

第2章 平衡态和状态方程

1. 微观结构、气体模型

物质由分子、原子等微观粒子组成的

物质的分子、原子处于永不停息的无规则的热运动状态。

布朗运动:微小颗粒的无规则运动。

- 微粒线度增大,微粒的无规则运动剧烈程度减弱。
- 温度的升高,微粒的无规则运动更加剧烈。

分子之间存在相互作用力

- 林纳德和琼斯势(Lenard-Jones potential)

$$\varphi(r) = \frac{\sigma}{r^s} - \frac{\mu}{r^t}$$

其中 r 为分子间距, σ 和 μ 近似为常量, s 和 t 近似为常数。

$\varphi(r_0) = -E_B$, r_0 为平衡距离。

E_B 为势阱深度(结合能), $\varphi(d) = 0$, d 为分子的有效直径。

$r \approx r_0$ 时分子为束缚状态, 形成稳定的物质凝聚态。

分子无规则热运动的平均动能为 $\bar{\epsilon}$, 它与 E_B 大小关系不同时, 物质分别为固态、液态和气态。

- 刚体模型(刚性小球) $\varphi(r) = \infty, r \leq r_0; 0, r > r_0$
- 理想气体模型(质点) $\varphi(r) = \infty, r = 0; 0, r > 0$
- Sutherland(苏则朗)模型 $\varphi(r) = \infty, r \leq r_0; \epsilon_0 \left(\frac{d}{r}\right)^6, r > d$
- 范德瓦耳斯模型: 刚性小球, 排斥力, 吸引力, 弹性碰撞

2. 描述

热力学系统

- 开放系统: 物质交换, 能量交换
- 孤立系统: 无
- 封闭系统: 能量交换
- 绝热系统: (可能) 物质交换

均匀: 单相系、复相系

(相: 被一定边界包围的、具有确定均匀物理和化学性质的一个系统或系统的一个部分)

成分: 单元系、多元系

状态参量 state variable, co-ordinate

- 几何参量: 长度, 面积, 体积
- 力学参量: 压强
- 电磁参量
- 化学参量: 物质的量 μ
- 热学参量: 温度
- 其他: S, U, H, F, G

响应函数

- 体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
- 相对压力系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
- 等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
- 状态方程 $\alpha = \kappa \beta p$ 。特别的, 对于理想气体 $\alpha = \beta = \frac{1}{T}, \kappa = \frac{1}{p}$

广延量和强度量

宏观状态参量与物质的量有关与否,分为广延量和强度量

3.平衡态 Thermal equilibrium

平衡态:没有外界影响的情况下,系统的宏观性质均匀且长时间不随时间变化的状态。描述该系统的可观测量有确定的数值和意义。

- 在微观上看,是热动平衡,允许存在小幅度的涨落。
- 具体表现为各状态参量处处相同。
- 弛豫时间:热力学系统由初始的非平衡态过渡到平衡态所需要的时间。
- 特征时间:某一扰动或者操作所需要的时间。
- 特征时间 \gg 弛豫时间

非平衡态:没有外界影响的情况下,系统的宏观性质可以自发地发生变化的状态。

稳定态:外界影响下,系统的宏观性质均匀且长时间不随时间变化的状态。

近平衡系统:偏离平衡态不太远的系统,经过适当的时间可以达到平衡态。

4 温度 温标 热力学第零定律

4.1 热力学第零定律

definitions:

导热壁:两个热力学系统之间位置固定但可以使其两边系统的状态相互影响的隔板。如金属板等。

绝热壁:两个热力学系统之间位置固定且使两边的系统的状态互不影响的隔板,如石棉、云母、木材等材料形成的器壁等可近似为绝热壁

热接触:在热物理中,两个物体之间通过导热壁连接而实现的接触。

热力学第零定律 The Zero Law of Thermodynamics (Fowler 定律)

在不受外界影响的条件下,如果两个 A,B 热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统 C 处于热平衡,则它们彼此也必定处于热平衡。

引入第三个物体的原因:

- 1) A, B 相距很远;
- 2) A,B 平衡不允许改变
- 3) A,B 已经达到平衡。

notes:

- 判断 A、B 是否处于热平衡状态(温度相同);
- 确定 AB 的温度的相对高低及具体数值。 第三个物体 C—温度计。
- 热力学第零定律是关于温度相同的最基本的原理,并阐明了判断 不同物体温度高低的方法的基本原理。
- 温度最基本的性质:一切互为热平衡的物体有相同的温度。
- 规定:热的物体温度高,冷的物体温度低。

4.2. 温标

温标:温度的数值表示法。

1)测温物质 (thermometric substance)。气体、液体、固体均可。

2)测温属性(thermometric property)。 用来标定温度的物理量。

- 测温属性应该与温度有显著的单值函数关系的物理量
- 测温曲线: 测温属性与温度之间的函数关系曲线。
- 气态——体积、压强; 固体——电阻、发光强度

3)固定标准点(calibration point)。

标定温度的数值所规定的标准点及其相应的温度值

4.3.理想气体温标

理想气体(ideal gas or perfect gas):严格遵从查理定律 $p = \frac{p_0}{T_0} T$ 、盖-吕萨克定

律 $V = \frac{V_0}{T_0} T$ 和玻意耳定律 $PV = constant$ 的气体。

水的冰点(freezing point) T_0 :冰/水混合物的温度。 $T = 273.15 \text{ K}$

水的三相点(triple point) T_{tr} : 冰、水和水蒸气三相共同存在并达到平衡的状态。

$$T_{tr} = 273.16 \text{ K}$$

理想气体温标 T: 当压强 $p \rightarrow 0$ 时,发现这样建立起来的两个温标是完全一致的,叫理想气体温标。

$$T_V(p) = 273.16 \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad T_p(V) = 273.16 \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}}$$

- 理想气体温标用 T 表示,单位为开尔文(Kelvin),记为 K。
- 理想气体温标与所用的工作物质的化学组分无关,即不依赖于具体的气体。
- 它和摄氏温标之间的关系为 $T(K) = 273.15 + t(^{\circ}\text{C})$

4.4. 热力学温标或绝对温标(absolute temperature scale)

不依赖于任何测温物质的具体测温属性的温 标

4.5. 国际适用温标 ITS

5.气体的状态方程 (State equation of Ideal gases)

5.1.理想气体的状态方程

质量为 M, 摩尔质量为 μ , 物质的量为 ν 的理想气体 ν 的状态方程

$$PV = \nu RT \quad P = \frac{N}{N_A} \frac{R}{V} T = nk_B T ,$$

其中单位体积内的分子数 (数密度) $n = \frac{N}{V}$,玻尔兹曼常数

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

(PS:例题 P 2 5 1-7)

5.2.多组分混合理想气体的状态方程

已知第 i 组分 M_i, μ_i, P_i, V_i ,物质的量 $\nu_i = \frac{M_i}{\mu_i}$

若 $V_i = V$,则 $P = \sum_i P_i$ (道尔顿分压定律 Dalton law of pressure)

若 $\forall i, P_i$ 相同, 则 $V = \sum_i V_i$

5.3.理想气体压强的初级微观理论

理想气体的微观模型

理想气体:

- 组成气体的微观粒子都是质点,并遵从牛顿力学定律;
- 粒子之间除碰撞的瞬间外无相互作用;
- 粒子之间的碰撞、粒子与容器之间的碰撞都是完全弹性碰撞;

条件: 温度较高、压强较小

理想气体的压强:大量分子在单位时间施加在单位器壁面积上的平均冲量。

任取器壁上一处微面元 ΔS , x 为其法线方向 , i 为速度分组。

考虑到各向同性, 忽略其他方向速度。在时间 Δt 内速度为 v_{ix}^+ ($v_{ix} > 0$) 的,能与微面元相碰的分子体积为 $v_{ix}^+ \Delta t \Delta S$ 。

若 v_{ix}^+ 的分子数密度为 n_{ix} , 则速度为 v_{ix}^+ 的分子的碰撞总冲量为 $\Delta P_{ix} = \Delta p_{ix} N_i = (2 p_{ix})(n_i v_{ix}^+ \Delta t \Delta S) = p_{ix} n_i v_{ix} \Delta t \Delta S, -\infty < v_i < +\infty$

速度为 v_{ix}^+ 的分子产生的压强为 $p_i = \frac{\Delta P_i}{\Delta t \Delta S} = p_{ix} n_i v_{ix}$

所以, 总的压强为 $p = \sum_i p_i = \sum_i n_i P_{ix} v_{ix} = n \overline{p_x v_x}$, 结论对 y 轴和 z 轴也成立。

由于气体分子热运动的各向同性，所以 $\overline{p_x v_x} = \frac{1}{3} \overline{p v}$

$$p = \frac{1}{3} n \overline{\vec{p} \cdot \vec{v}} = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k}$$

在极端相对论条件下， $p = \frac{1}{3} n m c^2 = \frac{1}{3} n \overline{\epsilon_k}$

温度的统计意义

由 $p = \frac{2}{3} n \overline{\epsilon_k}$ 和 $P = n k_B T$ ，得 $\overline{\epsilon_k} = \frac{3}{2} k_B T$

- 理想气体温度是系统内部分子无规则热运动的剧烈程度。（分子的热运动与物体的宏观运动是相互独立的）
- 温度是大量分子热运动的集体表现,含有统计意义
- 关于 $T \rightarrow 0$ 时的情况。

5.4 范德瓦耳斯方程

范德瓦耳斯模型

- 分子具有一定体积的刚性小球;
- 分子之间具有一定的吸引力,引力半径为 r_e

分子体积修正

体分子所能活动的空间体积为 $V_m - b$

其中 b 为反映气体分子所占有体积的修正量，为一摩尔气体分子体积的四倍， $b = 4 N_A v_0$ ，其中 v_0 为分子体积

分子之间引力对压强的修正

当作用球在气体内部，分子 a 的运动不影响

当作用球的一部分落在器壁外，气体压强 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \Delta p$ ，其中

$\Delta p = \frac{a}{V_m^2}$ 为内压强，是由于气体分子相互吸引引起的压强减少。

范德瓦耳斯方程

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