

内容框架

热现象及其宏观理论

- 状态**
 - 平衡状态: p, T, μ, Q
 - 参量: p, V
 - 状态方程: $T = T(p, V)$
 - 气体: $pV = \nu RT = NkT \quad (p + \frac{a}{V^2})(V - vb) = \nu RT \quad pV_0 = A + Bp + Cp + \dots$
 - 固液: $dV = \alpha V dT = \beta V dp \quad (-\text{定} T \text{范围}, V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0)])$
- 过程**
 - 热功当量: $dW = -pdV$
 - 第一定律: $dQ = C_n dT$ ($1 \text{ cal} \approx 4.1855 \text{ J}$)
 - 热力学能: $dU = dQ + dW$
 - 焓: $dH = dU + pdV + Vdp$
 - 熵: $H = U + pV$
 - 热机: $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$
 - 效率: $\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$
- 方向**
 - 第二定律: 热传导(单向), 功变热(双向), 自由膨胀, 扩散
 - 准静态: $dS = \frac{dQ}{T}, S = k \ln W$
 - 熵: $TdS = dU + pdV, S = S(U, V)$
 - T-S图
 - 卡诺定理: $\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \varepsilon \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$
 - 克劳修斯(不)等式: $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

理想气体

- 理想气体: $U = U(T), H = H(T)$
- $C_p = C_v + \nu R, C_n = C_v - \frac{\nu R}{\gamma - 1}$
- $dQ = C_v dT + pdV = C_p dT - Vdp$
- $pV^n = C$ (1) TOP $\omega, V, \gamma, \alpha$
- 实际气体: $\alpha_i = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$
- $H = H(p, T)$
- $(\frac{\partial H}{\partial T})_p = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V + p$
- $C_p - C_v = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V (\frac{\partial V}{\partial T})_p$
- 理想气体熵: $C_p \ln T + \nu R \ln V + C_1$
- $C_p \ln T - \nu R \ln p + C_2$
- $C_v \ln p + C_p \ln V + C_3$

热力学势

- $E = ME \quad (N, \xi) \rightarrow C_N^M$
- $S = k \ln W = k \ln C_N^M$
- $(\ln N! = N \ln N - N \quad n \rightarrow \infty)$
- $(\frac{\partial S}{\partial E})_N = \frac{1}{T} = -\frac{k}{\xi} \ln \left[\frac{E/\xi}{N - E/\xi} \right]$
- $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$

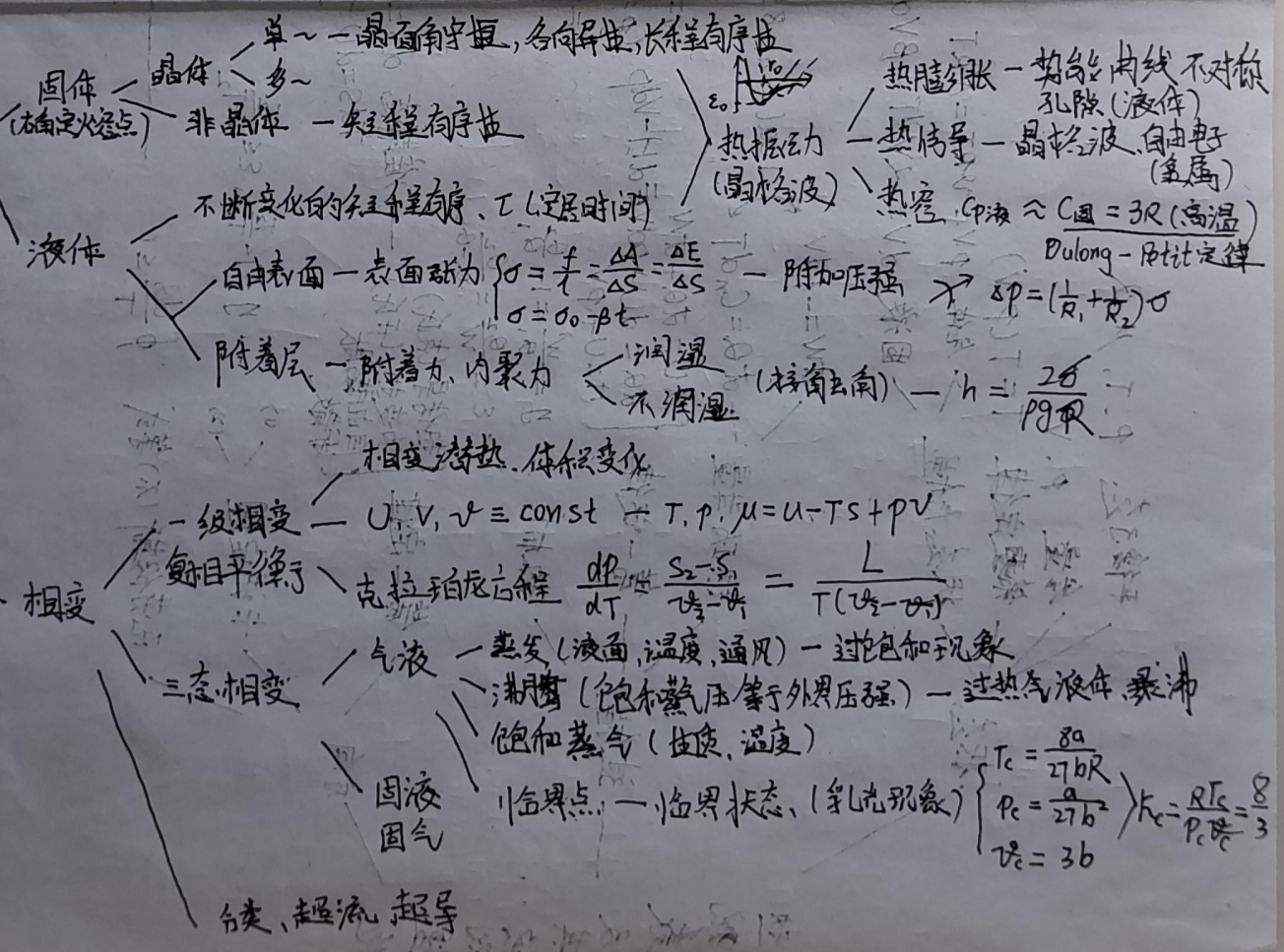
大量增加原理

- $0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} \leq \Delta S$ (绝热)

热现象的微观理论

- 分子动理论**
 - $p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k \quad p = \frac{1}{3} \rho u = \frac{1}{3} n \varepsilon_r = \frac{1}{3} n m \bar{c}^2 = \frac{1}{3} n C_p R$
 - $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2} kT$
 - $\sqrt{\bar{v}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$
 - $\bar{z} = \sqrt{2} n \pi d^2 \bar{v}$
 - $\bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$
- 麦克斯韦分布律**
 - $f(v_x, v_y, v_z) = (\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT}$
 - $f(v) = 4\pi (\frac{m}{2\pi kT})^{3/2} e^{-\frac{1}{2} m v^2 / kT} v^2$
- 玻尔兹曼分布律**
 - $n(\vec{r}) = n_0 e^{-\varepsilon_p(\vec{r}) / kT}$
 - $\varepsilon_p(\vec{r}) = \int_{\vec{r}_0}^{\vec{r}} f(\vec{r}) d\vec{r}$
- 能量均分原理**
 - 平衡态下每自由度平均热运动动能为 $\frac{1}{2} kT$
- 理想气体热容量**
 - $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} (t + \nu r + 2s) kT$ (冻结)
 - $U = N \bar{\varepsilon}, C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_V$
- 输运过程 (近平衡的非平衡态)**
 - 能量输运: $J_e = -k (\frac{dT}{dz})_z, \frac{dT}{dz} = (\frac{k}{\rho c}) (\frac{d^2 T}{dz^2}), K = \frac{1}{3} n \bar{v} \lambda C_e$
 - 动量输运: $f = -\eta (\frac{dv}{dz})_z, \eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda$
 - 物质输运: $J_m = -D (\frac{dn}{dz})_z, (\frac{\partial n}{\partial t}) = D (\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}), D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$
- 稀薄气体**
 - 导热性, 黏滞性 $\propto n(p)$

固液性质及简介与相变



内容详记

热学基础与温度 热学基础知识

1、一切与宏观物体冷热状态相关联的自然现象，都称为热现象。随着物体温度的变化，它的体积也跟着变化，一般是热胀冷缩。很硬的钢件烧红之后会变软，而经过突然冷却(淬火)又会变得更坚硬，一般金属导体的电阻随着温度升高而增大，还有一些金属或其氧化物在其温度降至某一临界温度后，其电阻突然消失，变成超导体。室温下的半导体，在高温下会变成导体，而在低温下又会变成绝缘体。室温下的铁、钴、镍呈现出具有剩余磁性的铁磁性，但当加热到它们的居里温度以上后，又会变成没有剩余磁性的磁顺体。宏观物体在各种温度下都在进行热辐射，其辐射强度按波长的分布，随温度的变化而改变，温度越高，对应于辐射强度最大值的光波波长短，因而辐射光的颜色随温度的升高由红向黄、蓝、紫端变化。室温下的固态放属块，在高温下会变成可流动的液态，在更高温度下又会变成气态蒸气、化学反应的速度、生物繁殖生长的快慢，都与温度有关。对宏观物体系统做功或传递热量，都会改变由此物体系统的宏观性质所描述的系统宏观状态，要使物体系统的宏观状态发生一定变化，即从一个一定的宏观状态变到另一个一定的宏观状态，**对物体系统所做的功与传递的热量之和总是保持恒量。所有与热现象有关的过程，都有一定的自发进行方向。物体的温度存在一个低温极限—绝对零度(OK)**

一个宏观状态对应大量微观状态。

宏观物体是由大量分子组成的。通常条件下，气体每立方厘米的分子数数量级是 10^{19} ，而液体和固体每立方厘米的分子数数量级是 $10^{22} \sim 10^{23}$ ； $\mu = M_r \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ $N_A = 6.022048 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ **分子的热运动及其实验事实。组成物体的分子之间都是有一定间隙的。**通常条件下，施于固体的外加压强每增加一个大气压(大气压为压强单位，符号为 atm, 1 atm = $101325 \text{ N/m}^2 = 101325 \text{ Pa}$)，其体积缩小量与其原体积之比(叫压缩系数)约为 $\frac{1}{10^6}$ 。通常条件下气体的分子数密度不到液体、固体分子数密度的 $\frac{1}{1000}$ ；

任何宏观物体内的分子都在永不停息地运动着。**扩散现象：**随着扩散物体温度的提高，扩散的速度也会加快，这表明宏观物体内的分子运动随温度的升高而加剧，即物体的温度越高，组成物体的分子平均运动得越快。**布朗运动：**宏观微粒在液体中无规运动。液体或气体温度越高，布朗粒子的无规运动越剧烈。组成宏观物体的大量分子是在永不停息地无规运动着，这种分子运动与物体的温度直接相关，温度越高，物体分子运动越剧烈，**这种与物体冷热直接相关的大量分子无规运动，称为热运动。一切热现象都是大量分子热运动的宏观表现；分子间的相互作用力。**组成宏观物体的分子之间存在相互作用力，这种分子间的作用力 f 与分子间距离 r 有关， r 太大(大于 10^9 m)，作用力趋于零。当 r 减小到分子引力发生作用的距离(称为分子引力作用半径)后，分子间出现引力相互作用， r 继续减小，引力将跟着增大，引力大到一定强度后，随 r 的减小，引力会迅速减小，当 r 减小到某一距离 r_0 时，分子间作用力为零， r_0 称为分子间的平衡距离，当 r 小于 r_0 ，分子间出现斥力， r_0 也称为分子的斥力作用半径， r 再减小，分子间的斥力将会迅速增大，使分子不能无限制的势近 $f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}, (s > t)$ ， $\epsilon_p = -\int_{\infty}^r f \cdot dr$ 势阱深度为 ϵ_p ， ϵ_p 代表着将处于平衡距离的两分子拆散所需的最小能量，称之为**结合能**。对于**稀薄气体**，当分子非常靠近时，分子间的强大斥力是不可忽略的。气体分子能够靠近的最近距离 d 称为分子的有效直径。 $\epsilon_p = \begin{cases} \infty, & r < d \\ 0, & r > d \end{cases}$ 当气体分子间引力不能忽略，同时又考虑到斥力随 r 变化很陡的情况，为简化问题处理，又常采用苏则朗(Sutherland)分子力模型，这种模型的分子相互作用势 ϵ_p 与 r 的关系为 $\epsilon_p = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -\frac{\mu}{r^t}, & r > d \end{cases}$ 宏观物体分子的热运动与分子间的相互作用力，是决定物体各种宏观性质的两个基本因素。在气体情况下，分子热运动占据了主导因素，而在固、液体情况下，分子之间相互作用力的因素又显得更为突出了。

热运动的混乱无序性。 $\Gamma \approx \frac{1}{6} n \bar{v}$ ，

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

影响的宏观物体系统(称为孤立系统)，其内部大量分子热运动的状态，总是趋向于最无序最混乱的状态，混乱与无序是大量分子热运动的基本特征。相互作用很强的固体分子，如果在固体空间里整齐地一排排有序的规则排列起来，形成一个周期性的空间点阵结构，则排列后的每个分子周围的其它分子都会以同样方式对称地排列着，这样，每个固体分子受到的周围其他分子作用力自然会相互抵消，这时分子在固体空间所在的位置称为平衡位置，如果分子都静止地停留在它们的平衡位置上，这样的固体系统状态是固体分子聚集的最稳定状态，称之为晶体状态。事实上，自然界的固体都不是处于这种理想的晶体状态，即它们的分子不是都静止地停留在其平衡位置上，而是各在其平衡位置附近永不停息地往返振动运动着。随着固体物体温度的升高，分子的振动运动也跟着加剧，这种组成宏观物体的大量分子在其平衡位置附近永不停息的振动运动称为热振动。液体内的每个分子与其相邻的若干分子也有规则排列的平衡位置并组成小范围空间的有序结构，不过这些小范围有序结构的方向又是混乱无序的，形成所谓短程有序结构，并且这种短程有序结构还不断随着时间在变化。液体分子的热运动形式是一方面分子在其平衡位置附近热振动，另一方面分子的平衡位置又不时地在液体内部移动。总之，组成固体或液体的大量分子也是在不停地热运动，不过由于在固体内分子之间的相互作用力很强，其分子热运动形式是热振动，而液体内分子之间的作用力比固体弱，所以液体分子除主要是热振动外还不时地在液体内部作移动运动。由于固、液体中分子数密度很大，通过分子间很强的相互作用使得分子之间的运动相互影响，导致其大量分子的热振动情况也是混乱与无序的，即各个分子热振动的振幅有大有小、振动的周期有长有短、振动的方向也互不相同，并且不同时刻各个分子振动情况也不相同，总之，混乱与无序也是大量分子热运动的基本特征。不论是气体、液体还是固体，其内部的大量分子总是在不停地进行着热运动，其热运动的形式可能有所不同，但**混乱与无序是大量分子热运动**

的共同特征

统计规律性与热现象微观理论。我们经常接触到两类现象，一类是根据所能提供的现象发生条件，现象发生后出现的结果是确定的、唯一的，这类现象称为**确定性现象**，在力学和电磁学中我们遇到的现象就属于这一类现象另一类现象是根据所能提供的现象发生条件，现象发生后可能出现的结果不是唯一的，有好几个可能结果，现象到底出现可能结果中的哪一个，是事先不能肯定的，具体出现哪种结果完全是偶然的或随机的，这类现象称为**随机现象**。由大量热运动分子组成的宏观物体系统，在一定宏观条件下系统处于什么微观状态问题，或忽略除碰撞瞬间外分子间的相互作用力的气体(这种气体称为理想气体)系统中，在系统体积和温度一定条件下，单个分子速度出现于某速度范围问题，都是随机现象问题。随机现象发生后出现多种可能结果，可能出现的每一种结果称为一个随机事件。**随机现象概率应满足的归一化条件。**随机现象所遵守的这种规律性，称之为**统计规律性**。热运动服从统计规律性。从微观角度对热现象进行研究的理论，称为统计力学或热现象的微观理论。

热力学 系统、状态与过程

热力学系统：开放系统、封闭系统、孤立系统

系统状态与状态参量：热动平衡(力、热、相、化学)。用两个状态参量即可以描述其状态的系统，称为**简单系统**，用 p, V 两个状态参量描述其状态的简单系统，又常称为 **p-V 系统**。描述一般系统的状态，需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量四类参量来描述。对于由两个参量描述的系统状态，可以用由两参量作为坐标轴的平面热力学坐标来描述。系统其它宏观物理量都是系统状态参量的函数，称为**态函数**。态函数的函数值与系统状态一一对应，与达到该状态所经历的过程无关。

准静态过程：外界条件作一定改变后如果保持稳定不再变化，系统出现的非平衡态经过一段时间会再恢复到平衡态，从非平衡态发生到再达到平衡态所经历的这段时间称为**弛豫时间**。热力学过程是由连续变化的非平衡态组成的。由一系列近似视为平衡态组成的热力学过程，称为**准静态过程**。

热力学第零定律与温度

热力学第零定律：在理想情况下，若两个系统不管接触多长时间，都不能达到热平衡，这种系统间的理想间壁称为**绝热壁**。与绝热壁相反的另一极端情况是**透热壁**，两系统通过透热壁的相互接触称为**热接触**。**与第三个系统处于热平衡的两个系统，彼此也一定处于热平衡。**

温度：与系统的质量无关的物理量，称为**强度量**；与系统的质量成比例，称为**广延量**。

温标：人为规定的温度与测温参量的函数关系，称为定标方程。

$$T(x) = 273.16 \frac{x}{x_s}$$

利用特定测温物质的特定测温参量(属性)建立的温标称为**经验温标**。**压强非常小(而温度远高于其液化温度)的气体称为理想气体**，这种以理想气体为测温物质的温标为**理想气体温标**。**热力学温标**是国际上规定的基本温标，也是热力学理论和近代科学上通用的标准温标。**国际温标：** $T = t + 273.15 \text{K}$ 。

状态方程

理想气体的状态方程(分子体积可忽略、分子间无相互作用力、碰撞发生时间极短)：

各种实际气体在压强同 1 atm 相比不是太大时，其性质近似于理想气体。**阿伏伽德罗定律：**在温度和压强相同条件下， 1 mol 任何气体的体积都相同。标准条件 ($p_0 = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ Pa}$, $T_0 = 273.15 \text{ K}$) 下，气体的摩尔体积 $v_0 = 22.41383 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22.41383 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.41383 \text{ Lmol}$ ，则常数气体常数 $R = 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$pV = \nu RT = NkT, \quad p = nkT$$

$k = \frac{R}{N_A} = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， k 称为玻尔兹曼(Boltzmann)常数。

混合理想气体的状态方程：道尔顿分压定律混合气体的压强等于各组分分压强之和。

$$pV = \frac{M}{\bar{\mu}} RT \quad \text{实际气体的状态方程：范德瓦尔斯气体状态方程(压强极大，温度接近于液化温度)}$$

范德瓦尔斯气体状态方程(压强极大，温度接近于液化温度)

$$\left(p + \frac{v^2 a}{V^2}\right)(V - vb) = \nu RT, \quad b \text{ 为 } 1 \text{ mol}$$

气体分子具有的体积，实际上 b 为 4 mol 气体分子体积。**昂尼斯(Onnes)方程：**

$$pv = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots, \quad A = RT$$

$$pv = A + B \frac{1}{v} + C \frac{1}{v^2} + D \frac{1}{v^3} + \dots, \quad A = RT$$

式中 A, B, C, D, \dots 分别叫做第一、第二、第三、第四...维里系数，它们都是温度的函数

简单固体与液体的状态方程：简单固体指各向同性的固体

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

$$dV = \alpha V dT - \beta V dp$$

如果物体的体积维持不变， $\frac{\alpha}{\beta} = \frac{dp}{dT} \approx 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$ ，所以很小的温度变化

要维持体积不变将要求有很大的压强改变。体膨胀系数和压缩系数都很小，在一定的温度范围内可以近似视为常数。若温度为 T_0 压强为 p_0 时的物体体积为 V_0 ，则准确到一级近似可以得到简单固体与液体的如下状态方程 $V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \beta(p - p_0)]$

热力学体系： N, V 无穷大时， $n = N/V$ 有极限

状态参量 **强度量：** p, T, E, H

广延量： V, S, P, M, m, n

广延量除以 m/V 得到强度量，一一对应

热力学第一定律及其应用

功与热量

功。系统在准静态过程中，外界对系统所做功可以用其状态参量来表述。功与路径有关。

热量。热量是与过程有关的量。热容量

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad \text{单位质量的热容量为比热容, } 1 \text{ mol}$$

物质的热容量为摩尔热容量。常用热容量包括定容热容量和定压热容量。

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C_n dT = \int_{T_i}^{T_f} mc_n dT$$

比热一般随 T 变化，若温度变化区间较小，

$$\text{则 } Q = mc_n(T_f - T_i)$$

内能与热力学第一定律

内能。绝热功由系统初态以及末态决定，

$$W_a = \Delta U. \quad \text{内能为态函数。}$$

热力学第一定律。 $W_a + Q = \Delta U$ 。内能是系统中分子热运动动能、分子相互作用的热能以及分子内物质运动能量的总和，热学中视作分子热运动动能和分子间势能总和。否定了第一类永动机。

热力学第一定律的应用

热容量和焓。 气体、液体、各向同性的固体，在不考虑表面张力和没有外力场情况下是 p - V 系统。

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, H = U + pV \text{ 为焓 (广延量)。}$$

$$Q_p = (\Delta H)_p$$

理想气体的内能和焓。 气体在绝热自由膨胀过程中 $U = U(T)$ (焦耳定律)。理想气体：严格满足状态方程以及焦耳定律。 $H = U(T) + pV = H(T)$ 。

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

理想气体定压热容量大于定容热容量，固体则近似相等。 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$ 称为热容比或比热比，另 $C_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1}$ 。单原子分子气体 $\gamma \approx 1.67$ 、双原子分子气体 $\gamma \approx 1.40$ 、多原子分子气体 $\gamma \approx 1.33$ ， γ 随分子复杂性而减小。

$$dQ = C_V dT + p dV$$

$$dQ = C_p dT - V dp$$

$$dQ = C_V dT + p dV$$

$$dQ = C_p dT - V dp$$

理想气体准静态绝热过程与 γ 的测量。

$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$ 对一定理想气体来说， γ 在很宽的温度范围内近似为常数，在通常温度范围内决定于气体分子内原子数。理想气体绝热过程方程： $pV^\gamma = C$ (泊松方程)。

若理想气体的 γ 在通常温度范围内为常数且可以从实验中测出，则定容与定压热容可求，则可得内能与焓。落夏德力学简谐

$$\text{振动测量 } \gamma: \gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 p T^2}$$

多方过程 $pV^n = C$ ，它的摩尔热容 $C_n = C_V - \frac{R}{(n-1)}$

多孔塞实验与焦耳-汤姆孙效应。 气体经绝热节流过程前后焓值不变。节流膨胀后气体温度变化的现象称为焦耳-汤姆孙效应。

$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 称为焦耳-汤姆孙系数。等焓线最高点 a 为反转点，任一点斜率为焦-汤系数，反转点连线为反转曲线，反转曲线与温度轴交点为最大反转温度。实现节流膨胀降温，要求节流膨胀前气体温度小于最大反转温度，且压强不能太大。低压高温物体等焓线几乎水平，温度几乎不变。

对于范德瓦尔斯气体：
 $\alpha_i = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{C_p} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \right]$
 $\alpha_i = -\frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V \right] = \frac{RTb\nu^3 - 2a\nu(\nu-b)^2}{C_p [2a(\nu-b)^2 - RT\nu^3]}$

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

$$\alpha_i = -\frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V \right] = \frac{RTb\nu^3 - 2a\nu(\nu-b)^2}{C_p [2a(\nu-b)^2 - RT\nu^3]}$$

则反转曲线方程为

$$T = \frac{2a(\nu-b)^2}{Rb\nu^2}, T_{\max} = \frac{2a}{Rb}, p_{\max} = \frac{a}{3b^2}$$

可以通过节流膨胀使气体降温，研究物质被分子热运动遮盖的物理性质。降温：节流膨胀、绝热膨胀。

循环过程与热机效率。 卡诺循环工作物质采用理想气体，包括两个等温过程，两个绝热过程。

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq (1 - \frac{T_2}{T_1}) \quad \varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q - Q_2} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

热力学第二定理与熵

热力学第二定律的经典表述

自然界实际热力学过程的不可逆性： 热传导过程、功变热过程、气体自由膨胀过程、扩散过程均不可自发逆进行。自然界实际发生的一切热力学过程都是不可逆过程，它一旦发生，就给系统或外界留下了永远无法消除的影响。同时，这些世纪热过程知见存在着深刻的内在关联，有一个热过程的不可逆性可以推断出其他热过程的不可逆性。

热力学第二定律的经典表述。 开氏表述：不可能从单一热源吸取热量，使之完全变成有用的功而不产生其他影响 (第二类永动机是不可能造成的)。克劳修斯表述：

不可能把热量从低温物体传到高温物体而不发生其他变化。

卡诺定理与热力学温标

卡诺定理。 (1) 在相同的高温热源和低温热源之间工作的一切不可逆热机，其效率总要小于可逆热机的效率 (2) 在相同的高温热源与低温热源之间工作的一切可逆热机效率相等，与热机工作物质的性质无关。减少不可逆因素可以提高热机效率，如尽量减小过程中出现的摩擦耗散现象，尽可能防止工作物质系统向外界放热，尽可能防止向外界漏气。

一般 p - V 系统内能 U 与体积 V 的关系。

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

$$u = -\frac{\nu^2 a}{V} + f(T)$$

对于范氏气体，有

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

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

热力学温标。

克劳修斯的等式与不等式

系统从热源吸收的热量同热源的温度之比称作热温比。任何可逆循环一周热温比均为 0，任何不可逆循环一周热温比均小于 0。对于准静态过程，温度可视为工作物质温度。

卡诺循环：两等温、两绝热

熵与熵增加原理

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

熵的定义：

熵与熵差的计算： 熵差计算时必须沿准静态过程积分。 $\Delta S = \begin{cases} 0, \text{ 绝热} \\ C_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \text{ 等容} \\ C_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \text{ 等压} \end{cases}$

热力学基本方程与 T-S 图：

$$TdS = dU + pdV$$

$$\text{由此, } \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

$$\text{对于范氏气体: } S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V - \nu b}{V_0 - \nu b}$$

熵增加原理与熵的统计解释:

熵增加原理: 任何不可逆过程的热温比之和都一定小于过程终态与初态的熵差。绝热过程中的熵不可能减少, 不可逆绝热过程系统的熵增加, 可逆绝热过程系统的熵不变。孤立系统内发生的一切实际过程都是使系统熵增加的过程(熵增加原理)。孤立系统的平衡状态就是系统最大熵值所对应的状态, 当孤立系统没有达到最大熵值对应的平衡态之前, 总会自发地通过实际热过程向熵值最大的平衡态过渡。
熵的统计解释: 宏观态的微观态数记为 W 。玻尔兹曼函数: $S = k \ln W$, 熵实际上是反映宏观态的微观运动混乱无序的物理量。

麦克斯韦-玻尔兹曼分布

理想气体压强公式与温度的统计解释

气体分子动理论与理想气体压强公式: 理想气体微观模型: (1) 分子本身的大小比起他们之间距离可以忽略不计 (2) 除碰撞瞬间外分子间相互作用力可以忽略 (3) 分子间的碰撞为弹性碰撞

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\epsilon}_k$$

空腔中的电磁辐射场类似于装在容器中的理想气体, 对空腔内壁也会产生压强, 这压强称为电磁辐射压强或光压。

$$p = \frac{1}{3} u = \frac{1}{3} n \epsilon_r = \frac{1}{3} n m_r c^2 = \frac{1}{3} n c P_r$$

温度的统计解释:

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

温度是大量热运动分子的平均动能的平均值 $\bar{\epsilon}_k$ 的度量, 对于单个或少数几个粒子的力学运动系统来说, 不存在温度的概念。

方均根速率 $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$

麦克斯韦分布律及其应用

统计规律与概率分布:

理想气体分子速率分布函数:

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

理想气体分子速度分布函数:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN_{dv}}{N dv_x dv_y dv_z}$$

麦克斯韦速度分布律:

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2kT\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$$

误差函数:

$$erf(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\xi^2} d\xi, \xi = \sqrt{\frac{m}{2kT}} v_x$$

ξ	$erf(\xi)$	ξ	$erf(\xi)$	ξ	$erf(\xi)$
0	0	1.0	0.8427	2.0	0.9953

0.2	0.2227	1.2	0.9103	2.2	0.9981
0.4	0.4284	1.4	0.9523	2.4	0.9993
0.6	0.6039	1.6	0.9763	2.6	0.9998
0.8	0.7421	1.8	0.9891	2.8	0.9999

$\int_0^\infty x^n e^{-\lambda x^2} dx$ 积分表

n	$\int_0^\infty x^n e^{-\lambda x^2} dx$	n	$\int_0^\infty x^n e^{-\lambda x^2} dx$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{1}{2}}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{5}{2}}$
1	$\frac{1}{2} \lambda^{-\frac{2}{2}}$	5	$\lambda^{-\frac{6}{2}}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{3}{2}}$	6	$\frac{15}{16} \sqrt{\pi} \lambda^{-\frac{7}{2}}$
3	$\frac{1}{2} \lambda^{-\frac{4}{2}}$	7	$3\lambda^{-\frac{8}{2}}$

麦克斯韦速度分布律:

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

最概然速率:

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

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

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

麦克斯韦分布律的应用:

- 理想气体状态方程
- 碰壁数与泄流

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

小孔很小, 从小孔跑出的气体分子数同容器内气体的分子数相比非常小, 以致于跑出的这点分子对容器内的气体平衡状态的影响可以忽略, 这样的容器壁小孔的漏气现象称为泄流。通常小孔截面的线度不大于气体分子的平均自由程时, 小孔的漏气就基本满足泄流条件。

麦克斯韦速率分布律的实验验证

玻尔兹曼分布率

玻尔兹曼分子数密度分布律

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/kT}$$

$$p(z) = p_0 e^{-mgz/kT}$$

玻尔兹曼分子数密度分布律:

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\epsilon_p(\mathbf{r})/kT}$$

位置分布函数

$$f(x, y, z)$$

$$= \frac{n_0}{N} e^{-\epsilon_p(\mathbf{r})/kT} = \frac{e^{-\epsilon_p(\mathbf{r})/kT}}{\iiint e^{-\epsilon_p(\mathbf{r})/kT} dx dy dz}$$

麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

$$f_{MB}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$$

$$= f_{MB}(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$$

$$= f(x, y, z) f(v_x, v_y, v_z)$$

$$= \frac{1}{\iiint e^{-\epsilon_p(\mathbf{r})/kT} dx dy dz} \left(\frac{m}{2kT\pi}\right)^{3/2} e^{-(\epsilon_p(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}mv^2)/kT}$$

$$= \frac{n_0}{N} \left(\frac{m}{2kT\pi}\right)^{3/2} e^{-\epsilon/kT}$$

对于多原子分子, 动能包括分子的平均动能, 还包括分子内部的转动动能和振动动能, 是能不仅包括外力场势能, 也包括分子内原子之间的相互作用势能

能量均分定理和理想气体的热容量

自由度与能量均分定理

- 自由度: 质心平动自由度, 绕质心转动自由度, 质点间振动自由度
- 能量均分定理: 在温度为 T 的平衡状态下, 系统中分子的每个自由度都有相等的平均热运动动能, 其大小等于 $\frac{1}{2} kT$ 。如果 T 下平衡态理想气体的分子有 t 个平动自由度, r 个转动自由度和 s 个振动自由度, 则每个分子的平均热运动能量

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

理想气体的内能与热容量

$$u = \frac{1}{2} (t + r + 2s) RT$$

$$C_{v,m} = \frac{1}{2} (t + r + 2s) R$$

分子内原子绕过分子质心的轴转动和原子间的相对振动运动的能量是量子化的。

$$\epsilon_l^r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)$$

$$\epsilon_n^s = (n + \frac{1}{2}) h\nu$$

双原子分子在温度过低时转动与振动被冻结, 稍高时转动解冻。多原子分子常温下振动冻结。

气体运输过程的分子动理论基础

非平衡态与非平衡态过程

平衡态与非平衡态

对于处于非平衡态的气体系统来说, 系统内各处的宏观性质一般是不相同的, 而且随时间变化。由于各处宏观性质的不同,

还会在系统内导致物质的、能量（热量）的、动量的或电荷的宏观流动，这种现象称为运输现象。如果非平衡态系统是开放系统，并且通过外界条件维持系统温度的不均匀分布状态不变，那么，将这种系统内各处宏观性质稳定的非平衡态称为稳定状态（或稳态）。

无序向有序的转变

对于一个开放系统，

$$dS = d_e S + d_i S$$

从系统边界流入系统的熵 $d_e S$ 称为熵流，而由系统内部发生的不可逆过程产生的熵 $d_i S$ 称为熵产生。

气体的热传导与能量运输

因温差引起的热运动能量输送过程称为热传导。

热传导的实验规律

傅里叶定律：

$$j_Q = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta S}\right) = -\kappa \left(\frac{dT}{dz}\right)_{z_0}$$

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

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

气体系统热传导实验规律的微观解释

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

理论所得结果的讨论

$$\kappa = \frac{1}{3} (t + r + 2s) \frac{k}{\pi d^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

粘滞性与动量运输

粘滞力的实验规律

牛顿粘滞性定律：

$$f = -\eta \left(\frac{du}{dz}\right)_{z_0} \Delta S$$

气体粘滞性实验规律的微观解释

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

理论结果的讨论

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}$$

气体扩散现象与物质运输

气体扩散的实验规律

菲克定律：

$$j_N = \frac{\Delta N}{\Delta S} = -D \left(\frac{dn}{dz}\right)_{z_0}$$

$$\Delta M = -D \left(\frac{d\rho}{dz}\right)_{z_0} \Delta S$$

$$dN = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{z_0} \Delta z \Delta S dt$$

$$dN = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right)_{z_0} \Delta z \Delta S dt$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$$

气体扩散实验规律的微观解释

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

理论结果的讨论

$$D = \frac{2}{3} \frac{1}{\pi n d^2} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$

稀薄气体中的运输过程

对于稀薄气体，其导热性、粘滞性是与其气体分子数密度或者说气体压强成比例的。

固、液体性质简介与相变

固体与液体性质简介

固体性质简介

晶体物质：（1）单晶体晶面角恒定不变。晶面角守恒定律。（2）单晶体各向异性。（3）晶体具有确定的熔点。

晶体内组成晶体的粒子在宏观尺度上周期性规则的排列称为长程有序性。非晶体粒子空间排列的短程有序而长程无序的性质是非晶体微观结构的基本特征。

晶体中的粒子在其平衡位置附近的这种小振动运动称为热振动。当晶体温度较低时，粒子热运动动能较小，粒子在平衡位置附近 r 变化区域很小的是能曲线与准弹力势能曲线很相似，这种情况下，晶体粒子在平衡位置附近的热振动近似为谐振动。随着晶体温度的升高，粒子热运动动能以及热运动能量也跟随增大，粒子振动范围增大，势能曲线变成了非对称性曲线，粒子的热振动将变成非谐振动。粒子的热振动会受到周围其他例子热振动的影响，并且相互耦合，形成晶体内粒子集体参与振动的晶格波。

晶体固体的热膨胀是粒子间的势能曲线不对称造成的。固体（晶体）各部分温度不均匀时，也会发生热量从高温部分向低温部分传递的热传导现象。非金属固体是由于固体不同温度处粒子热振动的平均能量不同，高温处热振动粒子会把自己的部分热振动能向邻近温度稍低的振动粒子传递，并依次向温度更低的振动粒子传递，从而

进行热传导。金属固体除上述通过粒子热振动相互影响耦合的热传导方式外，还有金属中自由电子参与的热传导贡献。对于晶体来说，膨胀系数很小，所以一般不区分定容热容量和定压热容量，统称为固体热容量。

$$c = 3R$$

温度充分高时，各种晶态固体摩尔热容都相等（杜隆-珀蒂定律）。温度较低时，杜隆-珀蒂定律不符合实验结果，随温度降低，固体热容量减小，温度趋于零，固体热容也趋于零。

液体性质简介

液体内分子的分布是不断变化着的短程有序分布，因而具有各向同性。

液体分子主要是在平衡位置附近作热振动，但是平衡位置不断转移更换。一定液体在一定温度、压强下，分子在一个平衡位置平均停留的时间 τ 是一定的，它被称为液体分子定居时间。

液体存在热膨胀现象。造成液体发生膨胀的原因有（1）分子间相互作用的势能曲线具有不对称性（2）液体内部存在很多孔隙。液体传导机制与固体类似。

液体与气体接触处有一个自由表面，与巩固题接触处有一个附着层。液体在自由表面存在表面张力，在附着层存在附着力与内聚力。

表面张力系数 σ 为液面上单位长度线段两边液面间的表面张力，它等于要使液体表面面积增大一个单位面积外力所需做的功，等于增加单位液体表面面积所增加的液体表面自由能。

表面张力系数与液体本身的性质有关，与液体温度关系密切，

$$\sigma(t) = \sigma_0 - \beta t$$

附加压强

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}$$

内聚力大于附着力时，不润湿。附着力大于内聚力时，润湿。

毛细现象：

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g r}$$

单元系一级相变特征与复相平衡

相与相变

系统中物理性质均匀，且有明确分界面与其他部分隔离开来的部分称为相。

在一定温度下，相变总是在一定温度下发

生的。

单元系一级相变的普遍特征

单元系固、液、气三相变化具有两个普遍特征：相变时体积要发生变化，并伴有相变潜热发生，这样的相变称为一级相变。

复相平衡与相平衡条件

一个单元两相系统，如果平衡共存孤立，那么内能、总体积、总摩尔数守恒，则

$$\delta S = \left[s_1 - s_2 - \frac{u_1 - u_2}{T_2} - \frac{p_2(v_1 - v_2)}{T_2} \right] \delta v_1 + v_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta u_1 + v_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \delta v_1$$

定义化学势

$$\mu = u - Ts + pv$$

两相系统平衡状态须满足热平衡、力学平衡、相平衡

相图

相平衡曲线、三相点（对一定物质三相点对应的温度与压强一定）

克拉柏龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$$

气液相变与临界点

蒸发与沸腾

影响蒸发的因素：（1）液面大小（2）温度高低（3）通风好坏

影响饱和蒸气压的因素：（1）液体本身性质（2）温度（3）液面形状，凹液面要小于平液面，弯曲液面与平液面上方饱和蒸气压之间的差异，只有当气液分界面曲率半径很小时才会显示出来。

在蒸气凝结初期，液滴很小会形成过饱和现象，饱和蒸气中的尘埃和杂质小微粒起着凝结核作用。

液面上压强越大，沸点越高，沸腾过程温度不变。液体沸腾的条件是饱和蒸气压等于外界压强。

对于密封容器内的液体进行加热，液面上方除空气外还有饱和蒸气，故不能发生沸腾现象，液体温度将不断升高。液体内部和器壁上的小气泡起着汽化核的作用，久经煮沸的液体缺乏小气泡，可加热到沸点以上还不沸腾，称为过热液体。由于涨落，可以形成极小气泡，小气泡会胀大，甚至爆炸，称为暴沸。

饱和蒸气压方程和沸点与压强的关系

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(v_g - v_l)}$$

如果饱和蒸气压较低，

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v p}{RT^2}$$

设温度范围不大， L_v 近似为常数，

$$p = p_0 e^{\left(\frac{-L_v}{RT}\right)}$$

$$L_v = L_0 + \alpha T$$

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

临界点

任何物质的气体都有自己的临界点及其对应临界状态，临界状态下的比容是液态的最大比容，临界压强是液体的最大饱和蒸气压，临界状态下气液两相的一切差别都消失了，比容相同，表面张力系数为零，汽化热等于零，折射率也相同，气液分界面消失了。

等面积法则可以确定饱和蒸气压。

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

$$\kappa_c = \frac{RT_c}{p_c v_c} = \frac{8}{3}$$

对比物态方程

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

固液相变与固气相变

固液相变

溶解热可以用来衡量晶体中结合热的大小。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(v_l - v_s)}$$

固气相变

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_s}{T(v_g - v_s)}$$

低压下，

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

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

相变分类与超流和超导现象

相变分类

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

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

超流现象与 λ 相变

HeII 具有超流性。

泊肃叶定律：流过管径较小的液体流速与管径的平方成正比，与管子两端的压差成正比，与液体的粘滞系数成反比。

喷泉效应。

超导电性和正常态与超导态相变

补充

1、斯特林热机两等体过程通过换热器发生，不与外界产生影响。

2、换下标公式：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= 1 / \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right)_x &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x\right)_z \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\omega &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_\omega \end{aligned}$$