

《热学 A》知识点整理

* 整理者：徐小航 2021 春季学期

第一章 平衡态与状态方程

1.3 1.4 平衡态 温标与温度

平衡态概念：无外界影响下，系统各部分宏观性质稳定

稳定态概念：系统各部分宏观性质稳定

华氏温标与摄氏温标关系： $t/^{\circ}\text{F} = 32 + \frac{9}{5}t/^{\circ}\text{C}$

理想气体温标与摄氏温标关系： $t/\text{K} = 273.15 + t/^{\circ}\text{C}$

1.5.3 实际气体方程

范德瓦尔斯方程：

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

昂尼斯方程（实际气体状态方程沿摩尔浓度 V 展开）

$$pV = \sum_{i=0}^n \frac{a_i}{V^i}$$

对于范德瓦尔斯方程， $a_0 = RT, a_1 = bRT - a, a_i = b^i RT (i \geq 2)$

转变温度（玻意耳温度） $T_B = \frac{a}{bR}$ ：对同摩尔浓度气体，温度大于 T_B ，范德瓦尔斯气体压强高于实际气体，反之则是有可能低于实际气体。

1.5.4 状态方程的量

体膨胀系数： $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 压强不变时，体积随温度变化率。

等温压缩系数： $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ 温度不变时，体积随压强的压缩率。

等体压强系数： $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 体积不变时，压强随温度变化率。

三者有关系：

$$p\beta\kappa_T = \alpha$$

三系数对状态方程的确定:

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp$$

1.6 理想气体状态方程的微观

理想气体压强微观推导公式: $p = \frac{1}{3} n \overline{\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}}$

非相对论性理想气体 ($\varepsilon_k = \frac{1}{2} m v^2$) 压强: $p_{NR} = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k$

极端相对论性理想气体 ($\varepsilon_k = m c^2$) 压强: $p_R = \frac{1}{3} n \varepsilon_k$

其中 n 是粒子数密度 $\frac{N}{V}$ 。任何理想气体, 不论相对论性, 都满足 $pV = nRT$!

玻尔兹曼常量 $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$$p = nk_B T \quad \bar{\varepsilon}_{k_{NR}} = \frac{3}{2} k_B T \quad \bar{\varepsilon}_{k_R} = 3k_B T$$

因此温度的微观表达为:

$$T = \frac{I \bar{\varepsilon}_k}{3k_B} \quad (I_{NR} = 2, I_R = 1)$$

第二章 气体统计分布律

2.1 常见分布列

无规行走: $f(r) = C e^{-ar^2}$

高斯分布: $g(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha(x-\mu)^2}$ 无规行走投影到一个方向上的概率分布。性质:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x g(x) dx = \mu \quad \sigma^2 = \overline{(x-\bar{x})^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (x-\mu)^2 g(x) dx = \frac{1}{2\alpha}$$

二项式分布: $P_N(n_1) = C_N^{n_1} p^{n_1} q^{N-n_1}$, p, q 为粒子两个状态对应概率, N 为总粒子数, n_1 为位于状态 p 的粒子数量, $P_N(n_1)$ 为恰有 n_1 个粒子落在 p 的概率。有性质:

$$\bar{n}_1 = pN \quad \overline{n_1^2} = \bar{n}_1^2 + Npq \quad \frac{\sqrt{(\Delta n_1)^2}}{\bar{n}_1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{q}{p}}$$

2.2 麦克斯韦分布律

麦克斯韦速度分布律: $f_M(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ 。其中 $\varepsilon = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2$

麦克斯韦速率分布律: $F_M(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ 。麦克斯韦速度分布律是一种无规行走, 可由高斯分布律结合归一化条件与粒子动能平均值推导。

物理量 $Q(\mathbf{v})$ 的平均值: $\bar{Q} = \int Q(\mathbf{v}) f_M(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$

最概然速率: $v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ 平均速率: $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ 方均根速率: $v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

碰壁数率 (单位时间单位容器壁面积的碰壁粒子数) 与泄流速率 (薄壁小孔单位时间溢出粒子数), 其中 n 为分子数密度:

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

泄流分离同位素, n 为粒子数密度:

$$\Gamma_{\text{effu}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \Rightarrow \frac{n_1'}{n_2'} = \frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

星体大气稳定性: $K \gg 1$ 时大气不散逸, 由逃逸速度远大于粒子方均根速率得到, 其中 K 为:

$$K = \sqrt{\frac{2GM_{\text{star}}\mu}{3R_{\text{star}}RT}} \propto \sqrt{\frac{\mu}{T}}$$

库勒-密士实验中分子束分子速率分布律: $f_B(\mathbf{v}) = \frac{m^2}{2k_B^2 T^2} v^3 e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$

2.3 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

玻尔兹曼 (粒子数) 密度分布律: $n_B(r) = n_0 e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}$ 。其中 $U(r)$ 为外场势能, n_0 由归一化求得。

重力场中微粒随高度等温分布律: $n(z) = \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$

回转体中微粒密度分布律: $n(r) = n_0 e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}}$, 其中 $U(r) = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2$, n_0 为转轴处密度。

回转体中微粒压强分布律: $p(r) = p_0 e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}}$, p_0 为转轴处密度。

麦克斯韦-玻尔兹曼分布律: $f_{MB}(\mathbf{v}, r) = f_M(\mathbf{v}) f_B(r) = C_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{k_B T}}$ 。其中 ε_k 是粒子无规则运动动能, ε_p 是粒子势能。

2.4 能量均分定理与热容量

对于有 t 个平动自由度、 r 个转动自由度、 s 个振动自由度的分子，平均热运动能量为：

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

对于每一自由度，平均动能与最概然动能均为 $\frac{1}{2}k_B T = \frac{1}{2}k_B T$ 。上式振动自由度系数为 2，

因为包括了振动势能。对刚性分子 $s = 0$ ，对非刚性分子气体：

原子数 n	t	r	s
1	3	0	0
2 (线性分子)	3	2	$3n-5$
≥ 3 (非线性分子)	3	3	$3n-6$

理想气体的内能： $U = N\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)nRT = \frac{1}{2}(t + r + 2s)nRT$ 对非相对论气体。

热容： $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ 定体热容： $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2}n(t + r + 2s)R$ 定体比热容： $c_V = \frac{C_V}{\mu}$

以上都是广延量。强度量定体摩尔热容： $C_{V,m,IG} = \frac{1}{2}(t + r + 2s)R$

自由度激发：平动自由度一直存在，转动自由度激发温度 $\sim 10^2 K$ ，振动自由度 $\sim 10^3 K$

杜隆-珀替定律：固体摩尔热容为 $C_{s,m} = 3R$ ，内能为 $U_{s,m} = 3RT$ ($t = r = 0, s = 3$)

第四章 热力学第一定律

4.3 热一决定的热学概念

功 (外界对系统做功)： $dW = -pdV$ $W = -\int_i^f pdV$ 。 f 是末态， i 是初态

热量包括热学作用传递与化学作用传递。

内能，包括粒子动能与势能总和。动能由温度决定，势能由粒子数密度、即体积决定。因此 $U = U(T, V)$ 。

热力学第一定律：内能增量 $\Delta U = W + Q$ $dU = dQ + dW$ 。 Q 为吸热， dU 是全微分。

焓： $H = U + pV$

定压热容： $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ 。因此 $(dU)_V = C_V dT$ $(dH)_p = C_p dT$ ，因此对理想气体：

$$U(T, V) = U_0 + \int_{T_0}^T C_V dT \quad H(T, p) = U(T) + nRT \quad C_p = C_V + nR$$

气体泊松比 (绝热指数)： $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+1}{i}$ i 为激发自由度数。

焦耳定律： $U = U(T), H = H(T)$ 。理想气体内能与焓只与温度相关，与体积无关。

节流过程：高压气体通过多孔塞扩散到低压处。节流膨胀是等焓过程。

节流效应 (焦耳-汤姆逊效应)：气体经过等焓过程 (节流过程) 温度改变。理想气体没有

节流效应。焦耳-汤姆逊系数 ($p-T$ 图上等焓线斜率) 可表征节流效应强弱: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 。
 $\mu = 0$ 对应 $p-T$ 图上曲线被称为转换曲线, 是焦汤正效应 $\mu > 0$ 与负效应 $\mu < 0$ 的分界线。

4.4 热一在理想气体的应用

等体过程: $Q = \Delta U = C_V \Delta T$ $W = 0$ 等压过程: $\Delta U = C_V \Delta T$ $Q = C_p \Delta T$ $W = -nR\Delta T$

等温过程: $W = -nRT \ln \frac{v_f}{v_i}$ $Q = nRT \ln \frac{v_f}{v_i}$ $\Delta U = 0$

绝热过程: $Q = 0$ $pV^\gamma = C / TV^{\gamma-1} = C / p^{\gamma-1} T^{-\gamma} = C$ $\Delta U = C_V \Delta T = W = \frac{1}{\gamma-1} \Delta(pV)$

空气声速 $C_S = \sqrt{\frac{\partial p}{\partial \rho}}$ 。对等温过程, $C_S = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$, 对绝热过程, $C_S = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}$, μ 为摩尔质量。

大气可视为准静态绝热模型。

多方过程: $pV^n = C / TV^{n-1} = C / p^{n-1} T^{-n} = C$, 热容 $C_n = \frac{\gamma-n}{1-n} C_V$

4.5 循环

正循环顺时针, 逆循环逆时针。正循环热能转机械能, 逆循环使工作物质从低温热源吸热 (制冷机)。

正循环 (热机) 效率: $\eta = \frac{W}{Q} = \frac{Q-Q'}{Q} = \frac{\oint_{dQ>0} p dV}{Q}$, 其中 Q 为从高温热源吸热。

正循环工作流程: 工作物质从高温热源 T_1 吸热 Q , 在活塞对外做体积功 W , 再向低温热源 T_2 放热 Q' , 最后回到高温热源。

* $p-V$ 图描述的是工作物质的状态, 不是两个热源的状态!

逆循环 (制冷机) 效率-制冷系数: $\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1-Q_2}$

逆循环工作流程: 工作物质从高温热源 T_1 吸热 Q_1 , 随后外界对工作物质做功 W , 再从低温热源 T_2 吸热 Q_2 , 回到高温热源。

卡诺循环: 两个等温过程与两个绝热过程之和。设正循环 $ABCD$ 中 BC, DA 绝热, AB, CD 等温

卡诺循环吸热: 系统在高温等温过程 AB 吸热 $Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$

卡诺循环放热: 系统在低温等温过程 CD 放热 $Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$

$$\left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \quad \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

奥托循环: 两绝热、两等体。 $\eta_{Auto} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$ 。其中压缩比 $r = \frac{V_1}{V_2} > 1$

狄塞尔循环: 两绝热、一等体、一等压。 $\eta_{Diessel} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1} \rho^{\gamma(\rho-1)}}$, 其中压缩比 $r = \frac{V_1}{V_2}$, 定

膨胀比 $\rho = \frac{V_3}{V_2}$, V_2 为等压膨胀初体积, V_3 为等压膨胀末体积, V_1 为等体过程体积。

第五章 热力学第二定律

5.1 可逆与不可逆过程

可逆过程：一切无摩擦（无耗散）准静态过程

不可逆过程：非准静态过程、有摩擦的准静态过程、气体自由膨胀过程、热传导过程（热不平衡过程）、燃烧过程（化学不平衡过程）、扩散过程（相不平衡过程）

可见，只有无耗散准静态过程可逆，其它过程均不可逆。

可逆过程定义：系统产生影响和在外界留下过程都可完全消除的过程

5.2 5.3 热二表述

克劳修斯表述：不可能无影响地使热量从低温物体自发地传递到高温物体。

开尔文表述：不可能无影响地从单一热源吸热使之完全转化为有用功。

两种表述等价，证法：把违背任一表述的过程拆成一卡诺热机和违背另一表述的过程

*工作物质、热源间热量传递示意图

卡诺定理：①相同高温、低温热源间一切可逆热机效率相等 ②相同高温、低温热源间工作不可逆热机效率小于可逆热机

热二数学表述： $\sum \frac{Q_i}{T_i} = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ 卡诺定理推得。对可逆过程取等号（克劳修斯等式），对不可逆过程取小于号（克劳修斯不等式）

内能与状态方程之间的关系： $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

焓与状态方程之间的关系： $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$

以上对任意状态方程适用，由卡诺循环趋于无限小推出。

5.4 熵与熵增原理

由克劳修斯等式，热量与温度之比沿不同可逆路径的积分数值相等，则定义出熵变：

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{i,L}^f \frac{dQ}{T}$$

（克劳修斯）熵的单位为J/K，是态函数，对可逆路径R上的无穷小过程有 $dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_R$ ，对

于不可逆路径有 $dS < \frac{dQ}{T}$ 。因此有 $TdS \geq dQ$ 。

可逆过程联系的两状态间熵变计算： $dS = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$

不可逆过程联系的两状态间熵变计算：在两状态间建模一可逆过程，算其熵变，由于熵是态函数可知此熵变即不可逆过程熵变。或算出熵的函数形式 $S(T, V)$ 或 $S(T, p)$ ，代入状态算差值。

理想气体的熵： $S_{IG}(T, V) = C_V \ln T + nR \ln V + S_0' = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0$

对可逆多方过程： $\Delta S = C_n \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{\gamma-n}{1-n} C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$ 对等温过程： $\Delta S = -nR \ln \frac{p_f}{p_i}$

混合气体的熵：设第 j 种组分摩尔浓度为 $c_j = \frac{n_j}{n}$ ，则混合前熵即分别的理想气体熵，混合后

温度体积相同，有 $S_f(T, V) = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + nR \ln V + S_0'$ $S_f(T, p) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT + nR \sum_{j=1}^n c_j \ln p_j + S_0''$

则选取适当熵参照点，对混合前后熵变有 $\Delta S_m(T, V) = -nR \sum_{j=1}^n c_j \ln \frac{V_j}{V} = \Delta S_m(T, p) =$

$-nR \sum_{j=1}^n c_j \ln \frac{p_j}{p} = -nR \sum_{j=1}^n c_j \ln c_j$

对 T_1, C_1, T_2, C_2 两物体热接触后温度变为 T ，熵变为 $C_1 \ln \frac{T_1 C_1 + T_2 C_2}{(C_1 + C_2) T_1} + C_2 \ln \frac{T_1 C_1 + T_2 C_2}{(C_1 + C_2) T_2}$

熵增加原理：当系统从一平衡态经绝热过程到另一平衡态，熵永不减少。对可逆过程，熵不变；对不可逆过程，熵增加。

5.5 热二的统计意义

微观熵（玻尔兹曼熵） $S_B = k \ln \Omega$

微观态数目 $\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \prod_i g_i^{N_i}$

选定参考点后，微观熵与宏观熵（玻尔兹曼熵）相等。

热二统计意义： $dS \geq 0 \Rightarrow \Omega_f \geq \Omega_i$

5.7 自由能、自由焓、化学势、热力学方程

根据熵增原理，有 $TdS \geq dQ$ ，由此 $dW \leq -d(U - TS)$ 。故定义亥姆霍兹自由能（亥姆霍兹函数、自由能） $F = U - TS$

因此热二的自由能表达形式为： $dF \leq -SdT - pdV$

最大功原理： $dW \leq -dF \Rightarrow W = -\Delta F$ ，此处 W 为系统对外界做功。

等温等体过程进行方向的判据：沿着 F 不增大的过程进行。即 $dF \leq 0$ 。

对等温等压过程，非体积功 $dW' \leq -dF - pdV = -d(F + pV)$ ，故可定义吉布斯自由能（吉布斯函数、吉布斯自由焓、自由焓） $G = F + pV = U + pV - TS = H - TS$

热二的吉布斯函数表达形式： $dG \leq -SdT + Vdp$

最大非体积功： $W' \leq -\Delta G$

等温等压过程进行方向的判据：沿着 G 不增大的过程进行。即 $dG \leq 0$ 。

态函数全集：

$$\begin{cases} U = U(T, V) \\ H = H(T, p) \\ S = S(T, V) / S(T, p) \\ F = U - TS \\ G = H - TS \end{cases}$$

热力学基本方程:

$$\begin{cases} dU \leq TdS - pdV \\ dH \leq TdS + Vdp \\ dF \leq -SdT - pdV \\ dG \leq -SdT + Vdp \end{cases}$$

以上等号对可逆过程适用, 小于号对不可逆过程适用。

因此, 对可逆过程有:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -p & \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= V \\ C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \\ C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S & \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T &= -p & \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V \end{aligned}$$

由上, 且偏微分与微分顺序无关, 有麦克斯韦关系:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

化学势 $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$ 由开放系统热力学方程 $dG \leq -SdT + Vdp + \mu dN$ 推得。(由于系统开放,

有物质交换, 因此 G 依赖于粒子数 N)

开放系统热力学基本方程: $TdS = dU + pdV - \mu dN$ 由 $G = U + pV - TS$ 取微分结合前式得到。

近独立粒子系统化学势: $\mu = \frac{G}{N}$

5.8 热力学第三定律

能斯特定理: 在绝对零度, 任何凝聚物质系统熵差为 0; 绝对零度附近任何热力学过程熵不变。因此熵存在标准参考点。

汤姆森-伯特洛规则: $T \rightarrow 0$ 的化学反应中, 反应热 $Q = -\Delta H$ 与化学亲和势 $A = -\Delta G$ 相等。

普朗克绝对熵: $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$

热力学第三定律: 不可能通过有限的过程使一个物体温度降至绝对零度。

第六章 液体的性质

6.1 液体的物性性质

根据构建单元可把液体分为四种，对构建单元相对独立、吸引力小的液体有：

范德瓦尔斯液体：分子没有电偶极矩，如惰性气体元素（除氦）液态、液体氢。

极性液体：分子电偶极矩较大，如 HCl、HBr。

对构建单元间吸引力大的液体，称为**缔合性液体**，结构稳固，黏滞性大，如水、甘油。

金属液体：构建单元不整体存在，分成正负电荷，因此导电传热良好。

液体各个组分粒子的振动中心游移不定，对应振动时间也不确定。

组分粒子定居时间与势阱深度与温度关系： $\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 e^{E_a/k_B T}$ ，其中定居时间 $\bar{\tau}$ 为液体组分粒子在各个平衡位置振动时间的平均值， $\bar{\tau}_0$ 是无限高温下液体组分粒子定居时间， E_a 是组分粒子间相互作用势阱深度平均值（液体分子的激活能）。

常用研究液体方法：把液体视为无序系统，即近似高密气体模型。

固液定压热容量接近（经验定律）： $C_p^{(L)} \approx C_p^{(S)} \Rightarrow C_{p,m}^{(L)} \approx 3R$ ，后式由杜隆-珀替定律。

多数液体定压热容量随温度递增。也有反常，如液态铅、水。

任意系统的定体定压热容量关系： $C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = T(p\beta)(V\alpha) = VT \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$

范德瓦尔斯模型（液体可以使用范德瓦尔斯气体模型表述排斥力）下的等温压缩系数：

$$\kappa_T = \frac{1}{\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \frac{1}{1 - \frac{b}{V_m}} - \frac{2a}{V_m^2}}$$

液体的状态可以用 T 与 p 为参量描述。因此液体状态方程可表示为：

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp$$

α, κ_T 都是很小的常数时，可近似为： $V = V_0(1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0))$

牛顿黏滞定律： $f_V = -\eta \frac{du}{dz}$ ，其中 f_V 为黏滞力， $\frac{du}{dz}$ 为速度梯度， η 为黏度（剪切黏度系数）

对气体近似有经验定律： $\eta = T^{0.7}$ ，对理想气体有 $\eta = T^{0.5}$

费琅克尔-安德逊公式： $\eta = \eta_0 e^{E_a/k_B T}$ ，其中 η 为液体黏度， η_0 为无限高温下液体黏度。

6.2 液体表面性质

在液体表面画一条线，该线两侧液面相互拉扯，这一位于液面内处处与此线垂直的拉力为表面张力。表面张力只和所考察线段长度有关，与液面表面积大小无关。

表面张力公式： $f_s = \sigma \Delta l$ ， σ 为表面张力系数， Δl 为考察线段长度。

表面积扩大所需功： $dW = \sigma dA_s$ ， A_s 为表面积。

对液体的表面张力系数，有： $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$

表面自由能（表面能）：克服表面层中粒子所受合力过程中增加的液体的表面层中的粒子的势能。表面能是表面内能的一部分。表示符号： F_S 。

$$\sigma = \left(\frac{\partial F_S}{\partial A_S} \right)_T$$

表面内能：

$$U_S = \sigma A_S - T A_S \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{A_S}$$

$$dF_S = \sigma dA_S + A_S \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{A_S} dT \quad S_S = -A_S \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{A_S}$$

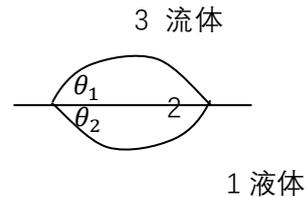
表面内能密度 $u_S = U_S/A_S = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{A_S}$

任意弯曲曲面内外压强差： $\Delta p = p_i - p_o = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ 。 R_1, R_2 为液面两正交方向曲率半径。

球形液滴表面 内外压强差： $\Delta p = p_i - p_o = \frac{2\sigma}{R}$

液柱表面 内外压强差： $\Delta p = p_i - p_o = \frac{\sigma}{R}$

接触角 $\theta \in \begin{cases} \{\pi\} & \text{完全不润湿} \\ [\pi/2, \pi) & \text{不能润湿 (部分不润湿)} \\ (0, \pi/2) & \text{能润湿 (部分润湿)} \\ \{0\} & \text{完全润湿} \end{cases}$



液液接触角： $\sigma_{13}^2 = \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + 2\sigma_{12}\sigma_{23} \cos \theta$ 。接触角 $\theta = \theta_1 + \theta_2$ 。

固液接触角： $\sigma_{12} = \sigma_{23} \cos \theta$ ($\sigma_{13} = 0, \theta = \theta_1 = \theta$)。 $\theta = 0$ 液体完全润湿固体； $\theta = \pi$ 液体完全不润湿固体。 σ_{13} 为物质1与物质3间表面张力系数。

毛细现象：

直立柱形毛细管液面高度： $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}$ 。 r 是管半径。 $\theta < \pi/2 \Rightarrow h > 0, \theta > \pi/2 \Rightarrow h < 0$ 。

两平行板内液面高度： $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d}$ 。 d 是板距。 $\theta < \pi/2 \Rightarrow h > 0, \theta > \pi/2 \Rightarrow h < 0$ 。

相交小夹角 φ 两平板内液面高度： $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g \varphi x}$ 。 x 是夹角内距两板交线距离。

第七章 单元系相变与复相平衡

7.1 相稳定

稳定状态的自由焓极小条件： $\Delta G = G_{t,SN,2} - G_{t,1} > 0$

两子系统体积可变情况下相稳定条件： $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} \right)_{S,N} > 0 \Rightarrow \kappa_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_S > 0$

两子系统熵可变情况下相稳定条件: $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} > 0 \Rightarrow C_V > 0$

两子系统粒子数可变情况下相稳定条件: $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial N^2}\right)_{V,N} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,S} > 0$

等温绝热压缩系数关系: $\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_p}{C_V}$

因此, 相稳定总体条件: $\kappa_S > 0, C_V > 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{V,S} > 0$

相变: 压强、温度等外界条件不变的前提下, 物质从一个相转变到另一个相
宏观性质演化相变分类理论: 相变时有体积跃变和潜热的是一级相变; 相变时无体积跃变和潜热, 但有热容量跃变的是二级相变; 没有宏观性质突变的相变是连续过渡。

潜热: 相变过程中吸收或放出的热量。

厄任费斯特相变分类理论: 对热力学态函数 E (如 G, F), 其对控制参量 k (如 T, p)的 i 阶偏导数是 $\partial^i E / \partial k^i$ 。若 $i < n$ 时 $\partial^i E / \partial k^i$ 都连续, 但 $\partial^n E / \partial k^n$ 不连续, 则称之为 n 阶相变。

两个相变分类理论相互等价。

对两个相的同物质构成孤立系统, 有总内能、总体积、总粒子数不变。可推得**两相平衡条件**: 两相温度、压强、化学势相等。

对于任何相变, 若平衡点发生移动, 则 α 相到 β 相的 $p - T$ 斜率满足:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}}{V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}}$$

对于一级相变, 满足**克拉珀龙-克劳修斯方程**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})}$$

其中为 α 相到 β 相的潜热 $L_m = T(S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})$ 。

对二级相变, 有**埃伦费斯特方程** (由洛必达法则推出):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_\beta - \alpha_\alpha}{\kappa_{T\beta,m} - \kappa_{T\alpha,m}}$$

7.3 一级相变及其特征

物质的摩尔升华热等于该物质的摩尔熔解热和摩尔汽化热之和:

$$L_{s,m} = L_{m,m} + L_{v,m}$$

$L_{s,m}$ 为升华热, $L_{m,m}$ 为熔解热, $L_{v,m}$ 为汽化热。

汽化与升华过程近似有 $V_{\beta,m} \gg V_{\alpha,m}$, 因此克拉珀龙-克劳修斯方程可近似为:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{TV_{\beta,m}}$$

由以上关系与蒸气状态方程 $V_{\beta,m} = V_{\beta,m}(p, T)$, 可确定饱和蒸汽压与温度关系。对压强不高的蒸气可近似为理想气体, 故有:

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{p_s L_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{p_s}{p_{s,0}} = B \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) + C \ln \frac{T}{T_0} \quad \left(B = \frac{\Delta H_m(T_0) - \Delta C_{p,m} T_0}{RT_0}, C = \frac{\Delta C_{p,m}}{R} \right)$$

温度变化范围很小时, L_m 近似不变, 则有:

$$p_s = p_{s,0} e^{-\frac{L_m}{RT}}$$

对一级相变，系统物质的量为 v ，两相物质的量分别为 v_L, v_G ，两相物质的量密度分别为 $\chi_L = v_L/v, \chi_G = v_G/v$ ，相平衡时两相摩尔体积分别为 $V_{L,m}, V_{G,m}$ ，系统摩尔体积为 \bar{V} ，则有：

$$\chi_L(\bar{V} - V_{L,m}) = \chi_G(V_{G,m} - \bar{V})$$

系统总自由能为： $F = F_L\chi_L + F_G\chi_G$

自由能对摩尔体积曲线若下凸，则两相不分离，否则两相分离（系统摩尔体积对应自由能与各相摩尔体积对应自由能均值谁高？若系统高，那么自由能降低使得从系统分离为二相）因此，系统自由能曲线具有中间上凸、两端下凸的特征的可以进行相变。

失稳分解：由微小密度涨落过渡为稳定两相共存，进而达到相变平衡的相变方式。

成核长大：先通过局域涨落在—相中形成另一相的核，然后两相分离，进而相变达到相变平衡的相变方式。

过饱和现象：以过热液体为例，由于表面张力，导致核内外两相压强不同，进而影响相变温度。过热液体相变上移温度与核半径的关系为：

$$\Delta T = \frac{T(\rho_L - \rho_G)}{l\rho_L\rho_G} \left((p' - p) + \frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \frac{2\sigma}{R} \right) \approx \frac{T}{l\rho_G} \left((p' - p) + \frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \frac{2\sigma}{R} \right)$$

p' 为核压强(考虑过饱和的相变压强)， p 为原相压强(理论上相变压强)， l 为汽化热。中肯半径：使得 $\Delta T = 0$ 的最小诱导核半径，值为：

$$R_c = -\frac{2\sigma\rho_G}{(\rho_L - \rho_G)(p' - p)}$$

附录：高斯积分

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} & \int_0^{+\infty} x e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{2\lambda} & \int_0^{+\infty} x^2 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \\ \int_0^{+\infty} x^3 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{2\lambda^2} & \int_0^{+\infty} x^4 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}} & \int_0^{+\infty} x^5 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{1}{\lambda^3} \\ & & \int_0^{+\infty} x^6 e^{-\lambda x^2} dx &= \frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^7}} & & \end{aligned}$$