

热学是对介观 ( $10^2 \sim 10^9 m$ ) 的研究, 其来源于微观的结构 ( $10^{-10} m$ )

微观开始是“猜测” 理论指导: 1875年, 麦克斯韦电磁理论.

第一个困难: 原子结构? 葡萄干布丁模型 比核式模型稳定.

需要量子力学解释为什么稳定

对于原子: 如果原子不可分, 一个原子有几个自由度?

只能是一个点, ~~三个自由度~~, 否则在“空间”上可分. 只有  $(x, y, z)$ , 外加一个自旋了

来源于量子力学.

对于波粒二象性:  $E = \hbar \omega$  究竟是什么意思?  $p = \hbar k$  呢?

$$E = \hbar \omega, p = \hbar k$$

对于波函数:  $\psi(x, t)$ .  $t$ 时刻在  $x$  位置 偏离平衡位置的位移 (经典)

量子力学:  $|\psi(x, t)|^2 dx$ :  $t$ 时刻在  $x \sim x+dx$  出现概率.

某时刻探测到的是“粒子”

一个粒子伴随着一个波.

如: 允许的波长为驻波, 则  $\omega$  分立,  $E_i = \hbar \omega$  也是分立的



光子能量也是分立的

原子外也是整数倍波长, 轨道分立.

对于粒子在势场运动  $U(x)$ , 则  $E = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ .

$\psi(x, t)$  的波函数, 分解为  $\int \varphi(\omega, k) e^{i(kx - \omega t)} d\omega dk$ .  $p = \hbar k$ ,  $E = \hbar \omega$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = i\hbar \int \varphi(\omega, k) e^{i(kx - \omega t)} d\omega dk \cdot (-i\omega) = \hbar \omega \psi(x, t)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) = \hbar k \psi(x, t)$$

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x), \text{ 则 } i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \left( \frac{(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x})^2}{2m} + U(x) \right) \psi(x, t)$$

可以猜测其满足方程  $i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \left[ \frac{(-i\hbar \nabla)^2}{2m} + U(x) \right] \psi(x, t)$ . 薛定谔方程.

(相对论近似与之不同)

全同性原理:  $AB$  与  $BA$  为同一个态, 波函数有交换对称与交换反对称.

玻色子: 宏观反应量子特征. 超流超导体.

分析力学  $(q, p)$ . 对  $n$  粒子体系  $(q_i, p_i)$  经典为二阶微分方程, 要知道  $(x_0, p_0)$

量子力学:  $E = \hbar \omega$ ,  $p = \hbar k$  平面波:  $p, k$  确定, 有. 波包: 有很多可能动量.  $\Delta x \Delta p \geq \hbar$

没有了经典的  $(q, p)$  轨道, 一个态为一个  $\Delta x \Delta p \sim \hbar$  的空间

## 绪言

热学的研究对象: 宏观物体(大量分子原子系统)或物体系即热力学系统.

是一个自由度很大的体系

力学: 有限自由度, 求  $F(t)$

电磁学: 有限自由度, 求  $E, B(r, t)$

热学体系  $X_i(t), i=1, 2, \dots, N, N \sim 10^{23}$  没法解, 而且没有意义.

系统: 一个区域, 区域之外称为外界, 边界上可以进行交换.

系统与外界的关系: 开放, 封闭, 绝热, 孤立.

系统均匀性: 单相/复相.

组成成份: 单元, 多元

内容: 与热现象有关的性质和规律.

热学研究方法:

热力学: 宏观基本的实验规律  $\rightarrow$  热现象规律 普遍可靠

统计力学: 对微观结构提出模型假设  $\xrightarrow{\text{统计方法}}$  热现象规律 可揭示本质, 受模型局限

几个概念:

平衡态: 在不受外界影响下, 系统宏观性质不随时间变化的状态.

平衡态  $\neq$  稳定态.

宏观量: 表征系统宏观性质的物理量, 可直接测量

广延量(有累加性):  $M, V$

强度量(无累加性):  $P, T$

微观量: 单个粒子运动状态,  $m, \vec{v}, d$

物态参量(态参量): 描述平衡态的宏观物理量, 如  $p, V, T$ .

一组态参量  $\longleftrightarrow$  一个平衡态.

物态方程: 态参量间的函数关系  $f(p, V, T) = 0$ .

理想气体物态方程  $pV = \frac{M}{\mu} RT$ .

## 温度

热平衡态: 两系统热接触下, 相当长时间后达到共同平衡态.

温度:  $T$  是热学特有的物理量.

若  $A$  与  $C$  热平衡,  $B$  与  $C$  热平衡, 则  $A$  与  $B$  热平衡.

热力学第零定律: 热平衡定律

达到热平衡态的物体, 定义其有相同的温度.

温度取决于系统内部(对质心)的热运动状态.

温标: 温度的数值标度, 可用已有参量来定义温度

$t = t(p, V)$  一般利用测温物质热胀冷缩性质测量温度

$t_V = t(p=p_0, V)$  或  $t_P = t(p, V=V_0)$

要素: 测温物质, 测温属性, 固定标准点.

理想气体温标: 气体作为测温物质, 水的三相点为标准, 定压或定体

$T(V) = 273.16 \text{ K} \times \frac{V}{V_0} \quad (p = \text{const})$

$T(p) = 273.16 \text{ K} \times \frac{p}{p_0} \quad (V = \text{const})$

理想气体上述等价且与气体种类无关.

热力学温标:  $K$   $T_3 = 273.16 \text{ K}$ , 不依赖测温物质, 在理想气体温标内二者一致.

摄氏温标  $t = (T - 273.15)^\circ \text{C}$   $t_3 = 0.01^\circ \text{C}$

华氏温标  $t_F = (32 + \frac{9}{5}t)^\circ \text{F}$  冰点  $32^\circ \text{F}$ , 沸点  $212^\circ \text{F}$

ITS-90 规定一系列温度, 再拟合.

理想气体

理想气体定律 等温过程  $pV = p_0 V_0 = \text{常数}$

查理定律 等体过程  $p = p_0 (1 + \alpha_p t)$

盖-吕萨克定律 等压过程  $V = V_0 (1 + \alpha_V t)$   $p_0, V_0$  为冰点时压强体积

$t$  为摄氏度, 无限稀薄时,  $\alpha_V, \alpha_p \rightarrow \frac{1}{t_0}$ ,  $t_0 = 273.15^\circ \text{C}$  与气体种类无关.

理想气体状态方程

处于热平衡态的系统存在一个状态方程  $F(x_1, \dots, x_n; \theta) = 0$

摩尔(mol): 精确包含  $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$  个原子或分子等基本单元的系统的物质的量.

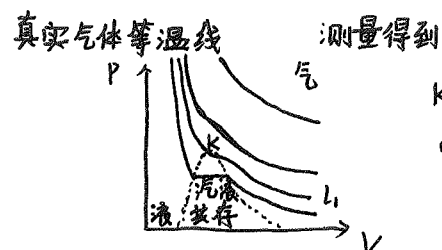
阿伏伽德罗定律: 相同  $T, p$  下, 摩尔数相同的理想气体所占体积相同.

$$PV = \frac{M}{\mu} RT, \quad p = \frac{1}{V} \frac{mN}{mN_A} RT = nkT.$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K.} \quad \text{玻尔兹曼常数.}$$

(k为常数, 则J, K只有一个必要, 可去掉K, 用J来定义K)

道尔顿分压定律  $p = p_1 + p_2$ .



K点为拐点, K之上为连续过渡, 之下为相变, K为临界点.

临界等温线:  $L_1$ , 临界态: K的态.

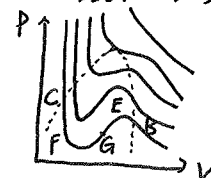
饱和蒸汽压: 汽液共存态的压强.

范德瓦耳斯气体和昂尼斯方程

$$\text{范德瓦耳斯方程 } (p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$$

$$\text{昂尼斯方程 } \frac{p}{kT} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots$$

范氏气体等温线



EF: 实际不存在

BE: 过饱和蒸汽 (云室)

CF: 过热液体 (气泡室)

亚稳态

物态方程举例:

$$\text{胡克定律: 金属丝 } F(T, L) = C(T)(L - L_0)$$

$$\text{居里定律: 磁介质 } M = \frac{CH}{T}$$

加热后消磁, 对称性破缺和恢复

$$\text{热辐射 } p = \frac{1}{3} T^4$$

$$\text{电介质 } P = (a + \frac{1}{2})E$$

一般物体状态方程 响应函数: 可由实验测定

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{膨胀系数} \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{压强系数} \quad \kappa = -\frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial p} \right)_T \quad \text{压缩系数}$$

$$\alpha = \kappa \beta p \quad \text{气体 } \alpha \sim 10^{-3}, \beta \sim 10^{-3}, \kappa \sim 10^0 \text{ atm}^{-1} \quad \text{液体 } \alpha \sim 10^{-4}, \beta \sim 10^{-3}, \kappa \sim 10^0 \text{ atm}^{-1}$$

$$\text{固体 } \alpha \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \beta \sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \kappa \sim 10^{-7} \text{ atm}^{-1} \quad \text{固液比较相似}$$

$$\text{由响应函数得状态方程 } dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha dT - \kappa dp.$$

$$\ln \frac{V}{V_0} = \int_{(T, p)} \alpha dT - \kappa dp \quad \text{对固体, } \frac{V-V_0}{V_0} \ll 1, \alpha, \kappa \text{ 为常数. } V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)]$$

## 气体动理论

物质的微观模型

气体动理论的基本观点.

宏观物体由大量分子原子组成, 分子原子间有间隙.

分子永无停息, 做无规则运动

分子间有一定相互作用力 (才有能量动量交换)

理想气体的压强

微观假设: 分子线度  $\ll$  分子间平均距离

除碰撞外, 分子间, 分子与器壁间无相互作用. 碰撞是弹性碰撞, 服从牛顿力学

对平衡态, 分子在各处出现概率相同  $n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V} = \text{const.}$

分子有各不同速度, 速度取向各方向等概率  $V_x = V_y = V_z = 0, \quad V_x^2 = V_y^2 = V_z^2 = \frac{1}{3} V^2$

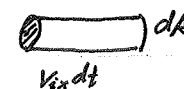
统计规律有涨落, 统计对象数量越大, 涨落越小.

平衡态, 忽略重力.

$$n_i = \frac{N_i}{V}$$

$$n = \sum n_i$$

取器壁上小面元  $dA$ .



一个分子对  $dA$  冲量  $2mV_{ix}$

$$dt \text{ 内所有分子对 } dA \quad dI_i = (2mV_{ix})(nV_{ix} dt dA) = 2n_i m V_{ix}^2 dt dA.$$

$$\text{所有分子 } dI = dt dA \sum n_i m V_{ix}^2$$

$$p = \frac{1}{A} \frac{dI}{dt} = \frac{1}{A} m \frac{\sum N_i V_{ix}^2}{V} = n m \overline{V_x^2} = \frac{1}{3} n m \overline{V^2}$$

$$\overline{V_x^2} = \frac{1}{3} \overline{V^2}$$

故  $p = \frac{2}{3} n \overline{E_k}$  气体压强公式

温度微观: 而  $p = nkT$ , 则  $\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT$ .  $T$  是大量分子热运动平均动能的量度 (平动动能).

温度实际上可由能量定义.

冷热现象与分子运动直接相关.

$$\sqrt{\overline{V^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}} \propto \sqrt{T}$$

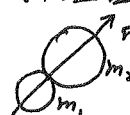
$\sqrt{\overline{V^2}}$  称为方均根速率.

$$T = 273 \text{ K 时 } \overline{E_k} \sim 10^{-21} \text{ J} \sim 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\text{H}_2: \sqrt{\overline{V^2}} \sim 10^3 \text{ m/s. } \text{O}_2: \sqrt{\overline{V^2}} \sim 10^2 \text{ m/s}$$

碰撞与热力学第零定律

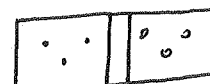
理想气体传热过程.



$$\vec{V}_1' = \vec{V}_1 - \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\vec{V}_1 - \vec{V}_2) \cdot \vec{n}] \vec{n}$$

$$\vec{V}_2' = \vec{V}_2 + \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\vec{V}_1 - \vec{V}_2) \cdot \vec{n}] \vec{n}$$

$$\Delta E = \frac{2m_1 m_2}{m_1 + m_2} [-m_1 (\vec{V}_1 \cdot \vec{n})^2 + m_2 (\vec{V}_2 \cdot \vec{n})^2 + (m_1 - m_2) (\vec{V}_1 \cdot \vec{n}) (\vec{V}_2 \cdot \vec{n})]$$



光滑.

$$n_1 \vec{E}_1 = n_2 \vec{E}_2 \quad \text{且 } \vec{E}_1 = \vec{E}_2$$

$$\Delta \bar{E} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \left[ -\frac{1}{2} m_1 (\bar{V}_1 \cdot \bar{n})^2 + \frac{1}{2} m_2 (\bar{V}_2 \cdot \bar{n})^2 \right] = \frac{4m_1 m_2}{3(m_1 + m_2)^2} (-\bar{v}_1 + \bar{v}_2)$$

平均上, 碰撞将能量大的粒子转移给能量小的.

多次碰撞结果使粒子平均动能一致. 热力学第0定律的微观解释

布朗运动

分子力 分子有效直径  $\sim 10^{-10} \text{m}$ .  $r_0$  — 平均距离,  $\sim d$

$l \sim$  分子有效作用距离  $\sim 100d$

半经验公式  $F = \frac{\alpha}{r^s} - \frac{\beta}{r^t}$ ,  $s > t$

范德瓦耳斯气体压强.

从实验中总结经验/修改理想气体模型, 理论上导出物态方程.

范氏气体模型 设气体为 1mol

理想气体  $pV = RT$   $p$  为实测压强.

分子体积引起修正: 分子自由活动空间体积修正  $v-b$

$b$  为与分子体积相关的修正量.  $p(v-b) = RT$ .

分子间引力引起修正 中间分子  $\bar{F}_x = 0$  在器壁分子受力不平衡

$p < \frac{RT}{v-b}$  故  $(p + p_i)(v-b) = RT$   $p_i$  称为内压强  $p_i \propto n^2 \propto \frac{1}{v^2}$  ( $p = nkT$  贡献一个  $n$ , 合力贡献一个  $n$ )

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

常温常压.  $\frac{b}{v} \sim 10^{-3}$   $\frac{p_i}{p} \sim 10^{-2}$

$p \sim 100 \text{atm}$  时.  $b \sim v$ ,  $p_i \sim p$ , 效应非常明显.

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

展开  $v^3 - (b + \frac{RT}{p})v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0$ .  $T$  一定时, 一个  $p$  对应 3 个  $v$

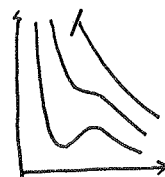
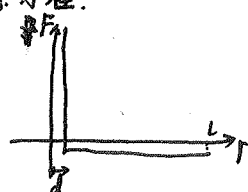
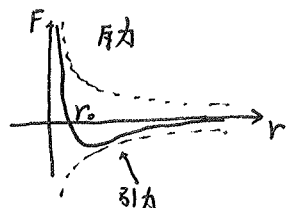
临界点.  $v = v_k$  为三重根.  $v^3 - 3v_k v^2 + 3v_k^2 v - v_k^3 = 0$ .

$v_k = 3b$ .  $p_k = \frac{a}{27b^2}$ .  $T_k = \frac{8a}{27Rb}$  (可借此求出  $a, b$ )

$b$  有多大? 假设刚球直径为  $d$ .

$$(N_A - 1) \cdot \frac{4}{3} \pi d^3 \cdot \frac{N_A}{2} \quad b \approx \frac{N_A}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi d^3 = 4V_{\text{分子}}$$

$\pm$ : 认为分子间作用是两两的.



附: 概率论

随机性: 开始认为来源于初条件有误差, 后来知道本身就是随机的.  $|\psi(x, t)|^2$

随机是本质的, 不确定的, 但需要其中确定的东西.

随机试验:  $A = \{a_j | j=1 \dots N\}$ . 一个试验, 多个可能后果.

事件(event): 包含若干个后果的

随机变量:  $a_j$  赋值  $x_j$

概率  $0 \leq P(a_j) \leq 1$ .  $\sum_{j=1}^N P(a_j) = 1$

做  $M \rightarrow \infty$  次试验, 若  $a_j$  出现次数  $M_j$ , 则  $P(a_j) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_j}{M}$ . 极限为  $\forall \epsilon > 0, \exists N, M > N$  时  $|P(a_j) - \frac{M_j}{M}| < \epsilon$

大于  $\epsilon$  的频率很低

随机变量  $x_i \rightarrow$  概率  $P(x_i) = P(a_i)$ , 可定义平均值  $\bar{x} = \sum_{i=1}^N x_i P(x_i)$

$$\bar{x}^2 = \sum_{i=1}^N x_i^2 P(x_i) \quad \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 P(x_i) = \bar{x}^2 - \bar{x}^2$$

平均:  $\bar{m} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{N}$  以一个“平均人”反映全体情况.

连续分布  $a \leq x \leq b$  概率密度  $p(x)dx$ , 即  $x \sim x \rightarrow x+dx$  的概率

$$\int_a^b p(x)dx = 1 \quad P(X > X_0) = \int_{X_0}^b p(x)dx$$

一个盒子,  $N$  个分子, 什么是所有可能后果? ( $E$  确定,  $V$  确定).

用  $(q_i, p_i)$  描述状态 (相空间).  $E = E_0$ , 若  $E_0 - \Delta E \leq E \leq E_0 + \Delta E$ .

故应有  $P(q, p) = \text{const}$  在一个壳层内, 每个状态出现概率相等

关于布朗运动:  $\vec{x} \leftrightarrow \vec{r}$   $m\ddot{\vec{x}} = -k\vec{x} + \vec{f}(t)$ .  $\rightarrow \ddot{\vec{x}} + \gamma\dot{\vec{x}} = \vec{f}(t)$ ,  $\gamma = \frac{6\pi\eta a}{m}$

$$\vec{x}(t) = \frac{\vec{f}(t)}{m} \quad \ddot{\vec{x}}^2 = \frac{d(\dot{\vec{x}} \cdot \dot{\vec{x}})}{dt} = 2(\dot{\vec{x}} \cdot \frac{d\dot{\vec{x}}}{dt}) + 2\dot{\vec{x}} \cdot \frac{d^2\vec{x}}{dt^2}$$

$$\vec{x} \cdot (\ddot{\vec{x}} + \gamma\dot{\vec{x}}) = \vec{x} \cdot \frac{d^2\vec{x}}{dt^2}$$

$$\frac{d^2\vec{x}}{dt^2} + \gamma\frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{6kT}{m} \quad \text{利用了 } \pm m\ddot{\vec{x}}^2 = \frac{2}{3}kT$$

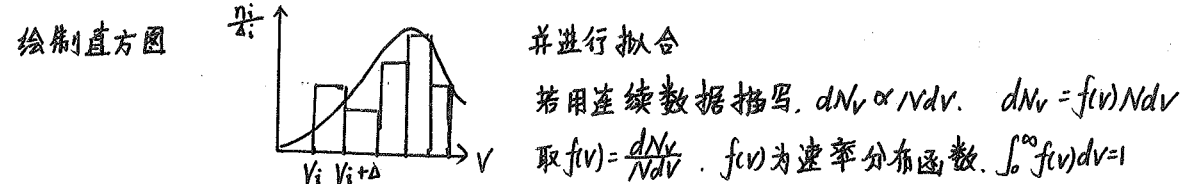
$$\vec{x}(t) \sim \frac{6kT}{m\gamma} t = 2Dt, \quad D = \frac{kT}{4\pi\eta a}$$

# 气体分子热运动速率和能量的统计分布律

## 气体分子的速率分布律

空间分布为常数

如何得知气体分子速率分布? 要进行实验, 测量出多个速度  $v_1 \dots v_n$



麦克斯韦速率分布 对理想气体, 无外场, 平衡态

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

对图象最高点,  $\frac{df(v)}{dv} = 0$ , 则  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \propto \sqrt{T}$ , 称为最概然(可几)速率

温度影响分布的平均和宽度

令  $u = \frac{v}{v_p}$ , 称为约化速率  $f(v) dv = \psi(u) du$ , 故  $\psi(u) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-u^2} du$

$$\text{平均速率 } \bar{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$v_p : \bar{v} : \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1.41 : 1.60 : 1.73$$

## 麦克斯韦速度分布律

$$dN_v = N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv, \quad \text{取 } F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$d^3v = dv_x dv_y dv_z, \text{ 则 } dN_v = N f(v) d^3v, \text{ 故 } F(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}$$

$$g(v_x), g(v_y), g(v_z) \text{ 分别为 } v_x, v_y, v_z \text{ 的分布函数, } g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

对速度分布律的证明:

$$F(\vec{v}) = F(v_x, v_y, v_z) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \phi(v_x^2) \phi(v_y^2) \phi(v_z^2)$$

故  $\phi \sim e^{av^2}$ , 且  $a < 0$ , 否则发散.

## 分子碰壁数 $\Gamma$

$$\text{已知 } dN_v = (n V_x dt dA) \cdot F(\vec{v}) d^3v$$

$$dN = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(v_z) g(v_y) dv_y dv_z \int_0^{\infty} g(v_x) v_x dv_x dA dt$$

$$\text{定义 } \Gamma = \frac{dN}{dA dt} = \int_0^{\infty} g(v_x) v_x dv_x = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \text{ 则 } \Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

例:  $P_0$  的容器壁上开了  $\Delta A$  的洞, 何时压强降低为  $\frac{1}{2} P_0$ ?

设  $t$  时容器内分子数为  $N$ , 则  $dN = -\Gamma \Delta A dt = -\frac{1}{4} n \bar{v} \Delta A dt$

$$\frac{dN}{N} = -\frac{\bar{v}}{4V} \Delta A dt = \frac{dP}{P}, \quad \Delta t = \frac{4V}{\bar{v} \Delta A} \ln 2$$

扩散法分离同位素, 设同位素丰度  $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ,  $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ , 且  $m_1 < m_2$ .

分离系数,  $\alpha = \frac{f_1 n_2}{f_2 n_1}$  对于  $^{235}\text{U}$  与  $^{238}\text{U}$  的分离,  $\alpha = 1.00429$ .

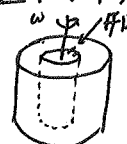
反应堆 (0.71%  $\rightarrow$  3%) 反应次数  $\nu \approx 3.37 \times 10^2$

核武器 (0.71%  $\rightarrow$  90%)  $\nu \approx 1.31 \times 10^3$

星体周围大气稳定性,  $K = \frac{v_e}{\sqrt{v}} = \sqrt{\frac{2GM_0 m}{3R_0 kT}}$

$K > 10$  时, 大致不逃逸

麦克斯韦速率分布实验检验



1920, 斯特恩实验.

测撞击位置与小口的偏离,  $\nu = \frac{R(R-r)\omega}{L}$

1955, 密勒-库士实验.

调节  $\omega$  来选择分子速率  $\frac{v}{v_p} = \frac{\omega}{\phi}$

扩散时分子源温度会下降, 需要加热.



## 玻尔兹曼分布

有外场时分子浓度分布, 重力场为例, 设  $T = \text{const}$ , 平衡时有一定分布

$$dp = -mg dz, \text{ 将 } p = nkT \text{ 代入有 } \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz$$

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}, \text{ 等温压强公式, 温度不变假设严格成立}$$

假设一大箱气体, 上方下方速率分布应当相同, 故可由麦克斯韦分布导出玻尔兹曼分布.

推广: 取  $d^3r = dx dy dz$ ,  $dN_r = n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} d^3r$ ,  $\epsilon_p = mgz$ , 重力势能

在任意外场  $\epsilon_p = \epsilon_p(r)$ , 有  $dN_r = n_0 e^{-\frac{\epsilon_p}{kT}} d^3r$  玻尔兹曼分布律.

麦-玻分布:  $dN = dN_r \cdot F(\vec{v}) d^3v = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\epsilon_p + \epsilon_k}{kT}} d^3r \cdot d^3v$

令  $\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_k$  为总能量, 则  $dN \propto e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \rightarrow$  玻尔兹曼因子

按量子理论, 原子能级分立,  $E_n = \frac{E_1}{n^2}$

$$T = 300\text{K 时}, \frac{N_1}{N_2} = e^{-(E_2 - E_1)/kT} = e^{-394} \approx 10^{-170}$$

室温下位于基态的最多.

## 能量按自由度均分定理

双原子 质心平动  $t=3$ , 转动自由度  $r=2$ , 距离(振动)自由度  $s=1$ .

多原子,  $t=3$ ,  $r=3$ ,  $s=3N-6$

一个平动动能对应平均动能  $\frac{1}{2} kT$ .

温度  $T$  平衡态下每一个自由度平均能量  $\frac{1}{2} kT$ , 能量中每一个平方项, 对应一个  $\frac{1}{2} kT$  的平均能量.

适用于任何符合统计规律的体系, 振动  $\epsilon_v = \epsilon_p + \epsilon_k = kT$

## 理想气体内能

系统内各重形式能量之和为内能

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

相互作用势能  $\epsilon_{pij}$

$$U = N(\bar{\epsilon}_k + \bar{\epsilon}_{pot}) + \sum_{i,j} \epsilon_{pij} = U(T, V)$$

由  $T$  决定 由  $V$  决定

理想气体  $\epsilon_{pij} = 0$ ,  $U = U(T)$

$$\text{平动 } \epsilon = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

$$\text{转动 } \epsilon = \frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}I\dot{\varphi}^2 + \frac{1}{2}I\dot{\psi}^2$$

$$\text{振动 } \epsilon = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}v^2$$

$$\text{平均能量 } \frac{\int \frac{1}{2}I\dot{\theta}^2 e^{-\epsilon/kT} d\dot{\theta}}{\int e^{-\epsilon/kT} d\dot{\theta}} = \frac{1}{2}kT$$

$$\text{一些积分 } I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\text{取能量平均 } \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv = g(m)$$

$$\frac{d}{dm} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT} dv = g'(m)$$

$$\text{定体摩尔热容 } C_{v,m} = (\frac{\partial U}{\partial T})_v \quad \text{理想气体 } C_{v,m} = \frac{1}{2}R(t+r+2s)$$

与实验不符. 由量子理论, 能级分立, 平动能级连续, 转动能级间隔小 ( $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ eV}$ ).

振动能级间隔较大. 一般情况, 振动能级极少跃迁, 振动自由度冻结, 分子刚性.

没有连续过渡物质才真正可能有层次.

$$\text{对刚性分子 } \bar{\epsilon} = \frac{1}{2}kT = \begin{cases} \frac{3}{2}kT & \text{单} \\ \frac{5}{2}kT & \text{双} \\ \frac{7}{2}kT & \text{多} \end{cases}$$

温度极低时, 转动自由度冻结, 平动也可能冻结, 热容量会变化.

固体内能和热容 固体中粒子排成晶格点阵, 只有振动.

$$\text{杜隆-珀替定律 } U_m = 3RT, \quad C_v = 3R$$

与实验不完全相符.

## 气体内的输运过程

### 气体分子的平均自由程

碰撞在分子运动中最活跃的因素, 非平衡 碰撞 平衡.

平均碰撞频率  $\bar{z}$ : 单位时间内一个气体分子与其它分子碰撞次数.

平均自由程  $\bar{\lambda}$ : 气体分子在相邻两次碰撞间平均路程.  $\bar{\lambda} = \frac{V}{z}$

理想气体: 一种分子, 分子视为直径  $d$  的刚球, 以平均相对速度  $\bar{u}$  运动

$\sigma$ : 碰撞截面,  $\sigma = \pi d^2$

$$\bar{z} = \sigma \bar{u} n = \pi d^2 n \bar{u}$$

碰撞夹角  $\theta$  有各种可能   $\theta = 90^\circ \rightarrow \bar{u} = \sqrt{2}v$

$$\bar{z} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v}$$

$$\text{平均自由程 } \bar{\lambda} = \frac{V}{z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad p = nkT, \quad \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \propto \frac{T}{p}$$

$$T = 273 \text{ K 时 } p = 1 \text{ atm 时, } \bar{\lambda} = 7 \times 10^{-8} \text{ m} \quad \bar{z} \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$p \sim 10^{-7} \text{ atm 时, } \bar{\lambda} = 0.7 \text{ m (灯管内)}$$

$$p \sim 10^{-11} \text{ atm } \bar{\lambda} = 7 \times 10^3 \text{ m (几百公里高空)}$$

为什么多原子分子在碰撞中可视为球形

$$\frac{1}{2}I\bar{\omega}^2 = \frac{1}{2}kT$$

$$\bar{\omega} \approx \sqrt{\bar{\omega}^2} = \sqrt{\frac{kT}{I}}$$

$$T = 300 \text{ K 时, } H_2 \quad \bar{\omega} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$O_2 \quad \bar{\omega} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

$\bar{\omega} \gg \bar{z}$ , 故可视为球形

气体分子自由程分布 假设飞行单位长度发生碰撞的概率为  $K$ , 飞过  $x$  后还没碰撞的分子数为  $N(x)$

$$\text{则 } dN(x) = -N(x)K dx \quad N(x) = N(0)e^{-Kx}$$

$$f(\lambda) d\lambda = [N(\lambda) - N(\lambda + d\lambda)] / N(0) = K e^{-K\lambda} d\lambda$$

$$f(\omega) = K e^{-K\lambda}$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{K}, \quad f(\omega) = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\lambda/\bar{\lambda}}$$

$$\bar{\lambda}(\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2) = \bar{\lambda} + \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_1/\bar{\lambda}} - \lambda_2 e^{-\lambda_2/\bar{\lambda}}}{e^{-\lambda_1/\bar{\lambda}} - e^{-\lambda_2/\bar{\lambda}}}$$

如何计算相对速度分布

$$\phi(\bar{u}) d^3\bar{u} = \iiint_{\substack{\vec{v}_1, \vec{v}_2 \in \vec{u}, \vec{u} \in d^3\vec{u}}} F(\vec{v}_1) F(\vec{v}_2) d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}_2 = \iiint F(\vec{v}_1) + F(\vec{v}_1 + \vec{u}) d^3\vec{v}_1 d^3\vec{u} \sim e^{-\frac{m\bar{u}^2}{2kT}} d^3\vec{u}$$

$$\phi(u) = \int \delta(\vec{v}_1 - \vec{v}_2 + \vec{u}) f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2) d^3\vec{v}_1 d^3\vec{v}_2$$

对  $a_1, \dots, a_n, \dots$  分别对应  $\epsilon_1, \dots, \epsilon_n, \dots$  的体系.

$$\sum a_i = N, \quad \sum \epsilon_i = E, \quad \text{共有 } \frac{N!}{\prod a_i!} \text{ 种可能性, 会存在“最大的”可能性.}$$

若有最大可能性  $a_i \propto e^{-\beta \epsilon_i}$  热力学  $\beta = \frac{1}{kT}$

## 统计物理-量子统计

有多个能级  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n, \dots$  对应简并度  $g_1, g_2, \dots, g_n, \dots$

若有  $N$  个粒子  $N$  则求每个能级有几个粒子  $a_1, \dots, a_n, \dots$

有多少种可能性  $W(\{a_n\}) = \frac{N!}{\prod a_n!} \prod g_n^{a_n}$   $\sum a_n = N, \sum a_n \epsilon_n = E$

要找一概率最大的态  $\ln W = \ln N! + \sum a_n \ln g_n - \sum \ln a_n! + \alpha(\sum a_n - N) + \beta(\sum a_n \epsilon_n - E)$

$\frac{\partial \ln W}{\partial a_n} = 0$   $\ln n! \approx n(\ln n - 1) \approx n \ln n$  得  $a_n = g_n e^{-\epsilon_n \beta}$

对费米子 对  $g_n$  中放  $a_n$  个格子 则有  $C_{g_n}^{a_n} = \frac{g_n!}{a_n!(g_n - a_n)!}$

$W = \prod \frac{g_n!}{a_n!(g_n - a_n)!}$  得到分布  $a_n = \frac{g_n}{e^{\beta \epsilon_n} + 1}$

取  $\beta = \frac{1}{kT}$  当  $T \rightarrow 0$  时 将底下的能级填满

即使  $T \rightarrow 0$  仍有很多粒子在较高能级 且很难激发到更高能级

$\epsilon_F$  为费米能级  $\epsilon_F \gg kT$

若高出一个电子  $e^-$  产生空穴 会有很多电子向下跃迁

对玻色子  $W = \prod \frac{(g_n + a_n - 1)!}{(g_n - 1)! a_n!}$

$a_n = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_n} - 1}$  所有粒子都可位于同一状态

一个粒子的特征(量子效应)会被放大  $\rightarrow$  宏观量子效应

超导: 一对电子组成的玻色子产生的凝聚

对两个能级的体系: 有时高能级会有更多粒子

一个粒子就是空间局域的一份能量 微观粒子  $\sim$  波

是一个基本的波还是激发的波?

## 输运过程的宏观规律

量子体系 能级分立 经典能量连续分布 简并度意味多少可能状态

经典简并度: 许多相同能状态有相同能量 个数不可数

经典  $(q, p)$   $E = \frac{p^2}{2m}$  相空间 6 维 相空间体积  $dp_i dq_i, i=1,2,3$

状态  $\leftrightarrow$  相空间体积  $g \sim \frac{\int dp_i dq_i}{h^3}$

能量壳上 相空间体积上等概率

## 输运过程的宏观规律

孤立系统中 各部分相对运动 温度差异 密度差异将逐渐消失 系统从非平衡态过渡到平衡态

平衡条件: 力学 热学 化学  $\rightarrow$  粘滞 热传导 扩散

微观机制: 分子间相互作用 — 碰撞

## 宏观规律: 粘滞

层流: 流线平行 湍流: 流线复杂 物理量时间平均值有不规则涨落

黏滞: 层流中相邻两侧流体有阻滞相互滑动的现象

牛顿黏滞定律  $d\vec{F} + d\vec{F}' = 0$   $\frac{du}{dz} = 0 \Rightarrow$  稳恒流动

稳恒不传递信息

实验表明  $f = -\eta \frac{du}{dz} S$

$\eta$  叫黏滞系数 单位  $N \cdot s \cdot m^{-2}$   $\eta$  随温度变化明显  $\Rightarrow$  研究没有结束

切向动量流密度 相邻流体转移的切向定向动量  $\frac{dp}{dt}$  (单位时间) 叫动量流

单位时间转移动量流: 动量流密度  $J_p = \frac{dp}{dt ds}$

$f = \frac{dp}{dt}$  故  $J_p = -\eta \frac{du}{dz}$

例: 两端压强差  $\Delta p$  半径  $R$  长为  $L$

$f_p = \Delta p \cdot 2\pi r dr$   $f_v = -f(r) + f(r+dr) = \eta \left( \frac{du}{dr} \right)_r \cdot 2\pi r L - \eta \left( \frac{du}{dr} \right)_{r+dr} \cdot 2\pi (r+dr) L$

$f_v = - \left[ \left( \frac{du}{dr} \right)_{r+dr} - \left( \frac{du}{dr} \right)_r \right] \eta \cdot 2\pi r L = - \left( \frac{d^2 u}{dr^2} \right) \eta \cdot 2\pi r L dr = -2\pi \eta L \left[ r \left( \frac{d^2 u}{dr^2} \right) + \left( \frac{du}{dr} \right) \right] dr = -2\pi \eta L \frac{d}{dr} \left( r \frac{du}{dr} \right) dr$

力学平衡  $f_p = f_v$   $d \left( r \frac{du}{dr} \right) = - \frac{\Delta p}{4\eta L} r dr$

$\frac{du}{dr} = - \frac{\Delta p}{4\eta L} r + \frac{C}{r}$   $\left. \frac{du}{dr} \right|_{r \rightarrow 0} = 0$   $C = 0$

$u = - \frac{\Delta p}{8\eta L} r^2 + C_2$   $u(R) = 0$   $C_2 = 0$   $u(r) = \frac{\Delta p}{4\eta L} (R^2 - r^2)$

$Q = \int_0^R u(r) \cdot 2\pi r dr = \frac{\pi \Delta p}{8\eta L} R^4$

扩散规律 热运动使粒子由高密度迁到低密度

Fick 扩散定律 单位时间通过面积  $S$  的质量  $J_m = -D \frac{dp}{dz} S$   $D$  为扩散系数 单位  $m^2 s^{-1}$

例: 扩散系数  $D$  求左侧  $CO$  分压随  $t$  的变化 设左右  $CO$  数密度

$n_1, n_2$  则  $\frac{dn_2}{dt} = -D \frac{p_2 - p_1}{L} S$

$n_{12} = p_{12} N_A \mu_{CO} = \frac{M_{12} N_A}{V \mu_{CO}}$

$\frac{dn_2}{dt} = -D \frac{n_2 - n_1}{L} S$   $n_0 = n_1 + n_2$

$\frac{dn_2}{n_1 - n_0} = - \frac{DS}{LV} dt$   $n_1 = \frac{n_0}{2} (1 + e^{-\frac{2DS}{LV} t})$   $p_1 = \frac{p_0}{2} (1 + e^{-\frac{2DS}{LV} t})$

热传导规律 热运动导致温度从高温传向低温 (传导)

辐射: 光子气体热运动

对流: 系统宏观运动 流体吸热流到别处释放热量

傅立叶传导定律 单位面积热流量  $h = -k \frac{dT}{dz}$

$k$  为导热系数 单位  $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

例: 单位长度为电阻为  $R$ , 通电流  $I$ , 器壁导线温差  $\Delta T$

$$H = -k \frac{dT}{dz} \cdot 2\pi r L \quad \text{稳态时, } H \text{ 处处相等.}$$

$$dT = -\frac{H}{2\pi k r} \frac{dr}{r} \quad H = I^2 R L \quad k = \frac{I^2 R L n k}{2\pi \Delta T}$$



气体中输运现象微观解释.

基本假设: 气体足够稀薄, 不考虑三分子碰撞, 分子平均自由程公式有效. 气体中任取一小单元.

内部平均自由程有效.  $(kV)^2 \gg \lambda \gg d$ .

局部平衡假设. 气体宏观非平衡, 局部可近似看成平衡态.

$$\lambda \left| \frac{dT}{dz} \right| \ll T, \quad \lambda \left| \frac{dv}{dz} \right| \ll v, \quad \lambda \left| \frac{dn}{dz} \right| \ll n$$

输运过程中的流.  $\Delta t$  穿过  $\Delta S$  的平均粒子数  $\Delta N = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t$

$$\text{物理量分布 } Q(z). \quad \Delta Q_{A \rightarrow B} = \left( \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot q \right)_A - \left( \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t \cdot q \right)_B$$

$$J_{A \rightarrow B} = \frac{\Delta Q_{A \rightarrow B}}{\Delta t} = \left[ \left( \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot q \right)_A - \left( \frac{1}{6} n \bar{v} \cdot q \right)_B \right] \Delta S \Delta t, \text{ 假设分子都以 } \bar{v} \text{ 运动. 忽略分子温度差异.}$$

分子穿过  $\Delta S$  前最后一次碰撞距  $\Delta S$  为  $\alpha \lambda$  处

分子一次碰撞就得到其处平均  $q$  值.

$$J_{A \rightarrow B} = \frac{\bar{v}}{6} [(nq)_{z_0 - \alpha \lambda} - (nq)_{z_0 + \alpha \lambda}] \Delta S = \frac{\bar{v}}{6} \frac{d(nq)}{dz} \bigg|_{z=z_0} (-2\alpha \lambda) \Delta S = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(nq)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \lambda \Delta S$$

一般取  $\alpha = 1$

输运系数的推导 黏滞  $\eta = m u$ .  $J_p = -\frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \lambda \frac{dv}{dz} \Delta S$

$$\eta = \frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \lambda = \frac{\alpha}{3} \frac{m}{V} \frac{\bar{v}}{\bar{v}} = \frac{2\alpha}{3} \frac{m}{V} \frac{\bar{v}}{\bar{v}} \propto T^{\frac{1}{2}}$$

热传导.  $J_E = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(nm C_V T)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \lambda \Delta S = -\frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \lambda C_V \frac{dT}{dz} \Delta S$

$$k = \frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \lambda C_V = \frac{\alpha}{3} \frac{m}{V} \frac{\bar{v}}{\bar{v}} \propto T^{\frac{1}{2}}$$

扩散  $J_m = -\frac{\alpha}{3} \bar{v} \lambda \frac{dn}{dz} \Delta S$

$$D = \frac{\alpha}{3} \bar{v} \lambda \propto T^{\frac{1}{2}}. \quad D = \frac{2\alpha}{3} \frac{(kT)^{\frac{1}{2}}}{(m\lambda)^{\frac{1}{2}}}$$

黏度系数, 热导率和扩散系数的关系.

$$\frac{k}{\eta} = \frac{C_V}{m} \quad \frac{\rho D}{\eta} = \frac{C_V}{m}$$

$$\frac{\rho D}{\eta} = 1.2 \quad \frac{k}{\eta} = 2.5$$

与实验有偏差: 分子不是钢球, 分子直径  $d = d(T)$ .

气温升高, 碰撞有效截面降低  $\sigma \propto T^{-(0.2 \sim 0.3)}$

稀薄气体的输运现象

通常气体  $\lambda \sim 10^{-7} \text{ m}$ .  $\bar{v} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$

稀薄气体必须考虑与器壁的相互作用.

$$\bar{v}_i = \bar{v}_{pp} + \bar{v}_{pw}$$

pp: 分子间, pw: 分子与器壁.

$$\frac{1}{\lambda_i} = \frac{\bar{v}_{pp}}{\bar{v}} + \frac{\bar{v}_{pw}}{\bar{v}} = \frac{1}{\lambda_{pp}} + \frac{1}{\lambda_{pw}}$$

若器壁尺度为  $L$ , 则  $\lambda_{pw} = L$ .  $\lambda_{pp} = \lambda$ .

真空近似.  $p \rightarrow 0$ .  $\lambda \rightarrow \infty$ .  $\lambda_i \rightarrow L$ .

$$\text{粘滞过程. } \eta = \frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \lambda = \frac{2\alpha}{3} \frac{m}{V} \bar{v} \lambda \propto \sqrt{\frac{m}{kT}}$$

对导热系数推导的修正.

$$J_E = -\frac{\alpha}{3} \frac{d(\bar{v} n m C_V T)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \lambda \Delta S, \text{ 而 } p \text{ 在界面处不变, 故 } nT = \text{const}$$

$$= -\frac{\alpha}{3} \frac{d(\bar{v} n T m C_V)}{dz} \bigg|_{z=z_0} \bar{v} \lambda \Delta S = -\frac{\alpha}{3} \rho \bar{v} \lambda C_V \frac{dT}{dz} \Delta S.$$

问题: 从非平衡到平衡是如何实现的.

时间在其中是非常重要的量.

$$(q, p), (\vec{r}, \vec{v}).$$

取相空间体积元  $d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}$ , 讨论  $[f(\vec{r}, \vec{v}, t + \Delta t) - f(\vec{r}, \vec{v}, t)] d^3 \vec{r} d^3 \vec{v}$

想研究  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  的性质.  $[f(\vec{r}, \vec{v}, t + \Delta t) - f(\vec{r}, \vec{v}, t)] d^3 \vec{r} d^3 \vec{v} = \frac{\partial f}{\partial t} d^3 \vec{r} d^3 \vec{v} \Delta t$ .

$\frac{\partial f}{\partial t}$  来源于分子运动和碰撞.  $\frac{\partial f}{\partial t} \bigg|_d + \frac{\partial f}{\partial t} \bigg|_c$  ①

$$\frac{\partial f}{\partial t} \bigg|_d = \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} f \right) + \left( \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \cdot \vec{F} f \right) \quad \vec{F} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \vec{r}} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \frac{\partial \Phi}{\partial y} - \frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} \bigg|_d = \left( \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \right) \text{ (即使电磁力, 也有 } \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \vec{v} = 0 \text{, 定义 } \vec{F} = \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{r}})$$

碰撞  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$

$$\vec{v}_1' = \vec{v}_1 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}] \vec{n} \quad \vec{v}_2' = \vec{v}_2 - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot \vec{n}] \vec{n}$$

$$\text{反方向碰撞 } \vec{v}_1 = \vec{v}_1' + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2' - \vec{v}_1') \cdot (-\vec{n})] (-\vec{n}) \quad \vec{v}_2 = \vec{v}_2' - \frac{2m_1}{m_1 + m_2} [(\vec{v}_2' - \vec{v}_1') \cdot (-\vec{n})] (-\vec{n})$$

即存在反碰撞. 正反碰撞不停发生(平衡时). 正反碰撞不一样多(不平衡时).

正碰次数.  $d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{v}_2 f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)$ .

反碰次数  $d^3 \vec{v}_1' d^3 \vec{v}_2' f(\vec{r}, \vec{v}_1', t) f(\vec{r}, \vec{v}_2', t)$ .

$\frac{\partial f}{\partial t} \bigg|_c = \int [f_1' f_2' - f_1 f_2] \Lambda d^3 \vec{v}_1$ .  $\Lambda$  为依赖于碰撞表面等的函数.

$f_i = f(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ . 代入 ①  $\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \int [f_1' f_2' - f_1 f_2] \Lambda d^3 \vec{v}_1$ . 玻尔兹曼微分积分方程

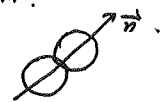
H 函数  $H \equiv \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) \ln f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3 \vec{v} d^3 \vec{r}$ . 有  $\frac{dH}{dt} \leq 0$

$$\frac{dH}{dt} = - \int (1 + \ln f_1) (f_1 f_2 - f_1' f_2') d^3 \vec{v}_1 d^3 \vec{v}_2 d^3 \vec{r} \Lambda$$

H 达到最小时.  $f_1 f_2 = f_1' f_2'$ , 即平衡(且为细致平衡)

守恒量  $\ln f_1 + \ln f_2 = \ln f_1' + \ln f_2'$ .  $\ln f$  碰撞动能守恒.  $\ln f$  为动能.  $f \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$

我们不知道两个格子的关联. 即  $F(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_2, t)$





对碰撞项的讨论:  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$  则能动能守恒无法确定所有解. (需要方向)

$j(\theta, \varphi)$  出去的粒子数  $n(\theta, \varphi) = j d\Omega \sigma(\theta, \varphi)$ ,  $j$ : 单位时间单位面积粒子数

$\sigma(\theta, \varphi)$ : 截面  $\sigma = \frac{1}{j} \frac{dn}{d\Omega}$   $\sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')$  有对称性

$\sigma$  时间反演对称.  $\sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = \sigma(-\vec{v}_1, -\vec{v}_2 | -\vec{v}_1', -\vec{v}_2')$ . 即逆过程

$\sigma$  反碰撞.  $\vec{v}_1 \rightarrow -\vec{v}_1, (\vec{v}_1', \vec{v}_2') \rightarrow (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$

$$\sigma(\vec{v}_1', \vec{v}_2' | \vec{v}_1, \vec{v}_2) = \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \quad t \text{ 时刻 } f(\vec{r} - \vec{v}dt, \vec{v} - \vec{v}dt, t) \text{ 在 } t+dt \text{ 时进入 } d\vec{r}d\vec{v}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d = -\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} - \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}}$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c$$

碰撞项: 谁会碰撞.  $\vec{v}_1: d\vec{v}_1$ .  $j_{out}$ : 撞出去的. 假设: 气体稀薄无外场. 混沌

$\vec{v}_2$  的分子数  $\int_{V_{D_2}} f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) d^3\vec{v}_2 |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \sigma d\Omega \leftarrow$  流入.

out:  $f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \int_{V_{D_2}} f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) d^3\vec{v}_2 \sigma |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| d\Omega$

in:  $\vec{v}_1, \vec{v}_2$  撞回来 碰撞前后相对速度不变.  $d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \int_{V_{D_2}} \int_{V_{D_1}} [f(\vec{r}, \vec{v}_1', t) f(\vec{r}, \vec{v}_2', t) - f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)] d\vec{v}_1' d\vec{v}_2' \sigma(\vec{r}) d\Omega$$

$$H = \int f \ln f d\vec{r} d\vec{v}$$

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int \int [f_1 f_2' - f_1' f_2] (f_1 f_2' - f_1' f_2) u \sigma d\Omega d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{r} \leq 0$$

$$\text{平衡 } \ln f_1 + \ln f_2 = \ln f_1' + \ln f_2' \quad f = a_0 + a_1 m v_x + a_2 m v_y + a_3 m v_z + \frac{1}{2} a_4 m v^2 = \frac{b m}{2} [(\vec{v} - \vec{v}_0)^2]$$

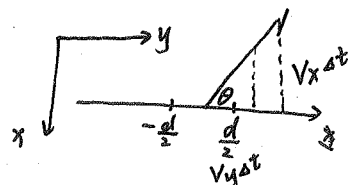
$$\text{平衡 } \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = 0. \quad f = f_0(\vec{r}) e^{-\frac{1}{2} \frac{m(\vec{v} - \vec{v}_0)^2}{kT}} = C e^{-\frac{u + \frac{1}{2} m(\vec{v} - \vec{v}_0)^2}{kT}}$$

若  $f$  与  $f_0$  差的不大, 则以  $e^{-\frac{1}{2} \frac{m(\vec{v} - \vec{v}_0)^2}{kT}}$  趋于 0.

泄流的一般情形  $f(\vec{r}, \vec{v}, t) = n(\vec{r}) f(\vec{v})$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \approx \vec{v} \cdot \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial \vec{r}} = v_x \frac{dn(x)}{dx}$$

$$t \rightarrow t + \Delta t. \quad y: v_y t \sim v_y(t + \Delta t). \quad n(y) dy = n$$



## 热力学第一定律

热力学 以实验为基础

热力学过程

过程任一时刻非平衡态.

引入准静态过程: 系统每一时刻无限接近平衡态, 过程由一系列平衡态组成

无限缓慢变化

引入弛豫时间. 平衡破坏  $\xrightarrow{\tau}$  恢复平衡.

$\Delta t \gg \tau$ , 可视为准静态过程

压强  $p = \frac{F}{A}$ . 气缸长度  $\sim 10^{-1} \text{ m}$ .  $\vec{v} \sim 10^3 \text{ m/s}$   $\tau_p \sim 10^{-5} \text{ s}$ .

准静态过程可用过程曲线表示

改变系统状态的方法: 做功. 传热

功 体积功  $dA = p dV$   $d$  表示与过程有关.

$A$ : 对外做功.  $W$ : 对内做功.  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

摩擦功  $dA = f dL$ . 电流功  $dA = U dq = UI dt$ .

微观: 分子规则运动能量 碰撞  $\rightarrow$  分子无规则运动能量.

内能: 气体任意两状态都可由绝热做功连接

实验表明  $A_{绝I} = A_{绝II}$ .

定义内能  $U_2 - U_1 = A_{绝热 I \rightarrow 2}$

$U$  — 状态量.  $U = U(T, V)$ . 理想气体  $U = U(T)$ .

内能包括: 分子热运动动能. 势能. 分子原子内能. 电磁功能

理想气体  $U_{理} = \frac{5}{2} R(T_2 - T_1)$ .

## 热力学第一定律

热量: 通过温度差传递的能量. 传热不作功  $Q = U_2 - U_1$ .

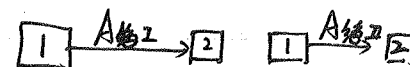
微观: 分子无规则运动的能量 碰撞 高温物体到低温物体.

热力学第一定律  $dQ = dU + dA$ . 能量守恒.

第一类永动机不存在.

热现象中能量转化与守恒的定律. 对非准静态过程仍成立.

热容. 焓



热容: 系统升高1度吸收的热量  $C = \frac{dQ}{dT}$

定体热容量  $C_v = (\frac{dQ}{dT})_v$  定压热容量  $C_p = (\frac{dQ}{dT})_p$

摩尔热容量  $C_m = \frac{1}{\nu} (\frac{dQ}{dT})$

定体热容与内能  $dA=0, dQ=dU, C_v = (\frac{\partial U}{\partial T})_v$

$$dU = C_v dT = \nu C_{v,m} dT \quad \text{若 } C_{v,m} = \text{const} \quad \Delta U = \nu C_{v,m} \Delta T$$

定压热容与焓  $H(T,p) = H(T)$  (理想气体)

$$H = U + pV \quad C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p$$

迈耶公式理想气体  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$

$$\text{定义 } \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \quad C_{v,m} = \frac{1}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

大的范围  $\gamma$  与  $T$  有关.



绝热过程  $dQ=0$

$$pV^\gamma = \text{const.} \quad \text{绝热线比等温线陡.}$$

$$A = \frac{1}{\gamma-1} [p_1 V_1 - p_2 V_2]$$

绝热自由膨胀  $T_1 = T_2$  可根据温度变化得到分子作用力是吸引还是排斥.

理想气体  $T_1 = T_2$ . 分子引力为主  $T_2 < T_1$ . 分子斥力为主  $T_2 > T_1$ .

不是等温过程. 实际上温度的变化是很小的

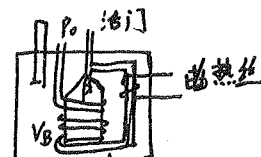
$$\text{稀薄气体 } \Delta U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV = 0 \quad \text{而 } \Delta V \neq 0 \text{ 时, } \Delta T = 0$$

$$\rightarrow (\frac{\partial U}{\partial V})_T = 0$$

Rossini 及 Frandsen 实验.

长管: 减慢出气速率.

$V_B$  内初压  $p$ , 物质的量  $\nu$ ,  $p_0$  时  $V_{m0}$ .



保证等温  $T$ . 内外平衡后  $\Delta V = \nu V_{m0} - V_B$ , 气体对外作功  $A = p_0 \Delta V$  细管

电热器传热  $Q$ .

$$\Delta U = -A + Q = U(p,T) - U(p_0,T)$$

若为等容过程  $\Delta T = \frac{V_B}{R} \Delta p$ , 上述实验  $\Delta U_T = -f(T) \Delta p$

$$\Delta U_V = C_{v,m} \frac{V_B}{R} \Delta p \quad \text{对 1 mol 空气 } \frac{\Delta U_T}{\Delta U_V} \approx 10^{-3}$$



焦耳-汤姆孙效应

节流过程: 高压气体经多孔塞流到低压一侧的稳定流动称为节流过程.

常温常压一般气体节流降温.  $H, He$  等温度上升

$T_f < T_i$ : 正效应.  $T_f > T_i$ : 负效应.

不是完全准静态, 系统对外做功  $A = p_f V_f - p_i V_i$

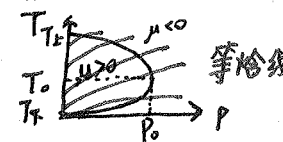
$$0 = Q = U_f - U_i + A \Rightarrow U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i$$

节流过程前后气体焓不变.

焦耳-汤姆孙系数  $\mu = (\frac{\partial T}{\partial p})_H$

理想气体不可能.

范氏气体可以.



例: 空气中的声速: 介质局部周期性压缩膨胀形成纵波

声速公式  $C_s = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$ . 标准状况.  $C_s^{ex} = 331.5 \text{ m/s}$ .

若按理想气体,  $(\frac{\partial p}{\partial \rho})_T = \frac{p}{\rho}$ , 等温  $C_s = 280 \text{ m/s}$

不按等温过程. 两中心(压缩, 膨胀)距离全. 转换时间  $\tau = \frac{1}{C_s}$ .

热传导通过热量  $Q \sim KA \frac{\Delta T}{L}$  两中心变温所需输入热量  $q \sim pA \frac{1}{C_s} \Delta T$ .

绝热条件  $\lambda \gg \frac{\gamma p}{C_s \rho}$  实际上空气满足绝热条件.

$$C_s = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = 331 \text{ m/s} \quad (\gamma \approx 1.4) \text{ 大致正确.}$$

例: 绝热指数的测量. 要测小球频率.

$$\text{大气压 } p_0, \text{ 球 } p = p_0 + \frac{mg}{S} \quad pV^\gamma = \text{const.} \quad dp = -\gamma p \frac{dV}{V}$$

$$dF = -\gamma \frac{p S^2}{V_m} dy \quad \omega = \sqrt{\frac{\gamma (p_0 + \frac{mg}{S}) S^2}{V_m}}$$

应当为绝热过程. 振动产生的波以声速传播.



绝热大气模型. 干绝热递减率 (DALR).

$$(p+dp)S + mgnSdz = pS \quad dp = -mgndz.$$

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{p}{T} \quad \frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{M_m g}{R} \approx -10 \text{ K/km}$$

饱和绝热递减率. 大气中水汽, 气含量  $\sim 3\sim 4\%$ . 高空时影响较大.

摩尔汽化热  $\Lambda_0$ . 大气中水汽  $\nu_0$ .  $C_0 = \frac{\nu_0}{\nu}$ .

$$-\Lambda_0 d\nu_0 = p dV + C_0 dT \quad p dV + V dp = \nu R dT.$$

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{1}{R+C_{v,m}} \left( \frac{M_m g}{R} + \frac{\Lambda_0}{R} \frac{d\nu_0}{dz} \right)$$

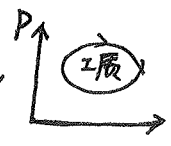
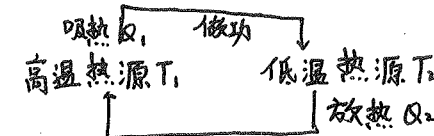
$$\frac{dp}{dz} = -mgndz \quad \frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma-1}{\gamma} \left( \frac{M_m g}{R} + \frac{\Lambda_0}{R} \frac{d\nu_0}{dz} \right)$$

梵风效应.



循环过程.  $\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

$\eta_{\text{蒸汽机}} \sim 10\%$ .  $\eta_{\text{内燃机}} \sim 20\sim 30\%$



卡诺循环. 工质只和两个恒温热库交换热量的准静态. 无摩擦的循环.

对理想气体工质. 等温过程.  $1 \rightarrow 2: Q_1 = A_1 = URT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$3 \rightarrow 4: |Q_2| = |A_2| = URT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \eta_c = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\text{绝热过程} \quad T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \eta_c \text{ 与 } M, p, V, \text{ 气体种类都无关}$$

实际上一般提高  $T_1$  来提高效率. 实际效率 < 理论效率的原因: 非卡诺. 非准静态. 摩擦

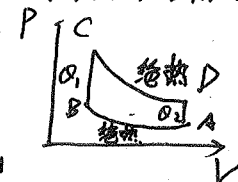
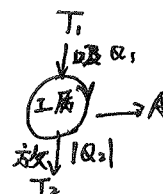
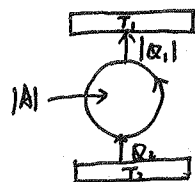
奥托循环 1874年 四冲程内燃机

$$\text{绝热过程} \quad T_A V_1^{\gamma-1} = T_B V_2^{\gamma-1} \quad T_C V_2^{\gamma-1} = T_D V_1^{\gamma-1}$$

$$Q_1 = C_V(T_C - T_B) \quad Q_2 = C_V(T_D - T_A) \quad \eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

若  $C_V$  随  $T$  变化,  $\eta$  也会改变.  $\eta$  与工质存在一定依赖.  $r = \frac{V_2}{V_1}$  压缩比

致冷循环 致冷系数  $w = \frac{Q_2}{|A|}$  卡诺致冷机  $w_c = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$



## 热力学第二定律

### 热力学第二定律

自然过程方向的定律.

开氏表述: 其唯一效果是热量全部转变为功的过程是不可能的.

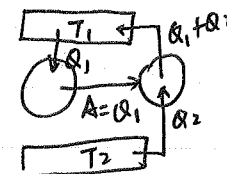
第二类永动机不可制成

克氏表述: 热量不能自动地从低温物体传向高温物体

两种表述等价性

若克氏成立, 开氏不成立, 由右图矛盾.

反之亦然.



热现象过程的不可逆性.

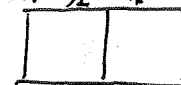
自然过程的方向. ~~过程的唯一效果~~. 热功转换. 热传导. 气体扩散.

不可逆过程相互依存.

热力学第二定律的统计意义

热力学概率: 自发过程方向性从微观看是大量分子无规运动的结果. 左 右

分子数左右分布称为宏观态. 具体分子左右分布称为微观态



某宏观状态包含的微观状态数  $\Omega$  叫热力学概率. 微观态等概率.

平衡态  $\Omega_{\text{平}} = \Omega_{\text{max}}$  非平衡态 自发 平衡态

系统内部过程总由热力学概率小的宏观态向概率大宏观过渡.

只适用于大量分子的系统

有序运动  $\rightarrow$  热运动 热传导: 速度分布无序性增加.

自由膨胀: 空间分布无序性增加.

卡诺定理. 可逆过程: 其结果可以被完全消除的过程 (准静态. 无摩擦)

若一个过程进行时. 如果使外界条件改变一无穷小量. 这个过程可以反向进行 (其结果是系统和外界能同时回到初态). 此过程可逆

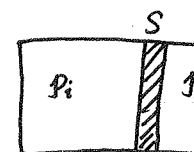
如: 推活塞  $P_i S + f_r S = (P_f + \Delta) S$ ,  $\Delta$  为一个无穷小.

这是准静态过程.

若为可逆过程,  $f_r = 0$ . 则  $P_i = P_f + \Delta$ , 反向推.

即外界改变一个无穷小就能反向.

如: 左图不可逆. 取一系列  $100^\circ\text{C} - \Delta, 100^\circ\text{C} - 2\Delta \dots$



一步一步降温, 则为可逆过程.

可逆过程需要仔细设计, 必然可以沿路径反向进行

卡诺定理.

每个等式背后都有一个不等式.

卡诺循环是一个可逆过程.

工作在相同温度的高、低温热库间一切可逆机效率都相等

与工作物质无关  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ .

工作在相同高低温热源之间不可逆机效率不大于可逆机

$\eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}}$ .

证明: 两可逆机, 一个正转  $N$  个, 一个反转  $N'$  个

$NQ_2 = N'Q_2'$  热  $= NA - N'A' \leq 0$

$A = \frac{1}{T_1} Q_1$   $A' = \frac{1}{T_2} Q_2'$  故  $\eta \leq \eta'$

同理  $\eta' \leq \eta$ , 故  $\eta = \eta'$ .

任意可逆循环效率:  $T_1$ : 最高温,  $T_2$ : 最低温.

用  $a'b'$  代替  $ab$  令  $\Delta A_{aa'b'b} = \Delta A_{ab}$ , 即两过程功一样

$\eta_i = 1 - \frac{T_2}{T_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$   $\eta = \frac{\sum \Delta A_i}{\sum \Delta Q_i} = \frac{\sum \eta_i \Delta Q_i}{\sum \Delta Q_i} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

热力学温标

可以利用卡诺定理定义热力学温标.

$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$  测热量比  $\rightarrow$  温度比

令  $T_3 = 273.16 \text{ K}$ , 可以得到  $T$

证明:  $\frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \eta = f(\theta_1, \theta_2)$   $\frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_1, \theta_3)$   $\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_2, \theta_3)$

$f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1, \theta_3) \frac{f(\theta_2, \theta_3)}{f(\theta_3, \theta_1)} = \frac{\psi(\theta_2)}{\psi(\theta_1)}$

$\psi$  的具体形式对应一种温标.

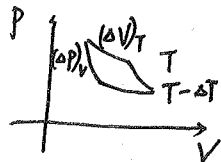
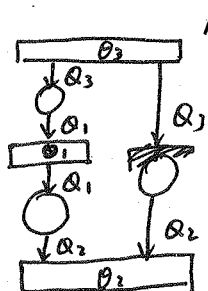
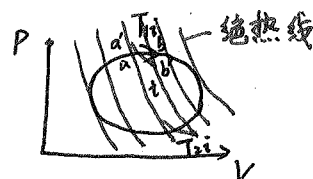
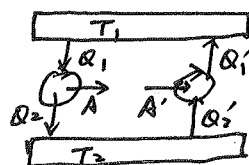
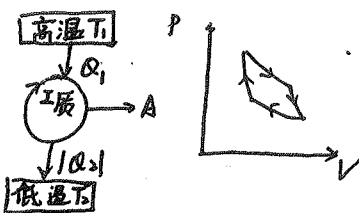
应用卡诺定理的例子

证明:  $(\frac{\partial U}{\partial T})_T = T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P$

$P_A = P$   $P_B \approx P + (\frac{\partial P}{\partial T})_T (\Delta T)$

$\Delta Q_{AB} \approx P(\Delta V)_T + (\Delta U)_T$  此微小卡诺循环效率  $\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta A}{\Delta Q_{AB}}$ .

$[P(\Delta V)_T + (\Delta U)_T] \Delta T = (\Delta U)_T (\Delta V)_T$



范德瓦耳斯气体  $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{R}{V-b}$

$du = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + \frac{a}{V^2} dV = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$

$U(T, V) - U(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T C_V dT - a(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0})$

熵 反应过程的方向.

克劳修斯不等式 对任意可逆过程

$\eta_i = 1 - \frac{T_{2i}}{T_{1i}} = 1 - \frac{1}{T_{1i}} \frac{\Delta Q_{2i}}{\Delta Q_{1i}} = 1 + \frac{\Delta Q_{2i}}{\Delta Q_{1i}}$

$\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$   $\sum_{i=1}^n (\frac{\Delta Q_{1i}}{T_{1i}} + \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}}) = 0$   $\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_{2i}}{T_{2i}} = 0$

$n \rightarrow \infty, \oint_R \frac{dQ}{T} = 0$

$R$  代表可逆循环.

故存在一个与过程无关的量,  $S_2 - S_1 = \Delta S$ , 只与状态有关. 熵增量.

$S$  称为熵. 单位: J/K. 可逆元过程  $dS = \frac{dQ}{T}$ ,  $TdS = dQ$

即, 可逆过程  $TdS = dU + PdV$ . 可逆绝热过程  $dS = 0$  - 等熵过程.

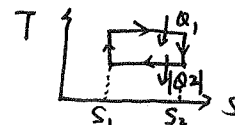
理想气体熵公式  $TdS = C_{V,m} dT + PdV$

$dS = \frac{C_{V,m} dT}{T} + R \frac{dV}{V}$   $C_{V,m} = \text{const}$  时  $S_2 - S_1 = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$

即设计一个可逆过程.  $S(T, V) = \nu C_{V,m} \ln T + \nu R \ln V + S_0$

熵图. 示热方便

$Q = TdS$ , 对卡诺循环



$Q_1 = T_1(S_2 - S_1)$

$Q_2 = T_2(S_2 - S_1)$   $\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

熵增加原理.

克劳修斯不等式  $\eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

$\eta_{\text{不可逆}} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$  有  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

任意不可逆过程  $\oint_R \frac{dQ}{T} < 0$  对一般循环  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

熵增加原理.  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

$\int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T} + \int_{(2)}^{(1)} \frac{dQ}{T} < 0$   $S_2 - S_1 > \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}$   $dS > (\frac{dQ}{dT})_{\text{可逆}}$

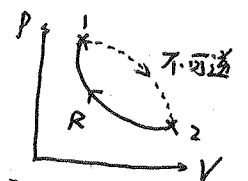
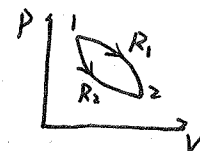
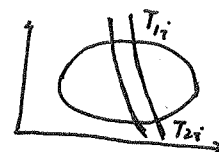
不可逆绝热过程,  $\Delta S > 0$ , 孤立系统进行的所有过程  $\Delta S \geq 0$

孤立系统内一切过程熵不会减少

孤立系统由非平衡态向平衡态过渡时,  $S$  增加. 最终平衡态一定是  $S = S_{\text{max}}$  的平衡态.

非平衡态的熵?

$S = \sum S_i$ , 每一个小块为平衡态, 熵为广延量, 可以相加.



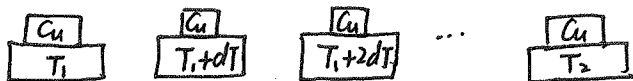
熵给出孤立系统中过程进行的方向和限度, 熵增加定律为热力学第二定律数学表示.

熵的计算: 熵是状态的函数, 可在任一可逆过程计算.

$$\Delta S = \int_0^{(1)} \frac{dQ}{T}$$

例如: 铜块.  $m, T_1$ , 比热  $c$ . 水:  $T_2 < T_1$

过程不可逆. 设计一个准静态可逆过程.



$$dS_{Cu} = \frac{dQ}{T} = \frac{mc dT}{T}$$

$$\Delta S_{Cu} = mc \ln \frac{T_2}{T_1} < 0$$

水恒温吸热,  $\Delta S_w = \frac{Q_{吸}}{T_2} = \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2} > 0$

$$\Delta S_{总} = mc \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_2} \right) > 0$$

例: 1mol 理想气体绝热自由膨胀, 体积加倍.

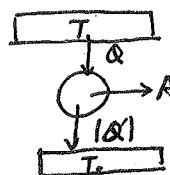
$$\Delta S = \nu R \ln 2$$

熵与能量退降. 不可逆过程总会让某些能量从能作功的形式变为不能作功的形式

$A \rightarrow Q$ . 能量退降  $E_d = |Q| = A - A'$   $E_d = T_0 \Delta S$

$T_0$  为可能找到的最低温热库.

熵增是能量退降的度量.



熵与热力学概率.

粒子按能级分布. 可分辨  $\Omega = \frac{N!}{\prod a_i!} \prod g_i^{a_i}$

最概然  $\tilde{a}_i \propto g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$

全同费米子  $\tilde{a}_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1}$

全同玻色子  $\tilde{a}_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1}$

如何用微观定义熵? 玻色子统计熵  $S = k \ln \Omega$

$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$ , 故  $S = S_1 + S_2$

熵的宏观定义和微观定义. 孤立系统进行过程  $\Omega \uparrow, S \uparrow$ .

设  $S = f(\Omega)$  由  $S$  的可加性.  $\begin{matrix} S_1, \Omega_1 \\ S_2, \Omega_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} S_1 + S_2 \\ \Omega_1 \Omega_2 \end{matrix}$

$S = S_1 + S_2$   $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$  故有  $S = f(a \ln \Omega)$   $S = a \ln \Omega$

利用理想气体等温膨胀. 位置状态数  $\propto V$

$N$  个分子位置状态数  $\Omega = W^N \propto V^N$   $S_2 - S_1 = a \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = a N \ln \frac{V_2}{V_1}$

$S_2 - S_1 = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$   $a = k$ .  $S = a \ln \Omega$

$\Omega$  越大,  $S$  越大. 越混乱. 混乱意味着“可能性”. 均匀 ≠ 混乱. 概率均匀 = 混乱

熵增加原理. 绝热自由膨胀  $V_1 \rightarrow V_2$ .  $\Delta S > 0$

熵是无序性的度量. 孤立系统熵增  $\leftrightarrow$  无序度增大.

熵密度  $s = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\Delta S}{\Delta V}$  稳定态  $0 = \frac{ds}{dt}$

内部熵产生率  $\sigma \equiv \frac{ds_i}{dt} = - \frac{ds_e}{dt}$   $\sigma = k \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right)^2 > 0$



熵与信息.

Maxwell 妖.

信息熵: 缺乏信息意味着情况不明.

事件  $i$ , 获得信息量与  $p_i$  负相关. 两事件信息可以相加.

$i$  大约为  $-\ln p_i$  信息  $H = -\sum p_i \ln p_i$  即所需的信息.

信息量上升, 系统确定性  $\uparrow$ , 无序度  $\downarrow$ .

将 2 个可能性中做出判断所需的信息为 1 bit.

$N$  种可能性中做出判断所需信息  $n = \lg_2 N = K \ln N$ .

信息熵  $S_i = -K \sum p_i \ln p_i$  信息量 = 负熵

信息熵与热力学熵差一个比例因子.  $1 \text{ bit} = k \ln 2$

信息量增加 1 bit, 至少需要  $kT \ln 2$  的能量.

假设要擦除信息.

0100101  $\rightarrow$  0000000

信息上

热力学上不可逆.

熵增. 要做功. 计算机要带走熵增.

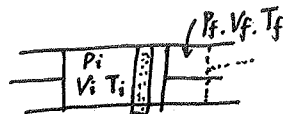
## 热力学定律的应用

物理量计算  $A = \int_{V_i}^{V_f} p dV$  准静态过程  
 $Q = \nu C_m \Delta T$  准静态,  $C_m = \text{const}$

热力学第一定律  $Q = \Delta U + A$

熵的计算: 选取可逆过程或利用理想气体熵公式

范德瓦尔斯气体节流过程



$A = \int_{V_i}^{V_f} p_i dV_i - \int_{V_i}^{V_f} p_f dV_f$   $0 = Q = U_f - U_i + A$   
 $U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i$  焦-汤系数  $\mu = (\frac{\partial T}{\partial p})_H$

理想气体 T 不变, 要用范德瓦尔斯气体模型

$pV = RT + bp - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2}$   $U(T, V) - U(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T C_V dT - a(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0})$

$dH = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV + R dT + b dp + \frac{a}{V^2} dV - \frac{2ab}{V^3} dV$

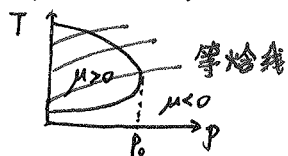
$\mu = \frac{2aV(V-b)^2 - bRTV^3}{R^2TV^3 + C_V LRTV^3 - 2a(V-b)^2}$

$V-b > 0$  判断  $\mu$  的正负号.  $\alpha = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial p})_T = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} > 0$

故  $RTV^3 - 2a(V-b)^2 > 0$ ,  $\mu$  的符号由分子决定, 即由

$\frac{2a}{V^2} - \frac{bRT}{V^3}$  决定. 吸引力重时,  $\mu > 0$ . 排斥力强时,  $\mu < 0$

$\mu > 0$  降温,  $\mu < 0$  升温.



费曼的棘轮和棘爪

左侧棘轮只能单向转. (麦克斯韦妖)

得到  $\varepsilon + L > 0$  才能旋转.  $L$  的弹簧若无耗散则无单向效果.

弹簧需要耗散. 传热. 弹簧也可以被分子碰撞打开.

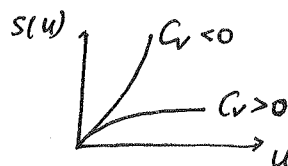
$T_1 = T_2$ . 重物下落,  $T_1$  和  $T_2$  会转, 会传热.

引力系统的热力学性质

把宇宙包括进热力学系统——热寂.

只传热的系统  $T ds = du$   $\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u}$   $\frac{1}{T} = \frac{\partial T}{\partial u} = -T^2 \frac{\partial s}{\partial u}$

由  $N$  个粒子组成的引力系统. 位力定理  $\bar{E}_k = -\frac{\bar{V}}{2}$



$U \approx M_0 c^2 + \bar{E}_k + \bar{V} = M_0 c^2 - \bar{E}_k = M_0 c^2 - \frac{3}{2} N k T$

故  $C_V < 0$  热力学不稳定, 达不到真正的平衡态.

系统损失能量(辐射. 逃逸...)

热寂说终结: 宇宙膨胀. 引力系统不稳定性.

热平衡与自由能

独立系统平衡态熵最大.  $\delta S = 0$   $\delta^2 S < 0$

体积元内近似平衡.  $\sum \Delta V_i = V$   $\sum \Delta N_i = N$   $\sum \Delta U_i(T_i, p_i) = U$   $\sum \Delta S_i(T_i, p_i) = S$

温度和体积不变. 平衡态  $\delta F = 0$   $\delta^2 F > 0$ . (系统与热源接触,  $\delta S - \frac{\delta U}{T} = 0$ ).

$\delta U = T \delta S$ . 自由能  $F = U - TS$   $F$  为广延量.

即每个小块压强不一样. 温度一样.

吉布斯函数判据:  $T, p$  不变. 对一切可能变动.  $\delta G = 0$ .  $\delta^2 G > 0$ .

$\delta(S + S_0) = 0$   $T \delta S_0 = -\delta U + p \delta V$   $\delta S - \frac{\delta U + p \delta V}{T} = 0$

$G = U + pV - TS = F + pV$

熵判据:  $p, S$  不变. 对一切可能变动.  $\delta H = 0$   $\delta^2 H > 0$ .

$T \delta S_0 = -\delta U + p \delta V$   $\delta(S + S_0) = \delta S$   $\frac{\delta U + p \delta V}{T} = 0$

内能判据:  $V, S$  不变.  $\delta U = 0$ .  $\delta^2 U > 0$

热力学关系式

对封闭系统  $dH = T ds + V dp$   $dF = -S dT - p dV$   $dG = -S dT + V dp$

对一个态  $x = x(y, z)$ .  $dx = (\frac{\partial x}{\partial y})_z dy + (\frac{\partial x}{\partial z})_y dz$

也可写为  $z = z(x, y)$ .  $dz = (\frac{\partial z}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial z}{\partial y})_x dy$

$dx = (\frac{\partial x}{\partial y})_z dy + (\frac{\partial x}{\partial z})_y [(\frac{\partial z}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial z}{\partial y})_x dy]$

$1 - (\frac{\partial x}{\partial y})_z (\frac{\partial z}{\partial x})_y = (\frac{\partial z}{\partial y})_x (\frac{\partial x}{\partial z})_y$  且  $(\frac{\partial x}{\partial y})_z + (\frac{\partial x}{\partial z})_y (\frac{\partial z}{\partial y})_x = 0$

对  $T ds = du + p dv$   $du = T ds - p dv = d(Ts) - S dT - p dv$

$d(u - Ts) = -S dT - p dv$  即  $dF = -S dT - p dv$

$d(u + pV) = T ds + V dp$  即  $dH = T ds + V dp$

$d(u - Ts + pV) = -S dT + V dp$  即  $dG = -S dT + V dp$

以上为可逆过程

$du < T ds - p dv$   $dH < T ds + V dp$   $dF < -S dT - p dv$   $dG < -S dT + V dp$

$du = T ds - p dv$   $du = (\frac{\partial u}{\partial s})_v ds + (\frac{\partial u}{\partial v})_s dv$

$$\text{故 } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$dH = TdS + Vdp \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp = TdS + Vdp$$

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

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \text{即 } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad \text{即 } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$\text{对 } ds = Mdx + Ndy. \quad \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

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

$$\text{内能公式 } ds = \frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dv \quad du = C_V dT + [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p]dv$$

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

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p - C_V = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right] = T \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right] = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$= TV \frac{\alpha^2}{\beta} > 0$$

$$\alpha = \beta K p$$

热力学第三定律

熵的标准参考点. 化学反应: 反应物  $i$   $\xrightarrow{\text{反应}}$  生成物  $f$

测得的反应热, 温度不能直接得到熵变.

$\frac{Q_r}{T} \neq \Delta S_r$  需要标准参考点.

能斯特定理: 化学反应中,  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta G \rightarrow \Delta H$

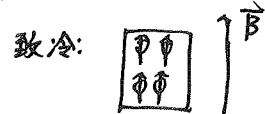
$$\Delta G(T), \Delta H(T), T \rightarrow 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

普朗克绝对熵  $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$ . 则  $S_{\text{grand state}} = 1$

系统简并度为 1

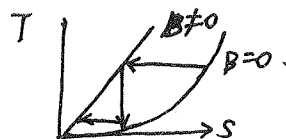
西蒙表述: 趋于绝对零度, 系统内热平衡的层次, 对系统熵值贡献都趋于零

推论: 不可能通过有限过程将一个物体冷却到绝对零度.



绝热去掉磁场, 降温.

可一层一层降温, 而不可以降到 0K.



热容当温度趋于绝对零度时趋于 0

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \rightarrow 0$$

温度趋于绝对零度时物体停止热膨胀.

$$\alpha \rightarrow 0 \quad \beta \rightarrow 0$$

$Tds = du + pdv$  的推广

$$du = Tds - pdv$$

$$\text{弹性系统 } d\sigma = \frac{f}{A}, \quad d\epsilon = \frac{dl}{L}$$

$$E_T = \frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T \quad \alpha_f = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f \quad \text{即升温以后拉伸是否更容易.}$$

$\alpha_f > 0$ . 温度越高越易拉开.  $\alpha_f < 0$ , 则反之 (比如皮筋)

$$\text{有 } Tds = du - fdL, \text{ 则 } F = U - TS \quad dF = -SdT + fdL$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f = -AE_T \alpha_f$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \quad f = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L \quad (\text{Maxwell 关系})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = AE_T \alpha_f \quad \text{拉伸, 对内做功吸热 } (d_f > 0)$$

而  $\alpha_f < 0$ . 排列随拉伸更整齐, 如皮筋

DNA 的折叠与之类似, 但未解决.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T + f = f + AE_T \alpha_f$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = -TA \frac{E_T \alpha_f}{C_L}$$

$$\text{表面膜, } S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A \quad du = Tds + \gamma dA \quad \gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T$$



$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T + \gamma = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A$$

$$\text{磁场 (顺磁) 体系 } Tds = du + m \cdot dB$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad \vec{m} = V \cdot \vec{M} \quad \chi = \frac{\mu_0 \vec{M}}{\vec{H}} \approx \frac{\mu_0 \vec{M}}{B}$$

$$\text{居里定律 } \chi \propto \frac{1}{T} \quad (\text{正常温度下}) \quad \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_B < 0$$

$$dF = -SdT - mdB. \quad \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_B \approx \frac{VB}{\mu_0} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_B < 0$$

$\Delta Q = T \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T < 0$ . 故等温加磁场会放热.

$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\frac{TVB}{\mu_0 C_B} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T}\right)_B > 0$  故绝热加磁场降温. 为降温主要手段.

## 固体

晶体 固体传统上分为晶体和非晶体两大类。

传统上只关注晶体。现在扩展为准晶体、纳米材料、团簇材料、超晶体。

晶体与非晶体 晶体有明确的相变过程。

晶面角守恒定律 晶体生长过程中各个晶面都按原来方向平行向外发展。其夹角不变。



θ角在生长过程中不变。同种晶体晶面角不变。

夹角可用于判断是哪种晶体。

布拉菲格子。晶体结构中抽象出几何点集称为晶体点阵

$$\vec{R}_m = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad \vec{a}_1, \vec{a}_2: \text{基矢} \quad \vec{R}_m: \text{格矢}$$

二维: 简单正方 简单六角 简单长方 有心长方 简单斜方



三维: 14种, 旋转、镜面 → 32个点群。

平移: 平移群 → 230个空间群

一个晶格周期重复单元: 晶胞 最小周期重复单元: 原胞。

晶体的组成 每个点上放一个基元组成实际晶体。

准晶体 完美晶体只有1, 2, 3, 4, 6次对称轴

高温突然降温: 五次轴。

新型晶体: 光子晶体、纳米材料。

晶体中粒子的结合力和结合能

结合力: 离子晶体: 离子键, 熔点高, 硬度高, 导热导电差。

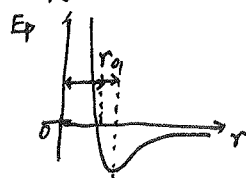
共价晶体: 强度高, 导热导电差, 共价键

金属晶体: 导热导电好, 延展性好, 电子共享

分子晶体: 大部分有机物, 范德瓦尔斯力, 熔点低, 硬度小, 易变形。

氢键

结合能: 离子键, 范氏力



$$E_p = \frac{A_m}{r^m} - \frac{A_n}{r^n}$$

平衡位置  $(\frac{dE_p}{dr})_{r=r_0} = 0$

离子晶体  $n=1$ ,  $m$ 可由绝热压缩率得到

晶体中粒子热运动

杜隆-珀替定律。  $i=r=0, s=3, C_m=3R$ 。

爱因斯坦模型。违反杜-珀定律来源于量子效应。

近似为一维谐振子  $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), n=0, 1, \dots$

粒子数在各能级分布  $a_n \propto e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} \quad \beta = \frac{1}{kT}$

$$u_{1D} = \frac{\sum a_n E_n}{\sum a_n} = \hbar\omega \left( \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

三维时,  $u = 3\hbar\omega \left( \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$

$$\frac{C}{N} = \frac{\partial u}{\partial T} = 3k(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

低温时实验略高于理论。

德拜模型。集体运动 声波在固体中的传播。

立方体边长为L。平面波满足周期性边界条件  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3), n_i \text{为整数}$ 。

对每个 $\vec{k}$ , 量子化能级为  $\epsilon_n = \hbar\omega(\vec{k})(n + \frac{1}{2}), n=0, 1, \dots \quad \omega(\vec{k}) = v|\vec{k}| = vk$ 。

$$u_{1D}(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k}) \left[ n_B(\beta\hbar\omega(\vec{k})) + \frac{1}{2} \right], \quad n_B(x) = \frac{1}{e^x - 1}$$

$$u(\vec{k}) = 3\hbar\omega(\vec{k}) \left[ n_B(\beta\hbar\omega(\vec{k})) + \frac{1}{2} \right]$$

$$U = \sum_{\vec{k}} u(\vec{k}) \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{k} u(\vec{k})$$

$$= 3 \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \left( \frac{1}{v^3} \right) \hbar\omega \left[ n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right]$$

略去零点项

$$= \frac{3\pi\hbar L^3}{2\pi^2(\beta\hbar)^4 v^3} \int_0^{\omega_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \rightarrow \frac{\pi^4}{15}$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \propto T^3 \quad \text{高温区不对。}$$

$$\text{声波频率有上限 } \omega_D. \quad U = 3 \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \left( \frac{1}{v^3} \right) \hbar\omega \left[ n_B(\beta\hbar\omega) \right]$$

$$\text{高温} \rightarrow 3kT \quad \omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 \left( \frac{N}{L^3} \right) = 6\pi^2 v^3 n$$

极低温时,  $\frac{C}{T} = a + bT^2$  线性来源自由电子气

索末菲自由电子理论

$$\text{自由费米子 } \tilde{a}_1 = \frac{g_1}{e^{\beta(\epsilon_1 - \mu)} + 1} \quad \epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$n_F = \frac{g}{g} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_F - \mu)} + 1} \quad \epsilon_F = \mu(0). \quad \epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \text{ (色散关系) } \mu \text{称为化学势 } \mu = \mu(T)$$

$$N = 2 \sum_{\vec{k}} n_F(\beta(\epsilon(\vec{k}) - \mu)) \xrightarrow{T \rightarrow 0} 2 \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{\epsilon_F}^{\infty} d^3k = 2 \frac{L^3}{(2\pi)^3} \left( \frac{4\pi}{3} k_F^3 \right)$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad E_F = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m} \approx 7 \text{ eV} \rightarrow 80000 \text{ K}$$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3). \quad \epsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\vec{k} \text{简并, 多个 } \vec{k} \text{ 对应一个 } \epsilon)$$

$$N = 2 \sum_{\vec{k}} n_F(\beta(\epsilon(\vec{k}) - \mu)) \quad \text{实际上可由此得知 } \mu(T)$$

$$\sum_{\vec{k}} \sim \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \int d\vec{k} \sim \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \int k^2 dk$$



$T \rightarrow 0$  时,  $n_F = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu \\ 0 & \varepsilon > \mu \end{cases}$   $E_F$  称为费米能级  
 $N = 2 \left( \frac{4\pi}{3} \right) \int_0^{k_F} k^2 dk$   $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$   $n = \frac{N}{V}$

$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$   $T$  为时,  $E_F$  附近约有  $kT$  的激发

$E(T) \simeq E(0) + \frac{\pi^2}{6} kT \cdot g(E_F)$   $d\varepsilon = kT$

$E(T) \simeq E(0) + \gamma (kT)^2$   $C = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T$

$E(T) \simeq E(0) + \gamma \left( \frac{T}{T_F} \right)^2 \cdot kT_F = E_F$

	$a_{exp}$	$a_{th}$
Li	18	7.4
Na	15	11
K	20	17
Bi	1	5
Mn	170	5.2

更加低温: 热容量进一步改变, 超导.

热缺陷的产生和运动 扩散

热运动产生激发, 产生缺陷(脱离平衡位置)

填隙  $n_g = N e^{-\frac{U_g}{kT}}$

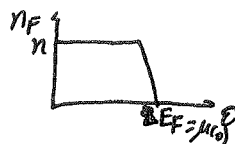
空位  $n_v = N e^{-\frac{U_v}{kT}}$

$U_g$ : 由表面  $\rightarrow$  间隙;  $U_v$ : 由结点  $\rightarrow$  表面

晶体中的扩散  $dn = -D \frac{dc}{dx} ds dt$

$D = D_0 e^{-\frac{Q}{kT}}$

$Q$  为扩散激活能



$\mu(T) \simeq \mu(0)$  ( $T \neq 0$  时)

## 液体

液体的物态理论性质.

表现特征: 一定体积, 没有弹性, 没有一定形状, 流动物体.

液体分类: 分子不具有电偶矩矩

范德瓦尔斯液体

极性液体

分子有很强相互作用

缔合性液体

导电导热

金属

黏滞性消失, 超流

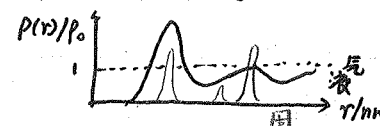
量子

( $^4\text{He}$ ) II

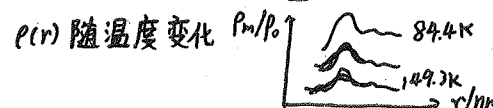
微观结构: 径向分布函数  $\rho(r)$

$\rho(r) = N P(r) \cdot 4\pi r^2 dr$

$P(r)$  为  $r \rightarrow r+dr$  中的粒子数.



液体短程有序, 长程无序



研究方法 视为无序系统, 类似软稠密气体

视为高温的无序固体.

径向分布函数可测.

三相点附近接近固体, 临界点接近气体, (内能).

固体溶解前后  $C_p$  更接近固体.

可将液体视为间隙增加 10%~15% 的固体.

压缩性质  $K = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

$K = \frac{1}{(p + \frac{a}{V_m^2}) - \frac{a}{V_m^3}} - \frac{2a}{V_m^3}$

$V_m \rightarrow b$

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

状态方程  $V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)]$

热容 ~ 固体(实验)

$C_{p,m}^L \approx 3R$

定压热容一般随温度而增加, 也存在反常变化(水)

$C_p - C_v = VT \frac{\alpha^2}{\kappa}$  由热力学定律需要状态方程得  $C_p - C_v$

热运动: 液体分子仅在平衡位置附近作振动.

同一单元内液体分子振动方向基本一致, 不同单元各不相同.

$\bar{\tau} = \bar{\tau}_0 e^{E_a/kT}$  液体分子在一个单元振动 2~3 次,  $10^{-10} \sim 10^{-11}$  s

输运性质  $\eta = \eta_0 e^{E_a/kT}$  与气体非常不同.

扩散:  $D = D_0 e^{-E_a/kT}$  需要克服各类阻力, 与气体不同.

导热性能: 与固体比较相似 (一般液体)

金属液体主要来自自由电子, 与固体类似

液体的表面性质.

液体与蒸汽或另一介质接触的界面叫表面.

表面张力: 位于液体面内处处与此线垂直的拉力称为表面张力

表面张力与所围液面面积无关.

表面张力系数  $f_s \propto \sigma \Delta l$   $dW' = \sigma dx + \sigma dx = \sigma dA_s$



内部



表面

$dW'$  为外界对系统做功  $\sigma = \frac{dW'}{dA_s}$   $dA_s = 2l dx$

表面的分子数在不断增加. 表面张力系数由界面两侧共同决定

微观: 假设内部分子有  $S$  根键, 键能  $\epsilon$  ( $\epsilon < 0$ ). 表面相邻分子有  $S/2$  条

$\Delta U = -(1-S/2) S \epsilon > 0$   $\Delta W' = \Delta U \approx S A_s \epsilon$  ( $\epsilon$  为表面单位面积分子数)

摩尔汽化热  $\Lambda_m = N A_s \epsilon \rightarrow \sigma = (1-S/2) \frac{\Lambda_m}{N A_s}$

$N A_s \epsilon = \mu$ ,  $\epsilon_s = \frac{\mu}{A_s} = \left( \frac{P N A}{\rho} \right)^{2/3}$   $\sigma = (1-S/2) \frac{\Lambda_m}{N A_s} \left( \frac{P N A}{\rho} \right)^{2/3}$

大多数液体可取  $S = 0.7$

$\frac{\partial \sigma}{\partial T} \propto \frac{d\Lambda_m}{dT} < 0$

表面自由能:  $dW' = \sigma dA_s$

$dW = dU_s - T dS = dF_s$  等温过程自由能  $\sigma = \left( \frac{\partial F_s}{\partial A_s} \right)_T$

~~$dW' = \sigma dA_s$~~

不同液体界面 分子力强的表面能为正, 分子力弱的表面能为负

表面的热力学关系  $dU_s = T dS + \sigma dA_s$   $dF_s = -S dT + \sigma dA_s$

忽略表面积随  $T$  变化,  $U_s, F_s$  为广延量, 亦忽略随  $p$  变化

$U_s = A_s u_s(T)$   $F_s = A_s f(T)$

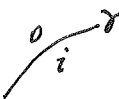
$dF_s = \left( \frac{\partial F_s}{\partial A_s} \right)_T dA_s + \left( \frac{\partial F_s}{\partial T} \right)_{A_s} dT$   $\left( \frac{\partial F_s}{\partial A_s} \right)_T = f_s(T) = \sigma$   $\left( \frac{\partial F_s}{\partial T} \right)_{A_s} = A_s \left( \frac{\partial f_s}{\partial T} \right)_{A_s}$

内外压强,  $\Delta p = p_i - p_o = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

曲率中心在液体内部时  $R > 0$

$\sigma F_i + \sigma F_o + \sigma F_r = 0$   $\sigma F_i = -p_i \Delta V_i$   $\sigma F_o = -p_o \Delta V_o$

$\sigma F_r = \sigma \Delta A_r$  表面很薄,  $\Delta V_i + \Delta V_o = 0$



$p_i - p_o = \sigma \frac{\Delta A_s}{\Delta V_i} \rightarrow$  几何问题.

$\Delta A_s = \overline{ab} d\varphi_2 ds + \overline{ad} ds d\varphi_1 = \left( \overline{ab} \cdot \frac{ad}{R_1} + \overline{ab} \cdot \frac{ad}{R_2} \right) ds = \Delta V_i \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$

球形液面  $\Delta \varphi = \frac{2\pi}{R}$  柱形液面  $\Delta \varphi = \frac{2\pi}{R}$

液面形状, 由内外及表面共同决定.

液面凸  $p_{液} > p_g$ , 反之  $p_g > p_{液}$ .

润湿现象与毛细现象

若液体均匀附着一浸润.

$\theta$  为接触角. 液体:

$F_{13} = \sigma_{13} dl$   $F_{23} = \sigma_{23} dl$   $F_{12} = \sigma_{12} dl$

力学平衡  $\sigma_{13} = \sigma_{13} \cos \theta_1 + \sigma_{12} \cos \theta_2$

$\sigma_{13}^2 = \sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + 2\sigma_{12}\sigma_{23} \cos \theta$

$\cos \theta = \frac{\sigma_{13}^2 - (\sigma_{12} - \sigma_{23})^2}{2\sigma_{12}\sigma_{23}}$

$\theta = \theta_1 + \theta_2$

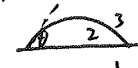
若  $\theta = 0$ , 完全润湿. 未考虑重力.

内聚力和附着力竞争决定是否润湿.

从热力学函数: 总表面自由能最小  $F = \sigma_{12} A_{12} + \sigma_{13} A_{13} + \sigma_{23} A_{23}$

$0 = (\sigma_{12} - \sigma_{13}) (2h dR + 2R dh - 2h dh) + \sigma_{13} (2R dh + 2h dR)$   $\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{13}}$  (液固)

液固:  $\cos \theta = \frac{\sigma_{13}}{\sigma_{23}}$



粗糙表面

$F = \sigma_{13} A_s^{tot} + (\sigma_{12} - \sigma_{13}) r \pi [R^2 - (R-h)^2] + \sigma_{13} \cdot 2\pi R h$

$r = \frac{\text{真实表面积}}{\text{表面投影}}$

$\cos \theta_w = r \cos \theta_y$

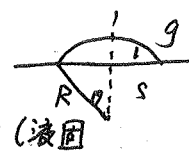
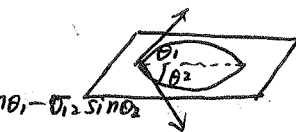
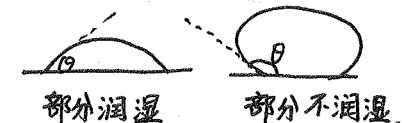
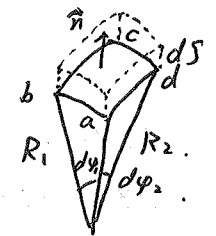
带气泡:  $f$  为润湿部分比值,  $\cos \theta_{eq} = r f \cos \theta_y + f - 1$

更不易润湿.

毛细现象.  $h = \frac{2\sigma}{\rho g R}$   $h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g R}$

补: 绝热近似 缓慢改变边界条件

做功  $\Leftrightarrow$  能级变化 传热  $\Leftrightarrow$  分布变化



## 相变

相变 物理中的不连续现象

与物理中的对称性破缺有关。

单元系的复相平衡

物理化学性质完全相同。成分均匀相同。称为相。

化学势：对粒子数可变系统， $\mu = \frac{G}{N}$

定义 1 mol 物质有  $u, s, v$ 。  $dU = d(Nu) = Ndu + udn$

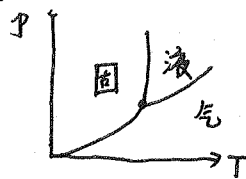
$$dU = Tds - pdv + \mu dn$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

单元系复相平衡条件  $U = U_\alpha + U_\beta$   $V = V_\alpha + V_\beta$   $N = N_\alpha + N_\beta$

两相有微小变化  $\delta U = 0$   $\delta V = 0$   $\delta N = 0$

$\delta S = 0$  (平衡条件)。得  $T_\alpha = T_\beta$   $p_\alpha = p_\beta$   $\mu_\alpha = \mu_\beta$ 。



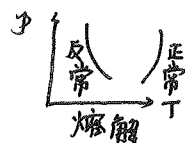
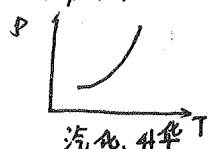
一级相变 克拉珀龙方程

$V, N$  确定。两相平衡处一定有  $\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p)$ 。

沿相平衡由  $(T, p)$  到  $(T+dT, p+dp)$ 。  $\left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_p dT$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V_m$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m\beta} - S_{m\alpha}}{V_{m\beta} - V_{m\alpha}} = \frac{\Delta_m S}{\Delta_m V}$$



二级相变：埃伦费斯特方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{C_{p\beta} - C_{p\alpha}}{T(V_\beta - V_\alpha)} = \frac{\alpha_\beta - \alpha_\alpha}{\kappa_\beta - \kappa_\alpha}$$

(对  $T$  求导) (对  $p$  求导)。

一级相变基本特征。

饱和蒸汽压。液气/固气。  $V_{mp} \gg V_{ma}$

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta_m}{TV_{mp}} \quad \text{饱和蒸汽压 } p = p(T)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_m}{RT^2} \quad (\text{理想气体}) \quad \text{温度变化小时 } p = p_0 e^{-\frac{\Delta_m}{RT}}$$

相变潜热与温度的关系  $\Delta_m(T, p(T)) = H_m(T, p(T)) - H_{ma}(T, p(T))$

$$\frac{d\Delta_m}{dT} = C_{p\beta} - C_{p\alpha} + \frac{\Delta_m}{T} - T \left[ \left(\frac{\partial V_{m\beta}}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_{m\alpha}}{\partial T}\right)_p \right] \frac{\Delta_m}{V_{m\beta} - V_{m\alpha}}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{RT} [\Delta_m(T_0) + \Delta C_{p,m}(T - T_0)]$$

$$\ln \frac{p}{p(T_0)} = B(1 - \frac{T_0}{T}) + C \ln \frac{T}{T_0}$$

范德瓦耳斯方程的汽液相变。

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

三个不等实根(相平衡)。三个实根两个相等：单相-双相转化点。三个相等实根：临界。

一个实根两个虚根(单相点)。

描述气液共存的等压线需要热力学定律确定。

$$\text{临界: } V_{mc} = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad RT_c = \frac{8a}{27b}$$

$$\theta = \frac{T}{T_c} \quad \omega = \frac{p}{p_c} \quad \varphi = \frac{V_m}{V_{mc}}$$

$$\text{则范氏方程 } (\omega + \frac{3}{\varphi^2})(\varphi - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}\theta$$

$$\text{取定等压线 } V_{G,m} = V_E \quad V_{L,m} = V_A$$

$$\text{化学势 } \mu_G = F_{G,m} + pV_E \quad \mu_L = F_{L,m} + pV_A$$

$$\mu_G(p^*, T) = \mu_L(p^*, T) \quad F_{L,m} - F_{G,m} = p^*(V_E - V_A)$$

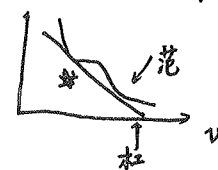
$$\text{等温过程 } dF = -pdV \quad F_{L,m} - F_{G,m} = \int_{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E} p dV \quad \text{故 } S_1 = S_2 \text{。即 } p^* \text{ 取 } S_1 = S_2 \text{ 处。}$$

$$\text{杠杆原理。 } X_L = \frac{V_L}{V} \quad X_G = \frac{V_G}{V} \quad X_L + X_G = 1$$

$$\bar{V} = X_L V_{L,m} + X_G V_{G,m} \quad X_L(V_{L,m} - \bar{V}) = X_G(\bar{V} - V_{G,m})$$

$$\text{稳定性: } F = X_L F_L + X_G F_G = \frac{V_{G,m} - \bar{V}}{V_{G,m} - V_{L,m}} F_L + \frac{\bar{V} - V_{L,m}}{V_{G,m} - V_{L,m}} F_G$$

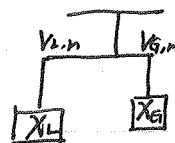
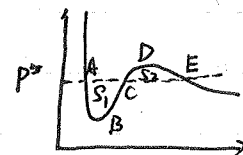
$$F(T, V) = F_0(T) - RT \ln(V - b) - \frac{a}{V} \quad (\text{范})$$



不会两相共存。可能会两相共存。

过饱和现象。内外压强不同。

$$\text{化学平衡 } \mu_L(T, p' + \frac{2\sigma}{r}) = \mu_G(T, p')$$



r不可能从0开始. 需要从有限半径开始.

相同条件平直条件  $\mu_L(T, p) = \mu_G(T, p)$

$$\mu_L(T, p' + \frac{2\gamma}{r}) = \mu_L(T, p) + \int_p^{p'+\frac{2\gamma}{r}} \frac{\partial \mu_L(T, p)}{\partial p} dp = \mu_L(T, p) + \int_p^{p'+\frac{2\gamma}{r}} v_L(T, p) dp \approx \mu_L(T, p) + v_L(p' - p + \frac{2\gamma}{r})$$

最后一步利用液体不可压缩.

气体设为理想. 气体等温过程  $\mu_G(T, p') = \mu_G(T, p) + RT \ln \frac{p'}{p}$

$$\text{即 } v_L(p' - p + \frac{2\gamma}{r}) = RT \ln \frac{p'}{p}$$

$$\text{量级估计 } RT \approx p' v_G. \quad \ln \frac{p'}{p} = \frac{v_G}{v_L} (p' - p + \frac{2\gamma}{r}) / p'$$

$\frac{v_G}{v_L} \sim 10^{-3}$   $r \sim 10^{-6} \text{m}$  时  $\frac{2\gamma}{r} \sim 1 \text{atm}$ . 故  $\frac{2\gamma}{r}$  为小量,  $p'$  略大于  $p$

$$\ln(1 + \frac{p' - p}{p}) \approx \frac{p' - p}{p} = \frac{v_G}{RT} (p' - p + \frac{2\gamma}{r}) = \frac{p' - p}{p}$$

$$(p' - p) = \frac{v_L}{v_G - v_L} \cdot \frac{2\gamma}{r} = \frac{p_G}{p_L - p_G} \cdot \frac{2\gamma}{r}$$

定义中肯半径  $r_c = \frac{2\gamma p_G}{(p_L - p_G)(p' - p)}$

对半径确定的水滴,  $p' - p = \frac{p_G}{p_L - p_G} \cdot \frac{2\gamma}{r} > 0$

$p'$  足够大, 水滴才会增大. 或保持  $p$ , 降低温度(过冷蒸汽)

或给定  $p' > p$ , 制造  $r > r_c$  (人工降雨).

应用: 云室. 拉活塞, 绝热膨胀降温, 达到过冷

粒子电离周围分子, 成液滴(且带电液滴更易长大)

改进: 两侧用盖革计数管, 有信号后再拉活塞.

倒换液汽, 一过热液体

应用: 液体, 拉活塞升温, 粒子通过产生气泡.

连续相变

超导相变. 1911 昂尼斯发现

宏观量子效应

临界磁场  $H_c(T) = H_c(0) [1 - (\frac{T}{T_c})^2]$

超过  $H_c(T)$  则不超导.

临界电流  $i_c(T) = i_c(0) [1 - (\frac{T}{T_c})^2]$

应用: 产生强磁场

$\lambda$ -相变 超导热容量有跃变

I, II-类超导体

I类无混合态.

II类有混合态.

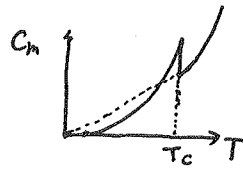
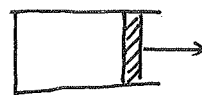
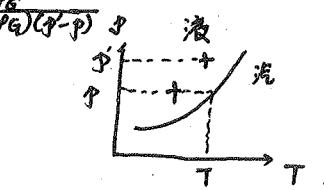
以下讨论 I-类超导体  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = 0$

$$dW = V \vec{H} \cdot d\vec{B}$$

$$\text{非} dW = V d(\frac{1}{2} \mu_0 H^2) + \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}$$

$V d(\frac{1}{2} \mu_0 H^2)$  可忽略.

$$du = T ds - p dV + \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}$$



$$dG = -SdT - V\mu_0 M dH + Vdp = -SdT - V\mu_0 M dH$$

$$G(T, p, H) - G(T, p, 0) = -V\mu_0 \int_0^H M dH$$

$$\text{对超导态 } \vec{M} = -\vec{H} \quad G_s(T, p, H) - G_s(T, p, 0) = V \cdot \frac{1}{2} \mu_0 H^2$$

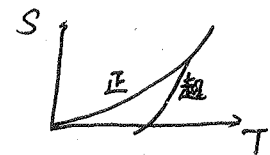
$$\text{化学势 } g_s(T, p, H) - g_s(T, p, 0) = V \cdot \frac{1}{2} \mu_0 H^2$$

$$\text{正常态 } \vec{M} = 0 \quad g_n(T, p, H) - g_n(T, p, 0) = 0$$

$$\text{临界磁场 } g_n(T, p, H_c) = g_s(T, p, H_c)$$

$$H_c = \left[ \frac{g_n(T, p, 0) - g_s(T, p, 0)}{V \mu_0} \right]^{1/2}$$

$$S_m = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p, H}$$



$$S_n(T, p, 0) - S_s(T, p, 0) = -V \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} > 0$$

$$H_c(T) = H_c(0) [1 - (\frac{T}{T_c})^2] \rightarrow \frac{dH_c}{dT} < 0$$

$$\Delta Q = T [S_n(T, p, H_c(T)) - S_s(T, p, H_c(T))] = -V \mu_0 T H_c \frac{dH_c}{dT}$$

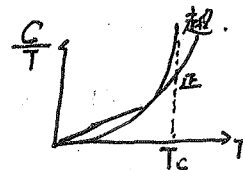
$H=0, \Delta Q=0$ , 二级相变.

$H>0, \Delta Q>0$ , 一级相变.

$$C_m = T \left( \frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_{p, H}$$

$$C_s - C_n = V \mu_0 T \left[ H_c \frac{dH_c}{dT} + \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right]$$

$$T = T_c$$



$$C_s - C_n|_{T=T_c} = V \mu_0 T_c \left[ \left( \frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right]_{T=T_c} \quad T \rightarrow 0 \text{ 时 } C_s - C_n \rightarrow 0$$

BCS理论 电子在晶格作用下成库珀对.

不一定空间距离近, 但动量相反. 表现类似于玻色子, 可以凝聚.

一级相变:  $V, H, S$  不连续,  $C_p$  在相变点达到无穷.

二级相变:  $V, H, S$  连续,  $C_p$  跃变

连续相变-一般理论 序参量: 刻画临界点行为

液-气相变:  $p_L - p_g$

铁磁顺磁相变: 磁化强度

合金有序无序转变: 有序度

液氮超流: 氦原子量子概率幅度.

零磁场下正常态和金属超导态转变: 电子对量子概率幅度.

$$\Delta C_p = T V_m \frac{(\Delta \alpha)^2}{\Delta K_T}$$

临界现象与临界指数

临界指数: 与化学势二阶导有关.

$$t = \frac{T - T_c}{T_c}$$

临界指数  $\beta, p_L - p_g \propto (-t)^\beta, t \rightarrow -0$

$\beta$  实验值约为 0.32~0.35 之间.

$$K_T \propto (-t)^{-\gamma}, t \rightarrow -0 \quad K_T \propto (t)^{-\gamma'} t \rightarrow +0.$$

$$\gamma \sim 1.2 \sim 1.3 \quad \gamma' \sim 1.1 \sim 1.2.$$

$$C_v \propto t^{-\alpha} \quad \alpha \sim 0.1 \sim 0.2$$

发散意味着临界点处热平衡十分困难.

朗道二级相变理论

唯象理论: 将复杂问题的核心找到

黄铜合金:  $T$  升高, Cu, Zn 偏离原位置

引入序参量  $\eta = \frac{R-W}{R+W}$ .  $R$  占对,  $W$  占错.  $\eta=1$  全对,  $\eta=-1$  全错(有序),  $\eta=0$  完全无序

$T > T_c$  时  $\eta=0$  无序对称性高, 有序对称性低

二级相变有序参量  $\eta$  和控制参量(如  $T$ )

$$G = G_0 + A_1 \eta + A_2 \eta^2 + \dots \quad \text{系统关于 } \eta \text{ 镜像对称}$$

$$G(\eta > 0) = G(\eta < 0), \text{ 则 } A_1 = A_3 = \dots = 0 \quad G = G_0 + A_2 \eta^2 + \dots$$

$$\text{高对称相 } \eta=0 \quad G = G_0$$

若该态稳定  $A_2 > 0$ . 若该态不稳定,  $A_2 < 0$

$A_2$  在  $T = T_c$  时变号,  $A_2(T, p) = a(p)(T - T_c)$

若  $T = T_c$  时有稳定态,  $A_4 > 0$

$$G = G_0 + a(p)(T - T_c) + A_4(p)\eta^4$$

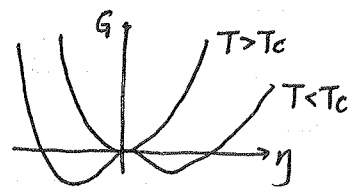
即, 降温, 对称性破缺. (自发破缺)

$$T < T_c, \eta = \pm \sqrt{\frac{a(p)}{2A_4(p)}} (T - T_c)^{1/2}, \quad \beta = \frac{1}{2}$$

$$S = \left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = S_0 - a\eta^2 = \left\{ S_0 - \frac{a^2}{2A_4} (T - T_c) \right\} \quad \eta = \pm \sqrt{\frac{a(p)}{2A_4(p)}} (T - T_c)^{1/2}$$

$$C_p - C_p = \frac{a^2}{2A_4} T_c, \quad \alpha = 0$$

是平均场理论(认为一个粒子在其它粒子平均场内运动)



补: 太阳能利用

太阳不是在给地球输送能量.

$Q_1 \approx Q_2$ , 而  $T_1 \gg T_2$ , 故  $\Delta S < 0$ , 即地球从太阳获得负熵

使地球可进行非平衡态活动.

$T_1 \approx 6000K$ ,  $T_2 \approx 300K$

此时若卡诺热机,  $\eta = 95\%$

核能不是太阳能, 潮汐不是太阳能, 地球其余能量均来自太阳能.

$M_\odot = 1.989 \times 10^{30} kg$

$R_\odot = 6.955 \times 10^8 m$

$L_\odot = 3.84 \times 10^{26} W$

$R_{orbit} = 1.50 \times 10^{11} m$

若仅来源于引力, 能维持 100 万年

地球收到的能量  $P_{total} = 773000 TW$ , 人类使用量的 1W 倍.

太阳温度怎么测

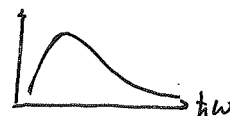
光:  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$   $E = \hbar \omega$   $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3)$

光子玻色分布  $e^{-\frac{\hbar \omega}{kT} - 1}$

$\frac{\omega}{k} \epsilon(k) \rightarrow k dk \cdot 4\pi \sim k_{max}^3$   $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

$E = \int_0^{k_{max}} \epsilon(k) k^2 dk \cdot 4\pi \propto \frac{\hbar \omega^3}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}$

故频率  $\Rightarrow$  温度



则可知太阳温度.

可修正 Dopler 效应.

天文测距: 对比亮度

温室效应: 对不同频率上透明度不同.

太阳能利用: ① 烧水/大气 ② 镜子反射, 烧水, ③ 温室效应利用, ④ 光伏

光伏: 光子激发半导体中的电子, 但无方向, 故需要 p-n 结

效率约 30%

