

热学

Charles

2024 年 1 月 8 日

目录

1 导论	2
1.1 热力学的平衡态	2
1.2 状态方程	2
1.3 理想气体微观描述的初级理论	2
1.4 真实气体状态方程	3
2 分子动理论的平衡态理论	3
2.1 麦克斯韦速率分布	3
2.2 麦克斯韦速度分布	4
2.3 气体分子碰壁数	5
2.4 玻尔兹曼分布	5
2.5 能均分定理	5
3 分子动理论的非平衡态理论	6
3.1 气体分子的平均自由程	6
3.2 气体分子碰撞的概率分布	6
3.3 黏性现象	7
3.4 扩散现象	7
3.5 热传导现象	7
3.6 稀薄气体中的输运过程	7
4 热力学第一定律	8
4.1 热力学第一定律	8
4.2 理想气体过程	8
4.3 开放系统的理想气体	9
4.4 热机	9
4.4.1 热机与热泵	9
4.4.2 热机循环过程	9
5 热力学第二定律	10
5.1 熵	10
5.2 热力学第二定律	10
6 物态与相变	11
6.1 液体	11
6.2 相变	11

1 导论

1.1 热力学的平衡态

1. **平衡态**: 在不受外界条件影响下, 系统经过足够长时间后达到的一个宏观上看来不随时间变化的状态。

- (1) **热学平衡**: 系统内部温度处处相等。
- (2) **力学平衡**: 系统内部各部分间、系统与外界间达到力学平衡。
- (3) **化学平衡**: 无外场作用下系统各部分的化学组成处处相同。

2. **热力学第零定律**: 若两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡状态, 此两个系统也必处于热平衡。

Remark. 判断系统是否处于平衡态的简单方法是看系统中是否存在热流与粒子流。

1.2 状态方程

1. 几个系数:

(1) 线膨胀系数:

$$\alpha_L = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (1.1)$$

(2) 体膨胀系数:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.2)$$

(3) 等温压缩系数:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.3)$$

(4) 相对压强系数:

$$\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.4)$$

2. **波义尔定律**:

$$pV = C \quad (1.5)$$

3. **盖-吕萨克定律**:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \quad (1.6)$$

4. **查理定律**:

$$p = p_0(1 + \beta_V t) \quad (1.7)$$

5. **理想气体状态方程**:

$$pV = \nu RT \quad (1.8)$$

1.3 理想气体微观描述的初级理论

1. 物质的微观模型:

- (1) 物质由大数分子组成。
- (2) 分子处于无规则热运动之中。
- (3) 分子间有吸引力和排斥力。

2. 理想气体微观模型:

- (1) 分子本身线度比分子间距离小得多。
- (2) 除碰撞外分子间作用力忽略不计, 碰撞间作匀直运动。
- (3) 平衡态理想气体分子间及分子与器壁间做完全弹性碰撞。
- (4) 平衡态气体均具有分子混沌性。

2 分子动理论的平衡态理论

3. 洛施密特常量:

$$n_0 = \frac{N_A}{V_0} = \frac{6.02 \times 10^{23}}{22.4 \times 10^{-3}} \text{m}^{-3} = 2.7 \times 10^{25} \text{m}^{-3} \quad (1.9)$$

4. 平均平动动能:

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (1.10)$$

5. 方均根速率:

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1.11)$$

6. 气体分子碰壁数:

$$\Gamma = \frac{1}{6} n \bar{v} \quad (1.12)$$

7. 理想气体压强公式:

$$p = \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot 2m\bar{v} \approx \frac{1}{3} nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3} n\bar{\varepsilon}_k = nkT \quad (1.13)$$

1.4 真实气体状态方程

1. 范德瓦尔斯方程:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1.14)$$

- 1mol 气体固有体积修正: b 是分子固有体积的 4 倍
- 1mol 气体分子吸引力修正: 内压强 $\Delta p_i = \frac{a}{V_m^2}$

2. 昂内斯方程:

$$pV = A + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} \quad (1.15)$$

3. 几种典型的分子作用力势能:

(1) 刚球模型:

$$\begin{cases} E_p(r) \rightarrow \infty & r \leq d \\ E_p(r) = 0 & r > d \end{cases} \quad (1.16)$$

(2) Sutherland 模型:

$$\begin{cases} E_p(r) \rightarrow \infty & r \leq d \\ E_p(r) = -\Phi_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^t & r > d \end{cases} \quad (1.17)$$

(3) Lennard-Jones 模型:

$$E_p(r) = \Phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^s - 2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^t \right] \quad (1.18)$$

2 分子动理论的平衡态理论

2.1 麦克斯韦速率分布

1. 麦克斯韦速率分布:

$$\frac{dN}{N} = f(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (2.1)$$

2. 三种速率:

(1) 平均速率:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (2.2)$$

2 分子动理论的平衡态理论

(2) 方均根速率:

$$v_{rms} = \left(\int_0^\infty v^2 f(v) dv \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2.3)$$

(3) 最概然速率:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (2.4)$$

2.2 麦克斯韦速度分布

1. 麦克斯韦速度分布:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z \quad (2.5)$$

$$\frac{dN(v_i)}{N} = f(v_i) dv_i = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}} dv_i \quad (2.6)$$

2. 相对于 v_p :

(1) 相对于 v_p 的麦克斯韦速度分量分布: 令 $u_x = \frac{v_x}{v_p}$

$$\frac{dN(u_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-u_x^2} du_x \quad (2.7)$$

$$\frac{\Delta N(0 \sim v_x)}{N} = \int_0^{v_x} \frac{dN(v_x)}{N} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{u_x} e^{-u_x^2} du_x \quad (2.8)$$

(2) 相对于 v_p 的麦克斯韦速率分布: 令 $u = \frac{v}{v_p}$

$$\frac{dN}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} u^2 e^{-u^2} du \quad (2.9)$$

$$\frac{\Delta N(0 \sim v)}{N} = \int_0^u e^{-u^2} du - \frac{2}{\sqrt{\pi}} u e^{-u^2} \quad (2.10)$$

3. 从麦克斯韦速度分布导出速率分布:

$$dN_v = D(v) \cdot 4\pi v^2 dv \quad (2.11)$$

$$D(v) = N f(v_x, v_y, v_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (2.12)$$

$$\frac{dN_v}{N} = f(v) dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (2.13)$$

4. 绝对零度时金属中自由电子的速度分布与速率分布 (费米球):

(1) 速率分布:

$$f(v) dv = \begin{cases} D_e \cdot 4\pi v^2 dv = \frac{3v^2}{v_F^3} dv, & v \leq v_F \\ 0, & v > v_F \end{cases} \quad (2.14)$$

(2) 平均速率:

$$\bar{v} = \int_0^{v_F} v f(v) dv = \frac{3}{4} v_F \quad (2.15)$$

(3) 方均速率:

$$\overline{v^2} = \int_0^{v_F} v^2 f(v) dv = \frac{3}{5} v_F^2 \quad (2.16)$$

2.3 气体分子碰壁数

1. 气体分子碰壁数:

$$\Gamma = \frac{1}{4}n\bar{v} = \frac{n}{4}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.17)$$

Proof.

$$\begin{aligned} N' &= n \int_0^{+\infty} f(v_x)v_x dx \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_y)dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_z)dv_z \cdot dAdt \\ &= n \int_0^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} v_x dv_x \cdot dAdt \\ &= n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} dAdt = \frac{1}{4}n\bar{v}dAdt \quad \square \end{aligned}$$

2. 理想气体压强公式:

$$p = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k = nkT \quad (2.18)$$

Proof.

$$\begin{aligned} \bar{v}_x^2 &= \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2 \\ p &= \frac{I}{dAdt} = 2m \cdot n \int_0^{+\infty} f(v_x)v_x^2 dv_x = 2nm \cdot \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x)v_x^2 dv_x = nm\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2 \quad \square \end{aligned}$$

2.4 玻尔兹曼分布

1. 等温大气模型:

$$p(z) = p(0)e^{-\frac{Mgz}{RT}}, \quad n(z) = n(0)e^{-\frac{Mgz}{RT}} \quad (2.19)$$

2. 旋转气体模型:

$$p(r) = p(0)e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}}, \quad n(r) = n(0)e^{-\frac{m\omega^2 r^2}{2kT}} \quad (2.20)$$

3. 玻尔兹曼分布:

$$n_1 = n_2 e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT}} \quad (2.21)$$

4. 温度的又一表达式:

$$T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k \ln \frac{n_2}{n_1}} \quad (2.22)$$

2.5 能均分定理

1. 能均分定理:

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + 2v) \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{i}{2}kT \quad (2.23)$$

2. 有效理论:

- (1) 单原子: $i = 3$
- (2) 双原子: $i = 5$
- (3) 多原子: $i = 6$

3 分子动理论的非平衡态理论

3.1 气体分子的平均自由程

1. 分子散射截面:

$$\sigma = \pi d^2 = \frac{1}{4}\pi(d_1 + d_2)^2 \quad (3.1)$$

2. 分子平均碰撞频率:

$$\bar{Z} = n \cdot \sigma \cdot \bar{v}_{12} = \sqrt{2}n\sigma\bar{v} = \frac{4\sigma p}{\sqrt{\pi m k T}} \quad (3.2)$$

3. 异种分子相对运动速率:

(1) 折合质量:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.3)$$

(2) 异种分子平均相对运动速率:

$$\bar{v}_{12} = \sqrt{\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A} + \frac{8kT}{\pi m_B}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi \mu}} \quad (3.4)$$

(3) 异种分子相对运动速率分布:

$$f(v_{12})dv_{12} = 4\pi v_{12}^2 \left(\frac{\mu}{2\pi k T}\right) e^{-\frac{\mu v_{12}^2}{2kT}} dv_{12} \quad (3.5)$$

4. 分子平均自由程:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (3.6)$$

3.2 气体分子碰撞的概率分布

Proof.

$$\begin{aligned} -dN &= KNdx \\ N &= N_0 e^{-Kx} \\ -\frac{dN}{N_0} &= K e^{-Kx} dx \\ \bar{\lambda} &= \int_0^{+\infty} K e^{-Kx} x dx = \frac{1}{K} \quad \square \end{aligned}$$

1. 残存概率:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}} \quad (3.7)$$

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{t}{\bar{\tau}}} \quad (3.8)$$

2. 自由程分布:

$$p(x)dx = -\frac{dN}{N_0} = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}} dx \quad (3.9)$$

$$p(t)dt = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-\frac{t}{\bar{\tau}}} dt \quad (3.10)$$

3.3 黏性现象

1. 牛顿黏性定律:

$$F = -\eta \frac{du}{dz} A \quad (3.11)$$

2. 黏度系数:

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \quad (3.12)$$

3. 泊肃叶定律:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta L} = \frac{\Delta p}{R_F} \quad (3.13)$$

4. 斯托克斯定律:

$$F = 6\pi\eta vr \quad (3.14)$$

3.4 扩散现象

1. 菲克定律:

$$\frac{dm}{dt} = -D \frac{d\rho}{dz} A \quad (3.15)$$

2. 扩散系数:

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (3.16)$$

3. 布朗粒子扩散公式:

$$\overline{x^2(t)} = 2Dt, \quad D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3.17)$$

3.5 热传导现象

1. 傅立叶定律:

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz} A \quad (3.18)$$

2. 热导率:

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{Vm}}{M} \quad (3.19)$$

3. 热阻率:

$$\rho_T = \frac{1}{\kappa} \quad (3.20)$$

4. 牛顿冷却定律:

$$\frac{dQ}{dt} = hA(T - T_0) \quad (3.21)$$

3.6 稀薄气体中的输运过程

1. 稀薄气体的平均自由程:

$$\frac{1}{\lambda_t} = \frac{1}{\lambda_{mm}} + \frac{1}{\lambda_{mw}} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{L} \quad (3.22)$$

2. 稀薄气体的热传导:

$$J_T = -\frac{\kappa'}{L}(T_1 - T_2) \quad (3.23)$$

$$\kappa' = \frac{1}{6} \rho \bar{v} L \frac{C_{Vm}}{M} = \frac{1}{6} \rho \bar{v} \lambda_{mw} \frac{C_{Vm}}{M} \quad (3.24)$$

4 热力学第一定律

4.1 热力学第一定律

1. 热力学第一定律:

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \quad (4.1)$$

2. 内能:

$$\mathrm{d}U = \nu C_{V_m} \mathrm{d}T = \frac{i}{2} \nu R \mathrm{d}T \quad (4.2)$$

3. 焓:

$$H = U + pV \quad (4.3)$$

4. 热容:

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \quad (4.4)$$

5. 迈耶公式:

$$C_{pm} = C_{Vm} + R \quad (4.5)$$

4.2 理想气体过程

1. 等容过程:

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{V_m} \mathrm{d}T \quad (4.6)$$

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} = \nu C_{V_m} = \frac{i}{2} \nu R \quad (4.7)$$

$$\beta_V = \frac{1}{p} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{p} \frac{\nu R}{V} = \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

2. 准静态的等压过程:

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \nu C_{pm} \mathrm{d}T \quad (4.9)$$

$$C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = \nu C_{pm} = \frac{i+2}{2} \nu R \quad (4.10)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{V} \frac{\nu R}{T} = \frac{1}{T} \quad (4.11)$$

3. 准静态的等温过程:

$$Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} p \mathrm{d}V = \nu RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (4.12)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p} = \frac{1}{p} \quad (4.13)$$

4. 准静态的绝热过程:

$$\gamma = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = 1 + \frac{R}{C_{Vm}} = \frac{i+2}{i} \quad (4.14)$$

$$C_{Vm} = \frac{1}{\gamma-1} R, \quad C_{pm} = \frac{\gamma}{\gamma-1} R \quad (4.15)$$

$$pV^\gamma = C, \quad TV^{\gamma-1} = C, \quad \frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = C \quad (4.16)$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \mathrm{d}V = \frac{1}{\gamma-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad (4.17)$$

$$\alpha_s = -\frac{1}{\gamma-1} \frac{1}{T}, \quad \beta_s = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{1}{T}, \quad \kappa_s = \frac{1}{\gamma p} \quad (4.18)$$

4 热力学第一定律

5. 准静态的多方过程:

$$pV^n = C, \quad TV^{n-1} = C, \quad \frac{p^{n-1}}{T^n} = C \quad (4.19)$$

$$C_{nm} = \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{n-1} \right) R \quad (4.20)$$

6. 节流过程:

$$H_1 = H_2 \quad (4.21)$$

4.3 开放系统的理想气体

1. 重力场中的大气:

(1) 环境温度递减率:

$$\Gamma = -\frac{dT}{dz}, \quad T(z) = T(0) - \Gamma z \quad (4.22)$$

(2) 干绝热递减率:

$$\Gamma_d = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{Mg}{R} = \frac{Mg}{C_{pm}} \quad (4.23)$$

(3) 湿绝热递减率:

$$\Gamma_w = \frac{Mg}{C_{pm}} + \frac{L_{Vm}}{C_{pm}} \frac{dx_w}{dz} \quad (4.24)$$

2. 气体声速公式:

$$v = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s} = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_s}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (4.25)$$

4.4 热机

4.4.1 热机与热泵

1. 热机效率:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (4.26)$$

2. 制冷系数:

$$\eta_c = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \leq \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad (4.27)$$

3. 制热系数:

$$\eta_h = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2} \leq \frac{T_H}{T_H - T_L} \quad (4.28)$$

4.4.2 热机循环过程

1. 奥托循环:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1-\gamma} = 1 - K^{1-\gamma} \quad (4.29)$$

2. 迪塞尔循环:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{\rho^\gamma - 1}{\gamma(\rho - 1)K^{\gamma-1}} \quad (4.30)$$

3. 勒鲁瓦循环:

$$\eta = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1} = 1 - \gamma \frac{K_p^{\frac{1}{\gamma}} - 1}{K_p - 1} \quad (4.31)$$

4. 布莱顿循环:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - K_p^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (4.32)$$

5. 卡诺循环:

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (4.33)$$

5 热力学第二定律

5.1 熵

1. 熵:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (5.1)$$

2. 热容:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (5.2)$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5.3)$$

3. 克劳修斯不等式: 可逆时取等

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (5.4)$$

4. 理想气体的熵:

$$S - S_0 = \nu C_{Vm} \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} = \nu C_{pm} \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{p}{p_0} = \nu C_{Vm} \ln \frac{p}{p_0} + \nu C_{pm} \ln \frac{V}{V_0} \quad (5.5)$$

5. 玻尔兹曼关系:

$$S = k \ln \Omega \quad (5.6)$$

5.2 热力学第二定律

1. **开尔文表述**: 不可能从单一热源吸热, 使之完全变成有用功而不产生其他影响。

2. **克劳修斯表述**: 热量不可能自发地从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。

3. **熵增原理**: 热力学系统从一平衡态绝热地到达另一个平衡态的过程, 其熵永不减少。

1. 热力学第二定律的数学表达式:

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad (5.7)$$

2. 热力学基本方程:

$$TdS = dU + pdV \quad (5.8)$$

3. 亥姆霍兹自由能:

$$F = U - TS \quad (5.9)$$

4. 吉布斯自由能:

$$G = F + pV = H - TS = U + pV - TS \quad (5.10)$$

5. 化学势:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (5.11)$$

6. 开放系统热力学基本方程:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (5.12)$$

7. 能态定理:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (5.13)$$

6 物态与相变

6.1 液体

1. 液体的微观结构:

- (1) 长程无序、短程有序。
- (2) 液体分子热运动。

2. 液体的物性性质:

- (1) 热传导: 热导率很低。
- (2) 热容: C_{pm} 与 C_{Vm} 差别大, 与温度有关。
- (3) 扩散:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (6.1)$$

(4) 黏性:

$$\eta = \eta_0 e^{-\frac{E_d}{kT}} \quad (6.2)$$

3. 液体的表面现象:

(1) 表面张力系数:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T'}\right)^n, \quad 1 < n < 2 \quad (6.3)$$

(2) 表面张力:

$$f = \sigma L \quad (6.4)$$

(3) 附加压强:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} \quad (6.5)$$

(4) 拉普拉斯公式:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{\rho_x} + \frac{1}{\rho_y} \right) \quad (6.6)$$

(5) 表面能:

$$W = \sigma A \quad (6.7)$$

6.2 相变

1. 弯曲液面饱和蒸汽压:

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \mp \frac{M}{\rho RT} \frac{2\sigma}{r} \quad (6.8)$$

2. 以体积表示的杠杆定则:

$$x_g = \frac{V_m - V_{lm}}{V_{gm} - V_{lm}}, \quad X_l = \frac{V_{gm} - V_m}{V_{gm} - V_{lm}} \quad (6.9)$$

3. 以熵表示的杠杆定则:

$$x_l = \frac{S_g - S}{S_g - S_l}, \quad x_g = \frac{S - S_l}{S_g - S_l} \quad (6.10)$$

4. 汽化热:

$$L_{Vm} = T_V(S_{gm} - S_{lm}) = H_{gm} - H_{lm} = U_{gm} - U_{lm} + p_0(V_{gm} - V_{lm}) \quad (6.11)$$

5. 凝固热:

$$L_{mm} = T_m(S_{lm} - S_{gm}) = H_{lm} - H_{gm} = (U_{lm} - U_{gm}) + p_0(V_{lm} - V_{gm}) \quad (6.12)$$

6. 升华热:

$$L_{sm} = T_s(S_{gm} - S_{sm}) = H_{gm} - H_{sm} = (U_{gm} - U_{sm}) + p_0(V_{gm} - V_{sm}) \quad (6.13)$$

6 物态与相变

7. 范德瓦尔斯等温线:

$$V_m^3 - \frac{pb + RT}{p}V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (6.14)$$

8. 临界点:

$$V_{cm} = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad \frac{RT_c}{p_c V_{cm}} = \frac{8}{3} = 2.667 \quad (6.15)$$

9. 三相点:

$$L_{sm} = L_{Vm} + L_{mm} \quad (6.16)$$

10. 克拉珀龙方程:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12m}}{T(V_{1m} - V_{2m})} = \frac{l_{12}}{T(v_1 - v_2)} = \frac{S_{1m} - S_{2m}}{V_{1m} - V_{2m}} \quad (6.17)$$

11. 蒸汽压方程:

$$p = p_0 e^{-\frac{L_{Vm}}{RT}} \quad (6.18)$$