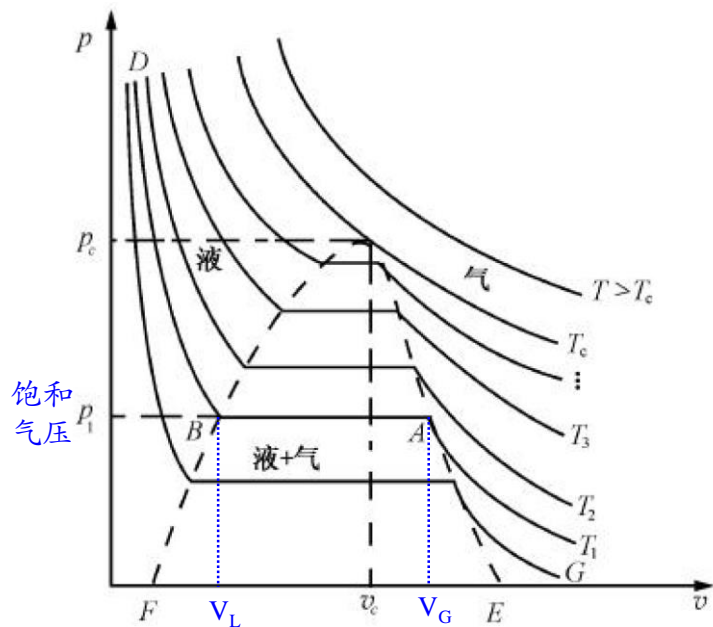
无饱和气压平台, 如何理解?



扫描全能王 创建

气液相变小结

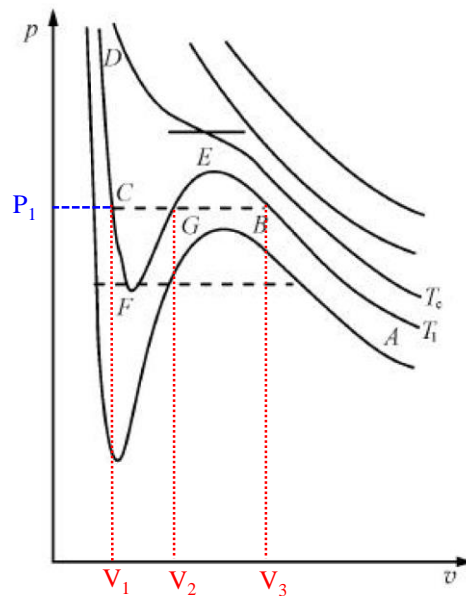
(1) 实验: Andrews 气体等温压缩液化



$$V_G = V_L \equiv V_C @ T_C$$

$$\kappa_C = \frac{RT_C}{P_C V_C} \text{ 基本为常数, 随不同的气体仅有微小改变}$$

(2) 理论: V.D.Waals模型



$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \text{ 按 } v \text{ 幂次展开}$$

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0$$

@T₁, P₁

$$(V - V_C)^3 = 0$$

@T_C, P_C

$$\kappa_C = \frac{8}{3}$$

问题: 1) 饱和气压 P_1 为实验输入; 2) 无气液二项共存区域

30 Maxwell等面积定理: V.D. Waals等温线 $T=T_1$, 过程曲线

6-30

实验输入: P_1 为气相在 T_1 时的饱和蒸汽压

① AB段: 气相, 与实验测量对照, 描述好理想气体方程

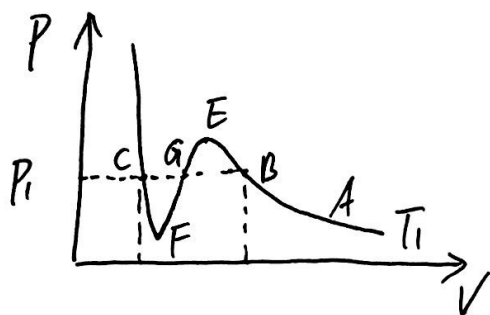
CD段: 液体方程, 可描述液相实验数据

i.e. V.D. Waals理论模型可描述气体、液体的等温行为

有效流体方程(等温)

稳态气相

稳态液相



② FGE段: 压强增大, 系统体积增大 \rightarrow 观测禁戒

③ BE段: $P > P_1$, 过饱和蒸汽(缺凝结核), 本应加压液化 } \rightarrow 亚稳态
CF段: $P < P_1$, 过热液体(缺汽化核), 本应减压汽化 }

图像(张弛)

构造可逆循环 BGC FGE B, i.e. 顺时针循环部份 BGE 在 P_1 等压线上

有效膨胀, 对外作功, ~~膨胀~~

则系统对外作功总量

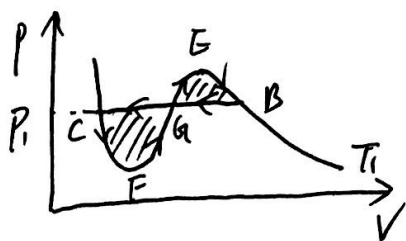
$$W_{\text{顺上}} = - \int_{\text{顺上}} P dV = \underbrace{S_{\Delta BGE}}_{\text{有效膨胀面积}} - \underbrace{S_{\Delta GCF}}_{\text{有效压缩面积}} \leq 0 \quad (1)$$

据第二定律, 从单一热源 T_1 吸热, 不能 100% 对外作功, i.e. $W_{\text{顺上}} \leq 0$.

同理, 可构造 BEG FCG B, i.e. 顺时针循环部份 GFC 在 P_1 等压线以下

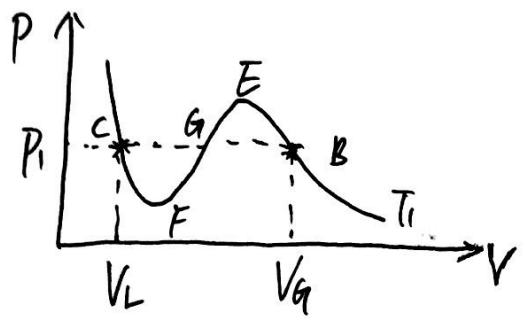
$$W_{\text{顺下}} = - \int_{\text{顺下}} P dV = S_{\Delta GFC} - S_{\Delta BEG} \leq 0 \quad (2) \quad \left. \begin{array}{l} \text{可逆} \end{array} \right\}$$

①②同时成立, 则有 $S_{\Delta BGE} = S_{\Delta GFC}$ 等面积法则



扫描全能王 创建

模型: V.D. Waals 曲线 vs. 实验观测量.



① 等温 T_i 压缩 \rightarrow 气液相变/饱和气压 P_i

② 气液相变临界摩尔体积 $V_G > V_L$ @ P_i, T_i

相变条件 ②

$$\mu_L \equiv \mu_G \quad \mu \equiv u - T \cdot s + p \cdot v$$

则有

$$\begin{cases} \mu_L = u_L - T_i \cdot s_L + p_i \cdot V_L & \text{液相} \\ \mu_G = u_G - T_i \cdot s_G + p_i \cdot V_G & \text{气相} \end{cases}$$

相变条件

$$\begin{cases} T_L = T_G \triangleq T_i & \text{①} \\ P_L = P_G \triangleq P_i & \text{②} \end{cases}$$

上式相减

$$\underbrace{(u_L - u_G)}_{\Delta u} - T_i \cdot \underbrace{(s_L - s_G)}_{\text{潜热 } L = \Delta Q} + p_i \cdot (V_L - V_G) \equiv 0$$

即有

$$\underbrace{p_i \cdot (V_G - V_L)}_{\substack{\text{等压 } P_i, \text{ 等容 } V_G/V_L \\ \text{矩形面积}}} \equiv \underbrace{[\Delta u - \Delta Q]}_{\substack{\text{热力学第一定律} \\ \uparrow \\ \text{LGM相变}}} \equiv \Delta W|_{\text{LGM相变}} = - \underbrace{\int p dv}_{\substack{\text{BEGFC} \\ \downarrow \\ \text{作功, 积分有板面积}}}$$

$\therefore S_{\Delta BEGAB} = S_{\Delta GFCG}$ 等面积法则 \rightarrow 作功互抵, 面积填补

§6.4. 固液相变.



Clapeyron 方程, 状态方程, 改写

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot (V_{\text{液}} - V_{\text{固}})}{L_{\text{熔解}}}$$

T 为熔点温度 > 0 $L_{\text{熔解}}$ 潜热 > 0 $V_{\text{固}}, V_{\text{液}}$ 相变临界 mol 体积讨论:① 固 \rightarrow 液熔解: $V_{\text{液}} \sim V_{\text{固}}$, 比容变化不大大量吸收热量, 以解构晶体点阵, 测量 $L_{\text{熔解}} > 0$ ② H_2O : 熔解收缩, i.e. $V_{\text{冰}} = 1.0908 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} > V_{\text{水}} = 1.00021 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$

$$\text{则} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{\text{水}} - V_{\text{冰}})}{L_{\text{熔}}}} < 0$$

i.e. 压强上升, 熔点下降

观测: 张云书, P41, 图 6.19 @ 273.15 K, 1 atm

«不加热», 钢丝切割冰块,
冰分离即 熔 即 凝 $(p > 1 \text{ atm})$ $(p = 1 \text{ atm})$ 

§6.5 相变类:

1°. 相平衡条件: 相变临界

$$\begin{cases} T_1 = T_2 & \text{I} \\ P_1 = P_2 & \text{II} \\ \mu_1 = \mu_2 & \text{III} \end{cases}$$

温度 T , 压强 P , 化学势 μ 连续

$$\mu \triangleq \mu(T, p) = U - TS + p \cdot V$$

$$d\mu = -S \cdot dT + V \cdot dp$$

$$\text{一阶偏导} \begin{cases} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V \end{cases} \quad \text{mol/比容}$$

2°. 一级/一阶相变: 1933年, Ehrenfest

数学

模型①现象

化学势一阶偏导不连续

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p &\neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \right\}$$

$$\rightarrow \begin{cases} S_1 \neq S_2 & L \triangleq T(S_2 - S_1) \neq 0 \quad \text{熵变} \rightarrow \text{潜热} \\ V_1 \neq V_2 & \text{相变前后比容不同} \end{cases}$$



30. = 阶相变: 化学势 μ 的变化

6-33

数学: 一阶偏导连续

现象:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \end{cases} \rightarrow \begin{cases} S_1 = S_2 \triangleq S, & L = T \cdot (S_2 - S_1) = 0, \text{熵不变} \\ V_1 = V_2 \triangleq V & \text{比容不变} \end{cases} \left. \begin{array}{l} \text{e.g.} \\ \text{① } T > T_c \\ \text{过临界点} \\ \text{气液同质} \end{array} \right\}$$

化学势 = 阶偏导不连续:

系数配方

$$\textcircled{1} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} = \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right]_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \triangleq \beta \quad \begin{array}{l} \text{等温压缩系数不连续} \\ \beta_I \neq \beta_{II} \quad \text{书(1.4.19)} \end{array}$$

$$\textcircled{2} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \frac{1}{V} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \triangleq \alpha \quad \begin{array}{l} \text{等压膨胀系数不连续} \\ \alpha_I \neq \alpha_{II} \quad \text{书(1.4.18)} \end{array}$$

$$\textcircled{3} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \right]_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \rightarrow -T \cdot \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = ?$$

推导: 由 $\mu \triangleq \mu(T, p) = u - T \cdot s + p \cdot V = h - T \cdot s$ $h \triangleq u + pV$ kJ/mol
 $h = \mu + T \cdot s$

$$dh = du + s \cdot dT + T \cdot ds = -s \cdot dT + V \cdot dp + s \cdot dT + T \cdot ds$$

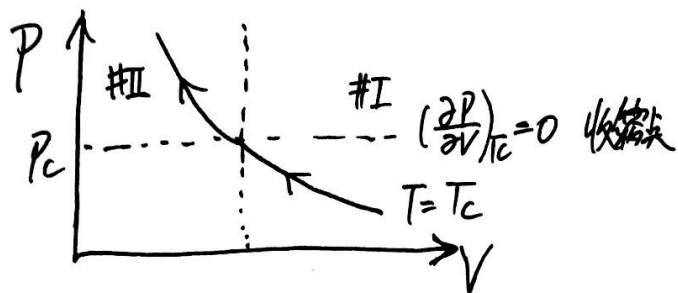
有 $dh = V \cdot dp + T \cdot ds$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \\ C_p \triangleq \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \end{array} \right\} \rightarrow C_{pI} \neq C_{pII} \quad \text{书(2.3.4)}$$



例1. 气液等温压缩过程, $T \geq T_c$, 二阶相变

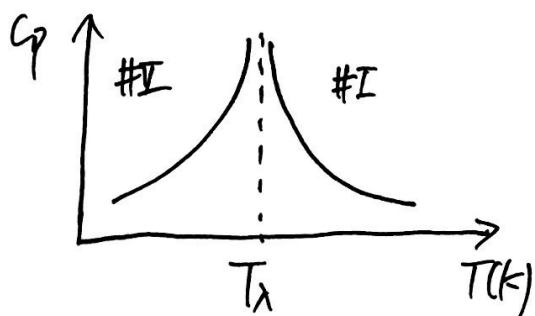
6-34



$$\beta_I \neq \beta_{II}?$$

在 $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty$, 压缩系数在 $T = T_c$ 突变

例2. 液体二阶相变, 36.52, 液 ^4He @ $T_\lambda = 2.19\text{K}$

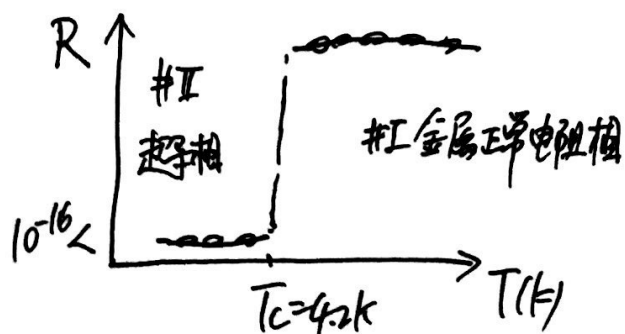


- ① $V_I = V_{II}$, 液 ^4He 二相共存相同
 - ② 无潜热 $\rightarrow S_I = S_{II}$
- 无二阶相变

但 $C_p^I \neq C_p^{II}$ 不连续, 1928年, Keesom 发现 λ 二阶相变

同时, 黏滞系数 $\eta^I \neq \eta^{II}$, $T < T_\lambda$ 时, $\eta^{II} \rightarrow 0$, 超流

例3. 金属 Hg 晶体: $T_c = 4.2\text{K}$, 超导, 1908年 Onnes



- ① $V_I = V_{II}$, 固态 Hg 比容不变, 密度连续
- ② 无潜热

$T < T_c = 4.2\text{K}$ 时, $R^{II} \rightarrow 0$, 测量 $< 10^{-23}\Omega$
超导



扫描全能王 创建