

气体黏性现象

宏观规律：牛顿黏性定律

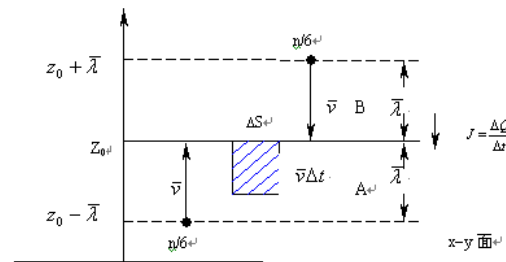
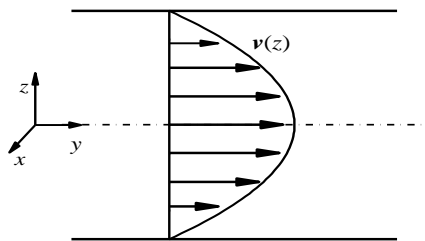
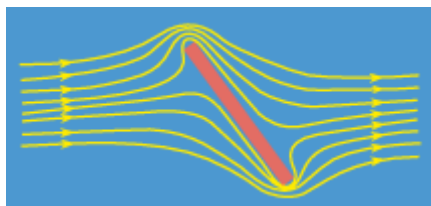
微观规律：气体输运理论

黏性力和黏性切应力

$$f = -\eta \frac{du}{dz} dS, \tau = -\eta \frac{du}{dz}$$

黏性系数 η Pa·s

动量传递 $dp = fdt = -\eta \frac{du}{dz} dSdt$



$$\left. \begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \\ \bar{\lambda} &= \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} = \frac{m \bar{v}}{3 \sqrt{2} \sigma} = \frac{m}{3 \sqrt{2} \sigma} \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

Maxwell和Mayer在mmHg~atm的压强范围内证实系数与压强无关

实验, $\eta \propto T^{0.7}$

麦克斯韦在1859年写信给斯托克斯评论说, “稀薄气体和稠密气体中的摩擦应是一样大, 这无疑是很出乎意外的。理由是稀薄气体中的平均自由程较大, 因而摩擦作用也可以扩展到较大距离。”

推论与实验验证

$$\begin{aligned} J &= \frac{\Delta Q}{\Delta t} = \bar{v} \left[\left(n \times \left[\text{分子携带的物理量} \right]_{z_0 - \bar{\lambda}} \right) - \left(n \times \left[\text{分子携带的物理量} \right]_{z_0 + \bar{\lambda}} \right) \right] \Delta S \\ &\approx -\frac{\bar{v}}{6} \left[\frac{d}{dz} \left(n \times \left[\text{分子携带的物理量} \right] \right) \right]_{z=z_0} \cdot 2 \bar{\lambda} \cdot \Delta S \\ &= -\frac{1}{3} \left[\frac{d}{dz} \left(n \times \left[\text{分子携带的物理量} \right] \right) \right]_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S \end{aligned}$$

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

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

热传导现象

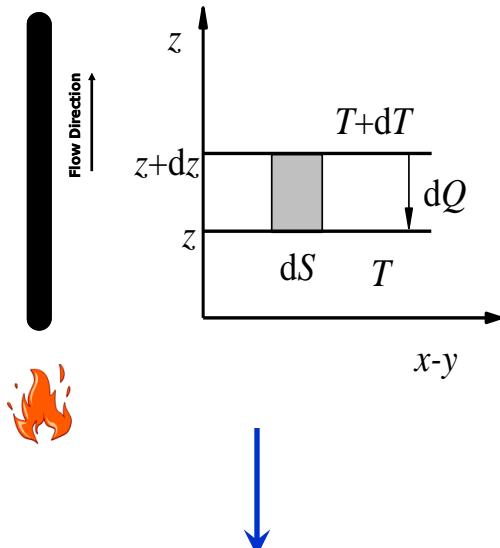
宏观规律：傅里叶定律

热流量和热流密度

$$\Phi = -\kappa \frac{dT}{dz} dS, \quad \phi = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

热导率或导热系数

$$\kappa \quad \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$$



微观规律：气体输运理论

$$J = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \left[\frac{d}{dz} \left(n \times \begin{array}{c} \text{分子携带} \\ \text{的物理量} \end{array} \right) \right]_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S$$

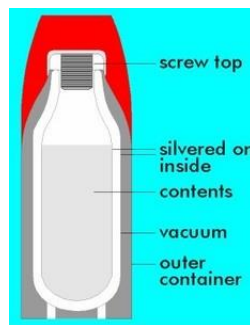
$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} k_B T (t + r + 2s) = m c_V T$$

$$H = \frac{\Delta Q'}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \left[\frac{d}{dz} (n m c_V T) \right]_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S$$

$$= -\frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V \left[\frac{dT}{dz} \right]_{z=z_0} \Delta S$$

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

物质	温度 $^{\circ}\text{C}$	热导率 $(\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1})$
空气	38	0.027
水	20	0.604
纯金	0	311
松木	30	0.112
冰	0	2.2
刨花	24	0.059



真空中气体分子的平均自由程为容器的线度L

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} m c_V \propto T^{1/2}, \text{与压强无关}$$

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} L c_V = \frac{1}{3} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} L m c_V = \frac{1}{3} \frac{p}{k_B T} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} m c_V \propto p/T^{1/2}$$

扩散现象

宏观规律：菲克扩散定律

微观规律：气体输运理论

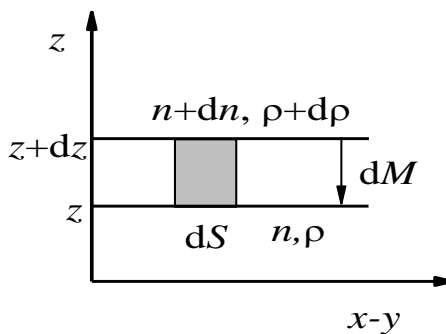
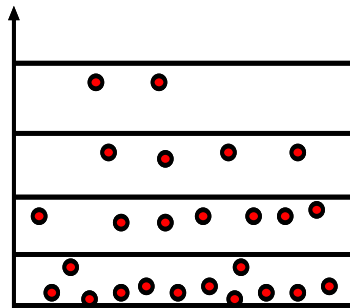
质量流和粒子流密度

$$J = -D \frac{d\rho}{dz} dS, \quad j_n = -D \frac{dn}{dz}$$

自扩散系数

$$D \quad \text{m}^2 / \text{s}$$

菲克定律不仅适用于自扩散，也适用于互扩散



$$J = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \left[\frac{d}{dz} \left(n \times \begin{array}{|l} \text{分子携带} \\ \text{的物理量} \end{array} \right) \right]_{z=z_0} \bar{v} \bar{\lambda} \Delta S$$

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

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

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

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

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

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

实验, $\kappa/c_v\eta = 1.3 \square 2.5, \quad D\rho/\eta = 1.3 \square 1.5$

热力学力与热力学流

1859 Maxwell从微观上解释了运输现象，计算了粘滞系数、热导率、自扩散系数

分子热运动→Q的运输

碰撞→Q的交换，局域平衡

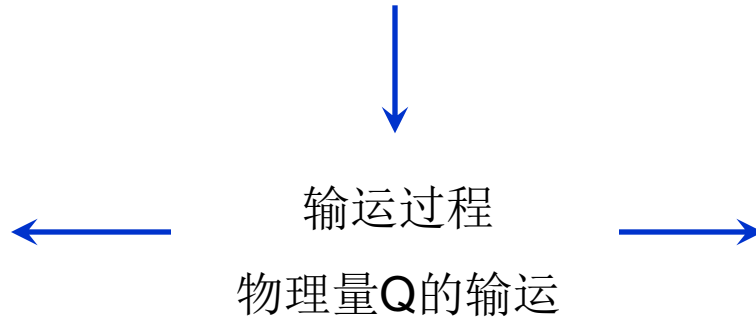
没有外界影响时，分子热运动和碰撞合起来，起着“搅拌”的作用，使得系统从非平衡态趋向于平衡态

某物理量不均匀分布形成的梯度称为热力学力

线性关系

由Q运输形成的流称为热力学流

线性
非平衡态
热力学



黏性现象是流速分布不均匀引起的动量传递，形成动量流，即作用力

$$\tau = -\eta \frac{du}{dz}$$

热导现象是温度分布不均匀引起的热量传递，形成热流

$$\varphi = -\kappa \frac{dT}{dz}$$

扩散现象是密度分布不均匀引起的质量传递，形成质量流

$$j_n = -D \frac{dn}{dz}$$

电流是由电势分布的不均匀引起的电荷传递，形成电流

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U$$

交叉效应

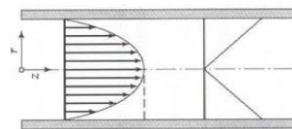
最小熵产生原理

宏观小、微观大的体元
 ΔV 内的熵产生与熵流

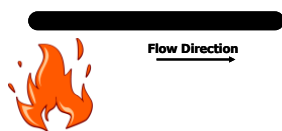
$$dS = d_{外}S + d_{内}S$$

$$d_{内}S > 0$$

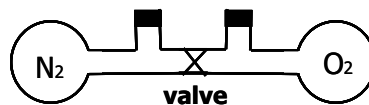
$$\sigma = \frac{1}{\Delta V} \frac{d_{内}S}{dt} = \frac{d_{内}s}{dt}$$



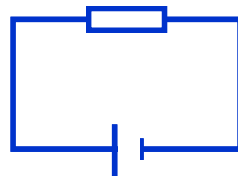
粘滞现象



热传导现象



扩散现象



电流

热传导过程中的熵产生

$$\begin{aligned} \sigma &= -\frac{d_{外}s}{dt} \\ &= \left(-\kappa \frac{dT}{dz}\right) \left(-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dz}\right) = JX \end{aligned}$$

扩散过程中的熵产生

$$\sigma = \left(-nD \frac{dc}{dz}\right) \left(-\frac{k}{c} \frac{dc}{dz}\right) = JX$$

定常过程中各处熵密度恒
 定，熵产生等于熵流

$$\frac{ds}{dt} = \frac{d_{内}s}{dt} + \frac{d_{外}s}{dt} = \sigma + \frac{d_{外}s}{dt} = 0$$

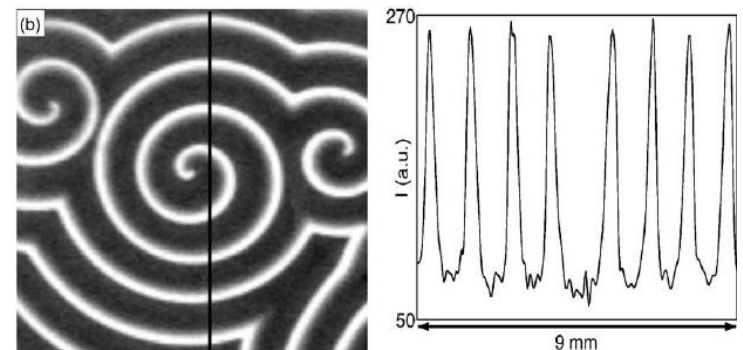
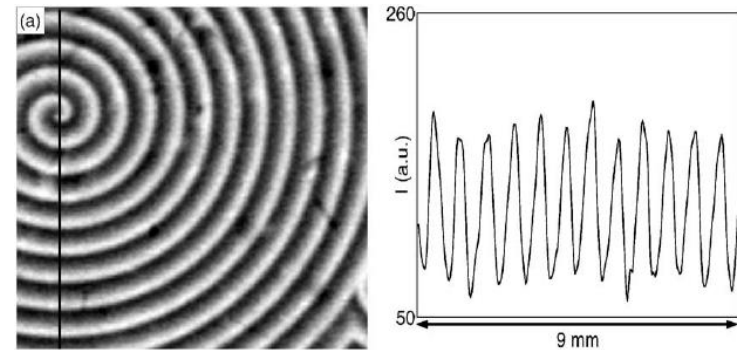
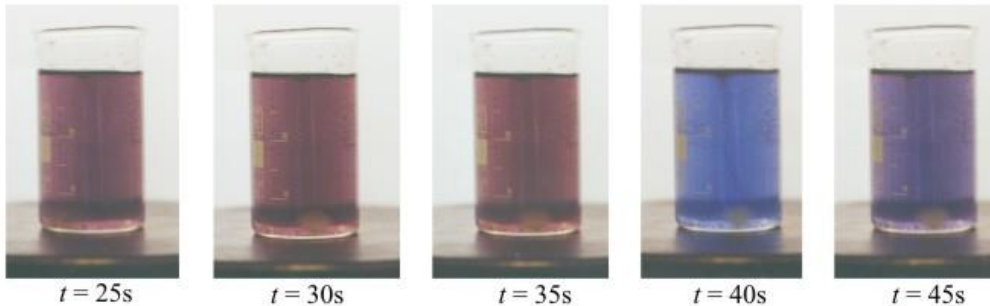
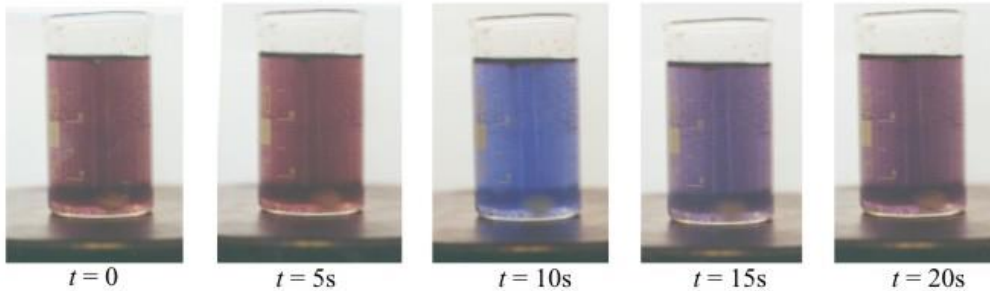
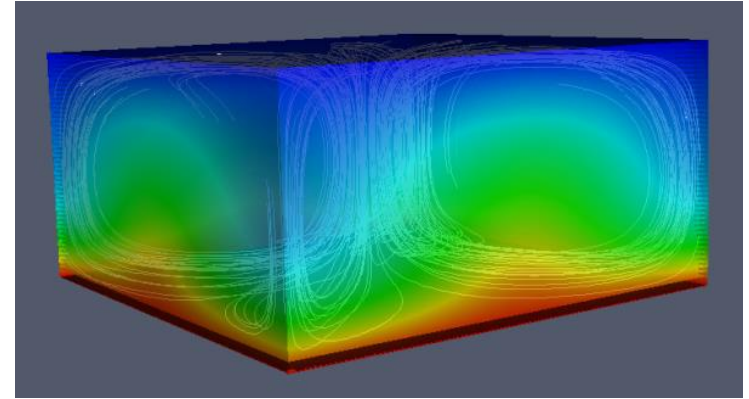
最小熵产生原理：在线性区定
 常输运过程中的熵产生最小。

线性区定常耗散过程是稳定的，
 对它的任何偏离都会衰减到0，
 所以线性耗散区不可能出现耗
 散结构

耗散结构—分形、吸引子

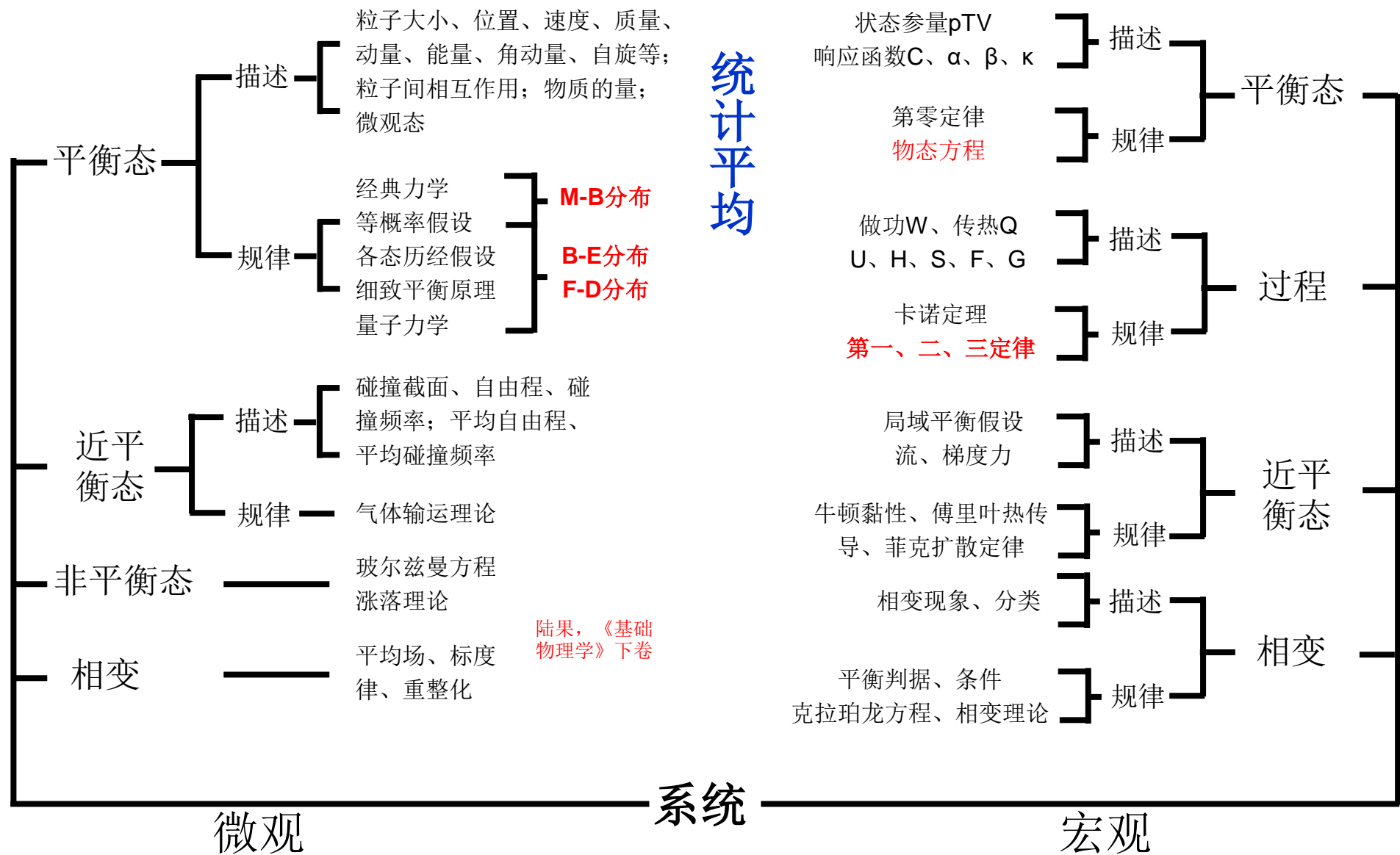
耗散结构的特征：

- 1, 开放系统中, 外界输入能量或物质;
- 2, 控制参量达到临界值;
- 3, 对称性自发破缺, 有时空结构;
- 4, 耗散结构是稳定的, 不受小扰动破坏。
- 5, 存在负熵流, $d_{\text{外}}S < 0$, 且 $|d_{\text{外}}S| > d_{\text{内}}S$



热学内容简介

统计平均

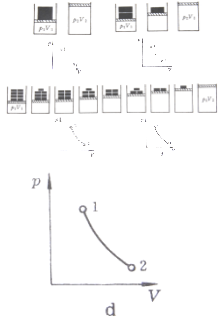


热力学第一定律

作业

- 5.12, 5.16

热力学过程



进行的足够缓慢，以至于系统连续经过的每个中间态都可近似地看成平衡态的过程

准静态过程
quasi-steady process

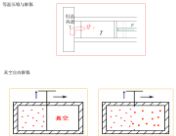
平衡态
不随时间变化
不与外界发生相互作用

热力学过程
随时间变化
与外界发生相互作用

一个系统由某一状态出发，经过某一过程达到另一状态，如果存在另一过程，它能使系统和外界完全复原（即系统回到原来的状态，同时消除了系统对外界引起的一切影响），则原来的过程称为可逆过程；反之，如果用任何方法都不可能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为不可逆过程；

无摩擦的准静态过程是可逆过程

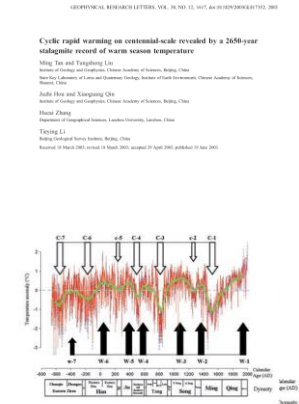
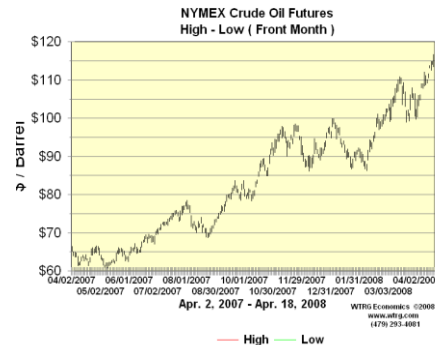
可逆过程
reversible process



原子弹爆炸

不可再生资源

全球气候变暖



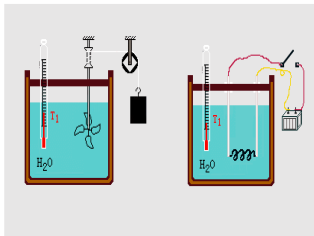
热力学第一定律

Mayor 1840

爪哇人静脉血比德国人的鲜红

马拉车

焦耳的热功当量实验



1847年, H. von Helmholtz

能量守恒定律

过程量

热量 Q

quantity of heat

$$\delta Q = CdT$$

热容量 $C, J/K$ $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$

比热 (specific heat) $c, J/(kg \cdot K)$

摩尔热容 $C_{mol}, J/(mol \cdot K)$

定压热容量和定容热容量,

绝热指数或泊松比 γ

潜热 (latent heat) 熔解热、汽化热

状态量

内能 U

Internal energy

微观: 系统全部微观粒子的能量总和, 动能与温度有关, 势能与体积有关, 是态函数 $U=U(T, V)$

宏观: 实验事实, 绝热过程中系统所作的功只与初态和末态有关

$$\Delta U = U_2 - U_1 = -W_{绝热} = - \int_1^2 pdV$$

绝热过程

热力学第一定律

$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$= CdT - pdV$$

微元过程

任意过程

$$\Delta U = Q - W$$

过程量

功 W

work

系统对外界
做功为正功

$$\delta W = Fdr$$

$$\delta W = pdV$$

$$\delta W = -\sigma dA$$

$$\delta W = -EdQ$$



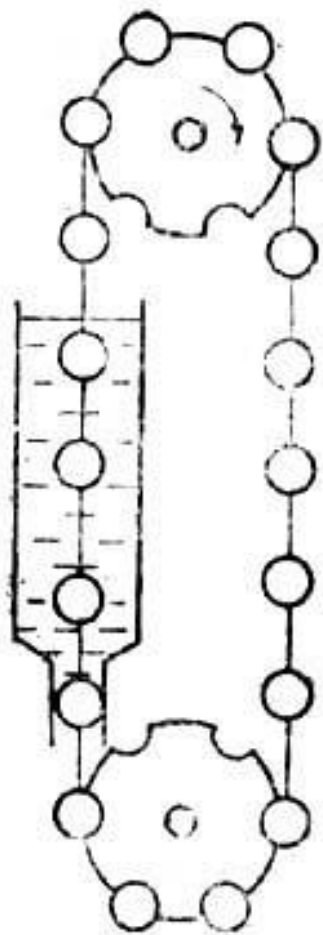
$$W = \int_i^f pdV \neq \int_i^f dB$$

$$\delta W = \sum_i -Y_i dX_i$$

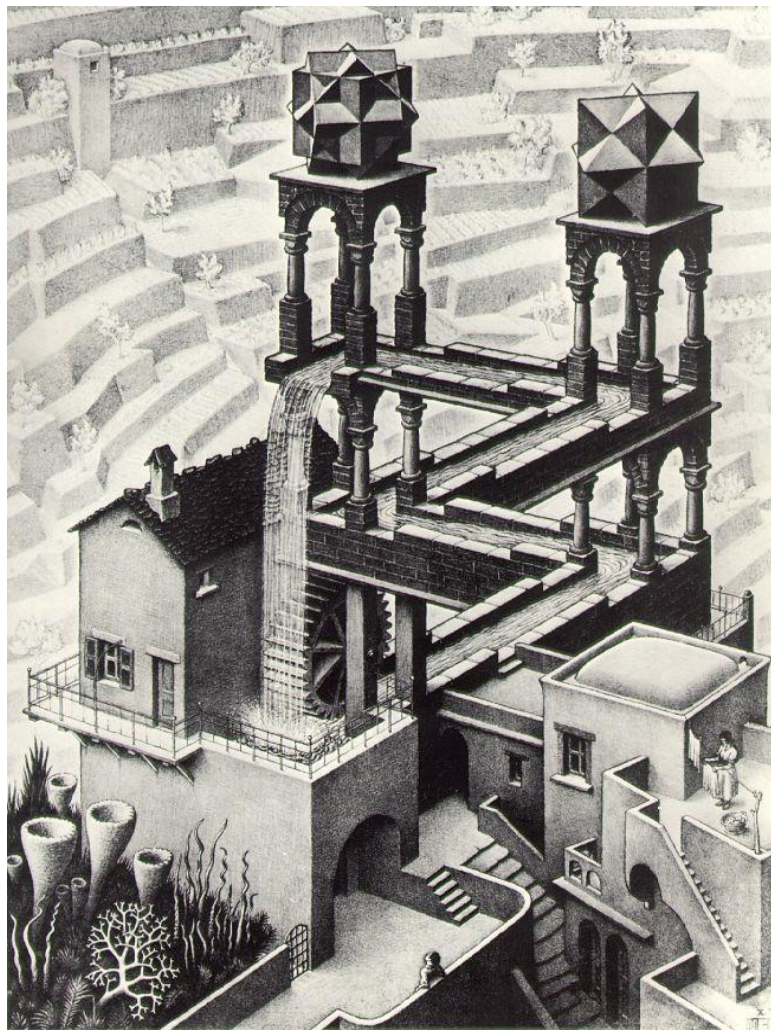
强度量 广延量

任意过程

第一类永动机



图(一) 3.7-1



水变油

1992年，哈尔滨的一个司机声称发明一种能将水变油的“水基燃料”。短短几年，先后有300多家企业介入这一项目，而这个司机也因此先后大赚3亿元。1998年，该司机骗局被揭穿，入狱十年。

内能的计算

微观

经典统计：能均分定理
分布，积分

量子统计：

$$N, U, \{\varepsilon_i\}, \{g_i\}, \{a_i\}$$

$$\tilde{a}_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_i} + 1}$$

$$\tilde{a}_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_i} - 1}$$

$$\tilde{a}_i = g_i e^{-\alpha - \beta\varepsilon_i}$$

$$U = \sum_i \tilde{a}_i \varepsilon_i$$

宏观

等容过程

$$\delta W = 0, \quad dU = \delta Q = C_V dT$$

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

$$U(V, T) - U_0 = \int_{T_0}^T C_V dT + f(V)$$

参考点

等压过程

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

焓

$$H(p, T) - H_0 = \int_{T_0}^T C_p dT + g(p)$$

参考点

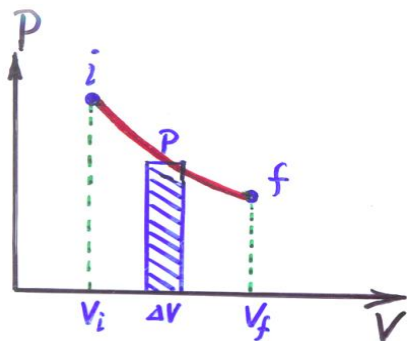
一般过程

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp$$

理想气体的内能、做功、热传递

功W



$$W = \int_i^f p dV$$

$$p = \frac{N}{V} k_B T$$

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

等压、等容、等温、
绝热、多方过程

内能U, 焓H

$$U = U(T, V) = U(T)$$

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

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

$$H(T) = N(t + r + 2s) \frac{1}{2} k_B T + pV$$

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

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

热量Q

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{dU(T)}{dT}$$
$$= N(t + r + 2s) \frac{1}{2} k_B$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{dH}{dT}$$
$$= N(t + r + 2s + 2) \frac{1}{2} k_B$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{t + r + 2s + 2}{t + r + 2s}$$

$$C_p - C_V = Nk_B = \nu R$$

关于内能的讨论

- 理论上，理想气体的内能和焓都仅是温度的函数，与体积无关，有实验证据吗？

(绝热自由膨胀实验) 焦尔试验

实验原理

$$U = U(T, V)$$

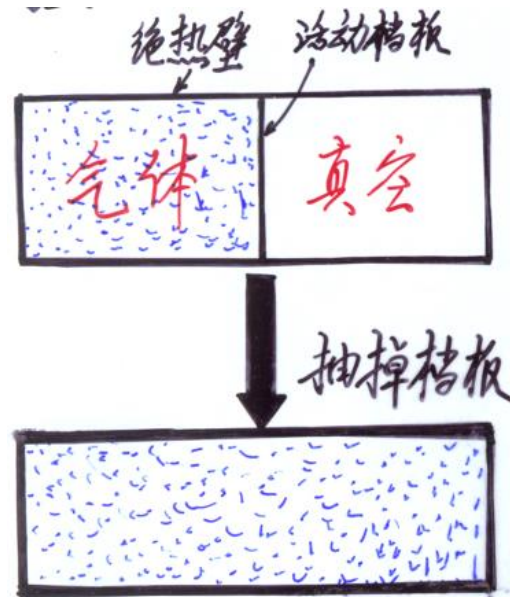
$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

$$Q' = Q = 0, \quad W' = W = 0, \quad \Delta U = 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V = 0$$

$$\Delta V \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta T = 0 \Rightarrow (\partial U / \partial V)_T = 0 \\ \text{or} \\ \Delta T \neq 0 \Rightarrow (\partial U / \partial V)_T \neq 0 \end{cases}$$

实验装置



实验结果

盖·吕萨克实验 (1807)

焦耳实验 (1845年)

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Problematic; Can't measure it precisely. Same thing happens later in Eddington measurement to verify Einstein's general relativity theory. P.S. Eddington has moral problem. Ex: Chan Dvasekher.

等温膨胀实验

Rossini and Frandsen (1932)

原理

气体等温膨胀

$$W' = p_0 (vV_{mol} - V_B)$$

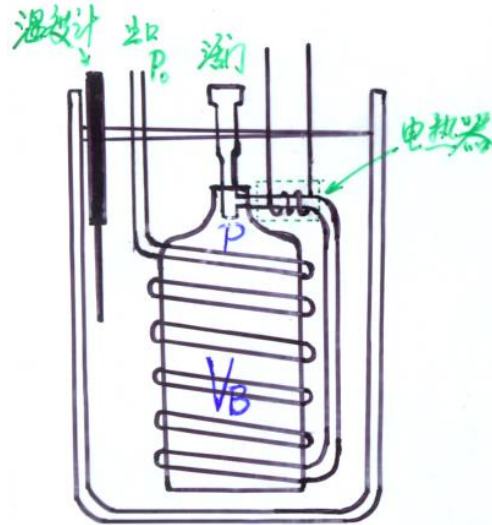
Q由消耗的电能确定

$$\Delta U = U(p, T) - U(p_0, T) = W' - Q$$

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

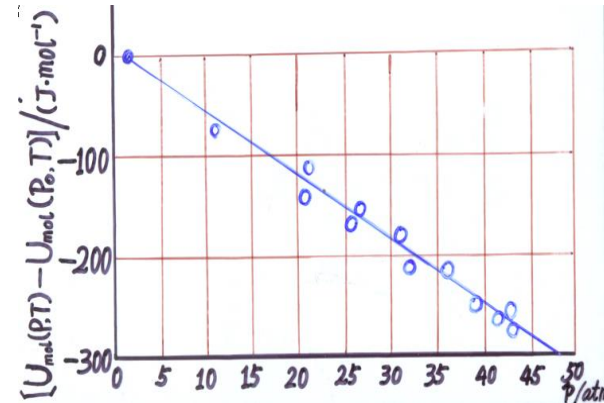
$$\Delta T = 0, \Delta V \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta U = 0 \Rightarrow (\partial U / \partial V)_T = 0 \\ \text{or} \\ \Delta U \neq 0 \Rightarrow (\partial U / \partial V)_T \neq 0 \end{cases}$$

装置



在初始压强不同的情况下，多次测量结果，得 ΔU 与 p 成线性关系。

实验结果



$$\begin{aligned} \Delta U(p, T) &= f(T)p + g(T) \\ &= g(T) \left[1 + \frac{f(T)}{g(T)} p \right] \end{aligned}$$

实验表明，对于标准状况下的空气，

$$f(T) / g(T) \sim 10^{-3}$$

$$\Delta U = g(T)$$

焦耳—汤姆逊(Kelvin)实验 绝热节流过程

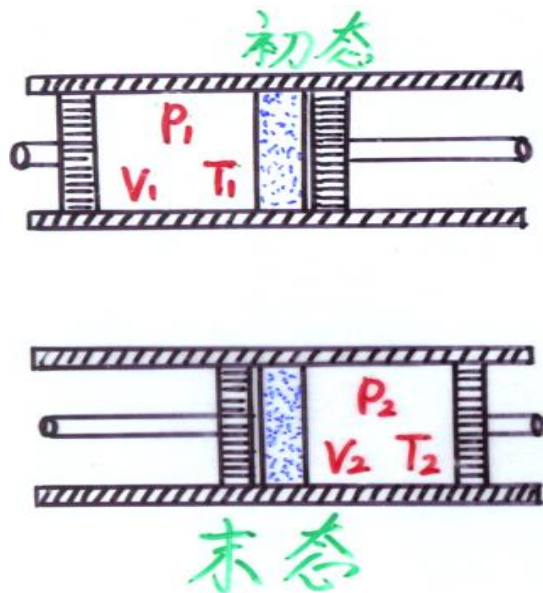
$$W = W_2 - W_1 = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$\Delta Q = 0$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$H_2 = U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1$$

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \Delta p = 0$$



等焓非准静态过程

$$\mu = \frac{T_1 - T_2}{p_1 - p_2} \quad \text{焦-汤系数}$$

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} \\ &= - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{C_p} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] \end{aligned}$$

焦耳—汤姆逊效应

$T_2 < T_1, \mu > 0$ 正效应

$T_2 > T_1, \mu < 0$ 负效应

焦-汤效应的微观解释

气体存在相互作用势能

$$\Delta p \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \\ \Delta T \neq 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \neq 0 \end{cases}$$

排斥势占
主导地位:

$$p \downarrow \rightarrow V \uparrow \rightarrow U_p \downarrow \rightarrow U_k \uparrow \rightarrow T \uparrow \rightarrow \mu < 0$$

吸引势占
主导地位:

$$p \downarrow \rightarrow V \uparrow \rightarrow U_p \uparrow \rightarrow U_k \downarrow \rightarrow T \downarrow \rightarrow \mu > 0$$

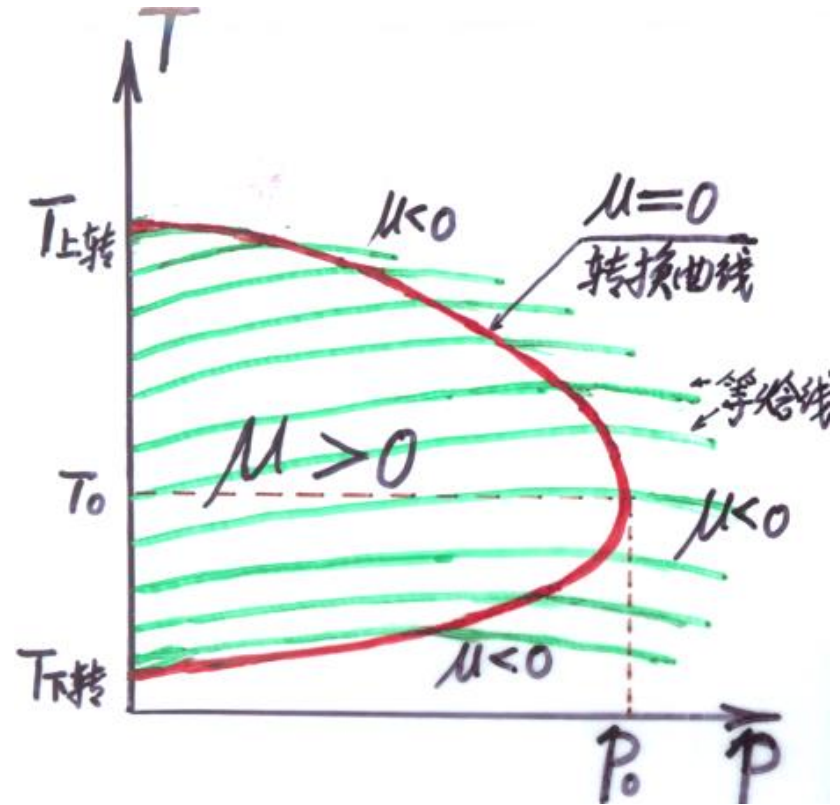
焦耳—汤姆逊系数

p-T图上等焓线的斜率

转换曲线: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$

常见气体的最高上转换温度:

CO ₂ : ~1500 K,	Ar: 780 K,
O ₂ : 764 K,	N ₂ : 621 K,
Ne: 231 K,	H ₂ : 202 K,
He: ~ 40 K,	Air: 659 K.



应用, 参见赵凯华《热学》, P148-149

范德瓦尔斯气体的焦汤系数

范德瓦尔斯方程 $(p + \frac{a}{V_{mol}^2})(V_{mol} - b) = RT$

摩尔内能 $U^{mol}(T, V_{mol}) = C_V^{mol}T - \frac{a}{V_{mol}} + const.$

摩尔焓 $H^{mol}(T, V_{mol}) = U^{mol} + pV_{mol} = C_V^{mol}T + \frac{RTV_{mol}}{V_{mol} - b} - \frac{2a}{V_{mol}} + H_0$

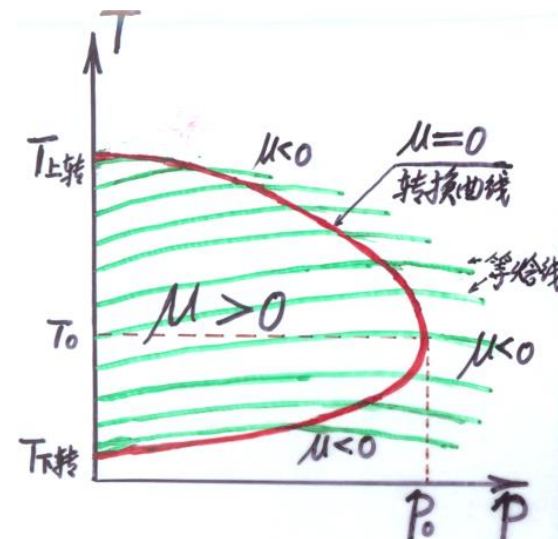
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V_{mol}}\right)_T \left(\frac{\partial V_{mol}}{\partial p}\right)_T = \frac{2aV_{mol}(V_{mol} - b)^2 - RTbV_{mol}^3}{2a(V_{mol} - b)^2 - RTV_{mol}^3}$$

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{V_{mol}^2} - \frac{RTb}{(V_{mol} - b)^2}\right) \left[-\left(\frac{\partial V_{mol}}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$= \frac{1}{C_p} \frac{2aV_{mol}(V_{mol} - b)^2 - RTbV_{mol}^3}{RTV_{mol}^3 - 2a(V_{mol} - b)^2}$$

焦汤系数符号取决于：

$$\frac{\overset{\text{吸引势}}{2a}}{V_{mol}^2} - \frac{\overset{\text{排斥势}}{RTb}}{(V_{mol} - b)^2}$$



转换曲线：

$$2aV_{mol}(V_{mol} - b)^2 = RTbV_{mol}^3$$

上、下转换温度：

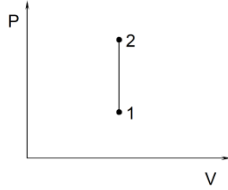
$$T_1^u = 2a/Rb \quad T_1^d = 2a/9Rb$$

热力学第一定律的应用

作业

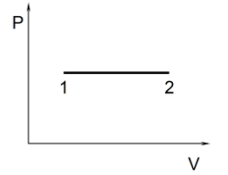
- 5.24, 5.29

理想气体的各种过程



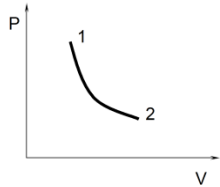
$$V = \text{const}$$

$$W = 0, Q = C_V \Delta T, \Delta U = C_V \Delta T, \Delta H = C_p \Delta T$$



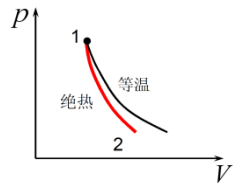
$$pV^0 = \text{const}$$

$$W = p(V_2 - V_1), Q_p = C_p \Delta T, \Delta U = C_V \Delta T, \Delta H = C_p \Delta T$$



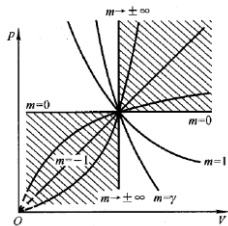
$$pV = \text{const}$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}, Q = W, \Delta U = 0, \Delta H = 0$$



$$pV^\gamma = \text{const}$$

$$W = -C_V \Delta T, Q = 0, \Delta U = C_V \Delta T, \Delta H = C_p \Delta T$$



$$pV^m = \text{const}$$

$$W = \frac{nR}{1-m} \Delta T = C_V \frac{\gamma-1}{1-m} \Delta T, \Delta U = C_V \Delta T$$

$$Q = \frac{nR}{1-m} \Delta T = C_V \frac{\gamma-m}{1-m} \Delta T, \Delta H = C_p \Delta T$$

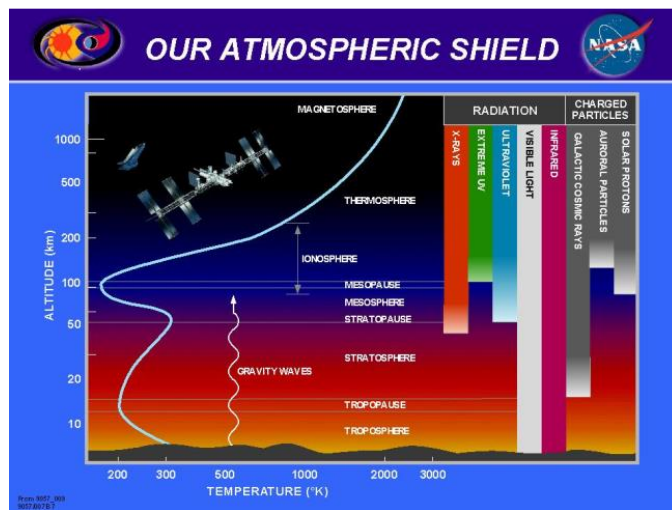
绝热大气模型

因实际对流气体上升缓慢，则过程可视为准静态的；
因干燥空气导热性能很差，则过程又可视为绝热的；

$$p^{1-\gamma} T^\gamma = p_0^{1-\gamma} T_0^\gamma$$

$$\Rightarrow (1-\gamma) \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dT}{T} = 0$$

$$p = \rho RT / M \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}$$



$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

空气: $\gamma = 1.4$

$$\bar{\mu} = 29 \times 10^{-3} \text{ kg / mol}$$

$$dT / dz = -10 \text{ K / km}$$

干绝热递减率

dry adiabatic lapse rate, DALR

$$dp = -\rho g dz$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} \frac{\gamma-1}{\gamma} dz \rightarrow$$

$$T(z) = T(0) \left[1 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \left(\frac{Mg}{RT_0} \right) z \right]$$

$$T(z) = T(0)$$

$$p(z) = p_0 \left[1 - \frac{\gamma-1}{\gamma} \left(\frac{Mg}{RT_0} \right) z \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$$

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T_0}}$$

等温大气模型

绝热指数的测量

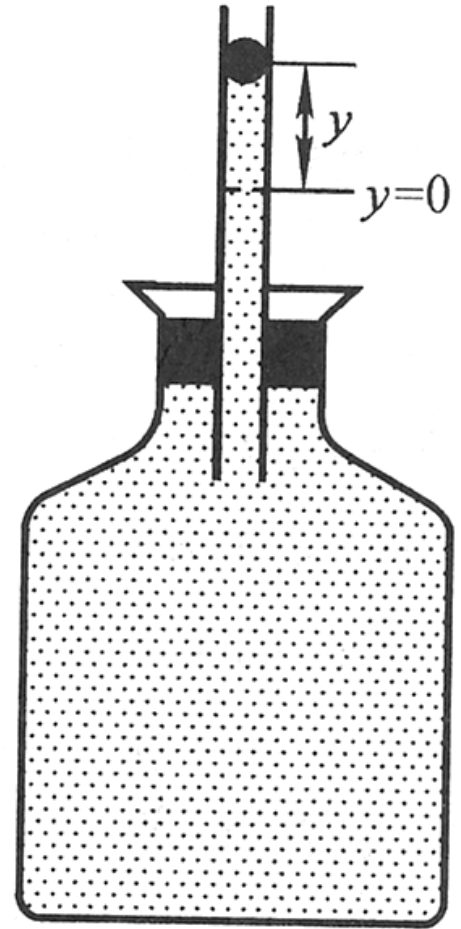
平衡时小球位于 $y=0$ 处，容器内气体体积为 V ，压强为 p ，细管截面积为 A ，大气压强为 p_0 ，将质量为 m 的小球微向下移动，使得小球开始振荡，位移记为 y ，周期为 T ，求容器中气体的绝热指数。

$$\Delta V = Ay, \quad \Delta p = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\gamma \Delta V$$
$$- \Delta p A = m\ddot{y}$$
$$pV^\gamma = C$$
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\gamma = -\frac{\gamma p}{V}$$

绝热过程

$$m\ddot{y} + \frac{\gamma p A^2}{V} y = 0, \quad \omega^2 = \frac{\gamma p A^2}{mV}$$

$$\gamma = \frac{mV\omega^2}{pA^2} = \frac{4\pi^2 mV}{pA^2 T^2}, \quad p = p_0 + mg/A$$



包科达，《热物理学基础》，P160

声速测量

$$\Delta V = Av_0 t, \quad \Delta p = -\frac{\partial p}{\partial V} \Delta V$$

$$\Delta p A t = \rho V v_0 = \rho A a t v_0$$

$$a^2 = -\frac{\partial p}{\partial V} \frac{a A t}{\rho} = \frac{1}{-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}} \frac{1}{\rho}$$

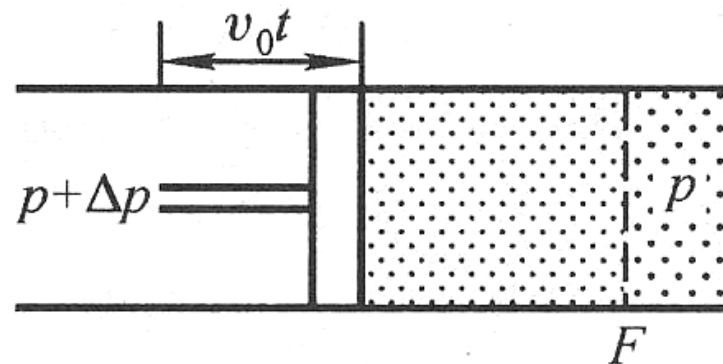
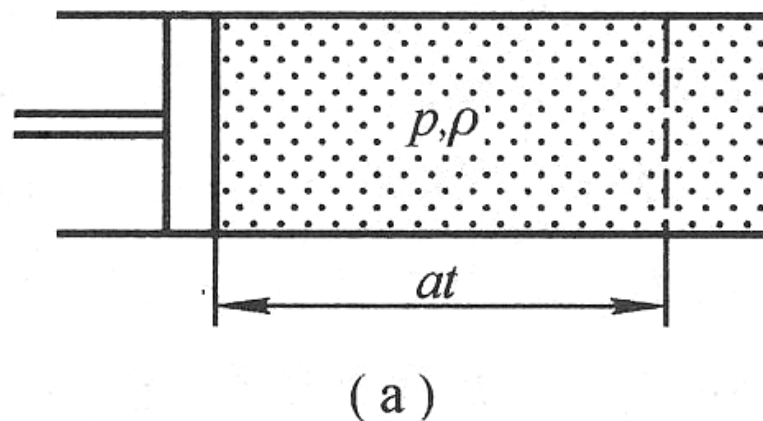
$$a^2 = \frac{1}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} \frac{1}{\rho} = \frac{p}{\rho}$$

牛顿假设压缩
为等温过程

$$a^2 = \frac{1}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\gamma} \frac{1}{\rho} = \frac{\gamma p}{\rho}$$

Laplace证明压
缩为绝热过程

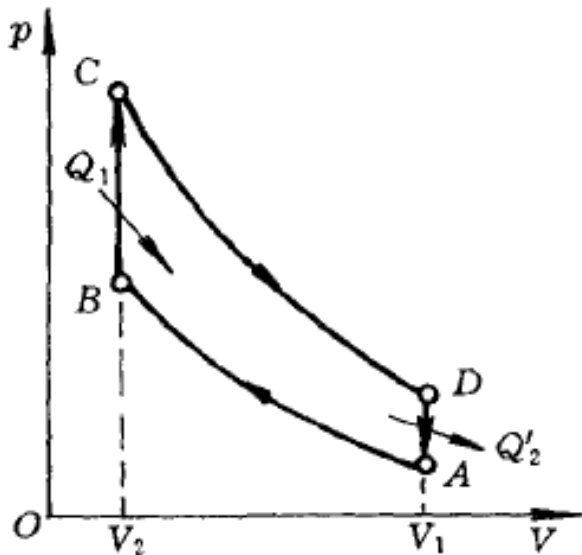
假设活塞在压力作用下以速度 v_0 前进时间 t ,
该时间段内压缩波以声速 a 传播到 at 处



热力学循环

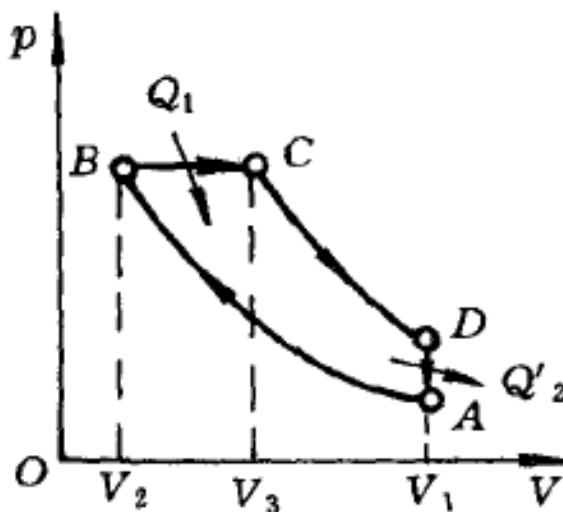
奥托循环

四冲程汽油机的工作循环



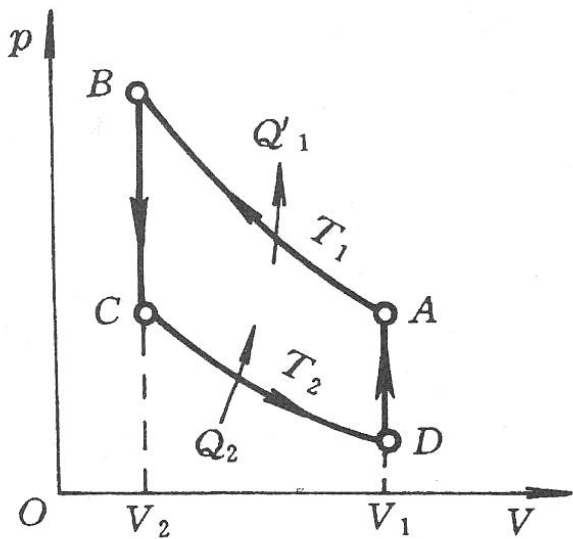
狄塞尔循环

四冲程柴油机的工作循环

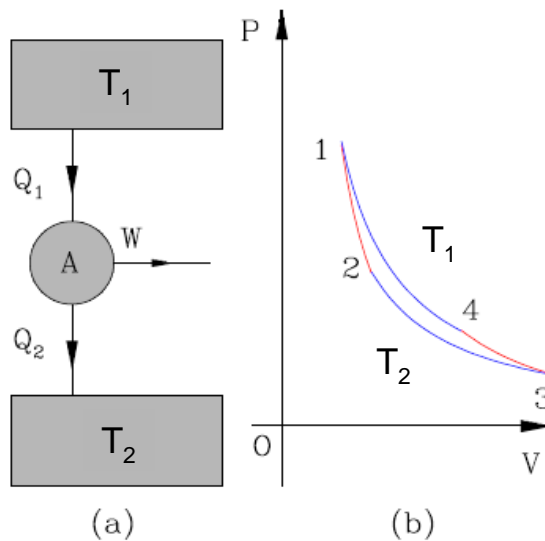


$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad \varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

斯特林循环



卡诺循环

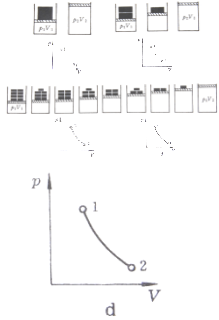


卡诺定理与热力学第二定律

作业

- 6.7, 6.8

热力学过程



进行的足够缓慢，以至于系统连续经过的每个中间态都可近似地看成平衡态的过程

准静态过程
quasi-steady process

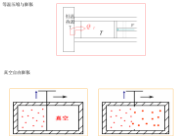
平衡态
不随时间变化
不与外界发生相互作用

热力学过程
随时间变化
与外界发生相互作用

一个系统由某一状态出发，经过某一过程达到另一状态，如果存在另一过程，它能使系统和外界完全复原（即系统回到原来的状态，同时消除了系统对外界引起的一切影响），则原来的过程称为可逆过程；反之，如果用任何方法都不可能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为不可逆过程；

无摩擦的准静态过程是可逆过程

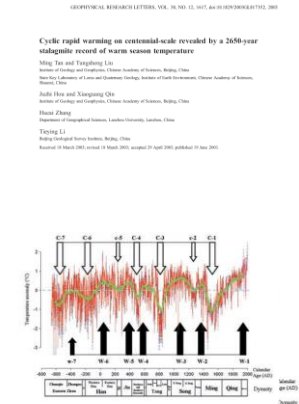
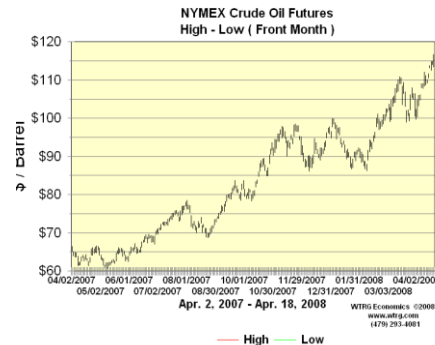
可逆过程
reversible process



原子弹爆炸

不可再生资源

全球气候变暖



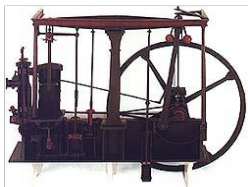
热 机

热机

1690年，惠更斯助手佩本，用蒸汽做功的活塞式发动机



英国技工詹姆斯·瓦特发明了热效率更高的近代蒸汽机，并于1789年获得了专利，被人们誉为“蒸汽机的发明人”



1698年，英国军事工程师萨弗里发明使用蒸汽为地下10米深矿井抽水的机器

1711年，英国纽可门造出更好的抽水蒸汽机。从1772年起，几乎全英国的矿井都使用这种蒸汽机

Robert Stirling 发明斯特林发动机



英国人富尔顿制造的第一艘汽船

汽油机
柴油机
燃料电池



喷气式发动机



外部燃烧

1768

1816

混合型 近现代

内部燃烧

1876

1897

1860年，法国人雷诺造出第一台可以实用的二冲程、无压缩、电点火的煤气内燃机

1862年，法国工程师德罗沙提出四冲程循环原理，

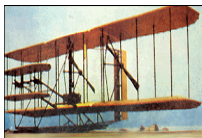
1872年，德国钟表匠雷特曼制成了第一台四冲程煤气内燃机

德国人奥托研制成功一台热效率达到14%的往复活塞四冲程内燃机，此后，奥托又把内燃机的热效率提高到20%以上，这种内燃机，就是现在的汽油发动机的雏形。奥托也被称为“四冲程内燃机发明人”

1881年工程师克拉克研制成两个汽缸的内燃机。此后不久，汽油机正式出现了



福特制造的汽车



莱特兄弟的早期飞机

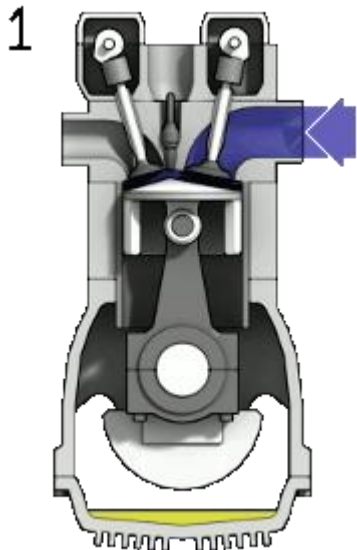
德国人狄赛尔发明了完全依靠压缩着火的柴油机，它比汽油机机构简单，燃料更便宜。热效率达到26%



卡诺与热机效率研究

热机效率

工作效率



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

蒸气机的效率:

瓦特初期不超过3%; 1840年, 8%; 20世纪, 20%

汽油机的效率: 25% ~ 35%

柴油机的效率: 30% ~ 45%

燃气推动一个燃气轮机后再进入锅炉的装置可以达到60%的效率

热电联产装置利用余热供暖, 甚至可以达到90%的效率

The import into France of advanced engines after the war with Britain showed Carnot how far French design had fallen behind.



Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance
(Reflections on the Motive Power of Fire), published in 1824



热机必须能周而复始的工作, 所以热机中的工作物质必须经历一系列过程之后回到原始状态, 这称为**热力学循环**

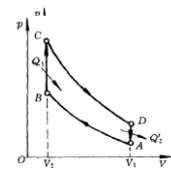


图 3-30 例 7——莫托循环

热机至少工作于两个热源之间

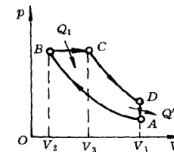
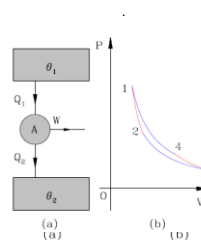


图 3-31 例 8——狄塞尔循环

据此卡诺提出了一种最理想的热机, **卡诺可逆热机**, 即工作物质只工作在两个温度恒定的热源之间, 高温热源温度为 T_1 , 低温热源温度为 T_2 , 并且整个过程可逆。对应的**卡诺可逆循环**只能由两个等温过程和两个绝热过程所组成。



理想气体的卡诺循环

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

卡诺定理: 所有工作于同样的高温热源 T_1 和低温热源 T_2 的热机中, 可逆热机的效率是最高的, 并且所有的可逆热机的效率都相等, 并且效率只和高温低温热源的温度有关, 与工作物质无关

卡诺循环及其效率

卡诺热机效率

一个正向对外做功的循环，气体将经历循环1→4→3→2→1

$$Q_1 = Nk_B T_1 \ln \frac{V_4}{V_1}$$

$$Q_2 = Nk_B T_2 \ln \frac{V_3}{V_2}$$

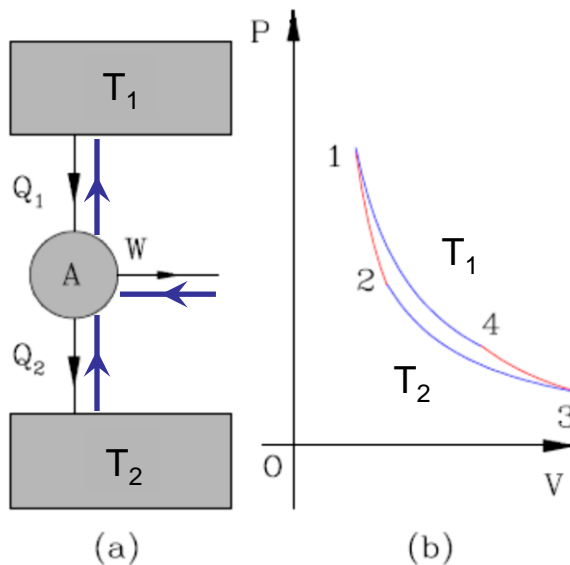
$$T_1 V_4^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

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

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

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

卡诺循环及其逆循环（理想气体）



卡诺制冷机制冷系数

让卡诺热机中的工作物质沿着循环1→2→3→4→1工作，则是个制冷机，称为卡诺制冷机

$$Q_1 = Nk_B T_1 \ln \frac{V_4}{V_1}$$

$$Q_2 = Nk_B T_2 \ln \frac{V_3}{V_2}$$

$$T_1 V_4^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

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

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

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

卡诺循环中的热温比

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = Nk_B \ln \frac{V_4}{V_1} - Nk_B \ln \frac{V_3}{V_2} = 0$$

$$\frac{dU}{T} = \frac{dQ}{T} - \frac{pdV}{T} \quad \oint \frac{dQ}{T} = \oint \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = 0$$

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

卡诺定理与热力学第二定律

卡诺发表一生中唯一的一本科学著作《火力对作功以及作功机械的影响》自费出版了600本



卡诺因为感染霍乱不幸身亡



克拉珀龙(Emile Clapeyron)发现并阅读了卡诺的著作

克拉珀龙发表文章转述卡诺的主要工作



克拉珀龙的论文后来被开尔文(William Thomson)看到,据此提出热力学温标



Kelvin, "On the Dynamical Theory of Heat". Kelvin's version of the second law of thermodynamics

克劳修斯(Rudolf Clausius)提出热力学第二定律的克劳修斯表述

克劳修斯(Rudolf Clausius)提出第二定律的数学表述形式

1824

1832

1833

1834

1848

1850

1851

1854, 1856

1862, 1865

卡诺定理: 所有工作于同样的高温热源 T_1 和低温热源 T_2 的热机中, 可逆热机的效率是最高的, 并且所有的可逆热机的效率都相等, 并且效率只和高低温热源的温度有关, 与工作物质无关

卡诺的证明

$$\eta_B > \eta_A$$

热质说

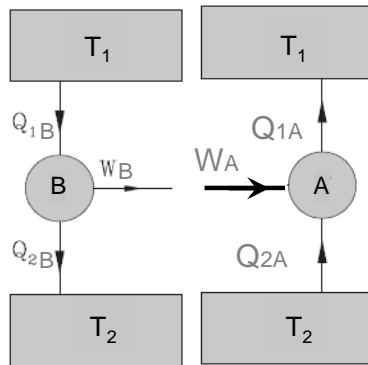
$$\begin{aligned} Q_{1B} = Q_{2B} & \quad Q_{1A} = Q_{2A} \\ \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} & \quad \eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{1A} = Q_{1B} \\ \eta_B > \eta_A \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_B - W_A > 0$$

无中生有

$$\eta_A \geq \eta_B \quad \eta_A = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

不可逆热机 可逆热机



克劳修斯的证明

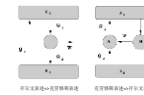
$$\eta_B > \eta_A$$

热力学第一定律

$$\begin{aligned} W_B = Q_{1B} - Q_{2B} & \quad W_A = Q_{1A} - Q_{2A} \\ \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} & \quad \eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} W_B = W_A \\ \eta_B > \eta_A \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} Q_{1A} - Q_{1B} \\ \parallel \\ Q_{2A} - Q_{2B} \end{aligned} > 0$$

克劳修斯表述: Heat cannot of itself pass from a colder to a hotter body



两种表述的等价性

热力学第二定律

开尔文的证明

$$\eta_B > \eta_A$$

热力学第一定律

$$\begin{aligned} W_B = Q_{1B} - Q_{2B} & \quad W_A = Q_{1A} - Q_{2A} \\ \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} & \quad \eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} Q_{1A} = Q_{1B} \\ \eta_B > \eta_A \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{aligned} W_B - W_A \\ \parallel \\ Q_{2A} - Q_{2B} \end{aligned} > 0$$

开尔文表述: 不可能从单一热源吸取热量, 使之完全变为有用的功而不产生其它影响(第二类永动机不可能制成)

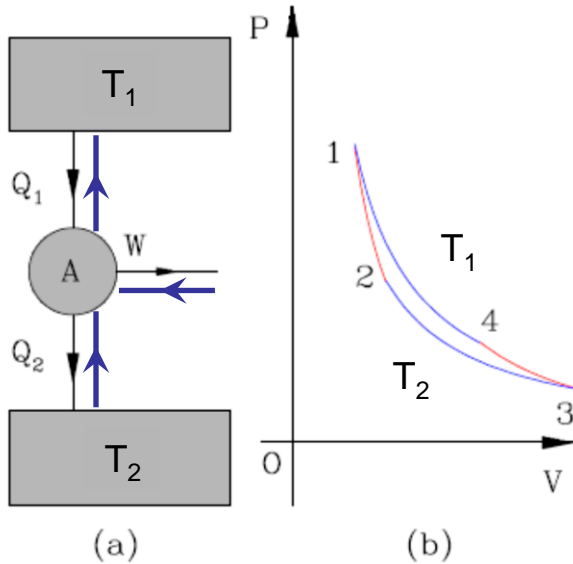
克劳休斯不等式与熵

作业

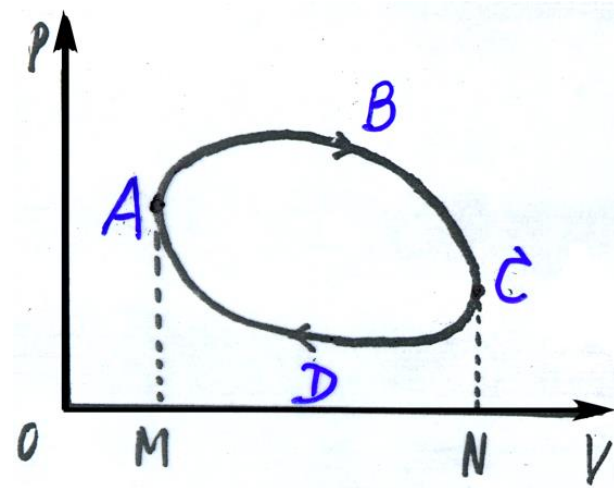
- 6.27, 6.24

克劳修斯不等式

卡诺循环中的热温比



任意循环中的热温比



$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = Nk_B \ln \frac{V_4}{V_1} - Nk_B \ln \frac{V_3}{V_2} = 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

卡诺循环

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

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

热力学第二定律的数学形式

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

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

可逆过程取等号

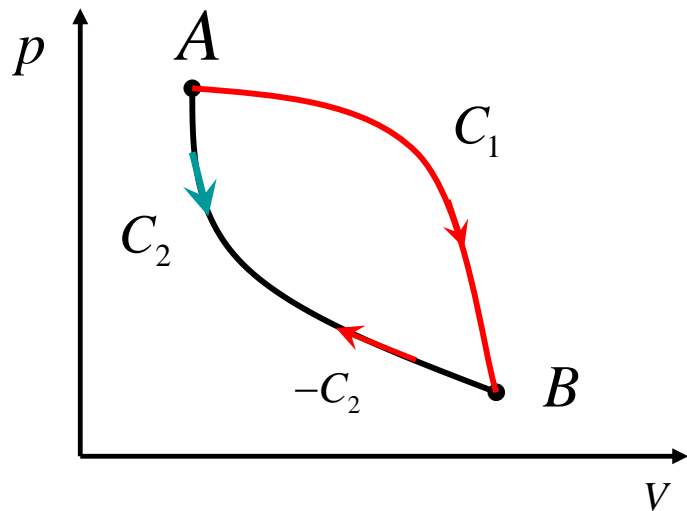
特例：理想气体

态函数—熵

$$\int_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \int_{\text{可逆}} dS = 0 \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\int_{C_1} \frac{dQ}{T} + \int_{-C_2} \frac{dQ}{T} = 0 \quad \int_{C_1} \frac{dQ}{T} = \int_{C_2} \frac{dQ}{T}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad S_B - S_A = \int_{C_1} \frac{dQ}{T} = \int_{C_2} \frac{dQ}{T}$$



态函数

克劳修斯熵

熵差的定义和计算

非可逆过程的熵差，构造一个可逆过程计算

$$\int_C \frac{dQ}{T} + \int_{-C'_{\text{可逆}}} \frac{dQ}{T} \leq 0 \Rightarrow \int_C \frac{dQ}{T} \leq \int_{C'_{\text{可逆}}} \frac{dQ}{T} = S_B - S_A$$

微分形式

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

热力学第二定律的熵表述形式

理想气体的熵

玻尔兹曼熵---单原子分子

$$S = k_B \ln W \quad W = N! \prod_i \frac{g_i^{a_i}}{a_i!} \quad a_i = g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

$$\ln W = N \ln N + \sum_i a_i \ln \frac{g_i}{a_i}$$

$$= N \ln N + \sum_i a_i (\alpha + \beta \epsilon_i)$$

$$= N \ln N + N \left(\ln \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} - \ln N \right) + \beta U$$

$$= N \ln \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} + \frac{3}{2} N$$

$$= N \ln \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} N$$

$$S = \frac{3}{2} N k_B \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln V + \frac{3}{2} N k_B \ln T$$

$$= S_0 + N k_B \ln V + C_V \ln T$$

克劳修斯熵

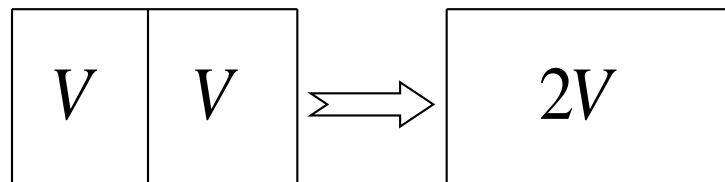
$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$$

$$= \frac{C_V dT}{T} + \frac{N k_B dV}{V}$$

$$= C_V d \ln T + N k_B d \ln V$$

$$S_B - S_A = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + N k_B \ln \frac{V_B}{V_A}$$

例题：理想气体的绝热自由膨胀



$$\Delta S_B = k_B \ln \frac{W_f}{W_i} = k_B \ln 2^N = k_B N \ln 2$$

$$\Delta S_C = N k_B \ln(V_f / V_i) = N k_B \ln 2$$

常见过程的熵差

理想气体多方过程

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n, p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2 \Rightarrow \frac{V_2^{n-1}}{V_1^{n-1}} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + N k_B \ln \frac{V_2}{V_1} = \left[C_V - \frac{N k_B}{(n-1)} \right] \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$n \rightarrow \infty, \Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$n \rightarrow 0, \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$n \rightarrow \gamma, \Delta S = 0$$

混合气体

$$p_i V_i = N_i k_B T_i \rightarrow pV = N k_B T, N = \sum N_i$$

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = \sum C_{iV} \ln \frac{T}{T_i} + N_i k_B \ln \frac{V}{V_i}$$

pVT H ₂	pVT O ₂
-----------------------	-----------------------

相变的熵

相变时温度恒定为 T ,相变潜热为 Λ , 则

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow \Delta S = \frac{\Lambda}{T}$$

热力学第三定律

热力学第三定律的三种表述

能斯特1912年提出：不可能通过有限步骤使物体冷却到绝对零度(简称**绝对零度不能达到原理**，或不可达原理)

王竹溪，
《热力学》



能斯特定理：系统的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零，改变可以是体积、压强等，也可以相变、化学反应

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

林宗涵，《热力学与统计物理学》，P212



系统的熵随绝对温度趋于零(实际上是绝对常数，普朗克将其选为零)

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$



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

$$S_B - S_A = \int_{A \rightarrow B, \text{可逆}} \frac{dQ}{T}$$

参考点选作绝对零度时的系统



普朗克绝对熵

$$S_{\text{绝对}} = \int_{T=0}^{p, V, T} \frac{dQ}{T}$$

克劳修斯不等式

克劳修斯不等式的证明

热力学第一定律

$$W + W_0 = Q_{01} + Q_{02} + \cdots + Q_{0n}$$
$$= \sum_{i=1}^n Q_{0i} \equiv Q_0$$

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

$$\oint_{\text{可逆}} \frac{dQ}{T} = 0$$

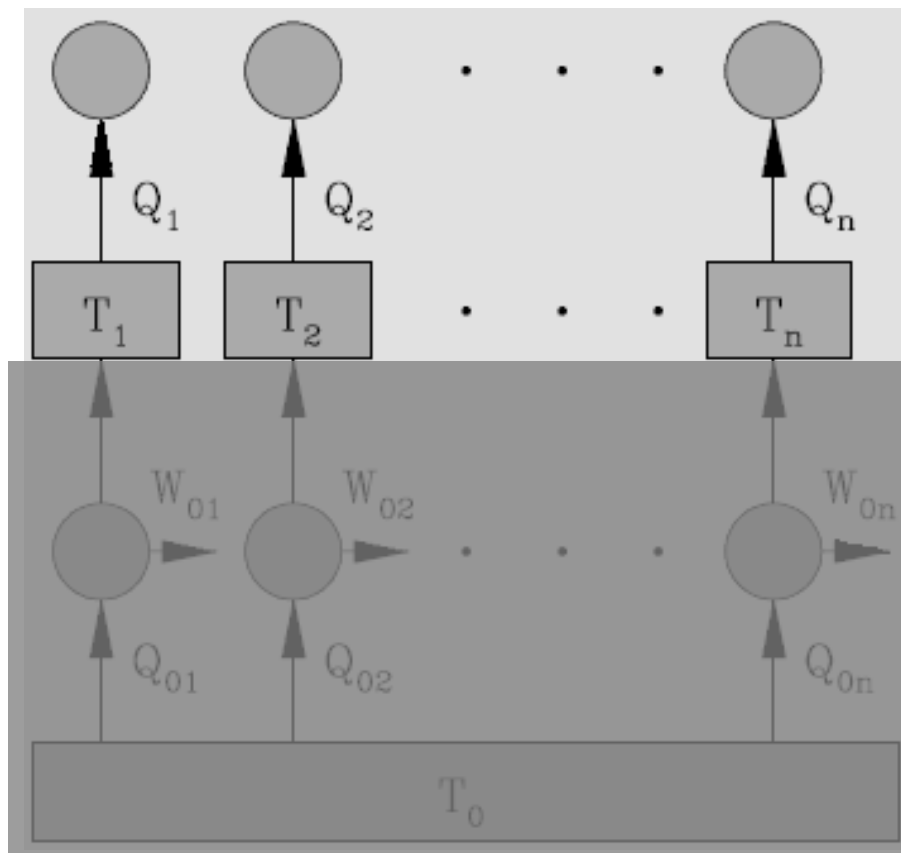
热力学第二定律开尔文表述

$$Q_0 \leq 0$$

卡诺定理

$$Q_0 \equiv \sum_{i=1}^n Q_{0i} = \sum_{i=1}^n \frac{T_0 Q_i}{T_i} \leq 0$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



系统做功 W

可逆卡诺热机对外做功 W_0

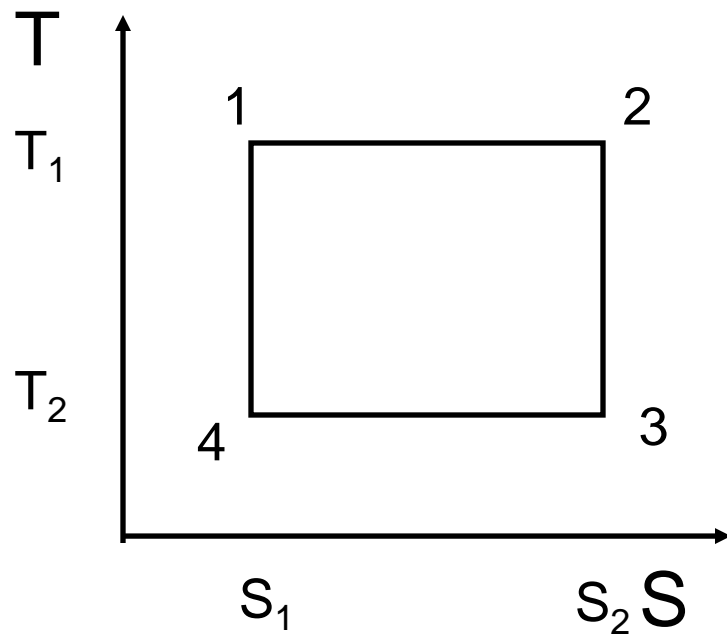
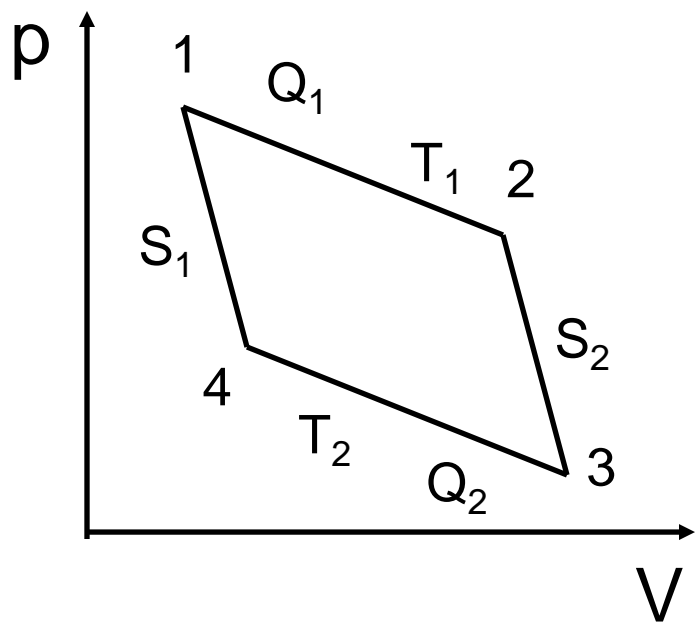
热力学第二定律的应用和讨论

作业

- 6.28, 6.29

温熵图

卡诺循环



$$Q_1 = Nk_B T_1 \ln \frac{V_4}{V_1}$$

$$Q_2 = Nk_B T_2 \ln \frac{V_3}{V_2}$$

$$T_1 V_4^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

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

热传递过程的熵变

$$Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$$

$$Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$$

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

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

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

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

例题

有两个完全一样的物体，初始温度分别为 T_1 、 T_2 ，有一热机工作于这两个物体之间，使两者的温度都变为 T' ，假设过程是等压的，且定压热容 C_p 为常量，试证明该热机所作的功为 $W = C_p(T_1 + T_2 - 2T') \leq C_p(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$

证明：设题设温度变化过程中任一时刻两物体的温度分别为 T_1' 、 T_2' ，且 $T_1' > T_2'$ ，经一微小过程，热机从温度较高的物体吸热 dQ_1 ，对外做功 dW ，

则由卡诺定理知 $\eta = \frac{dW}{dQ_1} \leq 1 - \frac{T_2'}{T_1'}$ 于是有 $dW \leq (1 - \frac{T_2'}{T_1'})dQ_1$ 热机工作过程中

工质在高温处吸热 $dQ_1 = -C_p dT_1'$ 在低温处放热 $dQ_2 = C_p dT_2'$

能量守恒 $dW = dQ_1 - dQ_2 = -C_p dT_1' - C_p dT_2'$

积分得 $W = -C_p(T' - T_1) - C_p(T' - T_2) = C_p(T_1 + T_2 - 2T')$

又，由上不等式得 $-C_p dT_1' - C_p dT_2' \leq (1 - \frac{T_2'}{T_1'})(-C_p dT_1')$

即 $\frac{dT_1'}{T_1'} + \frac{dT_2'}{T_2'} \geq 0$ 积分得 $\ln \frac{T'}{T_1} + \ln \frac{T'}{T_2} \geq 0$ 所以 $T' \geq \sqrt{T_1 T_2}$

有三个热容都为 C （可近似为常量）的相同物体，其温度分别为 $T_A = T_B = 300\text{ K}$ ， $T_C = 100\text{ K}$ 。若外界不作功，也不传热，利用热机将三个物体作为热源、使其中的某一个温度升高，试问它所能达到的最高温度为多少？此时其它两物体的温度各为多少？

解：设温度改变后，三物体的温度分别为 T_A' 、 T_B' 、 T_C' 。因为对三物体既不作功、也不传热，则对三物体组成的系统，必有 $\Delta U = 0$ 即

$$C(T_A' - T_A) + C(T_B' - T_B) + C(T_C' - T_C) = 0 \quad \text{于是有} \quad T_A' + T_B' + T_C' = T_A + T_B + T_C$$

对三物体组成的孤立系统，该过程可逆，则

$$\Delta S = \int_{T_A}^{T_A'} \frac{CdT}{T} + \int_{T_B}^{T_B'} \frac{CdT}{T} + \int_{T_C}^{T_C'} \frac{CdT}{T} = 0$$

$$\text{即有} \quad \ln \frac{T_A'}{T_A} + \ln \frac{T_B'}{T_B} + \ln \frac{T_C'}{T_C} = 0 \quad \text{于是有} \quad T_A' T_B' T_C' = T_A T_B T_C$$

依题意，工作方式可能是 **A** 或 **B** 与 **C** 之间有一热机，其输出功驱动 **B** 与 **A** 之间的制冷机将热量再传输到 **B** 或 **A**。设 **A** 物体最后达到的温度最高，则 **B**、**C** 两物体应有

$$T_B' = T_C', \quad \text{即有} \quad T_B' = T_C' < T_A' \quad \text{解得：}$$

$$\begin{cases} T_A' = 400\text{ K}, T_B' = T_C' = 150\text{ K} \\ T_A' = 100\text{ K}, T_B' = T_C' = 300\text{ K} \\ T_A' = 900\text{ K}, T_B' = T_C' = -100\text{ K} \end{cases}$$

显然，只有第一组解合理。

例题：由卡诺定理得到内能方程

A→B→C→D循环一周，对外做功

$$\Delta W' = (\Delta p)_V \cdot (\Delta V)_T$$

A→B过程中，根据热力学第一定律

$$\begin{aligned} \Delta Q_1 &= S_{ABGH} + (\Delta U)_T \\ &= \left[p - \frac{(\Delta p)_T}{2} \right] (\Delta V)_T + (\Delta U)_T \end{aligned}$$

根据卡诺定理 $\eta = \frac{\Delta W'}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta T}{T}$

$$\Delta W' = \Delta Q_1 \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

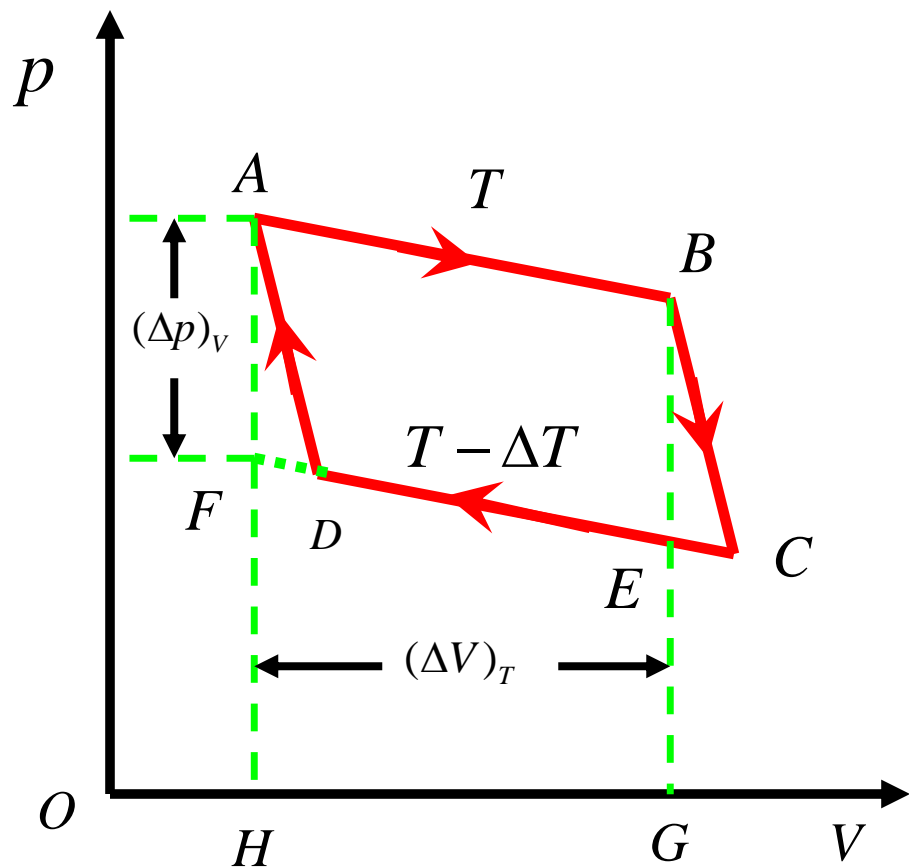
$$(\Delta p)_V (\Delta V)_T = \frac{\Delta T}{T} \left\{ \left[p - \frac{(\Delta p)_T}{2} \right] (\Delta V)_T + (\Delta U)_T \right\}$$

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

取无穷小极限

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$



内能与状态方程之间的关系

例题：范德瓦尔斯气体的内能

范氏气体状态方程
$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{\nu^2 a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu R}{V - \nu b}$$

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

范氏气体内能
$$U = \int \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \int \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = \int_{T_0}^T C_V dT - \frac{\nu^2 a}{V} + U_0$$

范氏气体焓
$$H = U + pV$$

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

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp$$

不同应用条件下热力学第二定律的表述及自由能F与吉布斯函数G

克劳修斯表述

开尔文表述

克劳修斯不等式表述

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

熵表述

自由能表述

自由焓表述

绝热系统, 孤立系

等温等容封闭系统

等温等压封闭系统

$$TdS \geq \delta Q = dU + pdV$$

Legendre
变换

$$dF \leq -pdV - SdT$$

Legendre
变换

$$dG \leq Vdp - SdT$$

最大功原理, 热力学势

$$F = U - TS$$

$$G = U - TS + pV$$

熵增加原理

$$dS \geq 0$$

$$dF \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

热力学第二定律的统计意义

熵判据: 一个封闭绝热系统 (或孤立系统), 对于一切可能的变动来说, 平衡态的熵最大;

自由能判据: 一个封闭系统在定温定体条件下, 对于一切可能的变动来说, 热平衡态的亥姆赫兹自由能最小

自由焓判据: 一个封闭系统在定温定压条件下, 对于一切可能的变动来说, 热平衡态的吉布斯自由能(吉布斯函数)最小

平衡态判据

平衡条件

稳定性条件

关于热力学第二定律的诘难和佯谬

(一) 热寂说 宇宙的熵将趋于一个极大值，进入热寂状态。

(二) 洛施密特诘难

热运动 $S = k_B \ln \Omega$ 增加, 速度 反向, 恢复原状态, S 减少。

(三) 策尔梅洛诘难

初态复现原理: 孤立有限的保守动力学系统可在有限的时间内恢复到任意接近初始组态的组态。则热力学系统应在有限时间内复原。

(四) 吉布斯佯谬

将相同的气体放在容器两边让其扩散, 究竟

(五) 麦克斯韦妖

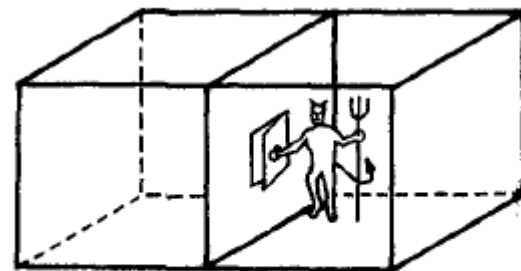


图 4-16 麦克斯韦妖

小精灵可以不作功而使温度均匀的系统变为温度不均匀的系统。

热力学基本微分方程

作业

- 6.9, 6.10

热力学基本微分方程

热力学
基本微
分方程

$$TdS \geq dQ = dU + pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

单相
均匀
开系

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

$$\mu = u - Ts + pv \quad \text{化学势}$$

特性函数
(Massieu提出)

$$U(S, V)$$

$$H(S, p)$$

$$F(T, V)$$

$$G(T, p)$$

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV$$

$$= C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp$$

$$= C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp$$

可逆
循环
过程
方法

麦克斯韦
关系

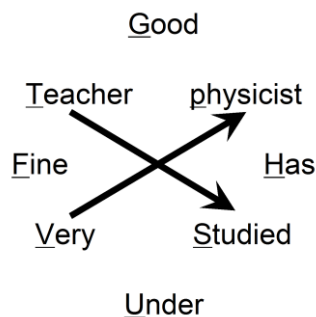
$$\left. \begin{aligned} dU = TdS - pdV \\ \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

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

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

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

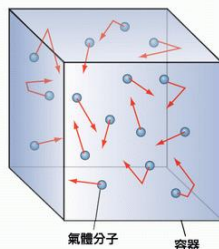
不容易测量的偏微商与一些可以直接实验测量的偏微商(与物态方程和响应函数相联系的偏微商)联系起来



$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= -T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\ &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

理想气体的热力学函数

UHSFG



参考点状态参量为

$$T_0 p_0 V_0 U_0 H_0 S_0 F_0 G_0$$

$$U = C_V(T - T_0) + U_0$$

T 、 p 、 V

$$pV = nRT$$

体膨胀
系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T}$$

相对压
力系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

等温压
缩系数

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

等容
热容

$$C_V = \frac{1}{2}(t + r + 2s)nR$$

等压
热容

$$C_p = \frac{1}{2}(t + r + 2s + 2)nR$$

$$H = U + pV = C_V(T - T_0) + U_0 + pV = C_p(T - T_0) + H_0$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T} = C_V d \ln T + Nk_B d \ln V$$

$$S = S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + Nk_B \ln \frac{V}{V_0}$$

$$F = C_V(T - T_0) + U_0 - TS_0 - C_V T \ln \frac{T}{T_0} - Nk_B T \ln \frac{V}{V_0}$$

$$G = C_V(T - T_0) + U_0 - TS_0 - C_V T \ln \frac{T}{T_0} - Nk_B T \ln \frac{V}{V_0} + Nk_B T$$

热力学理论的应用

作业

- 6.13, 6.17

范氏气体的热力学理论

内能 U

焓 H

自由能 F

熵 S

范氏气体

吉布斯函数 G

压强 p

体积 V

温度 T

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

焦耳—汤姆逊(Kelvin)实验 绝热节流过程

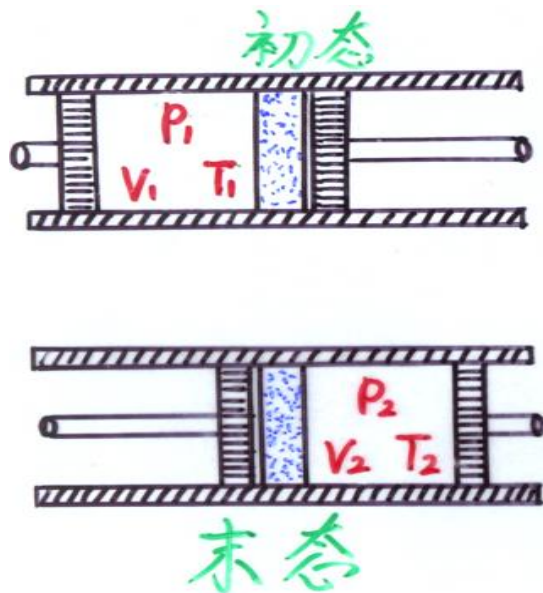
$$W = W_2 - W_1 = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

$$\Delta Q = 0$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$H_2 = U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1$$

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \Delta p = 0$$



等焓非准静态过程

$$\mu = \frac{T_1 - T_2}{p_1 - p_2} \quad \text{焦-汤系数}$$

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p} \\ &= - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{C_p} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] \end{aligned}$$

焦耳—汤姆逊效应

$T_2 < T_1, \mu > 0$ 正效应

$T_2 > T_1, \mu < 0$ 负效应

焦-汤效应的微观解释

气体存在相互作用势能

$$\Delta p \neq 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta T = 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0 \\ \Delta T \neq 0, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \neq 0 \end{cases}$$

排斥势占
主导地位:

$$p \downarrow \rightarrow V \uparrow \rightarrow U_p \downarrow \rightarrow U_k \uparrow \rightarrow T \uparrow \rightarrow \mu < 0$$

吸引势占
主导地位:

$$p \downarrow \rightarrow V \uparrow \rightarrow U_p \uparrow \rightarrow U_k \downarrow \rightarrow T \downarrow \rightarrow \mu > 0$$

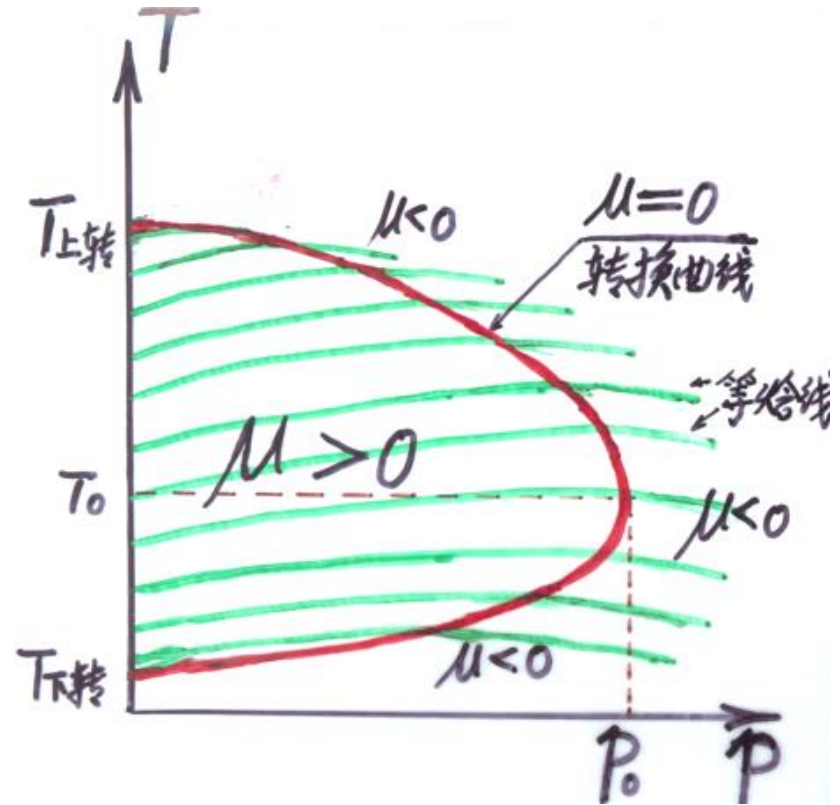
焦耳—汤姆逊系数

p-T图上等焓线的斜率

转换曲线: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$

常见气体的最高上转换温度:

CO ₂ : ~1500 K,	Ar: 780 K,
O ₂ : 764 K,	N ₂ : 621 K,
Ne: 231 K,	H ₂ : 202 K,
He: ~ 40 K,	Air: 659 K.



应用, 参见赵凯华《热学》, P148-149

范德瓦尔斯气体的焦汤系数

范德瓦尔斯方程 $(p + \frac{a}{V_{mol}^2})(V_{mol} - b) = RT$

摩尔内能 $U^{mol}(T, V_{mol}) = C_V^{mol}T - \frac{a}{V_{mol}} + const.$

摩尔焓 $H^{mol}(T, V_{mol}) = U^{mol} + pV_{mol} = C_V^{mol}T + \frac{RTV_{mol}}{V_{mol} - b} - \frac{2a}{V_{mol}} + H_0$

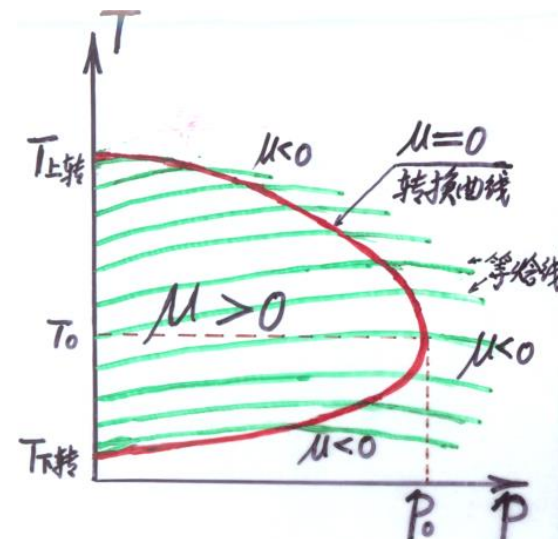
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V_{mol}}\right)_T \left(\frac{\partial V_{mol}}{\partial p}\right)_T = \frac{2aV_{mol}(V_{mol} - b)^2 - RTbV_{mol}^3}{2a(V_{mol} - b)^2 - RTV_{mol}^3}$$

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{V_{mol}^2} - \frac{RTb}{(V_{mol} - b)^2}\right) \left[-\left(\frac{\partial V_{mol}}{\partial p}\right)_T\right]$$

$$= \frac{1}{C_p} \frac{2aV_{mol}(V_{mol} - b)^2 - RTbV_{mol}^3}{RTV_{mol}^3 - 2a(V_{mol} - b)^2}$$

焦汤系数符号取决于：

$$\frac{\overset{\text{吸引势}}{\downarrow} 2a}{V_{mol}^2} - \frac{RTb \overset{\text{排斥势}}{\downarrow}}{(V_{mol} - b)^2}$$



转换曲线：

$$2aV_{mol}(V_{mol} - b)^2 = RTbV_{mol}^3$$

上、下转换温度：

$$T_1^u = 2a/Rb \quad T_1^d = 2a/9Rb$$

橡皮筋的热力学理论

内能U

焓H

自由能F

熵S

橡皮筋系统

吉布斯函数G

外加力F

长度x

温度T

$$F = k(x - x_0) = T(x - x_0)$$

顺磁介质的热力学理论

内能U

焓H

自由能F

熵S

磁介质系统

吉布斯函数G

磁场 \mathcal{H}

磁矩M

温度T

$$M = C\mathcal{H}/T$$

$$C_{\mathcal{H}=0}(\mathcal{H}, T) = b/T^2$$

定域子系中内能的统计表达式

$$N, \varepsilon_\lambda, g_\lambda, \bar{a}_\lambda = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda}$$

$$N = \sum_\lambda g_\lambda \bar{a}_\lambda = e^{-\alpha} \sum_\lambda g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda}$$

$$Z = \sum_\lambda g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda}, \quad e^{-\alpha} = N / ZN$$

$$U = \bar{E} = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda \bar{a}_\lambda = \sum_\lambda \varepsilon_\lambda g_\lambda e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\lambda}$$

$$U = \frac{N}{Z} \sum_\lambda \varepsilon_\lambda g_\lambda e^{-\beta \varepsilon_\lambda} = \frac{N}{Z} \left(- \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

定域子系中外界作用力的统计表达式

根据能量守恒定律，在微观过程中外界对系统所作的功应等于系统微观总能量的增加

$$\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{n_1, n_2, n_3} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mV^{2/3}} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$$

$$-pdV = \sum_\lambda a_\lambda \frac{d\varepsilon_\lambda}{dV} dV \quad -p = \sum_\lambda a_\lambda \frac{d\varepsilon_\lambda}{dV}$$

$$-\bar{p} = \sum_\lambda \bar{a}_\lambda \frac{d\varepsilon_\lambda}{dV} = \sum_\lambda g_\lambda e^{-\alpha - \beta\varepsilon_\lambda} \frac{d\varepsilon_\lambda}{dV} = \frac{N}{-\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

定域子系中热量的统计表达式

热量和熵不像内能和外界作用力有直接的微观对应，所以需要和热力学公式类比来找出联系

$$\begin{aligned}dQ &= dU + pdV = d \sum_{\lambda} \bar{a}_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} + pdV & -p &= \sum_{\lambda} a_{\lambda} \frac{d\varepsilon_{\lambda}}{dV} \\ &= \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} d\bar{a}_{\lambda} + \sum_{\lambda} \bar{a}_{\lambda} d\varepsilon_{\lambda} + \sum_{\lambda} -\bar{a}_{\lambda} d\varepsilon_{\lambda}\end{aligned}$$

$$dQ = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} d\bar{a}_{\lambda}$$

热量和平均分布的改变是直接相连的，凡是平均分布不发生变化的过程是绝热过程，或者说，绝热过程中外参量的变化导致粒子能级的变化，但是不改变平均分布。

定域子系中熵的统计表达式

$$TdS = \delta Q = dU + pdV$$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

$$\begin{aligned}\beta(dU + pdV) &= -N\beta d\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + N\frac{\partial \ln Z}{\partial V}dV \\ &= d\left(N \ln Z - N\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)\end{aligned}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$S - S_0 = Nk_B \ln Z - Nk_B \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

求出U、p、S后，其他态函数如H、F、G都可以按照定义求出

玻尔兹曼关系 熵的统计解释

$$W = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i g_i^{a_i} \Rightarrow \ln W = \ln N! + \sum_i a_i \ln g_i - \sum_i \ln a_i!$$

$$\ln n! = \sum_{i=1, n} \ln i \approx \int_0^n \ln x dx = n \ln n - n$$

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - \sum_i a_i \ln \frac{a_i}{g_i} \\ &= N \ln N - \sum_i \bar{a}_i (-\alpha - \beta \varepsilon_i) \\ &= N \ln N + \alpha N + \beta \bar{E} \\ &= N \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{S = k_B \ln W} \quad S_0 = 0$$

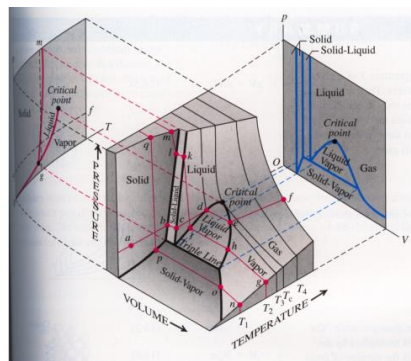
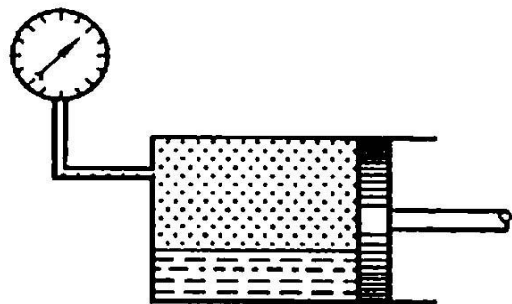
相变现象及其热力学

作业

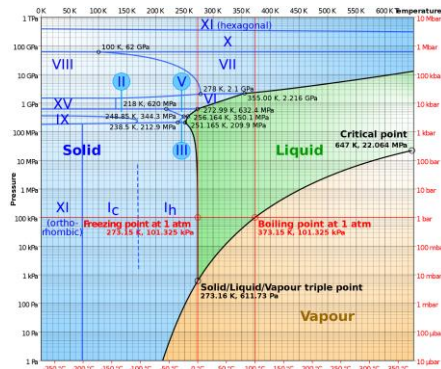
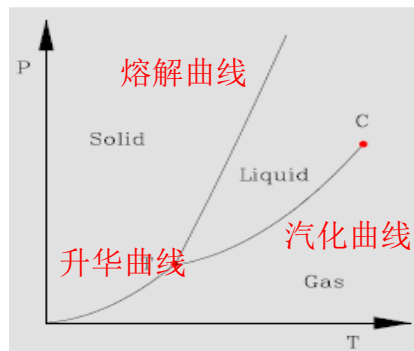
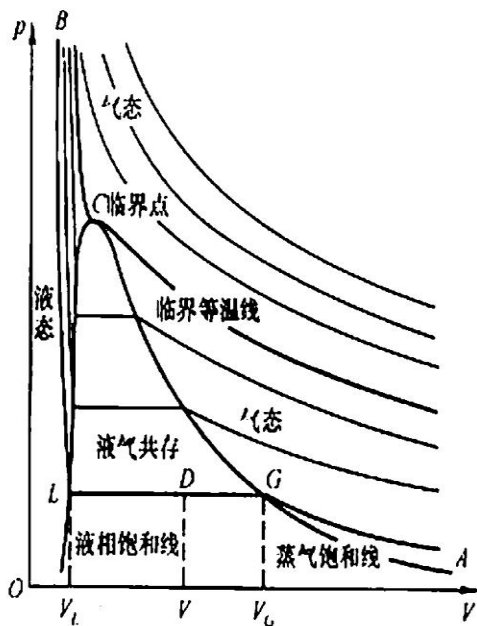
- 9.2, 9.13

相变现象及其实验规律

等温压缩实验



18.23 A pVT -surface for a substance that expands on melting. Projections of the boundaries on the surface on the pT - and pV -planes are also shown.



- 1, 从 p - T 图上看, 发生相变时, p 和 T 满足特定的关系, 而与体积无关(从 p - V 图上看相变只发生在一定的体积区间内), 所以发生相变时独立状态参量只有一个。
- 2, 一般说来, 物质从固体变为液体, 从液体变为气体, 体积都会膨胀(一个特例是水变成冰体积会增大), 或者说体积发生变化。
- 3, 物质发生相变时通常会吸放热量, 比如等温过程中, 压缩蒸气凝聚成水时, 要放出热量, 这些被统称为相变潜热。
- 4, 临界点处体积气液两相体积连续变化、没有相变潜热(熵连续变化)、有临界乳光现象

相变分类

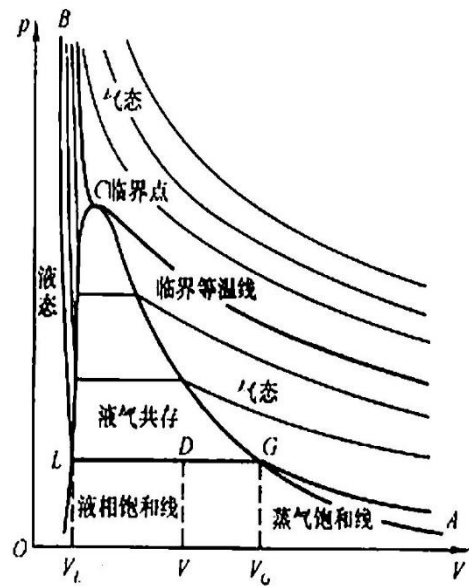
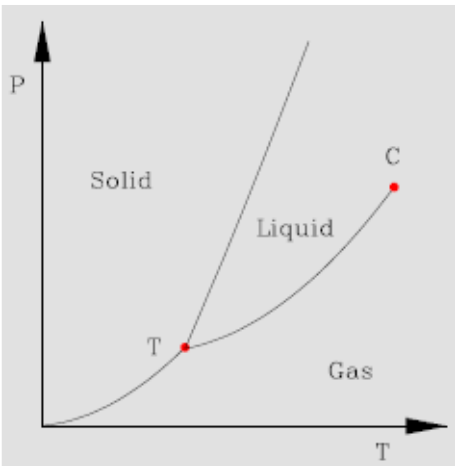
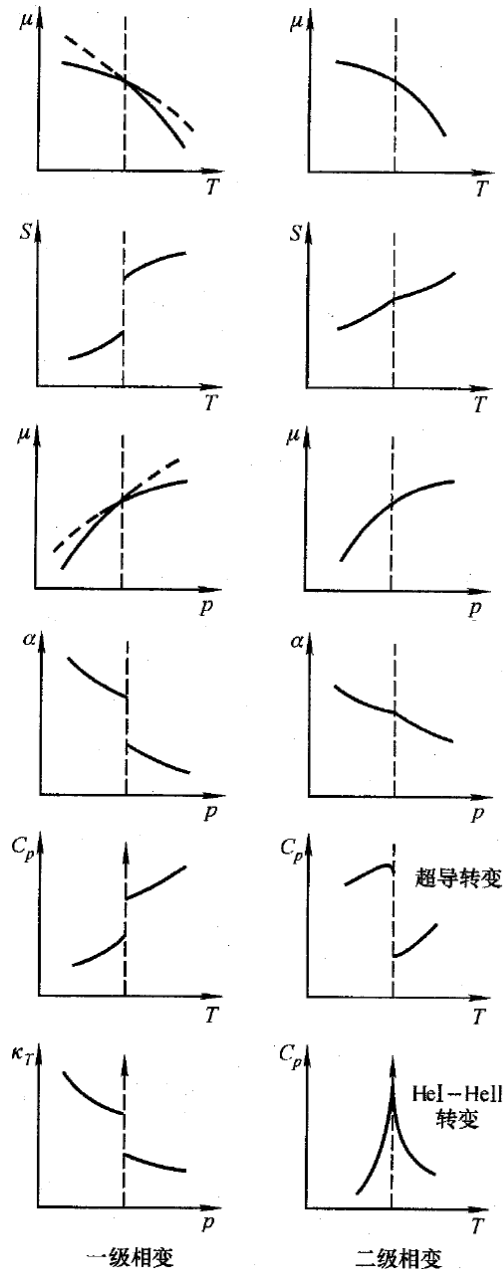
$$d\mu = -sdT + vdp$$

相变满足化学势连续，熵(潜热)和体积不连续，即化学势的一阶导数不连续，临界点处不仅两相的化学势连续，熵和体积也连续，或者说化学势的一阶导数也连续，相应的相变潜热趋于零

厄伦菲斯特(P. Ehrenfest, 1880-1933)
相变分类法:化学势连续，其一阶导数不连续的相变称为**一级相变**；化学势及其一阶导数连续，而二阶导数不连续的(通常发散)称为**二级相变**;如此等等

二级相变又称为**连续相变**，是近代凝聚态和统计物理中研究的一类重要现象。连续相变可以在很多系统中发生，如铁磁相变、超导相变等等

由于历史上二级相变是在一级相变的临界点附近发现的，所以连续相变时发生的现象又被称为**临界现象**



相变分类

连续相变举例

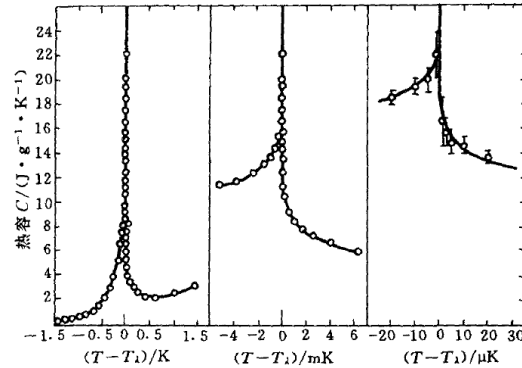
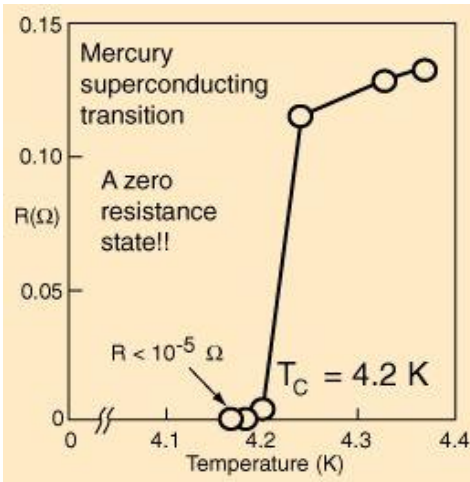


图 4-26 液氮热容量的实验曲线



二级相变的最大特点是，当系统接近相变的临界区域时，系统中的特征关联长度趋于无穷大。实验上的现象则有临界乳光现象、热容量发散、磁导率发散等等

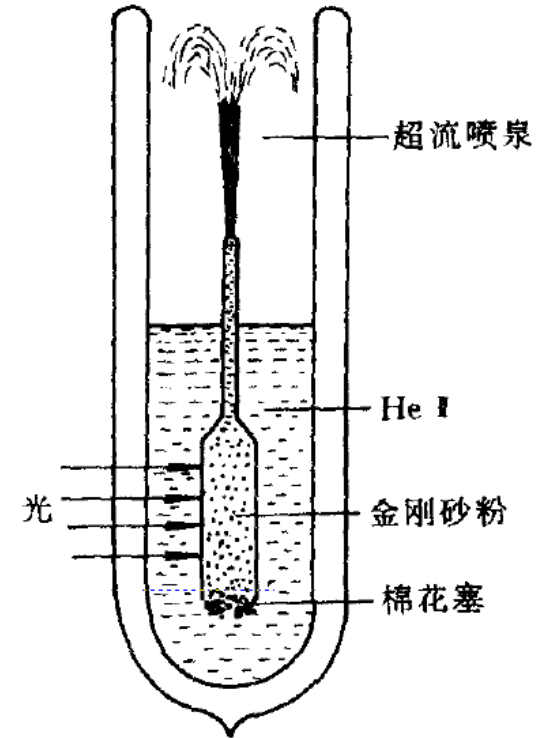


图 4-30 He II 的喷泉效应

平衡条件和稳定性条件

利用熵判据推导一个单元、多相孤立系统的平衡条件和稳定性条件

虚变动 $\delta S = 0, \delta^2 S < 0$

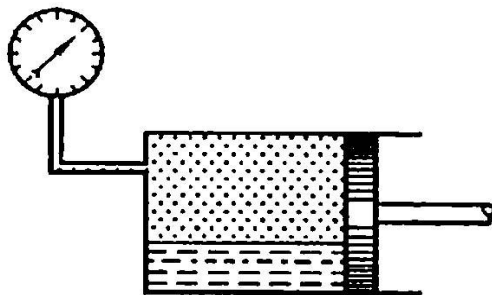
$$n_\alpha, v_\alpha, u_\alpha, S_\alpha$$

$$n = \sum n_\alpha$$

$$V = \sum n_\alpha v_\alpha$$

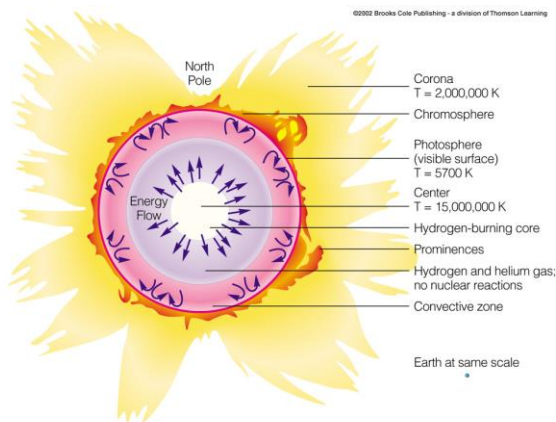
$$U = \sum n_\alpha u_\alpha$$

$$S = \sum n_\alpha S_\alpha$$



$$\delta S = 0$$

$$T_\alpha = T_1, p_\alpha = p_1, \mu_\alpha = \mu_1$$



$$\delta^2 S < 0$$

$$\left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{v_\alpha} = \frac{c_v}{T_\alpha} > 0, - \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial v_\alpha} \right)_{T_\alpha} > 0$$

平衡条件的推导

$$\sum_{\alpha} \delta U_{\alpha} = 0, \quad \sum_{\alpha} \delta V_{\alpha} = 0, \quad \sum_{\alpha} \delta n_{\alpha} = 0$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

$$\delta S_{\alpha} = \frac{1}{T_{\alpha}} \delta U_{\alpha} + \frac{1}{T_{\alpha}} p_{\alpha} \delta V_{\alpha} - \frac{1}{T_{\alpha}} \mu_{\alpha} \delta n_{\alpha}$$

$$\sum_{\alpha} \delta S_{\alpha} = \sum_{\alpha=2, \dots} \left(\frac{1}{T_{\alpha}} - \frac{1}{T_1} \right) \delta U_{\alpha} + \left(\frac{p_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{p_1}{T_1} \right) \delta V_{\alpha} - \left(\frac{\mu_{\alpha}}{T_{\alpha}} - \frac{\mu_1}{T_1} \right) \delta n_{\alpha} = 0$$

$$T_{\alpha} = T_1, p_{\alpha} = p_1, \mu_{\alpha} = \mu_1$$

如果温度不相同，那么将有热量流动，从而温度趋向相同；如果压强不同，则有流体流动或者体积变化；如果化学势不同，则不同相的粒子数会发生变化

勒夏特列(Le Chatelier) 原理：平衡态某一因素的改变将在系统中诱发一个过程，以抵消原来的因素改变。

稳定性条件的推导

$$\delta S_\alpha = \frac{1}{T_\alpha} \delta U_\alpha + \frac{1}{T_\alpha} p_\alpha \delta V_\alpha - \frac{1}{T_\alpha} \mu_\alpha \delta n_\alpha$$

$$\delta^2 S_\alpha = \frac{1}{T_\alpha} \delta^2 U_\alpha + \frac{1}{T_\alpha} p_\alpha \delta^2 V_\alpha - \frac{1}{T_\alpha} \mu_\alpha \delta^2 n_\alpha$$

$$+ \left(-\frac{\delta T_\alpha}{T_\alpha^2} \right) (\delta U_\alpha + p_\alpha \delta V_\alpha - \mu_\alpha \delta n_\alpha) + \frac{1}{T_\alpha} (\delta p_\alpha \delta V_\alpha - \delta \mu_\alpha \delta n_\alpha)$$

$$\sum_\alpha \delta^2 S_\alpha = \sum_\alpha -\frac{1}{T_\alpha} \delta S_\alpha \delta T_\alpha + \frac{1}{T_\alpha} (\delta T_\alpha \delta S_\alpha - n_\alpha \delta T_\alpha \delta s_\alpha + n_\alpha \delta p_\alpha \delta v_\alpha)$$

$$= \sum_\alpha \frac{n_\alpha}{T_\alpha} (\delta p_\alpha \delta v_\alpha - \delta T_\alpha \delta s_\alpha)$$

稳定性条件的推导

$$\left(\left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{v_\alpha} \delta T_\alpha + \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial v_\alpha} \right)_{T_\alpha} \delta v_\alpha \right) \delta v_\alpha - \delta T_\alpha \left(\left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{v_\alpha} \delta T_\alpha + \left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial v_\alpha} \right)_{T_\alpha} \delta v_\alpha \right) < 0$$

$$\left[\left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{v_\alpha} - \left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial v_\alpha} \right)_{T_\alpha} \right] \delta T_\alpha \delta v_\alpha + \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial v_\alpha} \right)_{T_\alpha} (\delta v_\alpha)^2 - \left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{v_\alpha} (\delta T_\alpha)^2 < 0$$

$$\left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial v_\alpha} \right)_{T_\alpha} (\delta v_\alpha)^2 - \left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{v_\alpha} (\delta T_\alpha)^2 < 0$$

$$\left(\frac{\partial s_\alpha}{\partial T_\alpha} \right)_{v_\alpha} = \frac{c_v}{T_\alpha} > 0, - \left(\frac{\partial p_\alpha}{\partial v_\alpha} \right)_{T_\alpha} > 0$$

热容和等温压缩系数都大于零，这是容易理解的。因为如果热容是负的，那么将系统与一个高温物体接触，热量流入该系统后温度降低，这样温差更大，吸热更多，从而无法达到热平衡；同样，压缩一个物体，压强应该增大，否则将该系统放入恒定的外界压强下，则该系统会迅速坍塌。

克拉珀龙方程

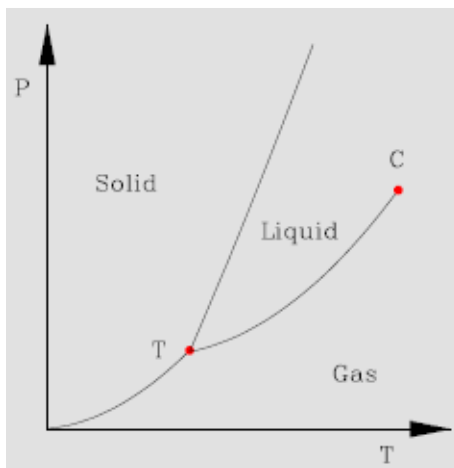
相变潜热与温度的关系

$$T_\alpha = T_\beta = T$$

$$p_\alpha = p_\beta = p$$

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p)$$

吉布斯相律 $f=k+2-\varphi$



$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{L}{T(v_\beta - v_\alpha)}$$

$$L = T(s_\beta - s_\alpha) = H_\beta - H_\alpha$$

$$dH = C_p dT + \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp$$

$$\frac{dL}{dT} = C_{p\beta} - C_{p\alpha} + \frac{L}{T} - \frac{L \left(\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p\beta} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p\alpha} \right)}{(v_\beta - v_\alpha)}$$

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta, \quad d\mu = -s dT + v dp$$

$$-s_\alpha dT + v_\alpha dp = -s_\beta dT + v_\beta dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{L}{T(v_\beta - v_\alpha)} \xrightarrow{\text{汽化}} \frac{L}{Tv_\beta}$$

饱和蒸汽压与温度的关系

$$\frac{dL}{dT} = C_{p\beta} - C_{p\alpha} \Rightarrow L = L_0 + (C_{p\beta} - C_{p\alpha})T$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_\beta - v_\alpha)} \approx \frac{L}{Tv_\beta} = \frac{L}{T} \frac{RT}{p}$$

$$\ln p = -\frac{L_0}{RT} + \frac{(C_{p\beta} - C_{p\alpha})}{R} \ln T + A$$

克劳修斯-克拉珀龙方程

L—摩尔相变潜热(汽化热、熔解热、升华热)

饱和蒸汽压方程

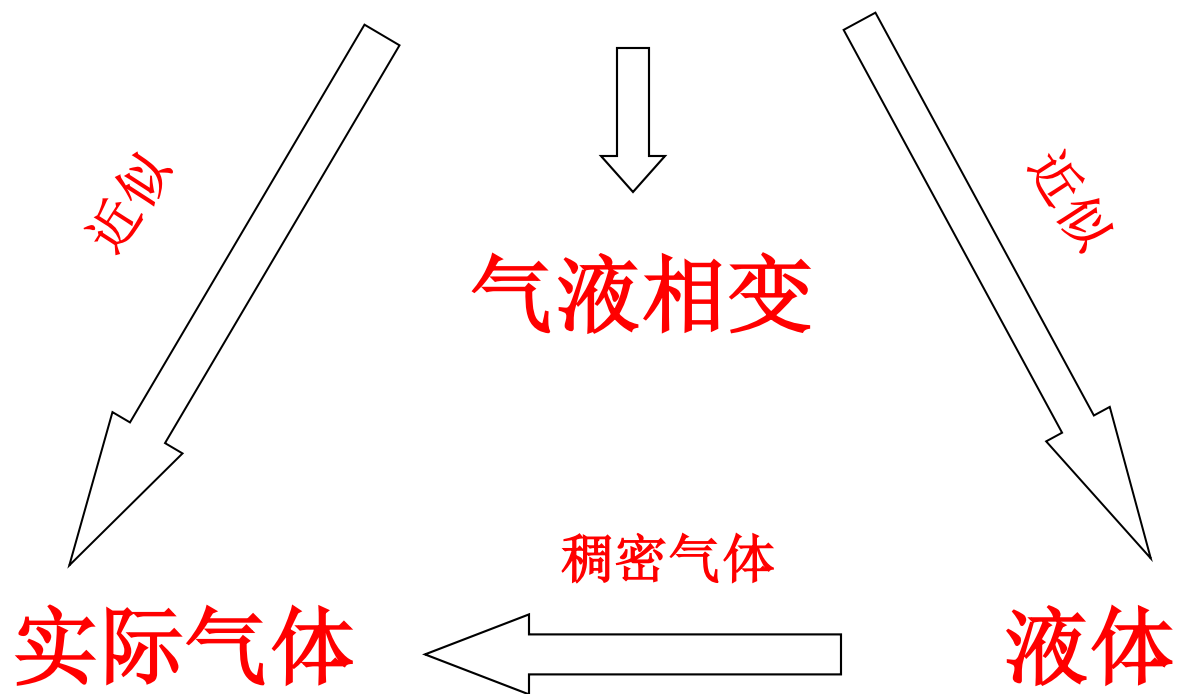
范氏气体与气液相变

作业

- 9.8, 9.12

范德瓦耳斯气体与气液相变

范德瓦耳斯状态方程



范德瓦耳斯气体与气液相变

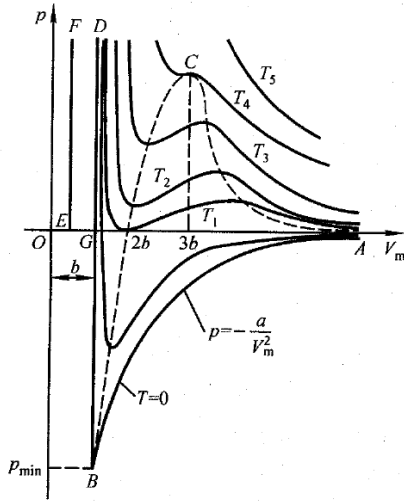


图 9.3.1 范氏状态方程等温线

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

临界点、极值点

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0 \Rightarrow pv^3 = a(v - 2b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T > 0, < 0, = 0$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}, v_c = 3b, T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p = \pi p_c, v = \omega v_c, T = \theta T_c$$

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)\left(\omega - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\theta$$

对应态定律

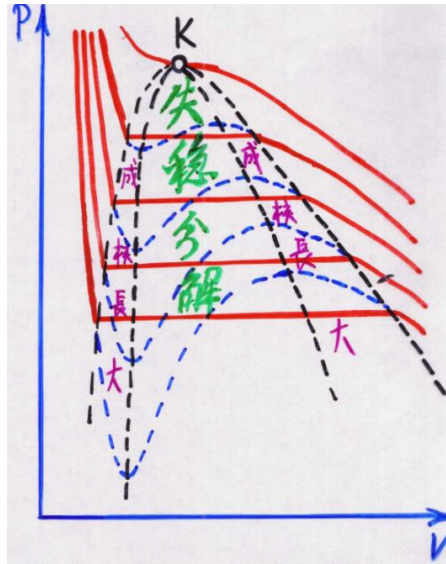
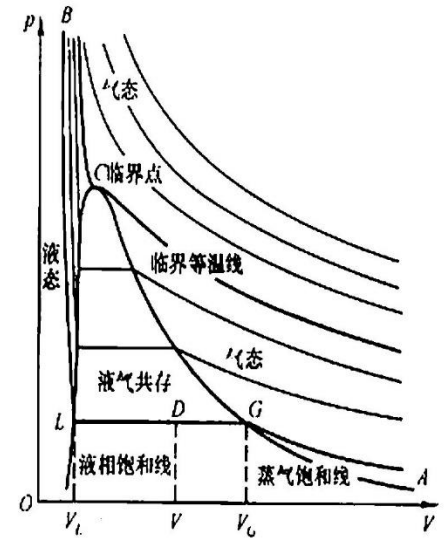


图 9.3.2 范氏等温线



气态、不稳定态、液态

平衡态r、亚稳态q

$$F_q - F_r = \int_b^q (-p) dv - \int_b^r (-p) dv = \int_{bqr} (-p) dv > 0$$

确定起始液化点b

$$\mu_a = \mu_b, \int_{nbqdiea} v dp = \int_{nb} v dp$$

$$\int_{bdib} v dp = \int_{iaei} v dp$$

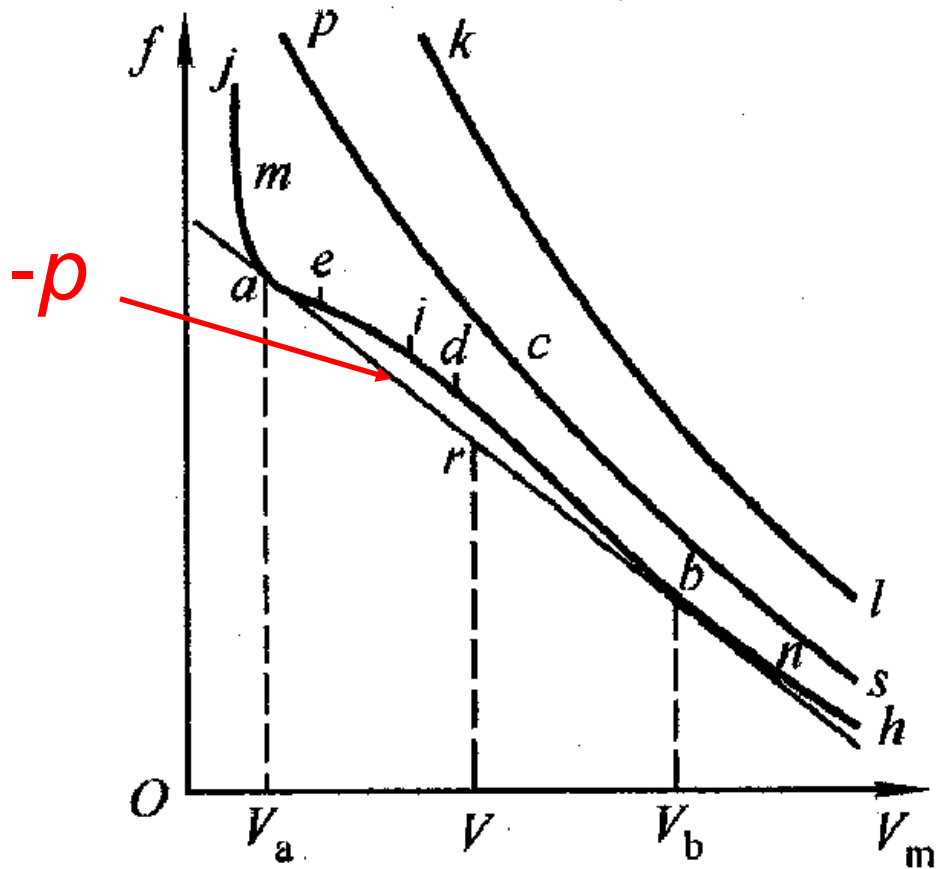
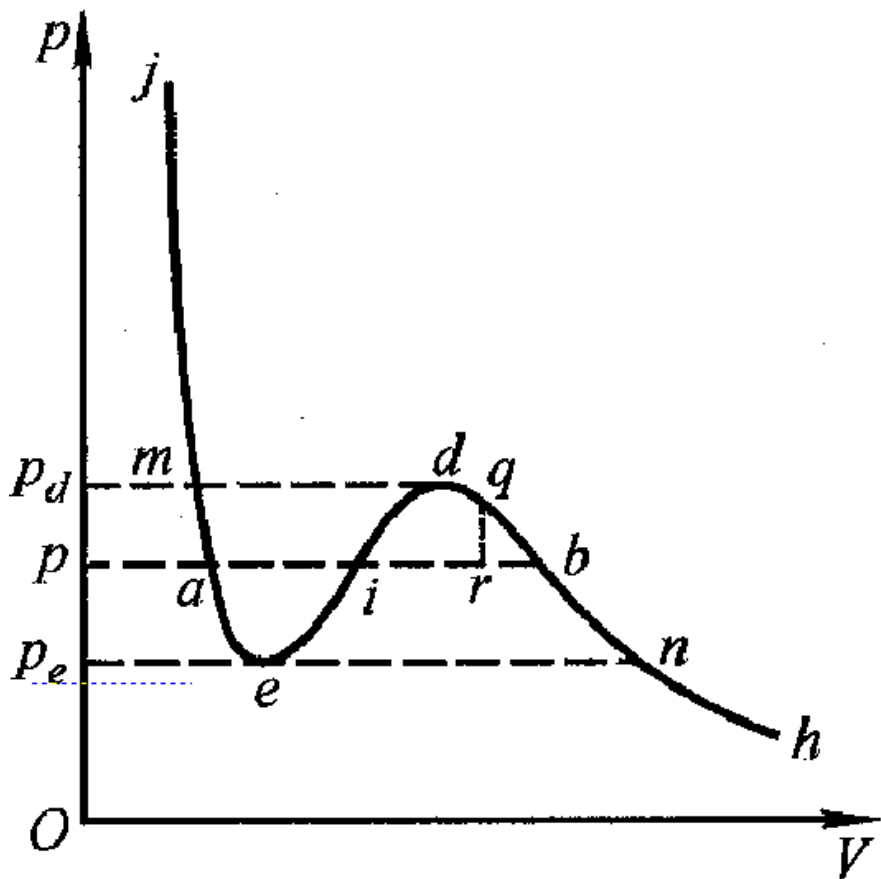
Maxwell等面积法则

范德瓦耳斯气体与气液相变

自由能

$$df = -pdv$$

$$f_x = f_h - \int_h^x p dv$$



$$\left. \begin{aligned} f &= xf_a + (1-x)f_b \\ v &= xv_a + (1-x)v_b \end{aligned} \right\} \Rightarrow x = \frac{v-v_b}{v_a-v_b} = \frac{f-f_b}{f_a-f_b}$$

$$\frac{x}{1-x} = \frac{v-v_b}{v_a-v}$$

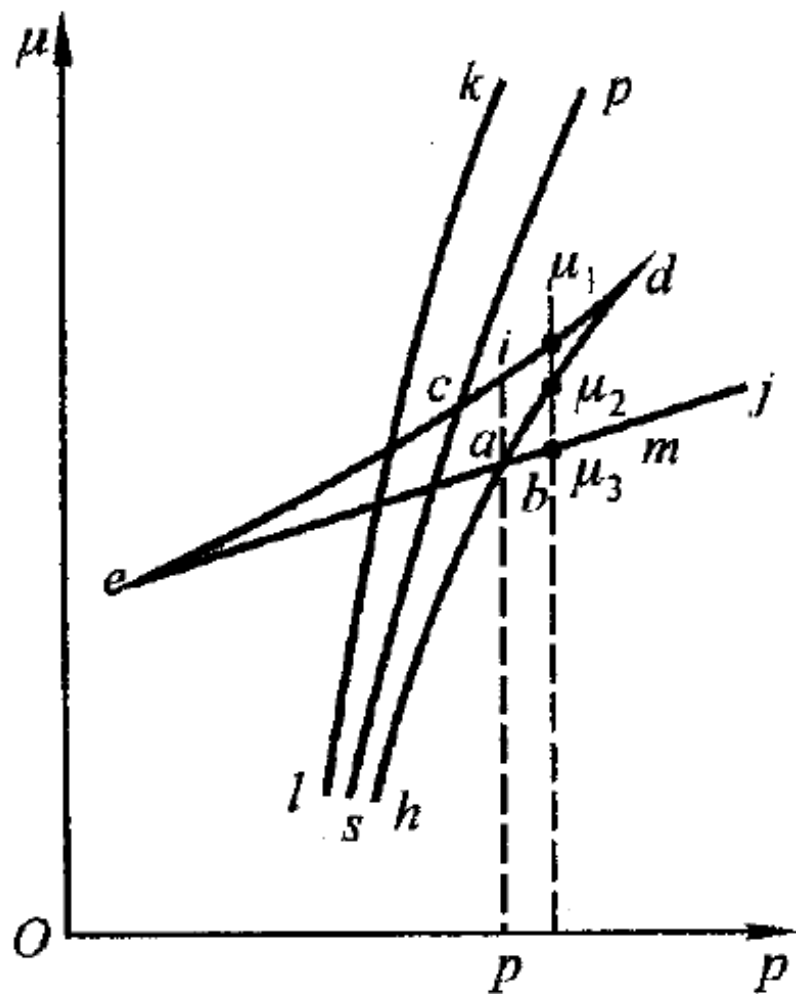
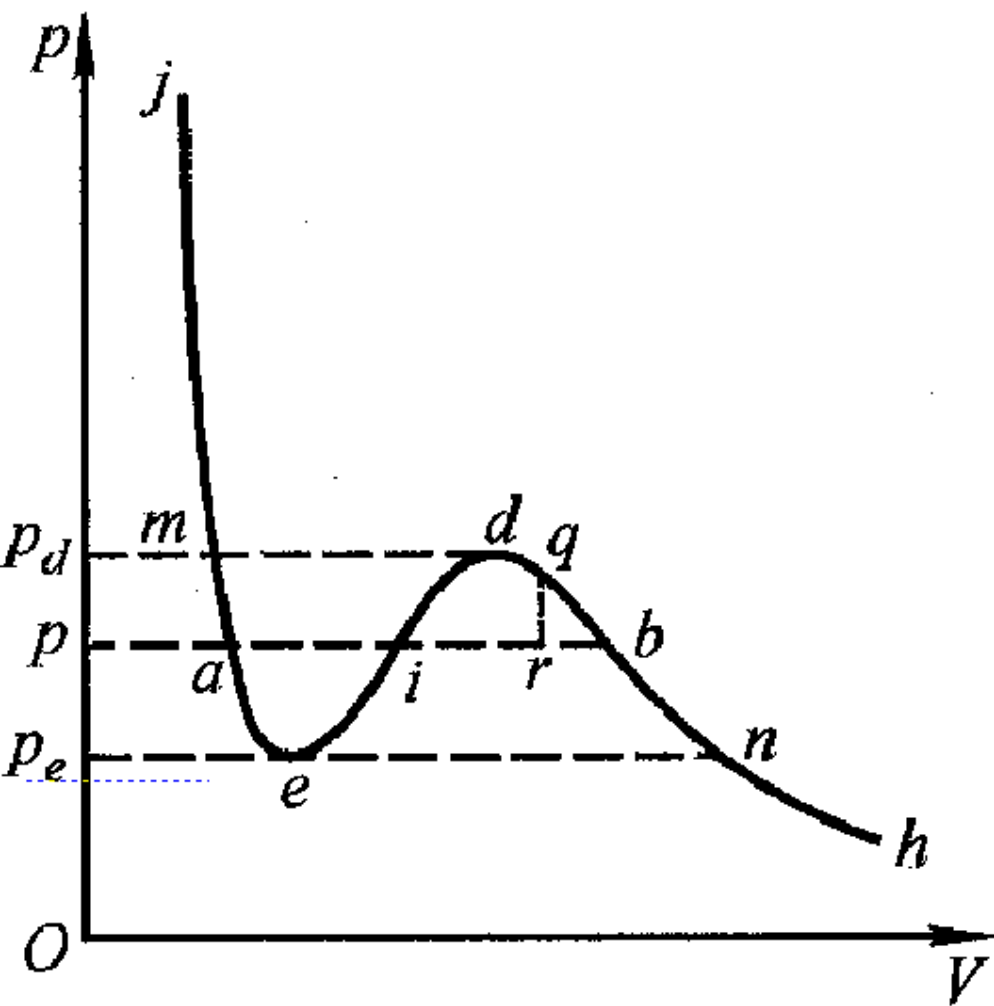
杠杆原理

范德瓦耳斯气体与气液相变

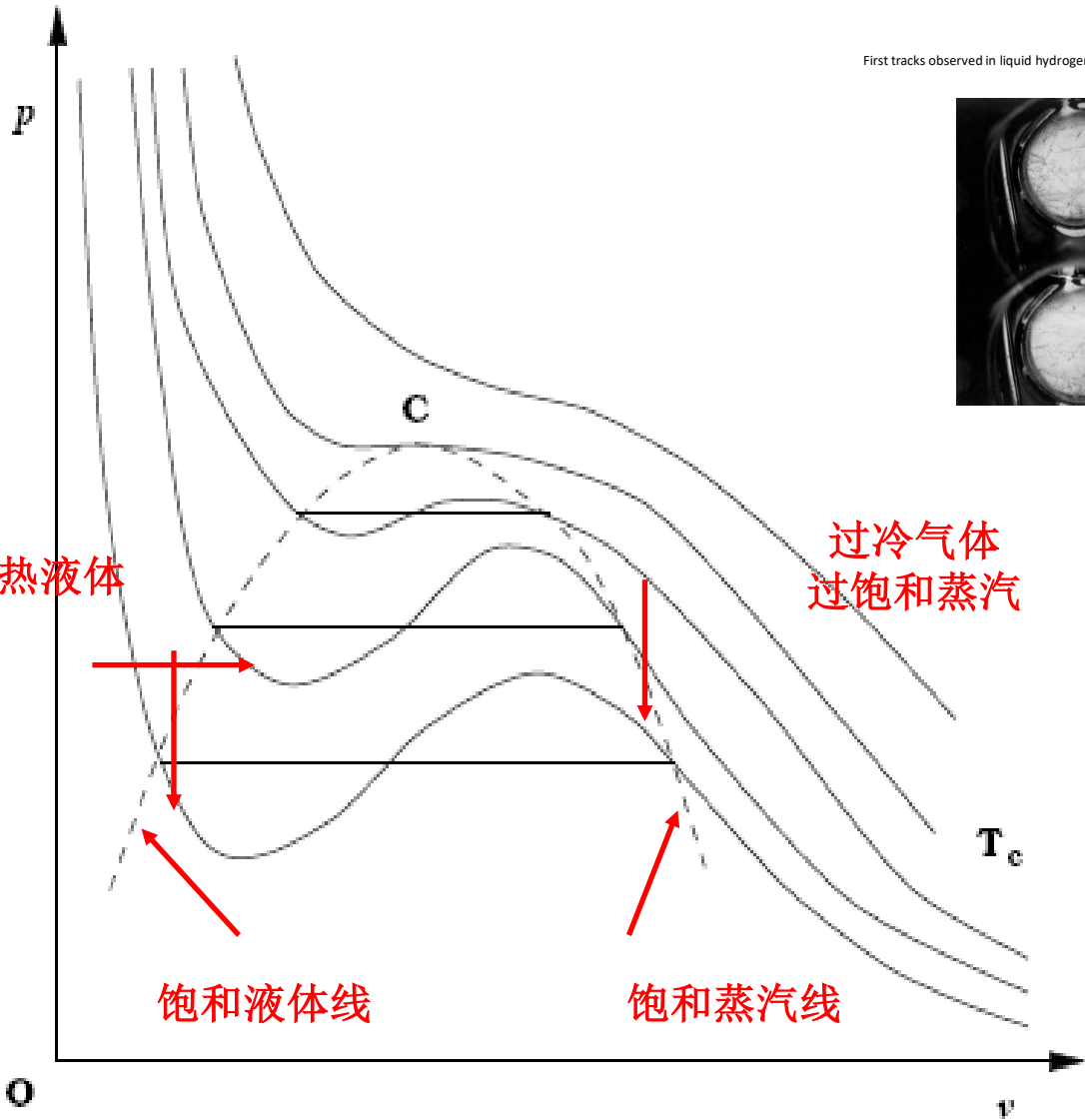
吉布斯函数

$$d\mu = vdp$$

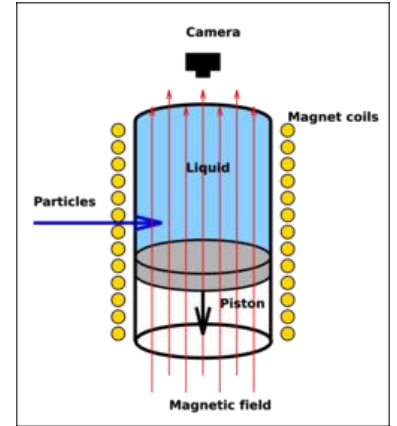
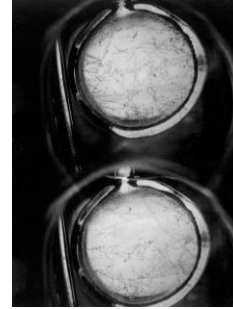
$$\mu_x = \mu_h + \int_h^x vdp$$



范德瓦耳斯气体与气液相变

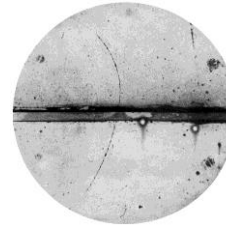


First tracks observed in liquid hydrogen bubble chamber by John Wood, 1954



1952 Donald Glaser Bubble Chamber

Cloud chamber photograph of the first positron ever observed



1900 Wilson cloud chamber

朗道连续相变理论

二级相变总是伴随着系统**对称性的自发破缺**；

朗道提出，可以引入一个描写系统对称性的变量 M ，称为**序参量 (order parameter)**，它在不同的相中取不同的数值。并假设，系统在临界区域附近时，它的热力学势(通称之为自由能)可以展开成序参量的幂级数，而系统的真实的序参量取值由自由能极小条件来确定。如果进一步假定系统具有 $M \Leftrightarrow -M$ 的对称性，那么在临界点附近，系统的自由能可以展开为：

$$F(M) = f_0 + \frac{a}{2} M^2 + \frac{b}{4} M^4 + \dots$$

$$t = (T - T_c) / T_c, \quad a(T) = a_0 t, \quad b(T) > 0$$

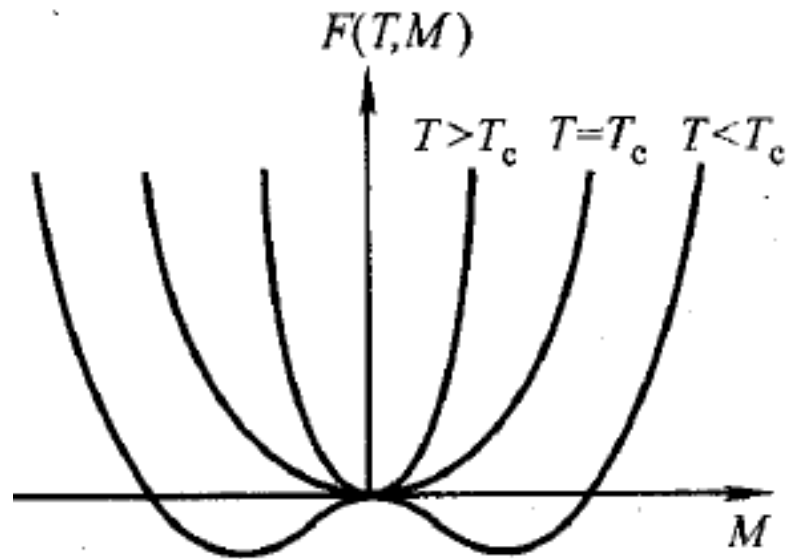
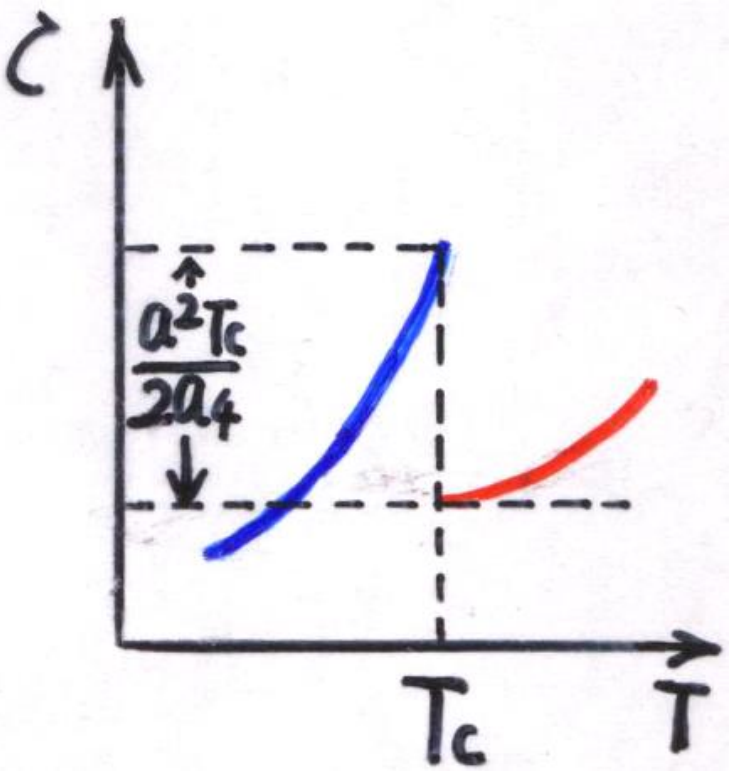
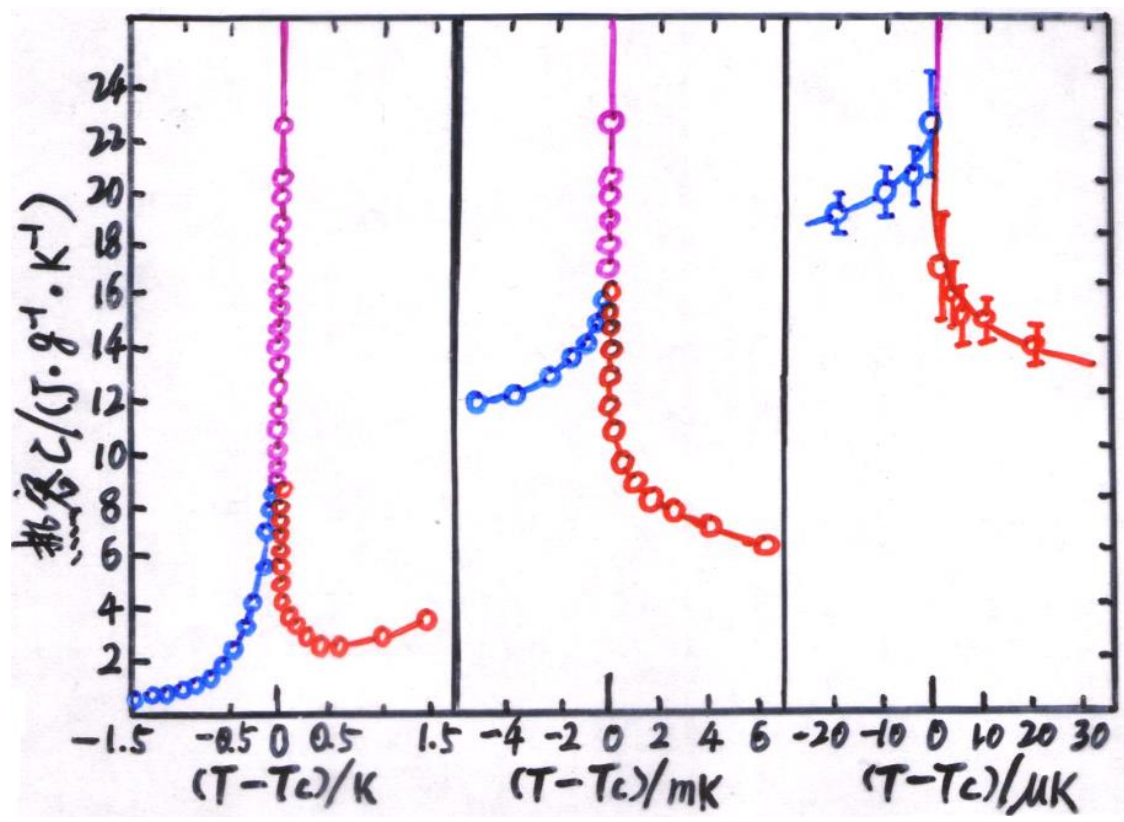


图 9.6.7 不同温度时自由能随序参量的变化曲线

理论结果与实验结果比较如下图示



理论结果

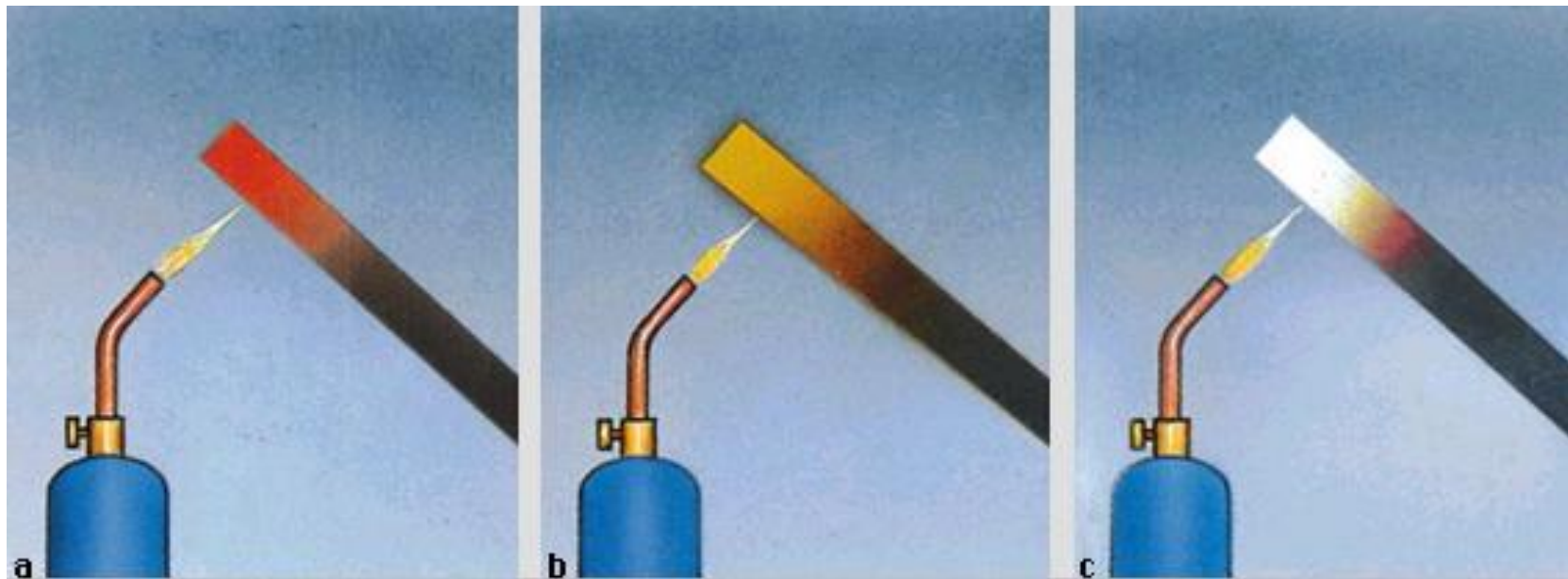


^4He 的实验结果

热辐射系统

辐射现象的基尔霍夫辐射定律

铁加热，温度 T 升高，越来越热（能流），颜色（波长）从黑色变红色、黄、白。



总辐射（辐射度） $E(T) = \int_0^{\infty} r(\lambda, T) d\lambda$

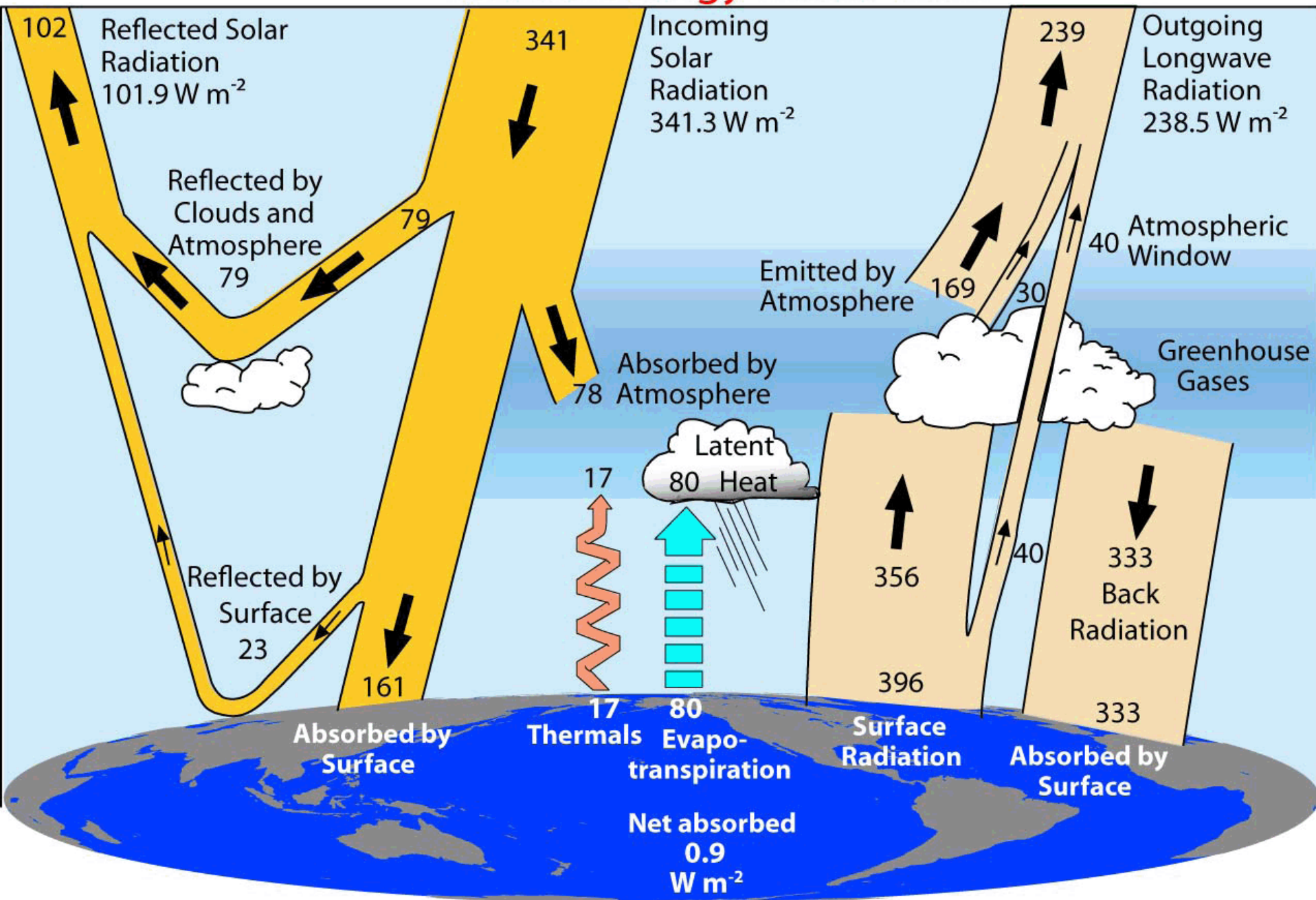
谱密度 $r(\lambda, T)$

吸收本领 $a(\lambda, T)$

基尔霍夫辐射定律 $\frac{r_1(\lambda, T)}{a_1(\lambda, T)} = \frac{r_2(\lambda, T)}{a_2(\lambda, T)} = \dots = r_0(\lambda, T)$ 绝对黑体 $a(\lambda, T) = 1, r_0(\lambda, T)$

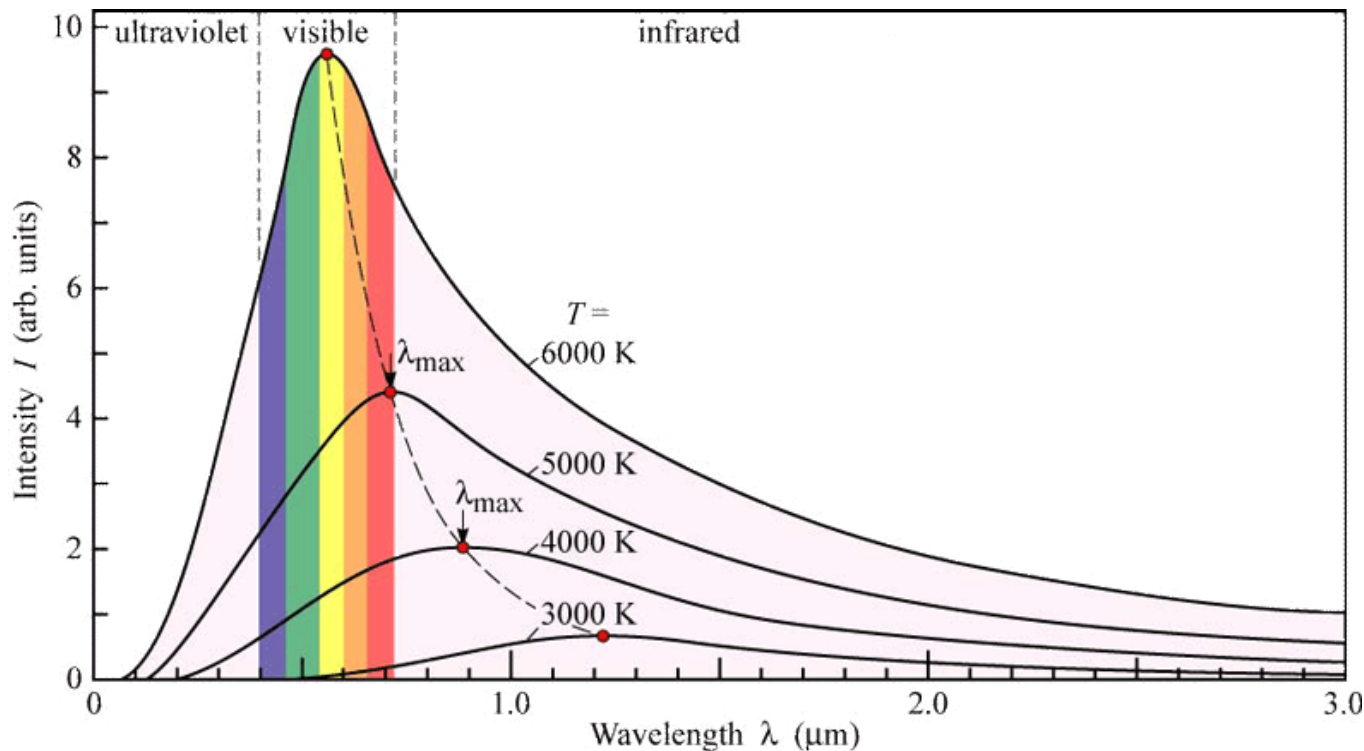
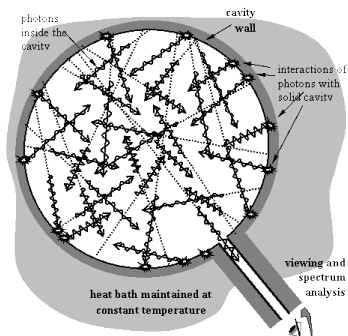


Global Energy Flows W m^{-2}



黑体及其辐射规律

1897年，陆末(O. R. Lummer)和普林斯海姆(E. Pringsheim)



斯特藩-玻尔兹曼定律

$$E_0(T) = \sigma T^4$$

$$\sigma = 5.670 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$$

维恩位移律

$$\lambda_m T = b$$

$$b = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

热辐射的热力学理论

内能U

内能密度
 $u(T)=U/V$

焓H

自由能F

熵S

辐射系统

吉布斯函数G

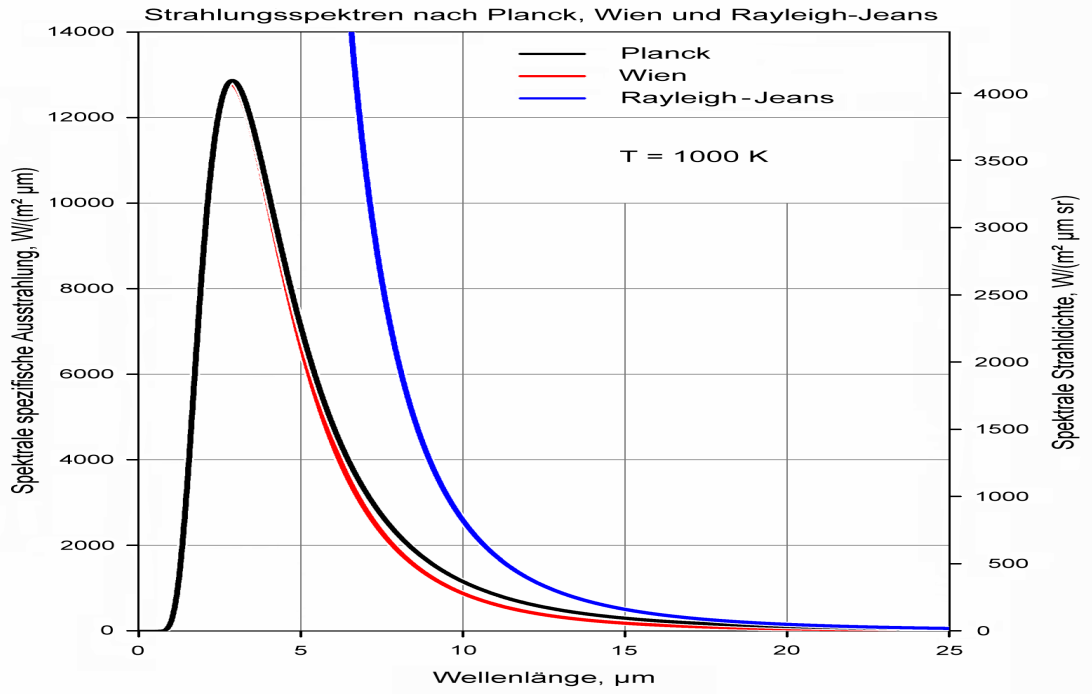
压强p

体积V

温度T

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{3} \frac{N}{V} \overline{\vec{p} \cdot \vec{v}} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \varepsilon \\ &= \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u(T) \end{aligned}$$

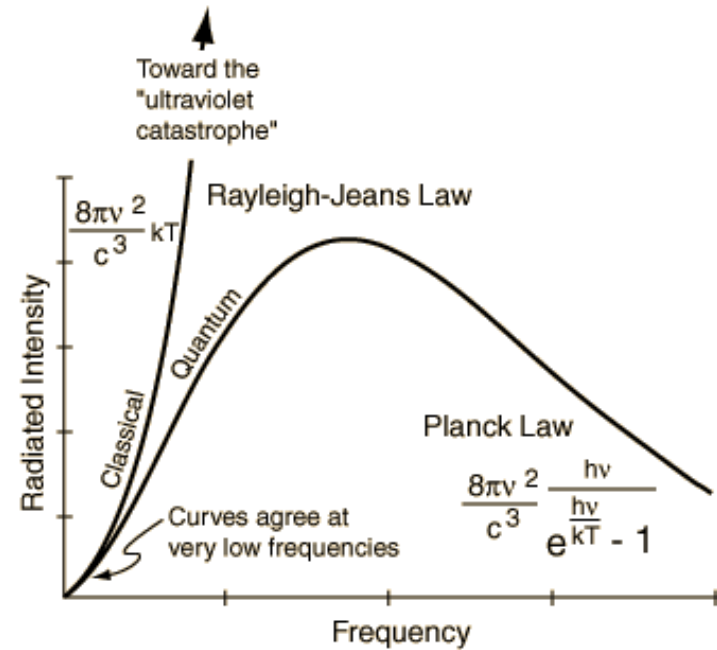
辐射的经典与量子理论



维恩公式

$$r_0(\lambda, T) = 2\pi hc^2 \lambda^{-5} e^{-hc/k_B T \lambda}$$

1900年，普朗克(M. Planck)
用内插法得到黑体辐射公式



瑞利-金斯公式

$$r_0(\lambda, T) = 2\pi c \lambda^{-4} k_B T$$

$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1}$$

普朗克公式的推导—能量量子假设

$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1}$$

假设黑体空腔为立方体，边长为L
一维驻波条件

$$L = n\lambda/2, n > 0 \quad kL = \pi n, k = 2\pi/\lambda$$

三维驻波条件 $k_x L = \pi n_x$

$$k_y L = \pi n_y$$

$$k_z L = \pi n_z$$

振动自由度 $\{n_x, n_y, n_z\} \quad \{k_x, k_y, k_z\}$

总的自由度数（横波乘以2）

$$k_x \rightarrow k_x + dk_x, k_y \rightarrow k_y + dk_y, k_z \rightarrow k_z + dk_z$$

$$2dn_x dn_y dn_z = 2 \frac{L^3}{\pi^3} dk_x dk_y dk_z$$

$$2 \frac{L^3}{\pi^3} k^2 \sin \theta dk d\theta d\varphi \xrightarrow{\frac{1}{8} \times 4\pi} \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

$$\frac{V}{\pi^2} k^2 dk \rightarrow \frac{8\pi V}{\lambda^4} d\lambda \quad k \rightarrow k + dk$$

一个振动自由度的平均能量为 $k_B T$

$$\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda \text{ 范围内的总能量 } \frac{8\pi V}{\lambda^4} k_B T$$

单位时间单位面积上（瑞利—金斯公式）

$$\frac{1}{4} \frac{N}{V} c \frac{8\pi V}{\lambda^4} k_B T / N = \frac{2\pi c}{\lambda^4} k_B T$$

能量量子假设 $\varepsilon = \varepsilon_0, 2\varepsilon_0, 3\varepsilon_0, \dots \quad \varepsilon_0 = h\nu$

麦克斯韦-玻尔兹曼分布

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} m\varepsilon_0 e^{-m\varepsilon_0/kT}}{\sum_{m=0}^{\infty} e^{-m\varepsilon_0/kT}} = - \frac{\partial \ln \sum_{m=0}^{\infty} e^{-m\varepsilon_0/kT}}{\partial(1/kT)} = \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/kT}}{1 - e^{-\varepsilon_0/kT}}$$

普朗克常数

$$\frac{hc}{\lambda} \frac{1}{e^{hc/k_B T \lambda} - 1}$$

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

光子是玻色子，玻色-爱因斯坦分布

液体表面的热力学

作业

- 8.2, 8.5

液体的性质—（欧阳颀老师讲义）

第一节 液体的物性性质

具有一定体积、没有弹性（没有切变模量）、没有一定形状的流动物体称为液体。

液体的分类

范德瓦尔斯液体：分子不具有电偶极矩，例：液态惰性气体（氦除外）、液态氢

极性液体：分子具有较大的电偶极矩 例：氯化氢液体、溴化氢液体

缔合性液体：分子间有很强的吸引作用，结构较稳固，黏滞性大 例：水、甘油

金属液体：存在自由电子，传热、导电性能较好 金属熔解形成的液体

量子液体：黏滞性消失，呈超流态等量子现象，例：液氦（ 4He ）II

液晶：介于固态与液态之间的过渡状态（在一定温度区间内）

力学性质——具有流动性；光学性质——各向异性（晶体的性质，但一方向长程有序，另一方向仅短程有序）

液体的研究方法

1、视为无序系统，类似较“稠密”的气体； 2、视为高温的无序的固体； 3、径向分布函数法但尚无成熟的系统的理论。

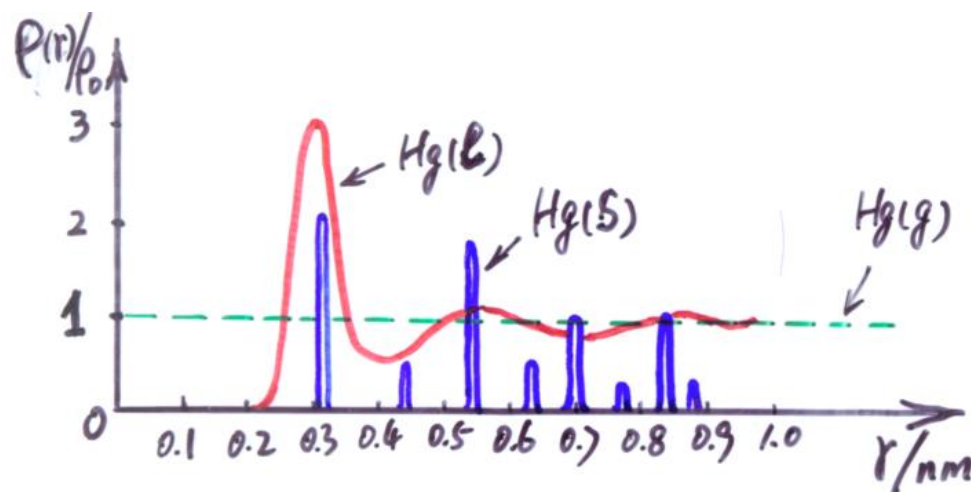
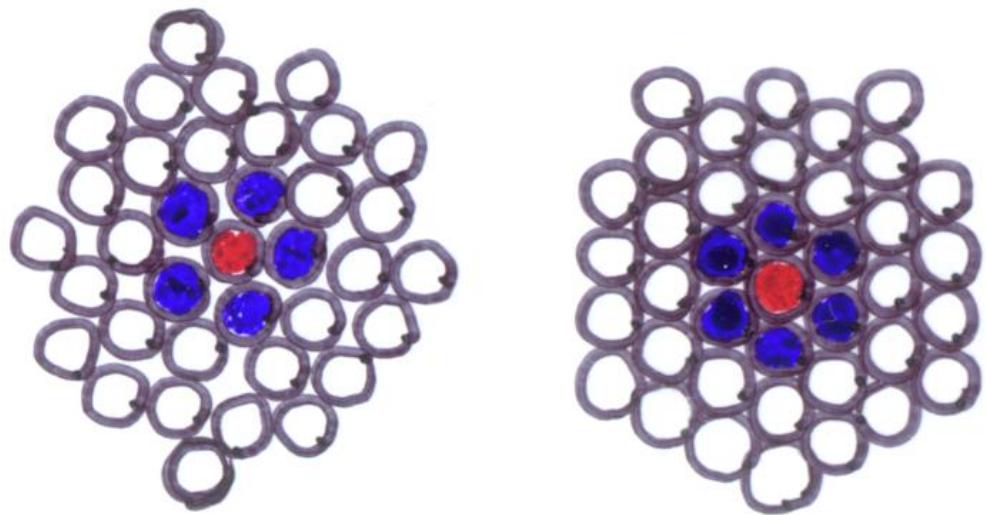
液体的微观结构：

短程有序、长程无序

理论描述：径向分布函数。

以任意粒子的质心为中心，画出不同半径的一系列同心球面，两个相邻球面所决定的球壳体积相等，而球壳的厚度又要足够小，每个球壳中的平均粒子数分布称为径向分布函数。

液体汞及晶体汞的径向分布函数的结果(X-射线)



液体分子的热运动

热运动模式 仅在其平衡位置附近作振动

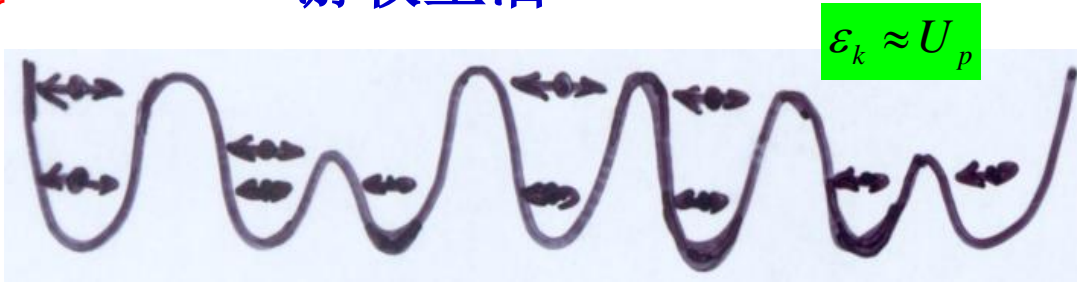
热运动特点 同一单元中液体分子的振动方向基本一致，不同单元中液体分子的振动方向各不相同。振动中心及相

应振动时间不定 —— 游牧生活

液体分子在各个平衡位置振动的时间的平均值

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 e^{E_a / k_B T}$$

一般液体：一个分子在一个单元平均振动 $10^2 \sim 10^3$ 次



液体的压缩性质 很难被压缩

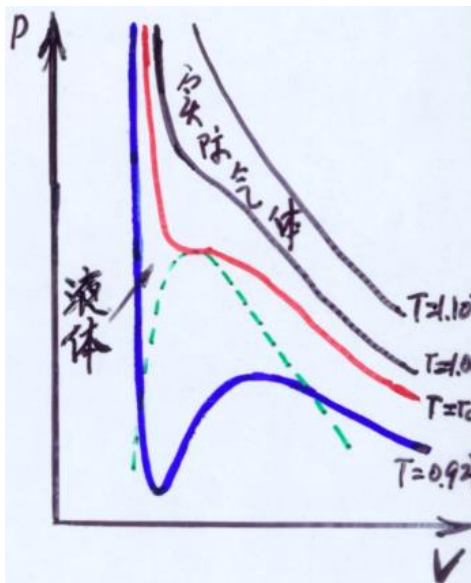
$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

等温压缩系数仅比固体的稍大

$$\kappa_L \sim 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$$

$$\kappa_S \sim 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$$

可用 van de Waals 模型近似。



液体的热膨胀性质

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

体膨胀系数一般比固体的大。但个别的较小：

H₂O: $1.8 \times 10^{-4} K^{-1}$

Cu: $5 \times 10^{-3} K^{-1}$

水的反常膨胀：

$T \in (0^\circ C, 4^\circ C), \alpha < 0$

原因：分子间空隙

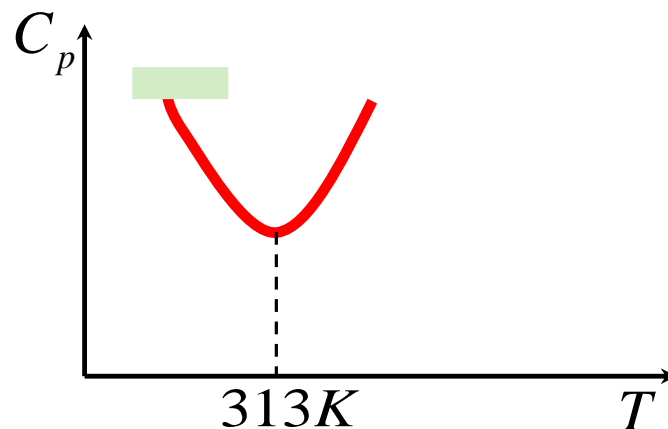
液体的热容量

$C_p^{(L)} \approx C_p^{(S)}$ 杜隆-珀替定律 \longrightarrow $C_{p,m}^{(L)} \approx 3R$

$C_V^{(S)} \approx C_p^{(S)}$ ， 但 $C_V^{(L)} \neq C_p^{(L)}$ ， $C_p^{(L)} - C_V^{(L)} \neq const.$

与温度的关系：一般随T升高而增大；有的反而减小，个别不单调。

(例：水： 0°C: 75.817, 20°C: 75.165, 100°C: 75.541)



液体的输运性质

(费朗克尔—安德逊公式)

黏度与温度的关系：**温度越低，黏度越大。**

$$\eta = \eta_0 e^{E_a/k_B T}$$

物理根源：流动性取决于定居时间，黏滞性起因于两层分子间的吸引作用，定居时间越长，流动性越低，黏度越大。

$$\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 e^{E_a/k_B T}$$



$$\eta = \eta_0 e^{E_a/k_B T}$$

导热性

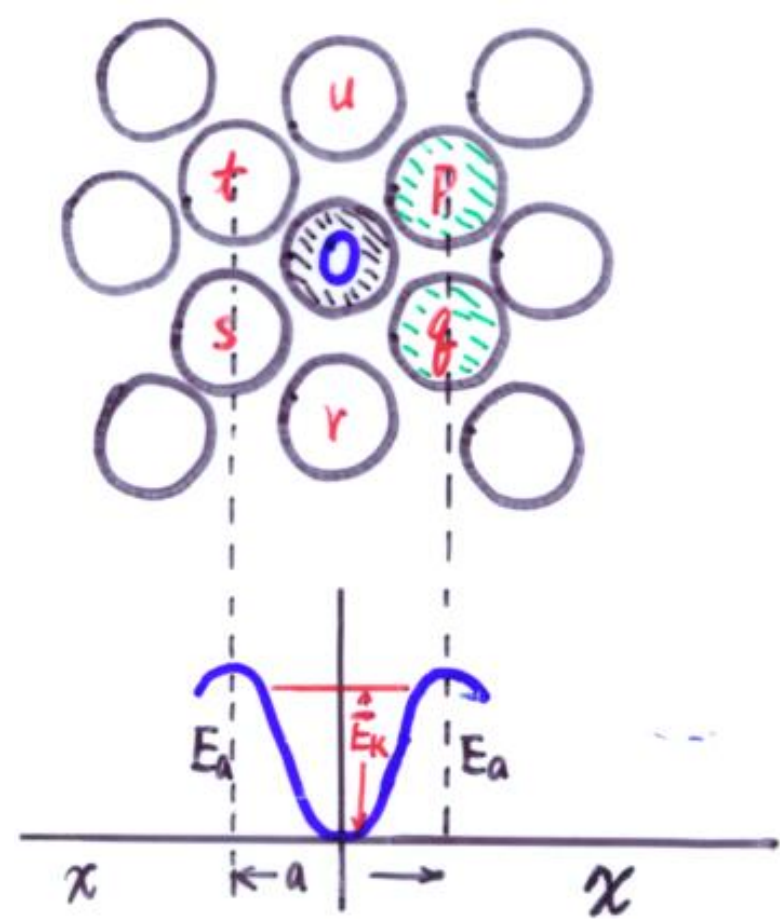
一般液体的导热性很差；金属液体的导热性相当好。

物理根源：在液体内的热传导过程中，**能量传递的方式主要是通过定域分子间的碰撞；不同区域间的分子的运动占次要地位。**

物 质	水 (20°C)	氢 (16K)	氧 (80K)	汞 (0°C)	铅 (350°C)
$\kappa(\text{J/msK})$	0.597	0.109	0.163	25.31	16.0

扩散

扩散方式：**跳跃式** 以x方向为例，如图所示。对研究对象分子O，它需要克服分子r、s、t、u的吸引力，并推开分子p、q后，才能穿出单元边界。之后，p、q闭合，O分子在新的位置上与其它分子组成新的单元。



扩散系数与温度的关系

$$D \propto \frac{1}{\tau} \longrightarrow D = D_0 e^{-E_a/k_B T}$$

与固体及气体的比较与固体的填隙原子的扩散方式类似，与气体的不同。

第二节 液体表面的性质

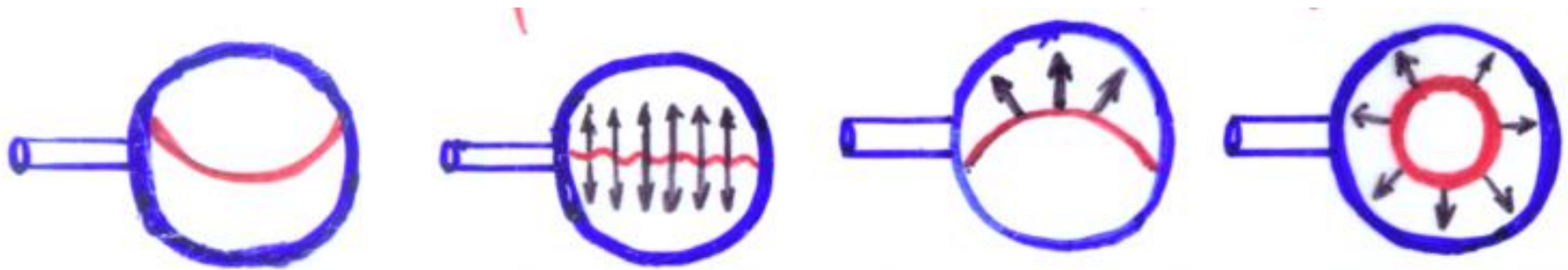
(一) 表面张力与表面能

表面：液体与自己的蒸汽或另一种介质接触的**交界面**称为液体的表面。

表面张力：若在液体表面上想象画一条线，则该线两侧的液面相互存在着拉力的作用。这个**位于液面内处处与此线垂直的拉力**称为表面张力。

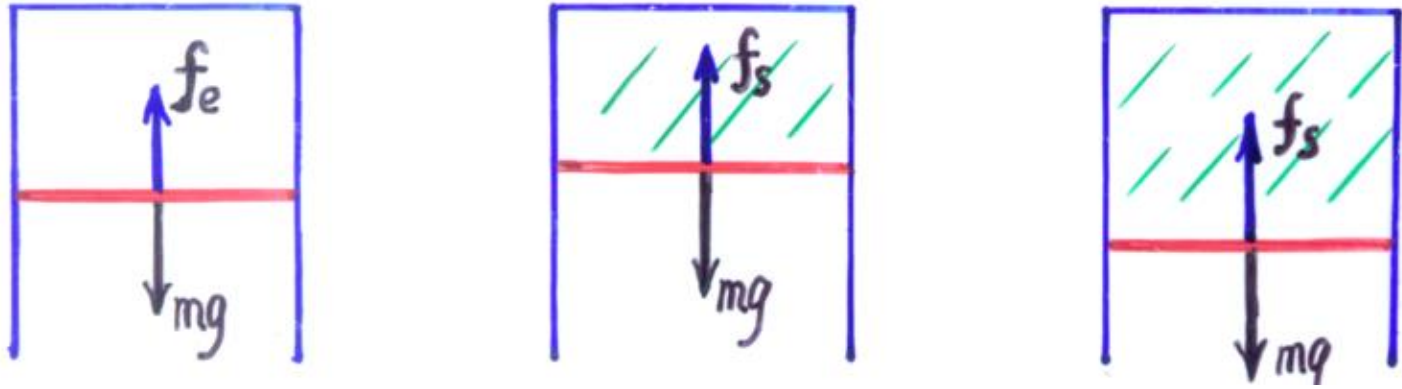
例：各种液滴；水面上可以承受硬币、钢针、等物体

金属框内的细线在有无液面时呈不同的形状



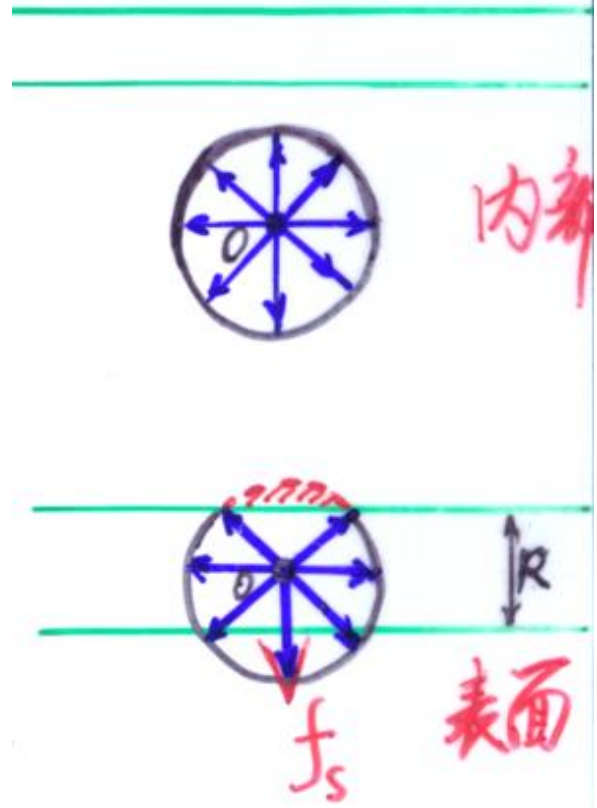
性质：表面张力与表面积的大小无关

实例演示：



物理根源：表面层内分子之间的相互作用

设分子间引力的有效半径为 R ，因为分子之间的作用为短程作用，一个分子只受以它为中心、以 R 为半径的球内的分子的作用，该球称为分子作用球。在液体内部，分子作用球完整，每个分子所受的合力为 0 。在表面，分子作用球不完整，因为少了球冠部分，从而 O 处分子所受合力不为 0 ，而是垂直于表面的一个力。相同条件下，表面内分子间距相同，所受其它分子的合力不变， f_s 确定。



表面张力系数

由于表面层（厚度为分子作用球半径）内分子的分布各向同性，在液面上长为 Δl 的线的两侧液面依相同拉力 f 相互作用，且 f 的方向恒与 Δl 垂直，大小与 Δl 成正比，即

其中的比例系数 α 称为表面张力系数。 $f = \alpha \Delta l$ $[\alpha] = Nm^{-1}$

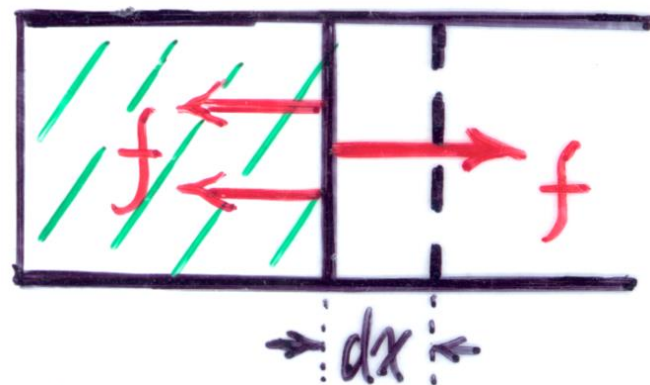
表面张力系数表示单位长度的直线两侧液面的相互拉力。

对于由外力作用，表面积扩大的过程：如图 注意薄膜有两个表面

外力做功为 $dW = f \cdot dx = \alpha \Delta l \cdot dx = \alpha \cdot 2l \cdot dx = \alpha \cdot dA_S$

$dA_S = 2l \cdot dx$ 为液面增加的表面积。

所以， $\alpha = \frac{dW}{dA_S}$



表面张力系数表示液面改变单位面积外界所作的功

表面能

外力克服表面层中分子力的合力所作的功等于表面层中的分子引力势能的增加，这种分子势能称为表面自由能，简称表面能。

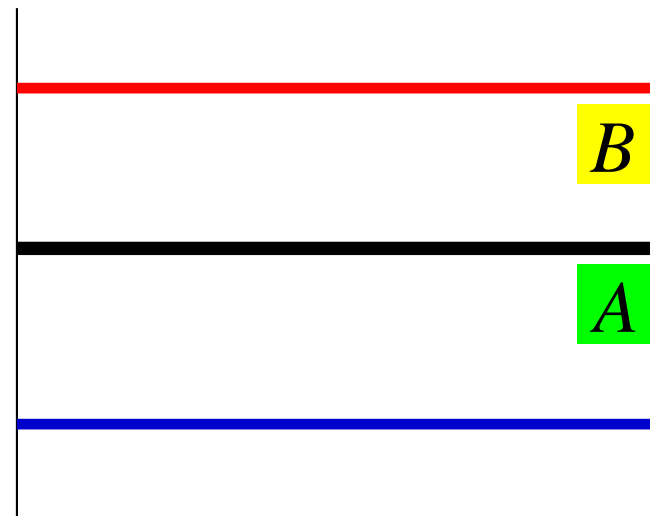
因为 $dW = \alpha dA_S$; $dW = dU - TdS \stackrel{\text{等温过程}}{=} d(U - TS) = dF$

$$dF_S = \alpha dA_S$$

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

在等温过程中，表面自由能有减小的趋势，故真空中自由落体的液滴呈球状

负表面能：若表面为两种不同种类的液体的接触面，这两种液体各有一个表面层。设分子力较弱的液体为**B**较强的为**A**，则**液体A**的表面层中的分子力的合力仍垂直向下，**表面能为正**。**液体B**的表面层中的分子力的合力也垂直向下，其中的分子欲进入**液体B**的内部，也需要克服该垂直向下的引力。所以，**液体B**的表面能为负。



表面内能

表面自由能 F_S 为等温条件下外力在扩展表面时所作的功，所以 F_S 不是表面内能。需要具体确定。

因为 $U = F + TS$, $F_S = \alpha A_S$ 所以 $U_S = \alpha A_S + TS$

$dF = dU - TdS - SdT$ 第一定律 $dU = dQ + dW = TdS + \alpha dA_S$

$dF_S = \alpha dA_S - SdT$ 对表面，记 $F_S = F_S(A_S, T) = \alpha A_S$

$$dF_S = \left(\frac{\partial F_S}{\partial A_S} \right)_T dA_S + \left(\frac{\partial F_S}{\partial T} \right)_{A_S} dT = \alpha dA_S + A_S \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) dT$$

$$S = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right) A_S$$

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

$$u_S = \alpha_s - T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)$$

表面内能密度

(二) 表面张力系数与温度的关系

因为表面张力与面积无关，仅与状态参量温度等有关，所以表面张力系数与面积无关，仅与(条件)温度有关。并且，**表面张力系数随温度升高而降低**，即：

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} < 0$$

物理解释

平衡态下，分子数分布遵守玻尔兹曼分布。表面层中分子势能较内部分子的大；表面层内分子数密度较小。温度升高，分子能量增大，较多的分子可以进入表面层，表面层内分子间距变小分子间吸引力减弱，单位长度上的表面张力减小

所以，**表面张力系数随温度升高而减小。**

例题：水和油的界面的表面张力系数为 0.018N/m ，为了使 1.0g 的油滴在水内散布成半径为 $10\mu\text{m}$ 的小油滴，若散布过程是等温的，且油的密度为 900kg/m^3 ，所需作的功为多少？

由表面张力的物理起因知，大油滴散布成大量小油滴时，与油滴相邻的水的表面自由能的增量等于外力所作的功，即有 $\Delta W = \Delta F = \alpha\Delta A_S$

其中 ΔA_S 是与油滴相邻的水的表面积的增量，即油滴表面积的增量，设大油滴的半径为 R ，分裂成 N 个小油滴，则 $\Delta A_S = 4\pi(Nr^2 - R^2)$

因油的质量不变，则有 $m = \frac{4}{3}\pi R^3\rho = N \cdot \frac{4}{3}\pi r^3\rho$ $R^2 = N^{2/3}r^2$

$$\Delta A_S = 4\pi N^{2/3}r^2(N^{1/3} - 1) \approx N4\pi r^2 = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3\rho} 4\pi r^2 = \frac{3m}{r\rho}$$

$$\Delta W = \alpha\Delta A_S = \frac{3\alpha m}{r\rho} = \frac{3 \times 0.018 \times (1.0 \times 10^{-3})}{1 \times 10^{-5} \times 900} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ J}$$

(三) 弯曲液面内外压强差

拉普拉斯公式

任意弯曲液面内外的压强差都可以表示为

$$\Delta p = p_i - p_o = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

其中 R_1 、 R_2 为过弯曲液面上一点的两个正截口的曲率半径， $\begin{cases} R_1(R_2) > 0, & \text{当其在液体内部时} \\ R_1(R_2) < 0, & \text{当其在液体外部时} \end{cases}$

正截口：包含曲面法线的平面与曲面的交线。

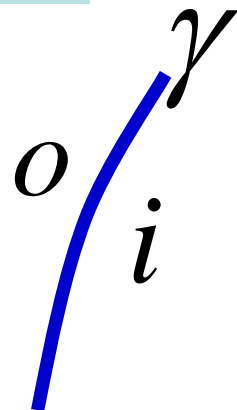
证明：一个液面系统包括内部外界、表面层三部分，分别记之为

i 、 o 、 γ ，则由平衡态的自由能判据知 $\delta F_i + \delta F_o + \delta F_\gamma = 0$

$$\delta F_i = \delta W_i = -p_i \delta V_i$$

$$\delta F_o = \delta W_o = -p_o \delta V_o - p_i \delta V_i - p_o \delta V_o + \alpha \delta A_s = 0$$

$$\delta F_\gamma = \delta W_\gamma = \alpha \delta A_s$$



因为 γ 部分很薄, $\delta V_i + \delta V_o = 0$ $\delta V_i = -\delta V_o$

$p_i - p_o = \alpha \frac{\delta A_S}{\delta V_i}$ 液面内外的压强差取决于表面积的变化和 i 部分体积的变化

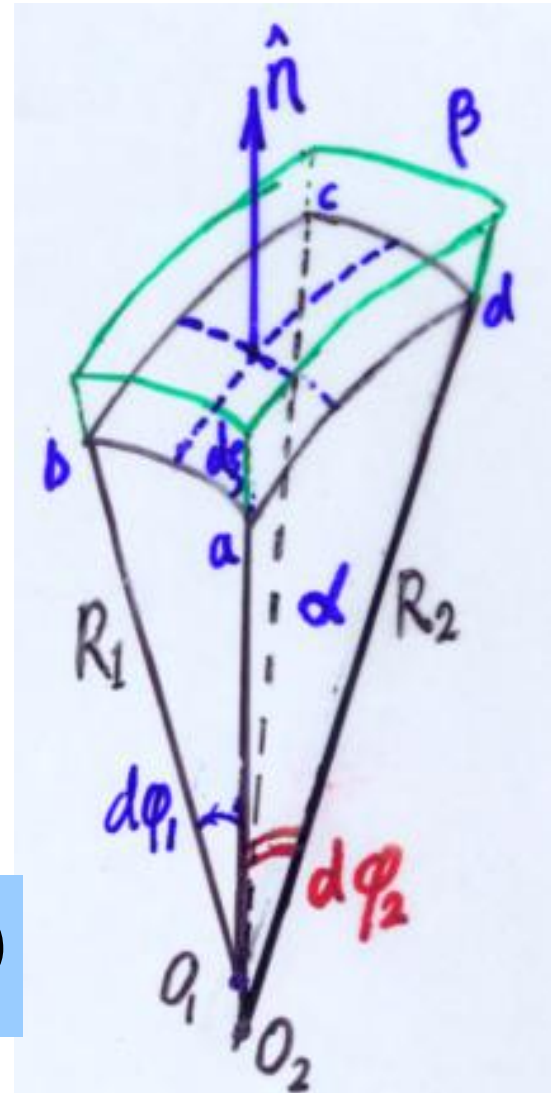
如图, $A_S = ab \times ad = R_1 d\varphi_1 \times R_2 d\varphi_2$

设表面在内外压强差作用下有小位移 $d\xi$

$$\begin{aligned}\delta A_S &= ((R_2 + d\xi)d\varphi_2)((R_1 + d\xi)d\varphi_1) - R_1 d\varphi_1 R_2 d\varphi_2 \\ &= d\xi(R_1 + R_2 + d\xi)d\varphi_1 d\varphi_2 \approx d\xi(R_1 + R_2) \frac{ab \cdot ad}{R_1 \cdot R_2}\end{aligned}$$

$$= \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) d\xi A_S = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \delta V_i$$

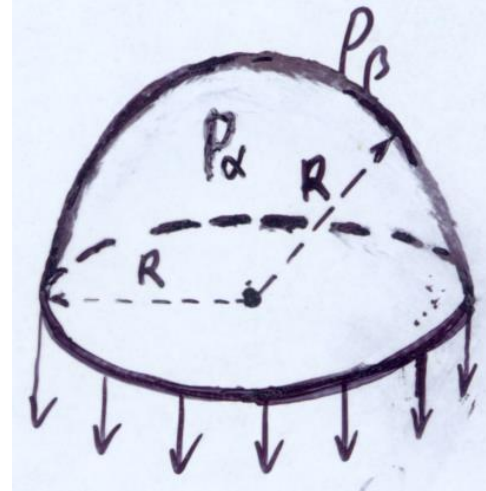
$$\frac{\delta A_S}{\delta V_i} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad p_i - p_o = \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$



对球形液面

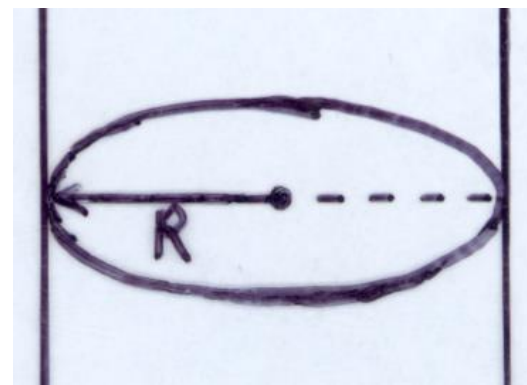
$$R_1 = R_2 = R$$

$$p_i - p_o = \frac{2\alpha}{R}$$



对柱形液面

$$R_1 = R, R_2 = \infty, p_i - p_o = \frac{\alpha}{R}$$



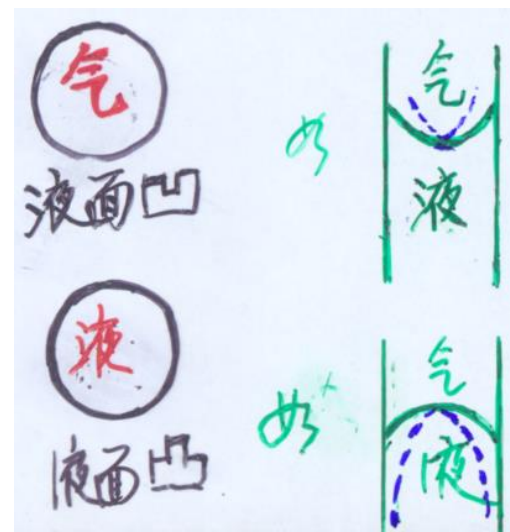
液面形状由其内部、外部及表面三部分的能量决定

如：玻璃板间的水滴

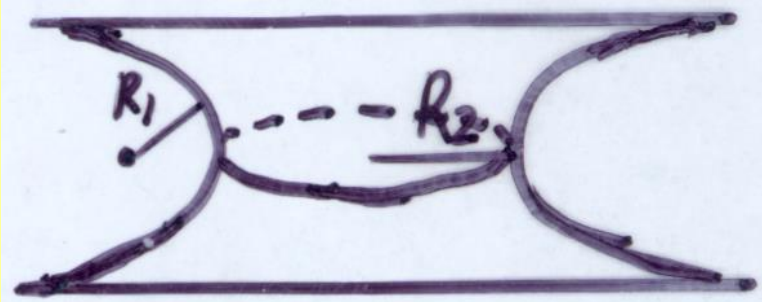
$$p_{\text{气}} > p_{\text{液}}$$

玻璃板间的水银滴

$$p_{\text{气}} < p_{\text{液}}$$



例1、设两玻璃片中央有一扁圆形水滴，玻璃片被吸得很紧，且 $R_1 = 10^{-4} \text{ cm}$ ， $R_2 = 2 \text{ cm}$ ，水的表面张力系数 $\alpha = 0.073 \text{ N/m}$ ，试问拉动此两玻璃片至少需要多大的力？



玻璃片间水底中的压强与大气压强之差为

$$\Delta p = p_i - p_o = \alpha \left(-\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \approx -\frac{\alpha}{R_1} = -\frac{7.3 \times 10^{-2}}{10^{-6}} = -7.3 \times 10^4 \text{ N/m}^2$$

$$f = \Delta p \cdot A_s = 7.3 \times 10^4 \times 3.14 \times (2.0 \times 10^{-2})^2 = 91.7 \text{ N}$$

例2、将压强为 1 atm 的空气等温地压缩进肥皂泡内，最后吹成半径为 2.5 cm 的肥皂泡。设肥皂水的表面张力系数为 0.044 N/m ，试求吹成此肥皂泡过程中应作多少功？

设肥皂泡半径为 r ，泡内压强的气体为 p ，体积为 V ，温度为 T ，大气压强为 p_0 ，则由弯曲液面内外压强差 $\Delta p = p_i - p_o = 2\alpha / r$ 得

$$p = p_{\text{泡内}} + \frac{2\alpha}{r} = \left(p_0 + \frac{2\alpha}{r} \right) + \frac{2\alpha}{r} = p_0 + \frac{4\alpha}{r}$$

压缩过程等温 $\Delta W = \Delta U - T\Delta S = \Delta(U - TS) = \Delta F = \Delta F_S + \Delta F_G$

$$\Delta F_S = \alpha \cdot \Delta A_S = \alpha \cdot 8\pi r^2,$$

$$\Delta F_G = \Delta(U_G - T_G S_G) = \Delta U_G - T_0 \Delta S_G = -T_0 \left(-\nu R \ln \frac{p}{p_0} \right)$$

$$\Delta W = 8\pi\alpha r^2 + \nu RT_0 \ln \frac{p}{p_0} = 8\pi\alpha r^2 + \nu RT_0 \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{p_0} \right)$$

$$= 8\pi\alpha r^2 + \nu RT_0 \ln \left(1 + \frac{4\alpha}{p_0 r} \right) \approx 8\pi\alpha r^2 + \nu RT_0 \cdot \frac{4\alpha}{p_0 r}$$

$$= 8\pi\alpha r^2 + p_0 V_0 \cdot \frac{4\alpha}{p_0 r} = 8\pi\alpha r^2 + \frac{4\alpha}{r} \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{40}{3} \pi\alpha r^2$$

$$= 13.33 \times 3.14 \times 4.4 \times 10^{-2} \times (2.5 \times 10^{-2})^2 = 1.152 \times 10^{-3} \text{ J}$$

（四）液体界面上的接触角和液固界面上的接触角

润湿现象和不润湿现象

如果液体可均匀附着于另一种液体或固体表面，则称之为润湿现象，或浸润现象；否则称之为不润湿现象，或不浸润现象。

实例：

一种液体可在另一种液体（互不相溶）表面上形成一层薄膜，也可以形成液珠。水能覆盖清洁的玻璃，但不能覆盖涂有油脂的玻璃，也不能覆盖整个荷叶。水银不能覆盖整个玻璃，而只能在其上形成小珠。

接触角

液固或液液接触处液面的切线与液体内部两物质表面切线之间的夹角称为这两种物质的接触角。

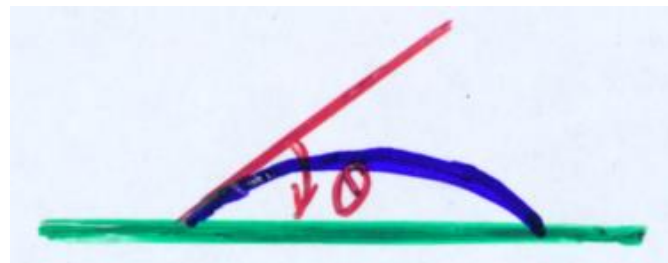
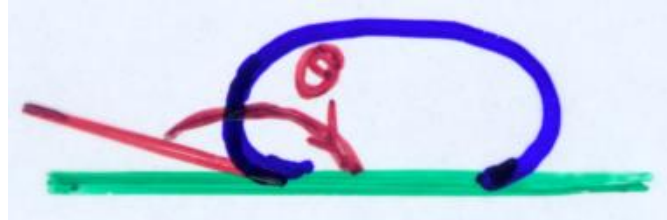
润湿程度的度量：接触角越小，润湿程度越高。

$\theta = \pi$ \longrightarrow 完全不润湿

$\theta \geq \pi/2$ \longrightarrow 不能润湿

$\theta < \pi/2$ \longrightarrow 能润湿

$\theta = 0$ \longrightarrow 完全润湿



液—液接触角的确定：1、2两种液体和空气3的交界为一圆环，图示为其纵切面，三种物质两两作用，整体平衡。在交界线上取线元 dl ，则

$$f_{13} = \alpha_{13} dl, f_{23} = \alpha_{23} dl, f_{12} = \alpha_{12} dl$$

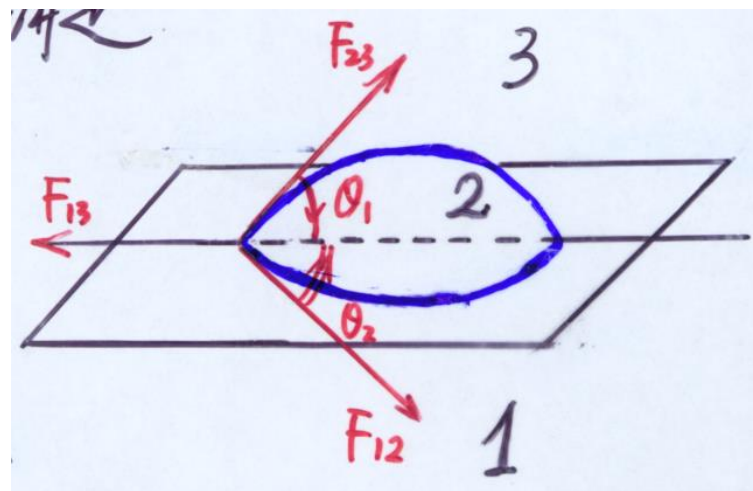
由力学平衡条件知

$$\alpha_{13} = \alpha_{23} \cos \theta_1 + \alpha_{12} \cos \theta_2 \quad (1)$$

$$0 = \alpha_{23} \sin \theta_1 - \alpha_{12} \sin \theta_2 \quad (2)$$

两式平方、相加，得 $\alpha_{13}^2 = \alpha_{12}^2 + \alpha_{23}^2 + 2\alpha_{12}\alpha_{23} \cos \Theta$

$$\Theta = \theta_1 + \theta_2$$



$$\cos \Theta = \frac{\alpha_{13}^2 - (\alpha_{12}^2 + \alpha_{23}^2)}{2\alpha_{12}\alpha_{23}} = \frac{\alpha_{13}^2 - (\alpha_{12} + \alpha_{23})^2}{2\alpha_{12}\alpha_{23}} + 1 = \frac{\alpha_{13}^2 - (\alpha_{12} - \alpha_{23})^2}{2\alpha_{12}\alpha_{23}} - 1$$

(2)式代入(1)式得:

$$\alpha_{13} \sin \theta_1 = \alpha_{12} \sin \Theta, \quad \alpha_{13} \sin \theta_2 = \alpha_{23} \sin \Theta,$$

$$\begin{aligned} \tan \theta_1 &= \frac{\alpha_{12} \sin \Theta}{\alpha_{13} \cos \theta_1} = \frac{\alpha_{12} \sin \Theta}{\alpha_{23} \cos^2 \theta_1 + \alpha_{12} \cos \theta_1 \cos \theta_2} \\ &= \frac{\alpha_{12} \sin \Theta}{\alpha_{23} + \alpha_{12} \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \alpha_{23} \sin^2 \theta_1} = \frac{\alpha_{12} \sin \Theta}{\alpha_{23} + \alpha_{12} \cos \Theta} \end{aligned}$$

$$\tan \theta_1 = \frac{\alpha_{12} \sin \Theta}{\alpha_{23} + \alpha_{12} \cos \Theta}, \quad \tan \theta_2 = \frac{\alpha_{23} \sin \Theta}{\alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \Theta}$$

(i) $\alpha_{13}^2 \geq (\alpha_{23} + \alpha_{12})^2$

$\cos \Theta = 1, \Theta = 0 \Rightarrow \theta_1 = \theta_2 = 0$

完全润湿

(ii) $\alpha_{13}^2 \leq (\alpha_{23} - \alpha_{12})^2$

$\cos \Theta = -1, \Theta = \pi$

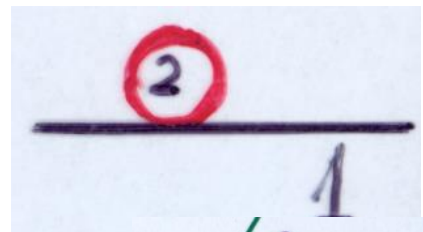
如果 $\alpha_{12} < \alpha_{23}, \theta_1 = 0, \theta_2 = \pi$

完全不浸润

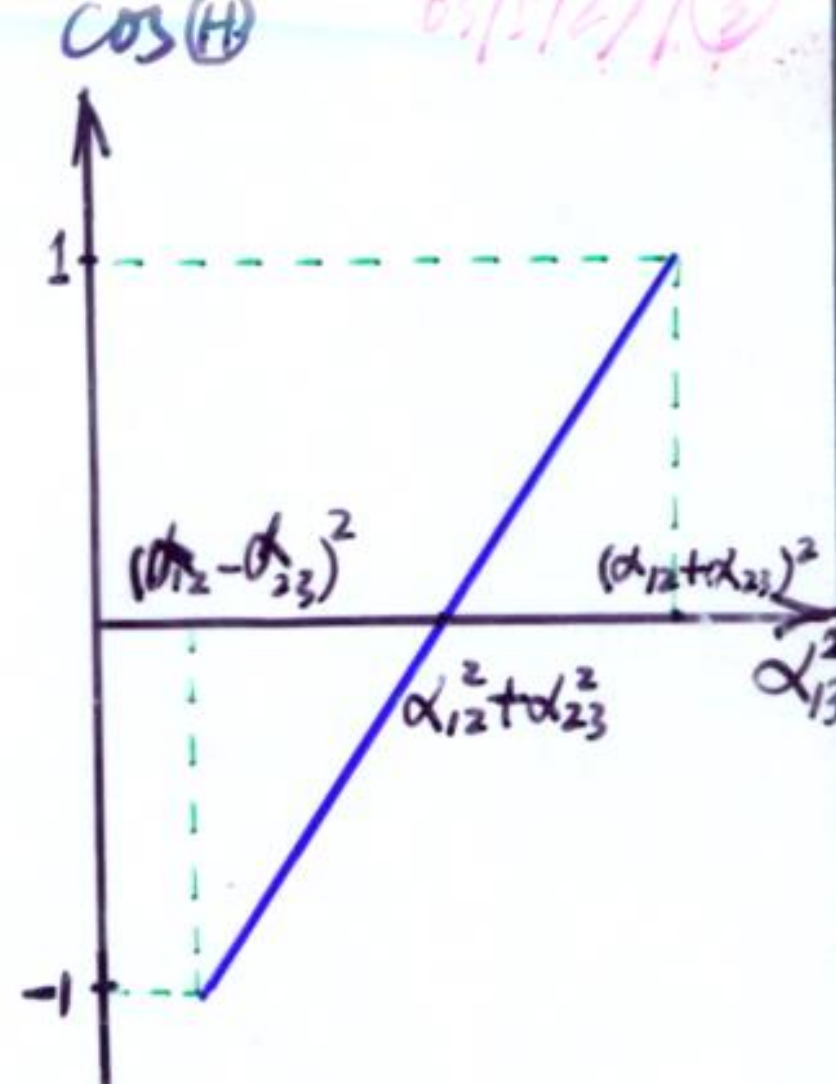
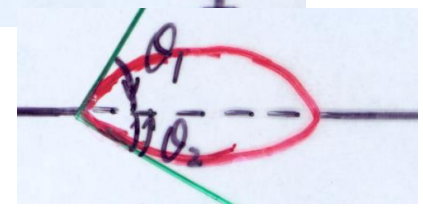


如果 $\alpha_{12} > \alpha_{23}, \theta_1 = \pi, \theta_2 = 0$

完全不浸润



$\cos \Theta = 0, \Theta = \frac{\pi}{2} \Rightarrow$



液固接触角的确定

液体内的分子对表面层内液体分子的吸引力：**内聚力**；

固体内的分子对表面层内液体分子的吸引力：**附着力**；

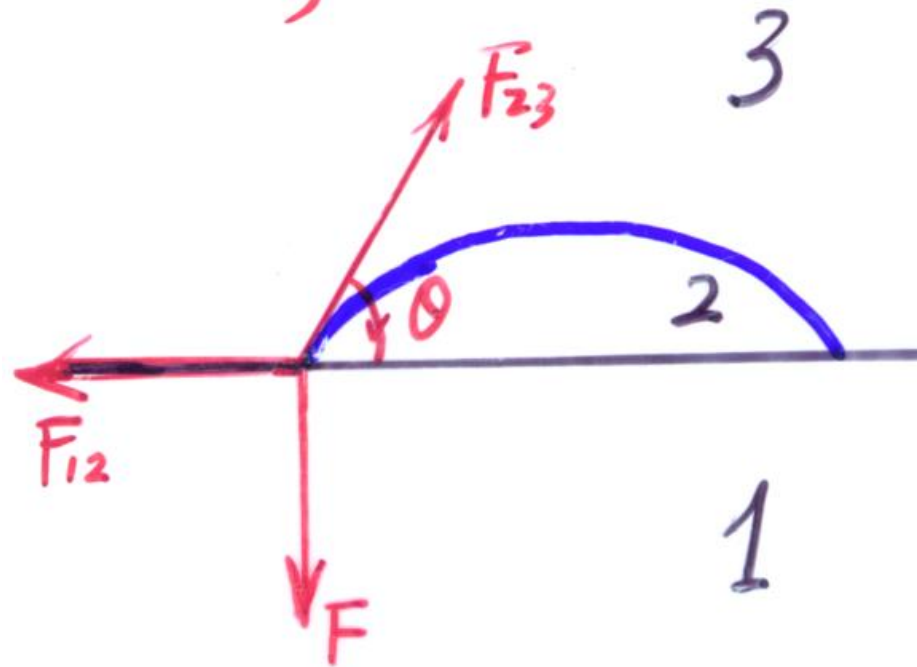
内聚力与附着力的竞争决定液固界面的接触角。纵截面如图示，由力学平衡条件，得

$$F_{12} = F_{23} \cos \theta, \quad F = F_{23} \sin \theta$$

因为 $F_{12} = \alpha_{12} dl$, $F_{23} = \alpha_{23} dl$

则 $\alpha_{12} = \alpha_{23} \cos \theta$ 所以

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{23}}$$



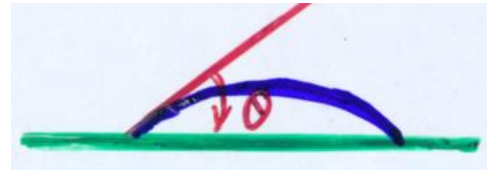
如果 $\alpha_{12} \geq \alpha_{23}$, $\cos \theta = 1$, $\theta = 0$ **完全润湿**

例：水置于干净的玻璃板上。

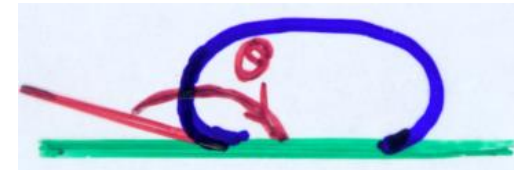
如果 $\alpha_{12} \leq -\alpha_{23}$, ($F_{12} < 0$) $\cos \theta = -1$, $\theta = \pi$ **完全不润湿**

例：水置于石蜡上、荷叶上，水银洒落在地板上。

其它情况：
 $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$
 $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$



部分润湿

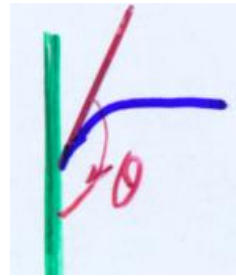


部分不润湿

竖直界面

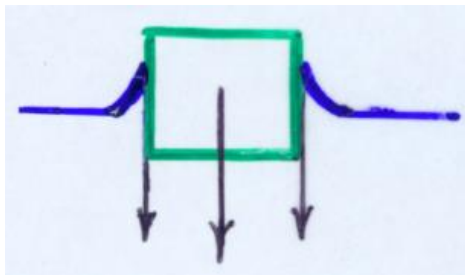


部分润湿,
如:水在玻璃管中

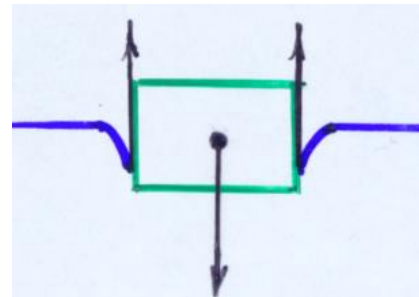


部分不润湿,
如:水银在玻璃管中

方形固体材料置于液体表面

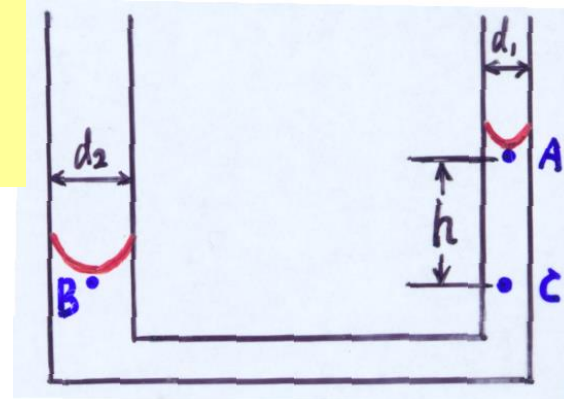


部分不润湿



部分润湿

例、如图所示，一U型玻璃管的两管的直径分别为 $d_1 = 1 \text{ mm}$ ， $d_2 = 3 \text{ mm}$ ，试求两管中水面的高度差。



解：如图，在两管中水面下分别取点 A、B，细管中与 B 同高的点为 C，则 A、C 间的高度差即为所求。

设水完全润湿玻璃，即接触角 $\theta = 0$ ，大气压强为 p_0 ，则由弯曲液面内外的压强差 知

$$p_A = p_0 - \frac{2\alpha}{d_1/2} = p_0 - \frac{4\alpha}{d_1} \quad p_B = p_0 - \frac{2\alpha}{d_2/2} = p_0 - \frac{4\alpha}{d_2}$$

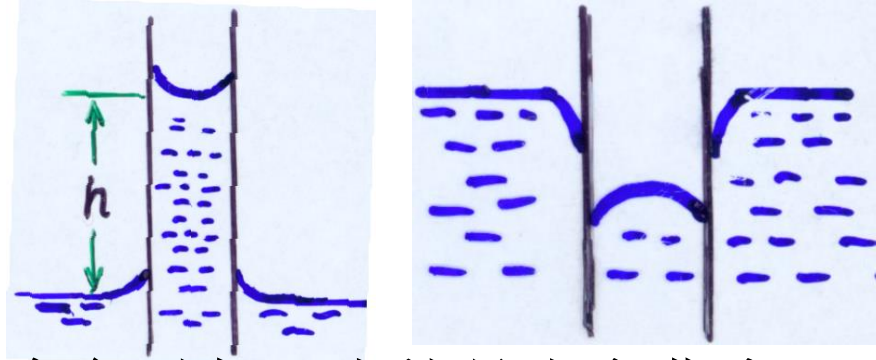
又因为 $p_B = p_C$ ，而 $p_C = p_A + \rho gh$ 于是有

$$p_0 - \frac{4\alpha}{d_1} + \rho gh = p_0 - \frac{4\alpha}{d_2}$$

$$h = \frac{4\alpha}{\rho g} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right) = \frac{4 \times (7.3 \times 10^{-2})}{(1.0 \times 10^3) \times 9.8} \times \left(\frac{1}{1.0 \times 10^{-3}} - \frac{1}{3.0 \times 10^{-3}} \right) = 0.0199 \text{ m} \approx 2 \text{ cm}$$

(六) 毛细现象

将毛细管插入液体中，管内液面上升或下降的现象称为毛细现象。



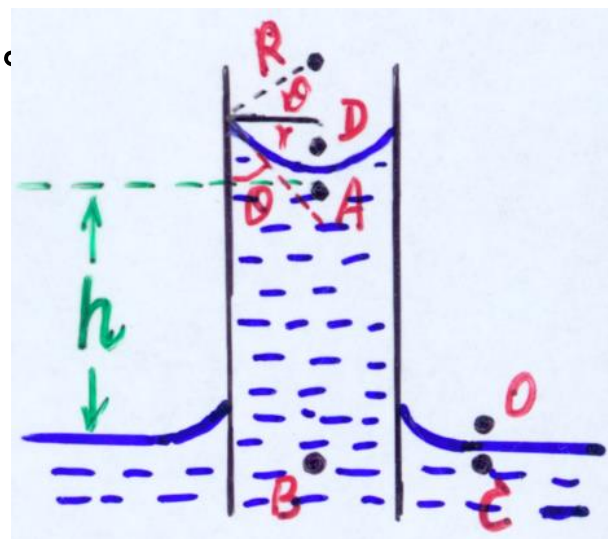
物理根源：液体的内聚力与附着力的竞争引起，也就是由弯曲液面内外的压强差决定。

♣ 附着力大于内聚力，液体润湿固体，液面上凹；液面“内”压强小于液面“外”压强，毛细管内液面上升。

♣ 附着力小于内聚力，液体不润湿固体，液面上凸；液面“内”压强大于液面“外”压强，毛细管内液面下降。

上升高度：柱形毛细管中液面的高度如图，设A、D分别是毛细管中液面内外紧靠液面的两点，则由弯曲液面内外的压强差 知

$$p_A - p_D = \frac{2\alpha}{-R}$$



因为 $p_D = p_0$ 则 $p_A = p_D + \frac{2\alpha}{-R} = p_0 - \frac{2\alpha}{R}$

设 **C**、**O** 分别为平液面部分液面附近内外两点，则 $p_C = p_O = p_0$

显然， $p_A < p_C$ ，所以液体会进入毛细管，引起其中液面上升。

设 **B** 为达到平衡时，管内液面下方与 **C** 同高处的一点，液面上升高度为 **h**，则 $p_B = p_A + \rho gh$

因为 $p_B = p_C = p_0$ 于是有 $p_0 = p_0 - \frac{2\alpha}{R} + \rho gh$

所以 $h = \frac{2\alpha}{\rho g R}$ 又因为 $R = \frac{r}{\cos \theta}$ 所以 $h = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho g r}$

显然， $0 \leq \theta < \pi/2$ ， $\implies h > 0$ ，毛细管内液面上升

$\pi/2 < \theta \leq \pi$ ， $\implies h < 0$ ，毛细管内液面下降

两平行板之间液面的高度

两平行板之间液面呈柱面，设两板之间间距为 d ，则

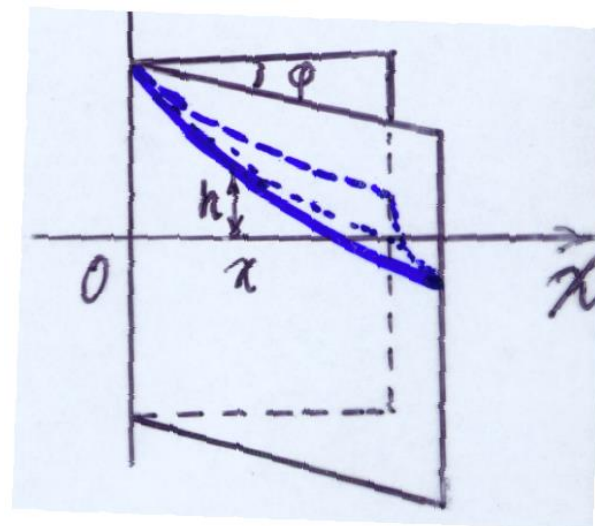
$$h = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho g d} \quad \begin{array}{l} 0 \leq \theta < \pi/2, \longrightarrow h > 0, \text{ 毛细管内液面上升} \\ \pi/2 < \theta \leq \pi, \longrightarrow h < 0, \text{ 毛细管内液面下降} \end{array}$$

两相交成很小夹角 φ 的平板间液面的高度

建立图示的坐标系，因为 φ 很小，则 x 处两板间距为 $d = x\varphi$

$$h = \frac{2\alpha \cos \theta}{\rho g \varphi x}$$

液面呈双曲面形



例、在一根两端开口的毛细管中滴入一滴水后将它竖直放置，若这滴水在毛细管中分别形成长为 (1) 2cm, (2) 4cm, (3) 2.98cm 的水柱，已知毛细管的内直径为 1mm，试问：在上述三种情况下，水柱的上、下液面是向液体内部凹的还是向外凸出的？（设毛细管完全被水润湿，水的表面张力系数为 0.073N/m）

解：因为水可以完全润湿毛细管，记大气压强为 p_0 ，毛细管直径为 d ，则由弯曲液面内外的压强差知，液体内部紧靠液面的 **B** 点的压强为

$$p_B = p_A - \frac{2\alpha}{r} = p_0 - \frac{4\alpha}{d} \quad \text{所以上液面一定是凹向液体内部的。}$$

对下液面，设 **C**、**D** 分别为液面内外紧靠液面的点，则：

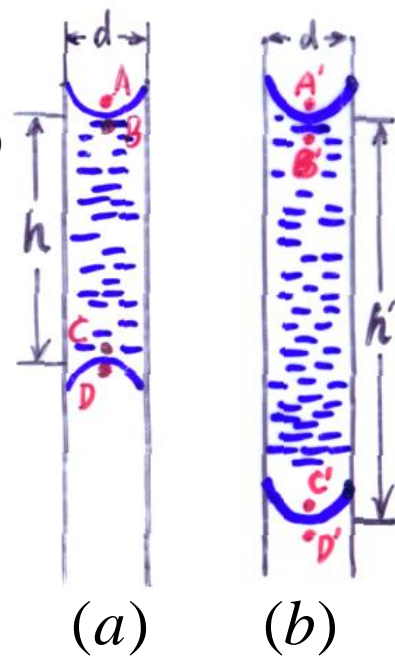
$$p_C = p_B + \rho gh = p_0 - \frac{4\alpha}{d} + \rho gh, \quad \text{又因为 } p_D = p_A = p_0$$

$$p_D - p_C = \frac{4\alpha}{d} - \rho gh$$

若 $\rho gh < 4\alpha / d$, $p_D - p_C > 0$ 下液面凹向液体内部

若 $\rho gh = 4\alpha / d$, $p_D - p_C = 0$ 下液面是平的

若 $\rho gh > 4\alpha / d$, $p_D - p_C < 0$ 下液面凸向液体外部



对水和直径 $d = 1\text{mm}$ 的毛细管, $\frac{4\alpha}{d} = \frac{4 \times (7.3 \times 10^{-2})}{1.0 \times 10^{-3}} = 292\text{N} / \text{m}^2$

当 $h = 2\text{cm}$, $\rho gh = 10^3 \times 9.8 \times 0.02 = 196\text{N} / \text{m}^2 < 4\alpha / d$

其上下液面都凹向液体内部;

当 $h = 4\text{cm}$, $\rho gh = 10^3 \times 9.8 \times 0.04 = 392\text{N} / \text{m}^2 > 4\alpha / d$

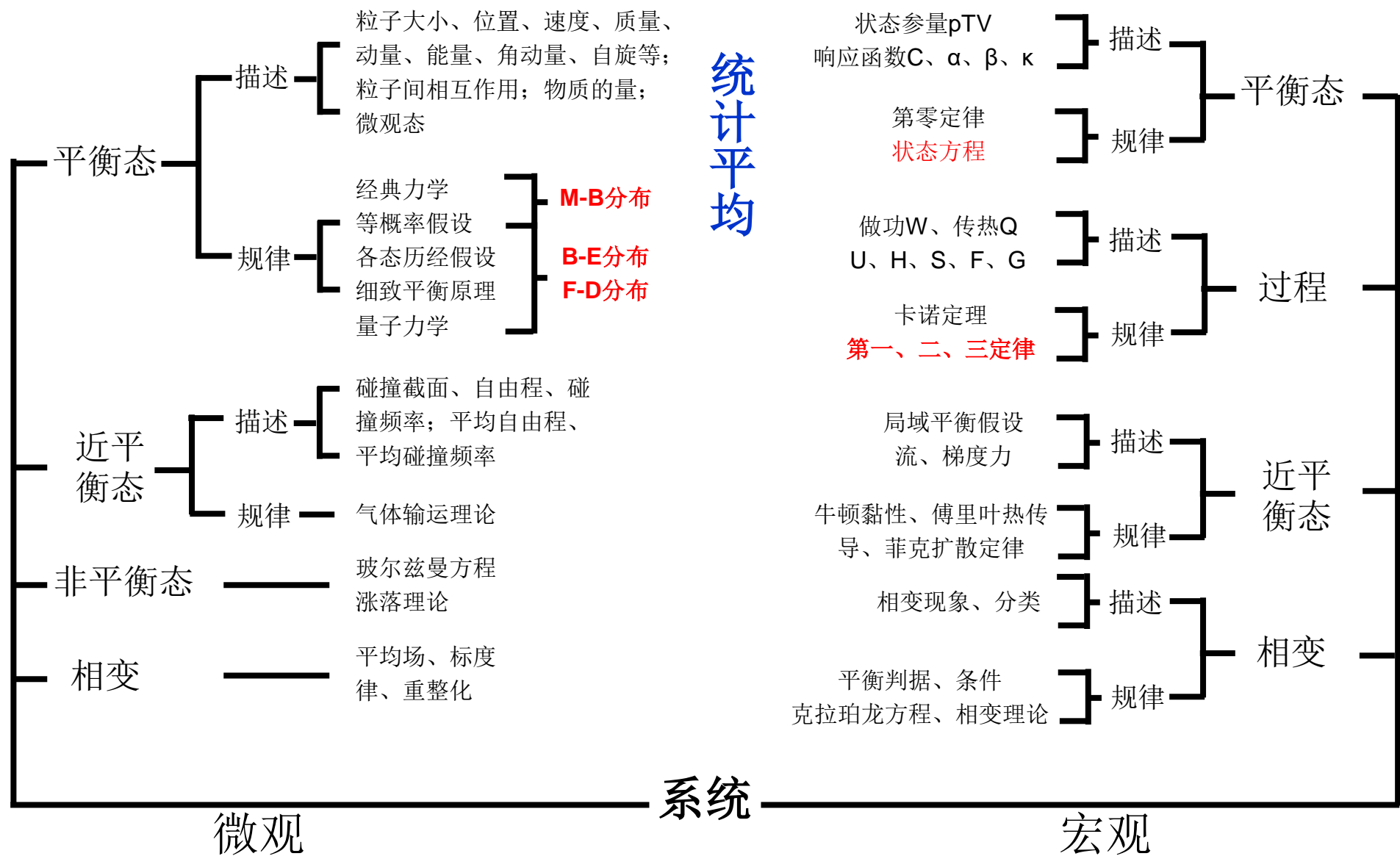
其上液面都凹向液体内部, 下液面凸向液体外部;

当 $h = 2.98\text{cm}$, $\rho gh = 10^3 \times 9.8 \times 0.0298 = 292\text{N} / \text{m}^2 = 4\alpha / d$

其上液面凹向液体内部, 下液面平直。

热学内容回顾

统计平均



为什么学习物理？ 完善自我

学以致用：

- 1， 物理文化的应用：提高认知能力， 更好的理解世界。
- 2， 具体知识的应用：利用掌握的知识与自然更和谐相处。

例：北京沙尘暴的治理， 海底捞的神话， 雾霾治理（台湾徐遐生， 核能源）， 学校管理， 制冷剂氟利昂， 欧美日环保（技术）。

改造自我：

- 1， 形成**审辨式认知**， 独立选择， 独立人格（人文？）。
- 2， 认知自我， 完善自我， 终身学习进步。
- 3， 穷则独善其身， 达则兼善天下。

例：邓稼先、钱三强， 李政道、杨振宁， 黄昆， 王选， 杨应昌， 郭建栋

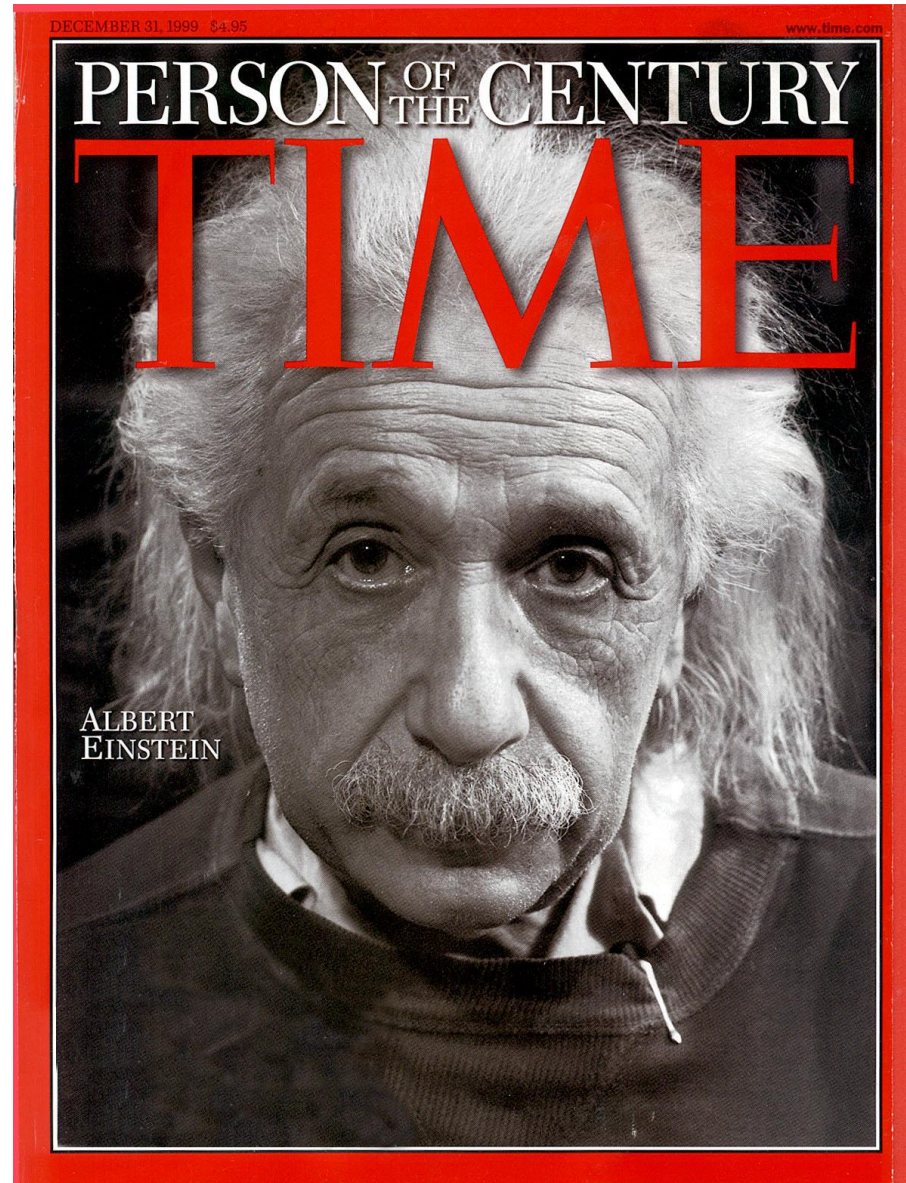
格物、致知、**修身**、齐家、治国、平天下

大学阶段：如何学习， 如何思考， 认知自我， **完善自我**， **终身学习**

祝考试顺利、假期愉快！

"Man is but a reed, the most feeble thing in nature, but he is a thinking reed. The entire universe need not arm itself to crush him. A vapor, a drop of water suffices to kill him. But, if the universe were to crush him, man would still be more noble than that which killed him, because he knows that he dies and the advantage which the universe has over him, the universe knows nothing of this. All our dignity then, consists in thought. By it we must elevate ourselves, and not by space and time which we cannot fill. Let us endeavor then, to think well; this is the principle of morality."

-----BLAISE PASCAL (1623-1662)



附录 1-2 水的三相点管

为了对水的三相点能有较具体的了解,这里简单介绍一下实现水的三相点的实验装置.图 1-10 是一种常用的装置.三相点管(B、D)内贮有纯冰、纯水(F)和水蒸气(A),三者平衡共存.三相点管的中央是温度计槽(C),待校正的温度计插在其中.实验时,三相点管浸在由贮有冰、水混合物的杜瓦瓶(H)构成的冰浴槽(G)内.

三相点是指纯冰、纯水和水蒸气平衡共存的温度.三相点管内封入的水很难保证不含杂质,特别是经过较长时间后,玻璃的溶解已不可忽略.因此,如何获得纯冰、纯水和水蒸气的平衡共存,便成为实现三相点的一个关键问题.这个问题,根据溶液结冰时先结出的为纯溶剂的原理,被巧妙地解决了.下述操作过程,就是这个原理的运用.

实验时,先将三相点管浸入冰浴槽内半小时,使其温度降到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上下,然后将压碎的干冰装入温度计槽,使三相点管内的水围绕温度计槽的外壁形成一层冰衣 E.当冰衣厚度达到 $5\sim 10\text{ mm}$ 时,将温度计槽内的干冰取出,注入温水,使冰衣沿温度计外壁薄薄地融化一层.因杂质都留在冰衣外面的水内,所以在温度计槽外壁周围就实现了纯冰、纯水和水蒸气平衡共存的状态.此时,将注入的温水吸出,倒入预先冷却到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷水,插入温度计.将三相点管浸入冰浴槽内,半小时后即可测量.

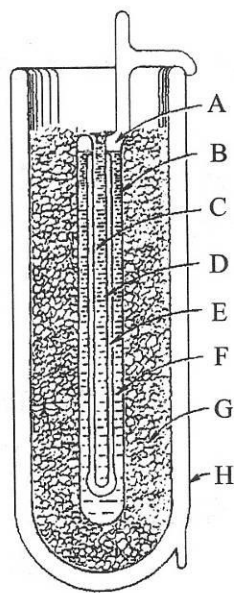


图 1-10

第一章 思考题

1. 取一金属杆,使其一端与沸水接触,另一端与冰接触,当沸水和冰的温度维持不变时,杆的各部分虽然温度不同,但将不随时间改变,这时金属杆是否处于平衡态?为什么?

2. 系统 A 和 B 原来各自处在平衡态,现使它们互相接触.试问在下列几种情况下,两系统相接触部分是绝热的还是透热的,或两者都可能:

(1) 当 V_A 保持不变, p_A 增大时, V_B 和 p_B 都不发生变化;

(2) 当 V_A 保持不变, p_A 增大时, p_B 不变而 V_B 增大;

(3) 当 V_A 减小,同时 p_A 增大时, V_B 和 p_B 都不发生变化.

3. 当热力学系统处于非平衡态时,温度的概念是否适用?

4. 在液体温度计中,用水银作测温物质比用水作测温物质有哪些优点?