

# 这是去除了（\*了解）等内容的 缩减版课件合集

仅供期末考试复习参考

注：这个合集只是为了方便同学们期末考试复习使用，学习完整的知识体系需要参看原课件。原课件里“了解”的内容虽然不考，但不代表不重要或者没有用。相反，那些内容也都是大学层次的知识瑰宝（并且硬件方向的同学后续课程可能要用到），有的还很有趣！

# 第一章

## 气体动理论与统计力学初步

# § 1-1 温度与热平衡

## 一、温度 (temperature)

### 1、什么是温度？

从日常生活出发，温度的通俗/直观定义：

标记物体**冷热程度**的物理量称为温度  
(并规定较热的物体具有较高的温度)

从测量出发，温度的操作定义(operational definition):

温度就是**温度计**的读数

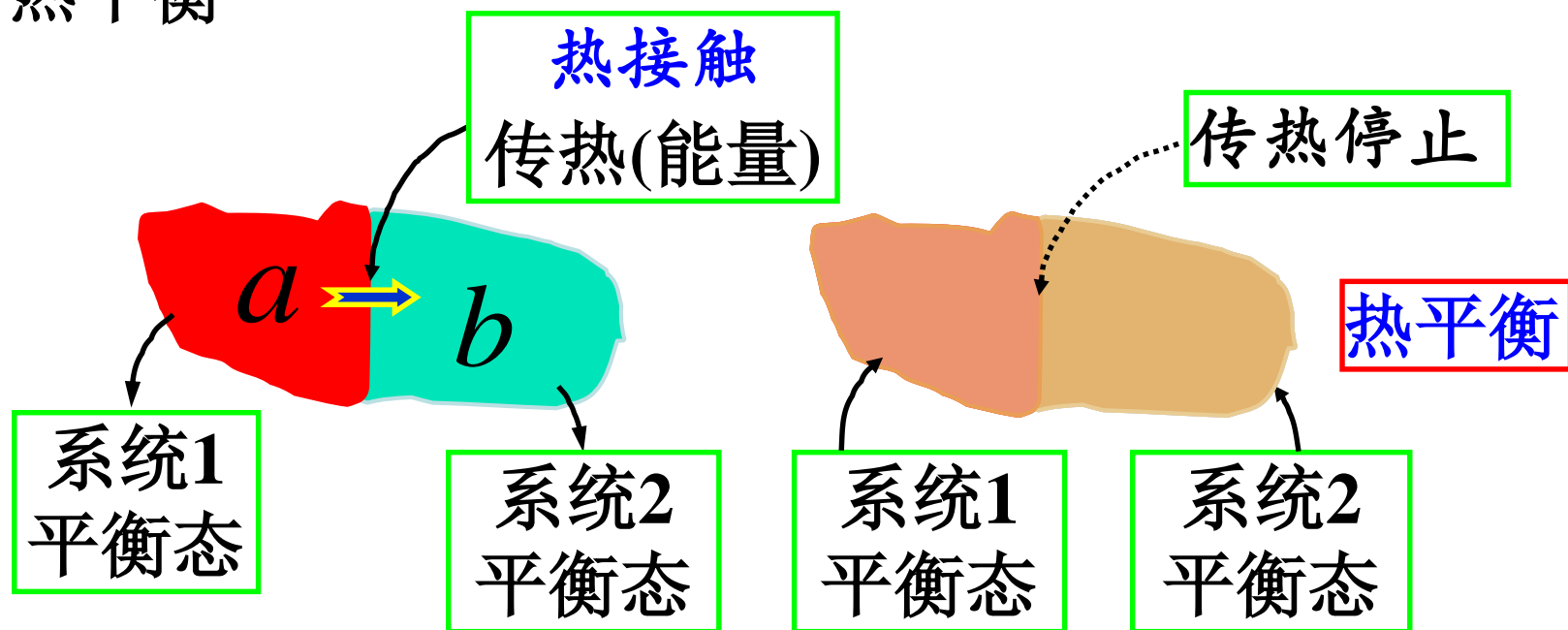
### 2、温标 (temperature scale)

热力学温标( $T$ : K)与摄氏温标( $t$ :  $^{\circ}\text{C}$ ):

$$t / ^{\circ}\text{C} = T / \text{K} - 273.15 \quad (\text{注: 解题时可以用} 273 \text{近似})$$

$T=0\text{K}$ : 绝对零度

## 二、热平衡



热接触 (thermal contact) → 热平衡 (thermal equilibrium)

温度测量的理论依据：两个处于热平衡的物体（热力学系统）冷热程度是相同的，它们的温度也是相同的！

温度的理论定义(theoretical definition)：两个物体充分接触后、数值相同的（宏观）物理量

温度：决定一个物体是否与其他物体处于热平衡的宏观性质

什么是热平衡（热力学平衡）？

# 1、平衡态

**平衡态 (equilibrium state)**：在不受外界影响（即系统与外界没有物质和能量的交换）的条件下，无论初始状态如何，系统的**宏观性质**在经过充分长时间后不再发生变化的状态

讨论：

- 更一般的：气体处于热平衡、力学平衡与化学平衡

热学平衡：无热量流动（温度处处相同）

力学平衡：无宏观运动（受力平衡、压强均匀、体积不变）

化学平衡：浓度相同（无粒子扩散）、物相不变、无化学反应

- 一定质量的气体的平衡态可以用一组状态参量 ( $p, V, T$ ) 表示

用一组统一的宏观量描述状态

$$p \quad T$$

$$p_1 \quad T_1$$

$$p_2 \quad T_2$$

非平衡态

“局域平衡”

- 平衡态是热学中的一个理想化模型

实际上的处理：

(1)是否可看作平衡态？

时间足够长，不受外界影响

(2)实在不行可以分小块（局域平衡）

(3)远离平衡态：非线性，耗散结构

我们主要研究平衡态的热学规律

- 稳定态或定常态 (steady state) 不是平衡态

注意区分平衡态与稳定态:

绝热壁

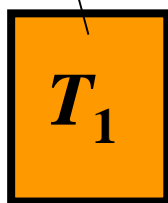


平衡态

恒温器1

绝热壁

恒温器2



系统

$T_2$

稳定态



- 从微观角度，存在无规则热运动，又称为**热动平衡状态**（**thermodynamical equilibrium state**）

## 1) 是一个**动态平衡**

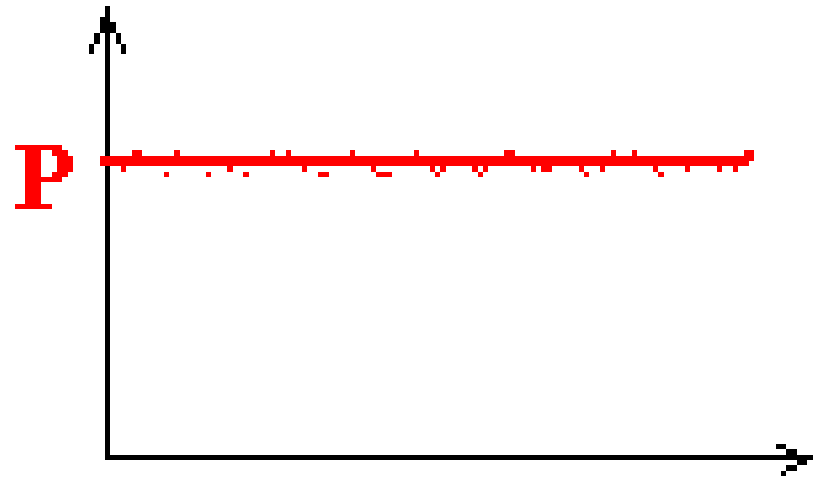
处在平衡态的大量分子仍在作热运动，而且因为碰撞，每个分子的速度经常在变

但是系统的宏观量不随时间改变

## 2) 存在**涨落**

处在平衡态的系统的宏观量（例如压强  $p$  ），不随时间改变

不能保证任何时刻大量分子撞击器壁的情况完全一样 —— 涨落现象



当气体的外界条件改变时，气体从一个状态不断地变化到另一状态，如果状态变化过程进展得十分缓慢，使所经历的一系列中间状态，都无限接近平衡状态，这个过程就叫做**准静态过程**（**quasi-static process**）或平衡过程（**equilibrium process**）

准静态过程是一个（很有用的）理想化模型

**驰豫时间**（**relaxation time**）：热力学系统由初始状态达到平衡态所经历的时间

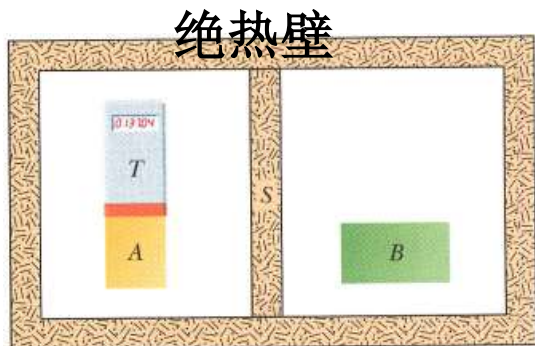
如果驰豫时间远小于外界变化的时间尺度，可以做平衡态近似

例：活塞运动： $<10\text{m/s}$ ，气体运动速率： $\sim 500\text{m/s}$

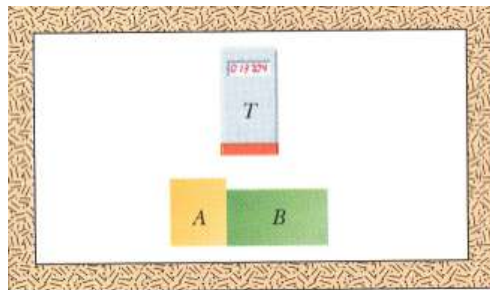
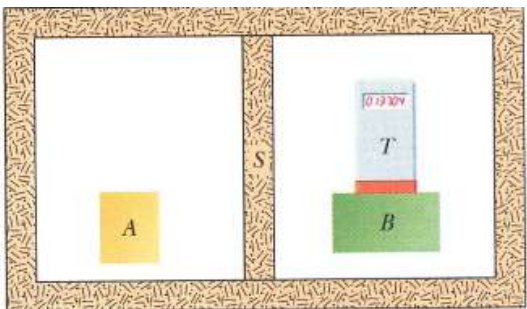
## 2、热平衡的判定

### 热平衡定律 (热力学第零定律)

**实验表明：**如果两个物体都与第三个物体处于热平衡，则它们彼此处于热平衡



实验事实



可以用一个温度计去判定不同的物体温度是否相同

互为热平衡的系统具有一个数值相等的属性(宏观性质/状态参量)，定义为温度

$$\begin{aligned} T_A &= T_C \\ T_B &= T_C \end{aligned}$$



$$T_A = T_B$$

将A、B作为温度计测量C的温度，则A、B应有相同读数，这就是校准不同温度计的依据

# § 1-2 热量及其本质

## 热动说

热是组成物质的  
微观粒子运动的  
表现，热是能量  
的一种表现形式，  
可以由其他功转  
化而来

培根  
胡克  
牛顿  
笛卡尔



Rumford

英国,伦福  
德伯爵,  
大炮膛孔

H. Davy  
(戴维)  
冰摩擦



Joule

英国著名业  
余科学家，  
焦耳，400余  
次，热功当  
量4.154J/cal



Clausius

克劳修斯，热  
是分子热运动，  
论文《关于我  
们称为热的这  
种运动》

500B.C.	300B.C.	1600s	1788	1798	1799	1840-1849	1850
		玻意耳?					

四种元素，火、水、土、气  
Heracitus(赫拉克利特)

战国，驸衍，五行说，  
水、火、木、金、土

伽利略  
伽桑狄

英国,化学兼  
物理学家  
J.Black(布莱  
克)提出温度、  
热量概念，  
完善量热学，  
提出热量守  
恒

热质说认为热是一种特殊的  
物质，称之为caloric热质，  
热质由没有重量的微细粒子  
组成，可以从一个物体流向  
另一个物体，其数量守恒

## 热质说

## 一、热量 (heat)

温度：热的程度（强度） → 水位

热量：热传递的数量 → 储水量

**热量**：“转移的热能”，本质上是传递给一个物体的能量（它以分子热运动的形式储存在物体中）

## 二、热容(量) heat capacity → 水容器的大小/形状

定义：某物质温度升高（或降低）1K时所吸收（或放出）的热量。 $C=dQ/dT$

单位质量的热容量：比热(容) specific heat, 记作 $c$ , 单位J/(kg·K)

每摩尔物质的热容量：摩尔热容, 记作 $C^{mol}$ , 单位J/(mol·K)

# § 1-3 理想气体

## 一、状态参量

为了描述物体的状态，常采用一些物理量来表示物体的有关特性，例如体积、温度、压强、密度等，称**状态参量**（**state parameter**）

1. **体积  $V$**  气体分子所能到达的空间
2. **压强  $p$**  气体分子垂直作用于器壁单位面积上的力，是大量气体分子与器壁碰撞的宏观表现。  $1\text{atm} = 760\text{ mmHg} = 1.01 \times 10^5\text{ Pa}$
3. **温度  $T$**  宏观上反映物体冷热程度的物理量，微观上反映内部分子热运动的剧烈程度

一组状态参量  $\xrightleftharpoons[\text{对应}]{\text{描述}}$  一个平衡态

- 状态参量之间的函数关系称为物态方程

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

## 二、理想气体的物态方程

**理想气体 (ideal gas) :** 在任何情况下都严格遵守玻意耳定律、盖吕萨克定律以及查理定律的气体。  
是实际气体在压强趋于零时的极限

当质量为 $m$ 、摩尔质量为 $M$ 的理想气体处于平衡态时，它的状态参量 ( $p, V, T$ ) 满足方程：

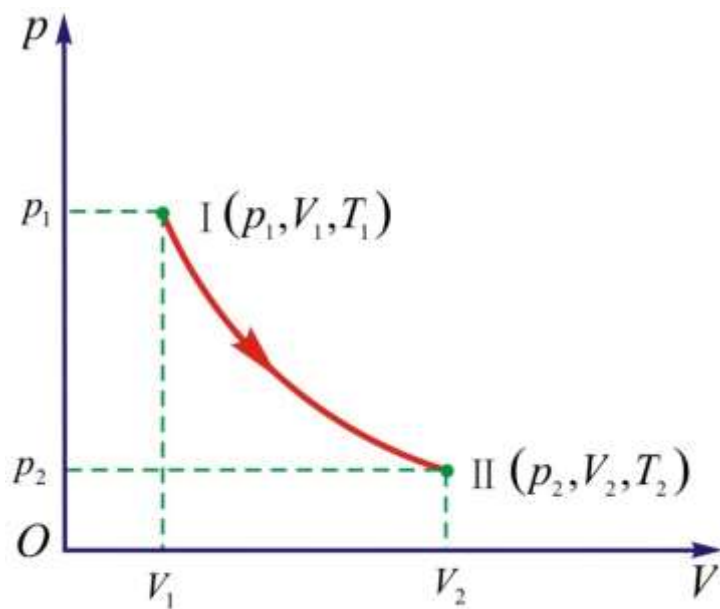
$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (\text{理想气体物态方程})$$

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (\text{普适气体常量})$$

(当然，可以利用气体的性质制作温度计)

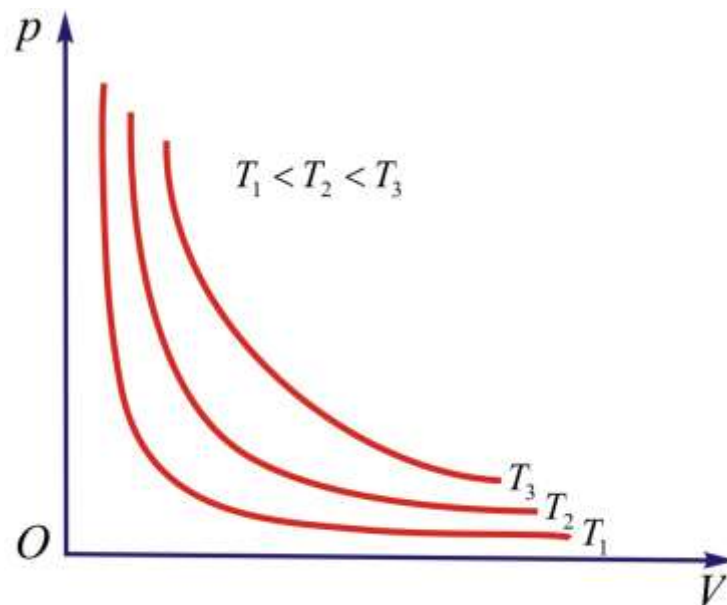


系统的压强、体积、温度中任两个量一定，就可确定系统的状态，因此常用 $p$ - $V$ 图中的一点表示气体的一个平衡态， $p$ - $V$ 图上的一条曲线来表示系统的一个准静态过程。



SJTU PHYCAI

一定量理想气体的等温线



SJTU PHYCAI

**例5-1** 容器内装有氧气，质量为  $0.10\text{ kg}$ ，压强为  $10\times 10^5\text{ Pa}$ ，温度为  $47\text{ }^\circ\text{C}$ 。因为容器漏气，经过若干时间后，压强降到原来的  $5/8$ ，温度降到  $27\text{ }^\circ\text{C}$ 。问 (1) 容器的容积有多大？ (2) 漏去了多少氧气？

**解：** (1)

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow V &= \frac{mRT}{Mp} = \frac{0.10 \times 8.31 \times 10^{-5} \times (273 + 47)}{0.032 \times 10} \\ &= 8.31 \times 10^{-3} (\text{m}^3)\end{aligned}$$

(2) 若漏气若干时间之后, 压强减小到  $p'$ , 温度降到  $T'$ 。如果用  $m'$  表示容器中剩余的氧气的质量, 由状态方程得

$$m' = \frac{Mp'V}{RT'} = \frac{0.032 \times \frac{5}{8} \times 10 \times 8.31 \times 10^{-3}}{8.31 \times 10^{-5} \times (273 + 27)} \\ = 6.67 \times 10^{-2} (\text{kg})$$

漏去氧气的质量为

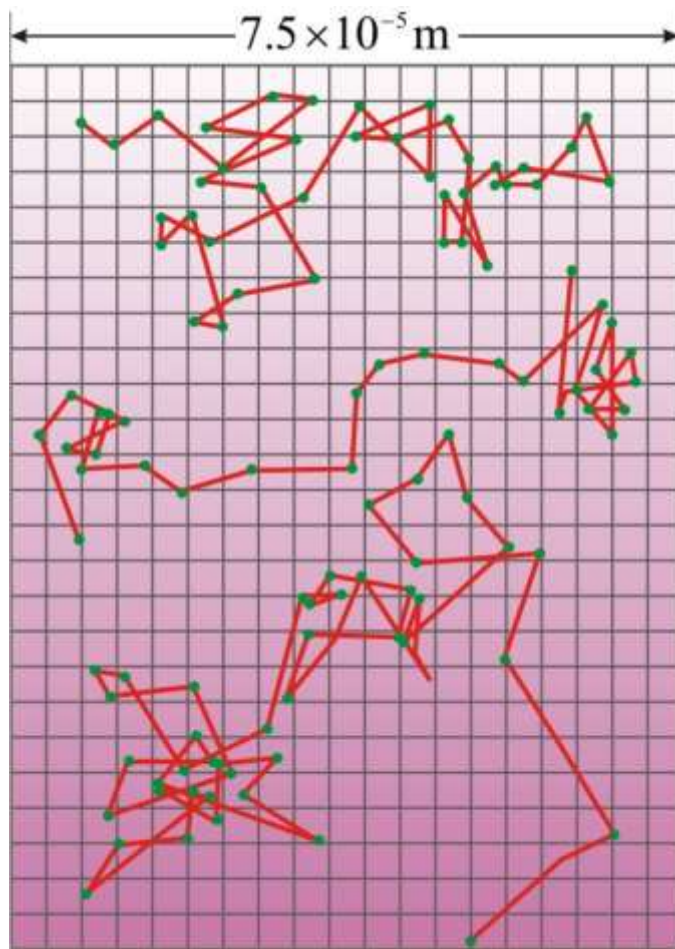
$$\Delta m = m - m' = 3.33 \times 10^{-2} \text{ kg}$$

### 三、理想气体的微观模型

#### 1、气体分子热运动特征

**分子热运动：**大量分子做永不停息的无规则运动

布朗运动



## 分子热运动的图像:

1. 标准状态下，气体分子之间的距离大约是分子本身线度（ $10^{-10} \text{ m}$ ）的10倍左右，可把气体看作是彼此相距很大间隔的分子集合（稀薄气体）
2. 分子与分子间的相互作用力，除了在碰撞的瞬间以外，极为微小
3. 分子热运动的平均速度约  $\bar{v} = 500 \text{ m/s}$   
分子的平均碰撞频率约  $\bar{Z} = 10^{10} / \text{s}$   
分子的平均自由程约  $\bar{\lambda} = 10^{-7} \text{ m}$

# 分子热运动的基本特征

分子热运动的基本特征：分子的永恒运动与频繁的相互碰撞

1. 分子热运动的无序性
2. 分子热运动的统计性

**平衡态的统计假设：**平衡态时，气体分子数密度分布均匀；分子沿各个方向运动的机会是均等的，没有任何一个方向上气体分子的运动比其他方向更占优势

**微观量（microscopic quantity）**：表征个别分子特征的物理量。如某个分子的质量、速度、能量等，在现代实验条件下是不能直接测得的量

**宏观量（macroscopic quantity）**：表征大量分子的整体特征的量。如温度、压强、热容等，是实验中能测得的量

**统计方法**：在气体动理论中，必须运用统计方法，求出大量分子的某些微观量的统计平均值，用以解释在实验中直接观测到的物体的宏观性质

注：统计方法同时伴随着涨落现象

## 2、理想气体的微观模型

### 1. 力学假设

(1) 分子线度与分子间距相比较可忽略，分子被看作质点

(2) 除了分子碰撞的瞬间外，忽略分子间的相互作用

(3) 气体分子在运动中遵守经典力学规律，假设碰撞为弹性碰撞

(4) 一般情况，忽略分子的重力

理想气体分子是自由地无规则地运动着的弹性质点群



## 2. 统计假设

(1) 平衡态时， 气体分子数密度  $n$  分布均匀

(2) 平衡态时， 相同速率的分子沿各个方向运动的平均分子数相等(或沿各方向运动的概率均等)

$$\overline{v_x} (= \sum_i^N \frac{v_{ix}}{N}) = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$$

$$\overline{v_x^2} (= \sum_i^N \frac{v_{ix}^2}{N}) = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$[\because \overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2) = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}]$$

## 四、理想气体的压强和温度

### 1、理想气体压强公式的推导

设一长方体容器 ( $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$ ) 内有  $N$  个同类气体分子，分子数密度  $n$ ，分子质量  $m_0$

考虑其中的一个分子  $i$ ，速度为  $\vec{v}_i$

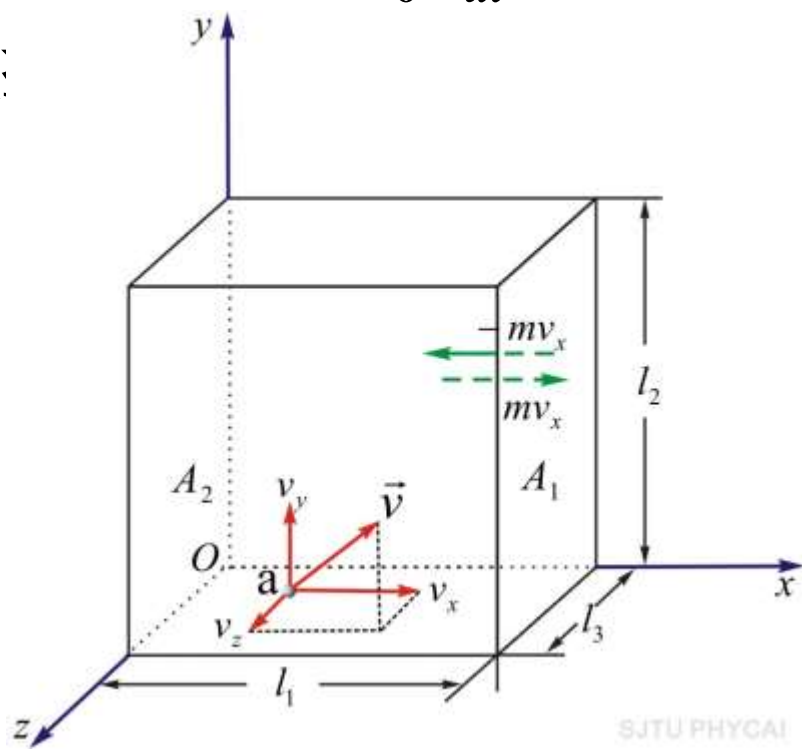
分子一次撞到  $A_1$  面上给器壁的冲量为  $2m_0v_{ix}$

单位时间内，该分子与  $A_1$  面碰撞的次数为：

$$\frac{v_{ix}}{2l_1}$$

单位时间内，该分子它们给  $A_1$  面的总冲量：

$$2m_0v_{ix} \frac{v_{ix}}{2l_1}$$



考虑所有 $N$ 个分子，单位时间内，它们给 $A_1$ 面的总冲量：

$$\overline{F} = \sum_{i=1}^N (2m_0 v_{ix} \frac{v_{ix}}{2l_1}) = \sum_{i=1}^N \frac{m_0 v_{ix}^2}{l_1} = \frac{m_0}{l_1} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

$$p = \frac{\overline{F}}{l_2 l_3} = \frac{m_0}{l_1 l_2 l_3} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{Nm_0}{l_1 l_2 l_3} \overline{v_x^2}$$

$$p = nm_0 \overline{v_x^2}$$

$$p = \frac{1}{3} nm_0 \overline{v^2}$$

(理想气体的压强)

分子的平均平动动能：

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

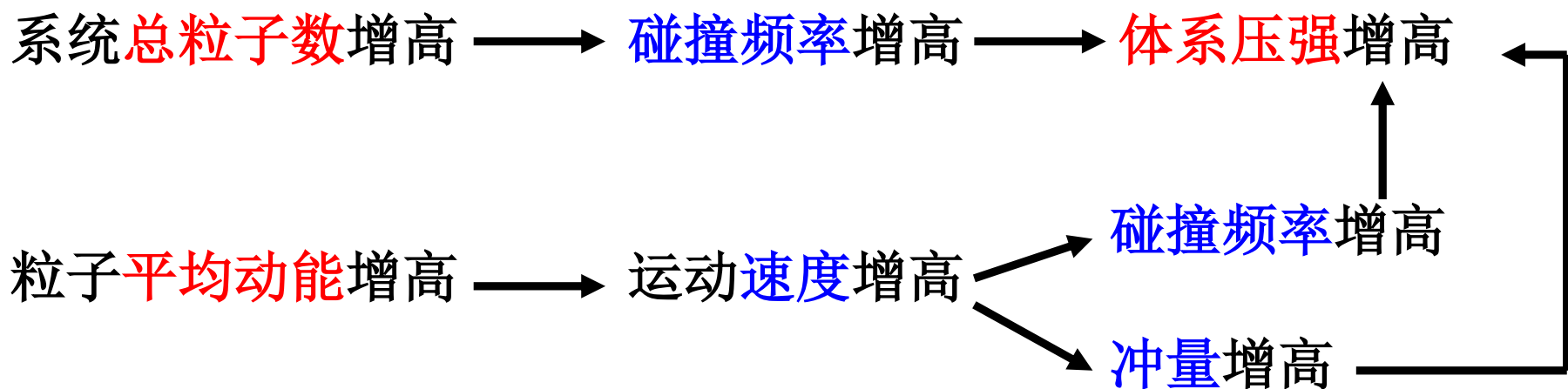
理想气体的压强：

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \left( \frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} \right) = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k$$

讨论:

$$p = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}_k$$

## (1) 变化关系



## (2) 气体的压强是一个统计平均量

分子对器壁的碰撞是断断续续的，对器壁的冲量有起伏/涨落

气体分子的数密度 $n$ 也有起伏/涨落，所以 $n$ 也是一个统计平均量

这个关系式是一个(在应用力学定律基础上的)统计规律，不是单纯的力学规律

## 2、温度的本质和统计意义

设：分子质量为  $m_0$ ，气体分子数为  $N$ ，分子数密度  $n$

$$m = Nm_0 \quad M = N_A m_0$$

$$pV = \frac{m}{M} RT = \frac{Nm_0}{N_A m_0} \cdot RT = NkT$$

玻耳兹曼常量： $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$   
(或写作  $k_B$ )

$\Rightarrow p = nkT$  (理想气体物态方程)

$$p = nkT = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_k$$

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

讨论：

上式反映了微观量的统计平均值和宏观量之间的关系，指出了温度的统计意义：**温度标志着物体内部分子热运动的剧烈程度，它是大量分子热运动的动能的统计平均值的量度。**

# 思考题

- 假设在一个高度真空的容器内只有少数几个气体分子，你认为这些分子有“温度”的概念吗？为什么？

温度是大量气体分子热运动的集体表现，  
具有统计意义：

对个别分子或少数几个分子，说它有温度  
是没有意义的



对于氧气和氮气的混合气体，下列说法正确的是：

- A. 平均而言，氮气分子比氧气分子运动得快
- B. 这两种分子以相同的速率运动
- C. 氧气分子运动得快
- D. 氮气分子的平均动能比氧气分子的大
- E. 以上说法都不对

### 3、气体分子的方均根速率

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

⇒ 方均根速率:  $v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$   
(root-mean-square speed)

$$\frac{k}{m_0} = \frac{kN_A}{m_0 N_A} = \frac{R}{M}$$

⇒  $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

注意:  $\overline{v^2}$  与  $\bar{v}^2$  的区别!

**例5-2** 一容器内贮有气体，温度为27℃。

- (1) 压强为 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$  时， $1\text{m}^3$ 含多少个分子；
- (2) 在压强为 $1.33 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 的高真空时， $1\text{m}^3$ 含多少个分子；

**解：**按公式  $p = nkT$

$$(1) \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 2.45 \times 10^{25}$$

$$(2) \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{1.013 \times 10^{-5}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 3.21 \times 10^{15}$$

两者相差 $10^{10}$ 倍

**例5-3** 试求氮气分子的平均平动动能和方均根速率

设 (1) 在温度  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,

(2) 在温度  $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,

(3) 在温度  $t = -150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时。

**解:** (1) 在温度  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 373 = 7.71 \times 10^{-21} (\text{J})$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 373}{28 \times 10^{-3}}} = 5.74 \times 10^2 (\text{m/s})$$

(2) 同理在温度  $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  时

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 273 = 5.65 \times 10^{-21} (\text{J})$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{28 \times 10^{-3}}} = 493 (\text{m/s})$$

(3) 在温度  $t = -150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 123 = 2.55 \times 10^{-21} (\text{J})$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 123}{28 \times 10^{-3}}} = 331 (\text{m/s})$$

# 思考题

- 室温下（**300K**）空气分子的典型速率是：
  - A 几乎为0（ $< 10 \text{ km/h}$ ）
  - B 约为  $10 \text{ km/h}$
  - C 约为  $100 \text{ km/h}$
  - D 约为  $1000 \text{ km/h}$
  - E 接近光速
- 北方的冬天寒风凌冽。风大，表示空气分子的速度大；风寒，表示温度低，即空气分子的速度小。这不矛盾吗？

注：教材上的“复习思考题”都很不错，建议课后大家也要思考...

## § 1-4 能量均分定理

### 一、分子的自由度

**自由度 ( $i$ ):** 决定某物体在空间的位置所需要的独立坐标数目

质点:  $(x, y, z)$   $i=3$

做直线运动的质点: 1个自由度

做平面运动的质点: 2个自由度

做空间运动的质点: 3个自由度

运动刚体的自由度：

随质心的平动+绕过质心轴的转动

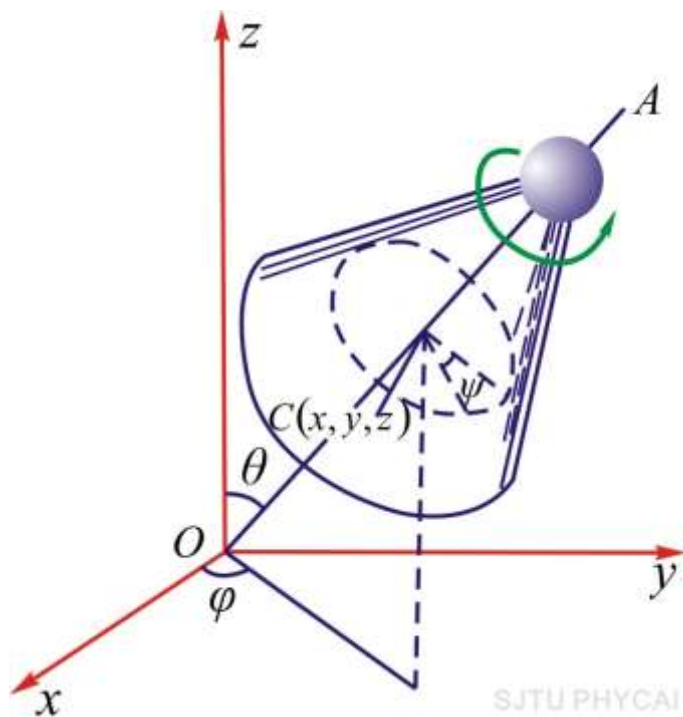
自由刚体有 6 个自由度：

3个平动自由度 ( $x, y, z$ )

3个转动自由度 ( $\theta, \varphi, \psi$ )

刚性细棒：

$i = 3$ 个平动自由度 + 2个转动自由度 = 5个自由度



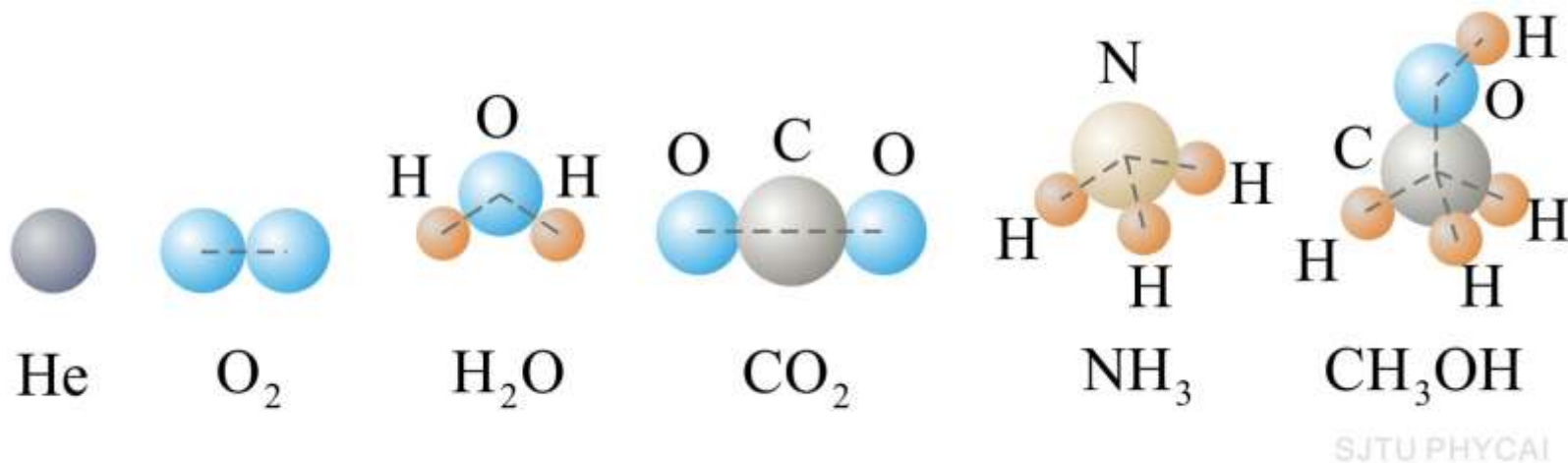


## 刚性气体分子的自由度：

单原子分子：He、Ar等， 3个自由度

双原子分子：H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等， 5个自由度

多原子分子：H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>等， 6个自由度



对非刚性的双原子和多原子分子，还须考虑振动自由度（视温度而定）

## 二、能量按自由度均分定理

分子的平均平动动能：

$$\bar{\varepsilon}_k = \frac{1}{2} m_0 \overline{v^2} = \frac{1}{2} m_0 \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m_0 \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m_0 \overline{v_z^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\therefore \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

$$\therefore \frac{1}{2} m_0 \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m_0 \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m_0 \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT$$

- 分子的平均平动动能  $\frac{3}{2}kT$  是均匀地分配在每个平动自由度上的，每个平动自由度都具有相同的平均动能  $\frac{1}{2}kT$

推广到分子的转动和振动上，得到能量按自由度均分的统计规律——**能量均分定理**

在温度为  $T$  的平衡态下，物质分子的每一个自由度都具有相同的平均动能，其大小都等于  $kT/2$ 。

讨论：

1) 能量分配 没有占优势的自由度

2) “关键词”的物理含义

**物质：** 对象无限制 —— 普遍性的一面

**平衡态：** 对状态的限制

**平均动能：** 平均——统计的结果

## 能量均分定理

在温度为  $T$  的平衡态下，物质分子的每一个自由度都具有相同的平均动能，其大小都等于  $kT/2$ 。

分子平均动能： $\bar{\varepsilon} = \frac{i}{2}kT$  ( $i$ ：刚性分子的自由度)

不考虑振动（对刚性分子）：

单原子分子： $i = 3$        $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$

双原子分子： $i = 5$        $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$

多原子分子： $i = 6$        $\bar{\varepsilon} = \frac{6}{2}kT$

## 考虑振动

若分子  $t$  : 平动自由度,  $r$  : 转动自由度

$s$  : 振动自由度

注: 每个振动自由度上还要均分有  $kT/2$  的振动势能

分子平均总能量:

$$\bar{\varepsilon} = (t + r + \underset{\downarrow}{2s}) \frac{1}{2} kT$$

平均振动动能+平均弹性势能

### 三、理想气体的内能与热容

气体的**内能**：气体中所有分子的热运动动能和分子间相互作用势能的总和

**理想气体**内能：气体中所有分子的平均动能的总和

1mol 理想气体的内能： $E_0 = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT$   
(只考虑刚性分子)

质量为 $m$ ，摩尔质量为 $M$ 的理想气体内能：

$$E = \frac{m}{M} E_0 = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$

➤ 一定量的理想气体，其**内能只是温度的单值函数**

## 例：1mol 理想气体

单原子分子：  $t = 3, r = 0, s = 0 \longrightarrow E = \frac{3}{2}RT$

刚性双原子分子：  $t = 3, r = 2, s = 0 \longrightarrow E = \frac{5}{2}RT$

非刚性双原子分子：  $t = 3, r = 2, s = 1 \longrightarrow E = \frac{7}{2}RT$

理想气体的定体热容  $C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$

$$C_V^{mol} = \frac{M}{m} C_V = \frac{1}{2} R(t + r + 2s) = \begin{cases} \frac{3}{2} R & \text{单原子刚体分子} \\ \frac{5}{2} R & \text{双原子刚体分子} \\ \frac{7}{2} R & \text{双原子非刚体分子} \\ 3R & \text{多原子刚体分子} \end{cases}$$

# § 1-5 概率与统计规律性

## 二、统计规律性的概念

大量硬币抛掷结果：存在一定的规律性（必然性）

### 分子热运动

无序性

统计性

单个分子运动情况  
具有很大的偶然性

大量分子的集体表现  
存在一定规律性

什么是统计规律性（statistical regularity）？

大量偶然性从整体上所体现出来的必然性



## 统计规律特点：

- (1) 只对大量偶然的事件才有意义
- (2) 它是不同于个体规律的整体规律
- (3) 大数量现象在一定宏观条件下的稳定性

在一定的宏观条件下大量偶然事件在整体上表现出确定的规律

## 统计力学的任务:

对平衡态下的热现象进行微观描述，然后运用统计的方法求得：

(1)宏观量与微观量的统计平均值的关系，揭示宏观量的微观本质（如：平均动能/方均根速率~温度）

(2)平衡态下微观量的统计分布（如：动能/速率的分布？）

例： 粒子数按能量的分布

能量(能级):  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$

对应的粒子数:  $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$   $\rightarrow$  一个分布  $\{N_i\}$

## 例：粒子数按速率的分布

设有一群粒子速率分布如下：

粒子数 $N_i$	2	4	6	8	2
速率 $v_i$ (m/s)	1	2	3	4	5

求：1) 平均速率，2) 方均根速率，3) 最概然速率

解：1) 平均速率

$$\bar{v} = \frac{2 \times 1 + 4 \times 2 + 6 \times 3 + 8 \times 4 + 2 \times 5}{22} = 3.18 \text{ m/s}$$

2) 方均根速率

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2 \times 1^2 + 4 \times 2^2 + 6 \times 3^2 + 8 \times 4^2 + 2 \times 5^2}{22}} = 3.37 \text{ m/s}$$

3) 最概然速率（出现概率最大的速率）  $v_p = 4 \text{ m/s}$

## 连续随机变量的特征数值

归一律:  $\int f(x)dx = 1$

平均值:  $\bar{x} = \int xf(x)dx$

对物理量  $G=G(x)$ :  $\bar{G} = \int G(x)f(x)dx$

例:  $G = x^2$   $\bar{x^2} = \int x^2 f(x)dx$

例：气体分子的速率概率分布函数为  $f(v)$

分子速率位于  $v \sim v + dv$  区间内的概率： $f(v)dv = \frac{dN}{N}$

分子速率分布函数： $f(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv}$

物理意义：分子速率在位于  $v$  附近单位速率区间内的分子数占总分子数的百分比

不要问速率刚好等于某一值的分子数多少，没有意义。

$$\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

$$N = \int_0^{\infty} N f(v) dv \implies \int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \text{ 归一化条件}$$

例：平衡状态中气体分子速率概率分布函数：

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2 \quad (\text{麦克斯韦速率分布})$$

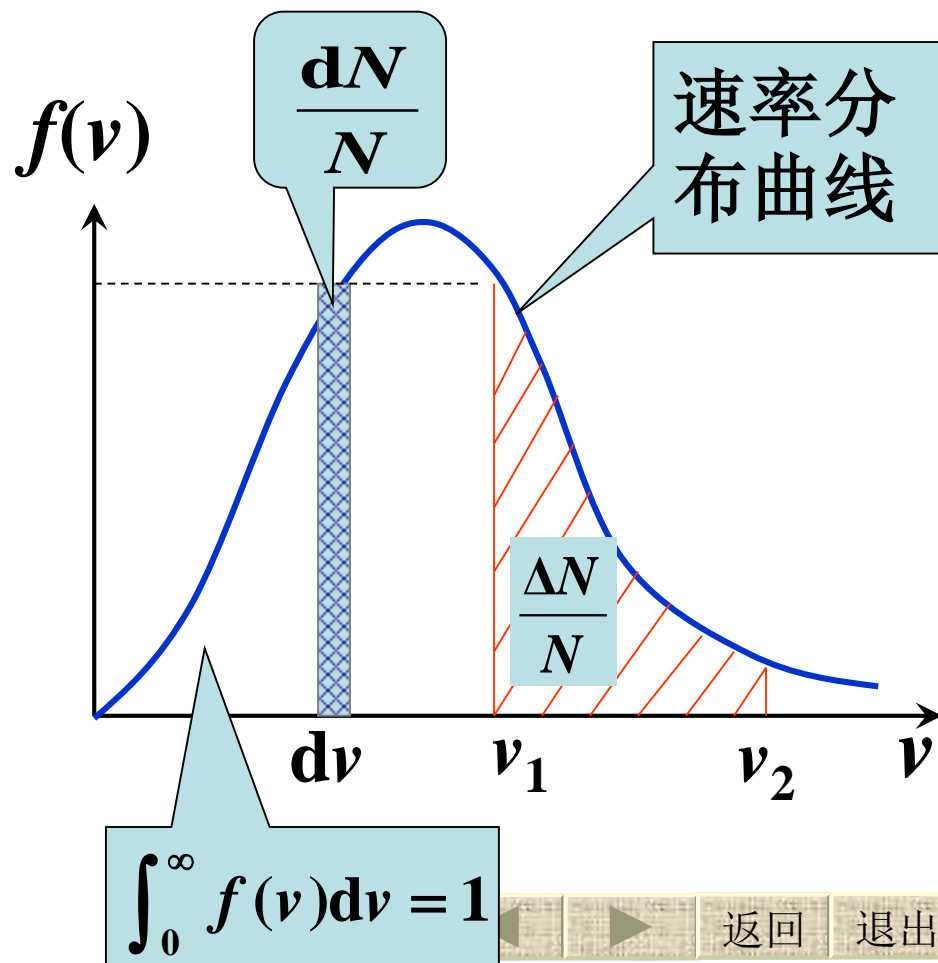
$$f(v) \propto v^2, \quad \propto e^{-v^2} \quad \text{必定存在一个极大值 (‘‘最概然’’ 值)}$$

分子速率位于  $v \sim v+dv$   
区间内的概率：

$$f(v)dv = \frac{dN}{N}$$

$$\frac{\Delta N}{N} = f(v)\Delta v$$

$$\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$



$$f(v)dv = \frac{dN}{N} \quad \frac{\Delta N}{N} = \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$

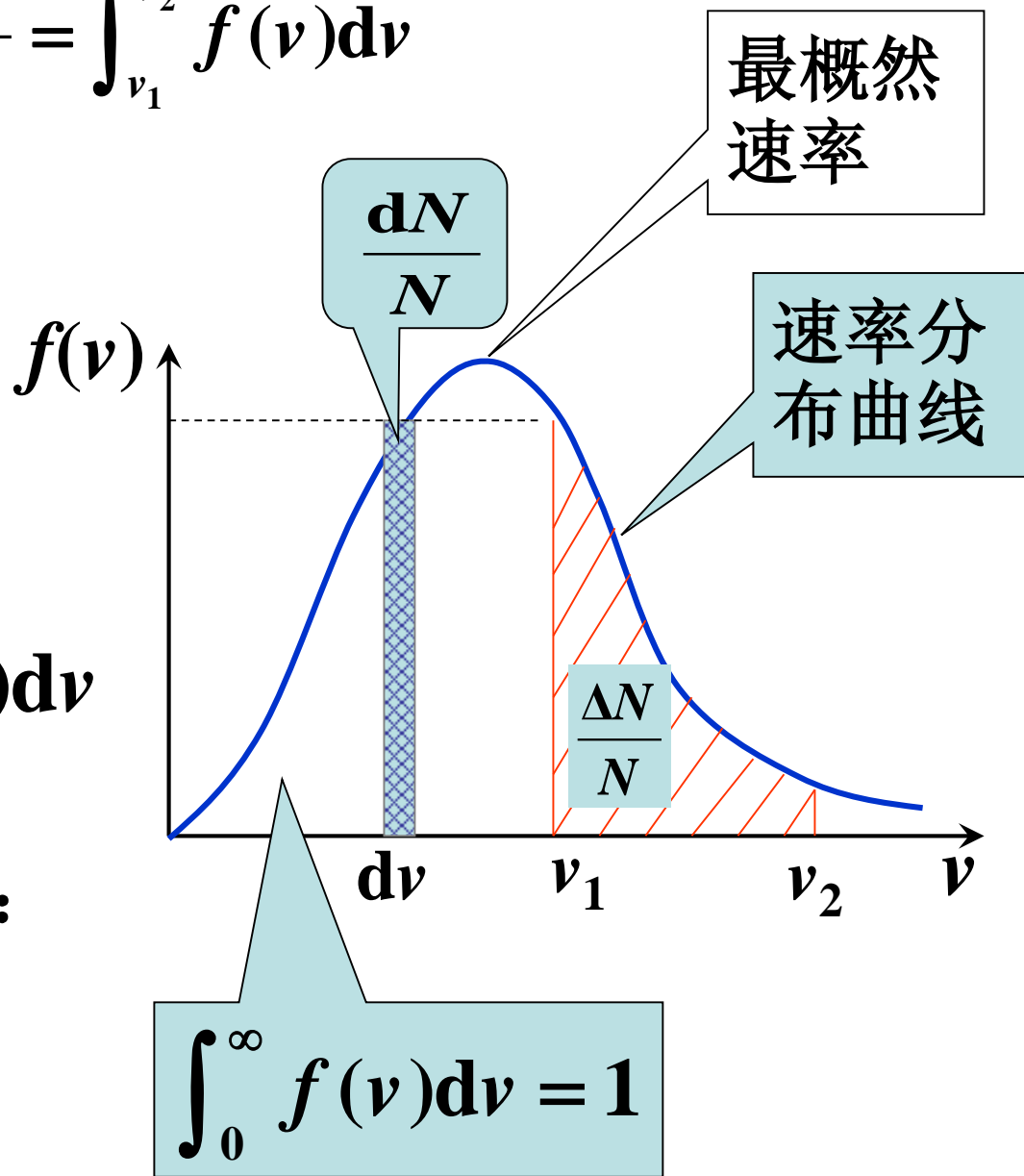
由  $f(v)$  计算与  $v$  有关的物理量的平均值:

分子平均速率:

$$\bar{v} = \frac{\int v dN}{N} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

分子速率平方的平均值:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv$$



例：关于速率概率分布函数 $f(v)$ ，说明各式的意义：

$$(1) \int_{v_1}^{v_2} Nf(v)dv = \int_{N(v_1)}^{N(v_2)} dN = \Delta N$$

表示在 $v_1-v_2$ 速率区间内的分子数

$$(2) \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dN}{N} = \frac{\int_{v_1}^{v_2} dN}{N}$$

表示在 $v_1-v_2$ 速率区间内的分子数占总分子数的比率

$$(3) \int_{v_1}^{v_2} Nvf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} vdN$$

表示在 $v_1-v_2$ 速率区间内所有分子速率的总和

$$(4) \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2} m_0 v^2 Nf(v)dv = \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{2} m_0 v^2 dN = \int_{v_1}^{v_2} E_k dN$$

表示在 $v_1-v_2$ 速率区间内所有分子平动动能的总和

思考：如何求在 $v_1-v_2$ 速率区间内所有分子平动动能的平均值？



## 讨论：分布函数的普遍意义

$$f(\vec{v}) = \frac{dN_{\vec{v}}}{N d\vec{v}} \quad \vec{v} - \vec{v} + d\vec{v} \quad \begin{matrix} v_x - v_x + dv_x \\ v_y - v_y + dv_y \\ v_z - v_z + dv_z \end{matrix}$$
$$= \frac{dN_{\vec{v}}}{N dv_x dv_y dv_z}$$

$$F(\vec{r}, \vec{v}) = \frac{dN_{\vec{r}\vec{v}}}{N d\vec{r} d\vec{v}} \quad \begin{matrix} \vec{v} - \vec{v} + d\vec{v} \\ \vec{r} - \vec{r} + d\vec{r} \end{matrix}$$

$$f(\varepsilon) = \frac{dN_{\varepsilon}}{N d\varepsilon} \quad \varepsilon - \varepsilon + d\varepsilon$$

## § 1-6 理想气体分子速率和速度的统计分布律

### 一、麦克斯韦速率分布律 Maxwell speed distribution

平衡状态中气体分子速率概率分布函数：

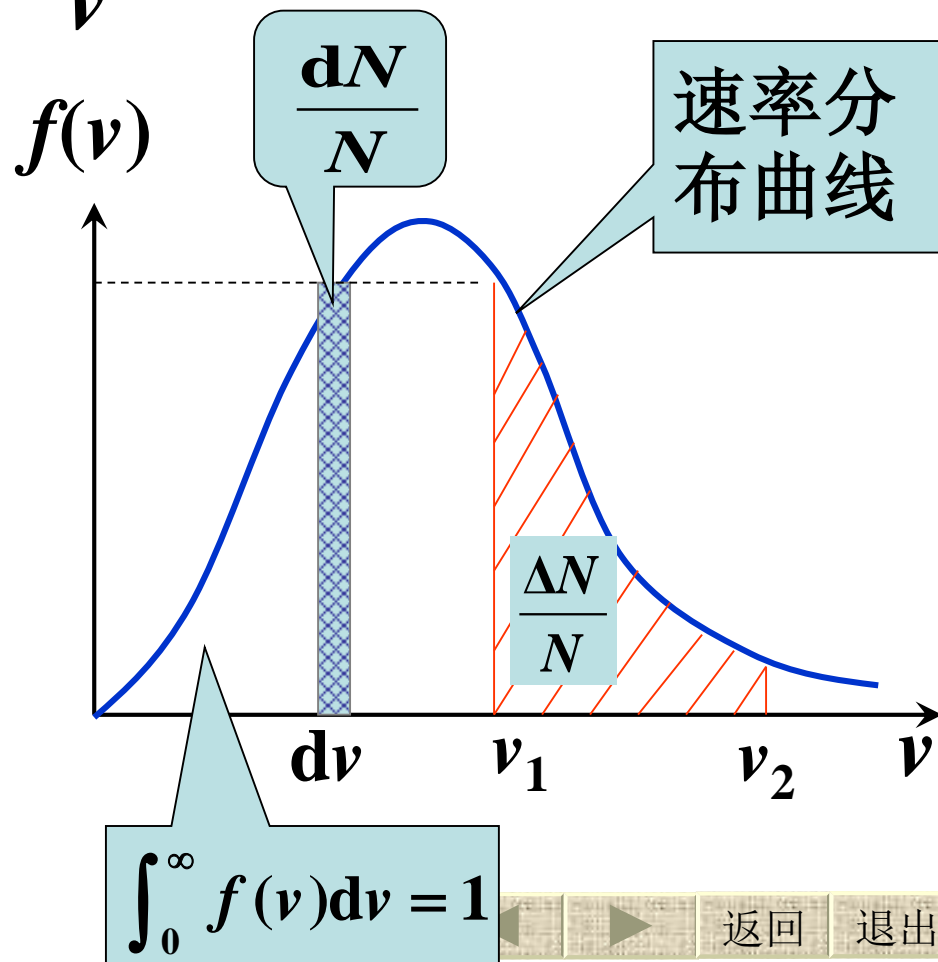
$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}}$$

分子速率位于  $v \sim v+dv$  区间内的概率：

$$f(v)dv = \frac{dN}{N}$$

$$\frac{\Delta N}{N} = f(v)\Delta v$$

$$\Delta N = N \int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$$



数学工具：高斯积分（可查表，考试时会给）

$$g_0 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\alpha}},$$

$$g_1 = \int_0^{\infty} x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha},$$

$$g_2 = \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4(\alpha)^{3/2}},$$

$$g_3 = \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2\alpha^2},$$

$$g_4 = \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8(\alpha)^{5/2}},$$

可以验证得到速率分布满足归一性：

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 e^{\frac{-mv^2}{2k_B T}} dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4 \left( \frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2}} = 1$$

例：用气体总分子数 $N$ ，气体速率 $v$ 和速率分布函数 $f(v)$ 表示以下各量：

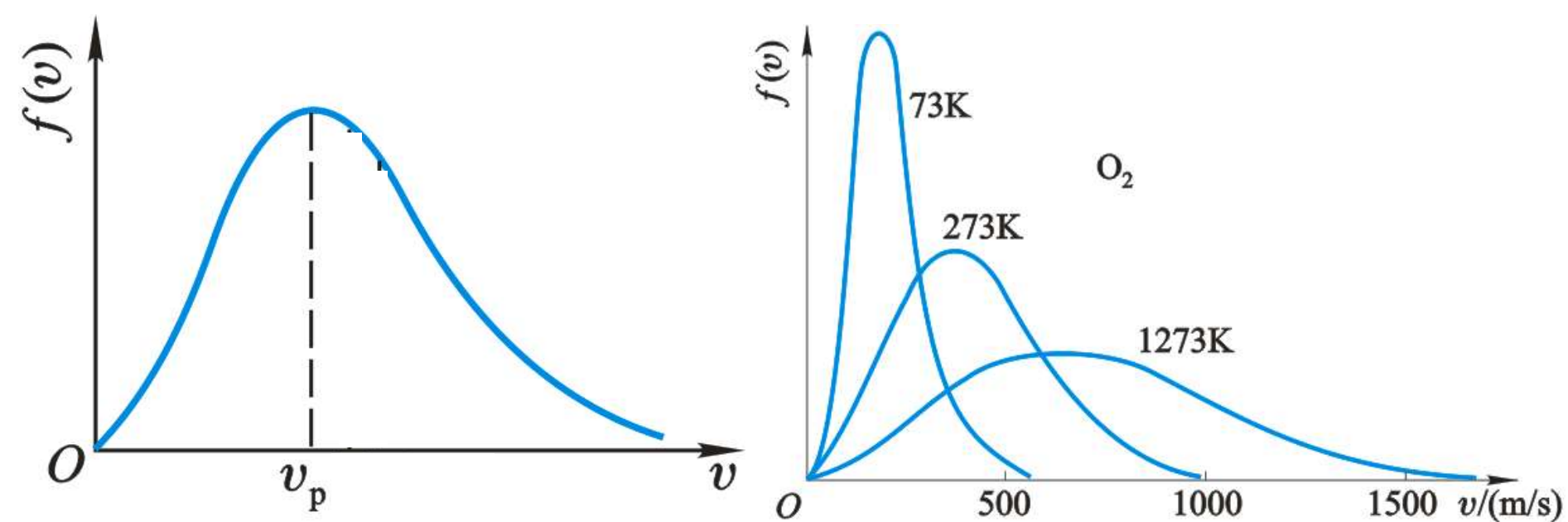
1. 速率大于 $v_0$ 的分子数
2. 速率大于 $v_0$ 的那些分子的平均速率
3. 多次观察某一分子的速率，发现其速率大于 $v_0$ 的概率

解：1. 因  $dN = Nf(v)dv \Rightarrow \Delta N_{v>v_0} = N \int_{v_0}^{\infty} f(v)dv$

$$2. \quad \bar{v} = \int v \frac{dN}{N_{v>v_0}} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} v N \cdot f(v)dv}{\int_{v_0}^{\infty} N \cdot f(v)dv} = \frac{\int_{v_0}^{\infty} v \cdot f(v)dv}{\int_{v_0}^{\infty} f(v)dv}$$

3. 多次观察某一分子处在某速率区间的几率，等于系统中处于该速率区间的分子数与总分子数的比值

$$P = \frac{\Delta N}{N} \Rightarrow P = \frac{\int_{v_0}^{\infty} N \cdot f(v)dv}{N} = \int_{v_0}^{\infty} f(v)dv$$



讨论:

- 1) 分子速率可以取大于零的任意值，但速率很大或很小的分子数较少
- 2) 分子速率分布函数曲线有一个最大值，与此最大值相对应的速率值：最概然速率
- 3) 系统温度升高，气体速率增大。速率分布函数曲线变宽，最概然速率也增大（为保证曲线下面积为1，曲线高度降低），速率分布变得分散、无序性增加

**例5-4** 从速率分布函数 $f(v)$ 推算分子速率的三个统计值。

解:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_0 v^2}{2kT}} v^2$$

令  $b = \frac{m_0}{2kT}$

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-bv^2}$$

1) 平均速率

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{b}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-bv^2} dv$$

利用  $\int_0^{\infty} v^3 e^{-bv^2} dv = \frac{1}{2b^2}$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \approx 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

2) 方均根速率 (root mean square speed)  $v_{\text{rms}}$

根据  $\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv$  求得:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \approx 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

讨论:  $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad \longrightarrow \quad \text{与能均分定理一致}$

讨论：

微观方法得到的  
压强公式

$$P = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$$

统计方法得到的  
方均根速率

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$P = nkT$$

∴理想气体的状态方程也可以用微观的方法导出



### 3) 最概然速率

most probable speed

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-bv^2}$$

$$\left. \frac{df(v)}{dv} \right|_{v=v_p} = 4\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} [2ve^{-bv^2} - v^2 2bve^{-bv^2}] \Big|_{v=v_p} = 0$$

$$\Rightarrow 8\pi \left(\frac{b}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} v_p e^{-bv_p^2} (1 - bv_p^2) \Big|_{v=v_p} = 0$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \approx 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

### (3) 分子速率的统计平均值

讨论速率分布时：  
最概然速率

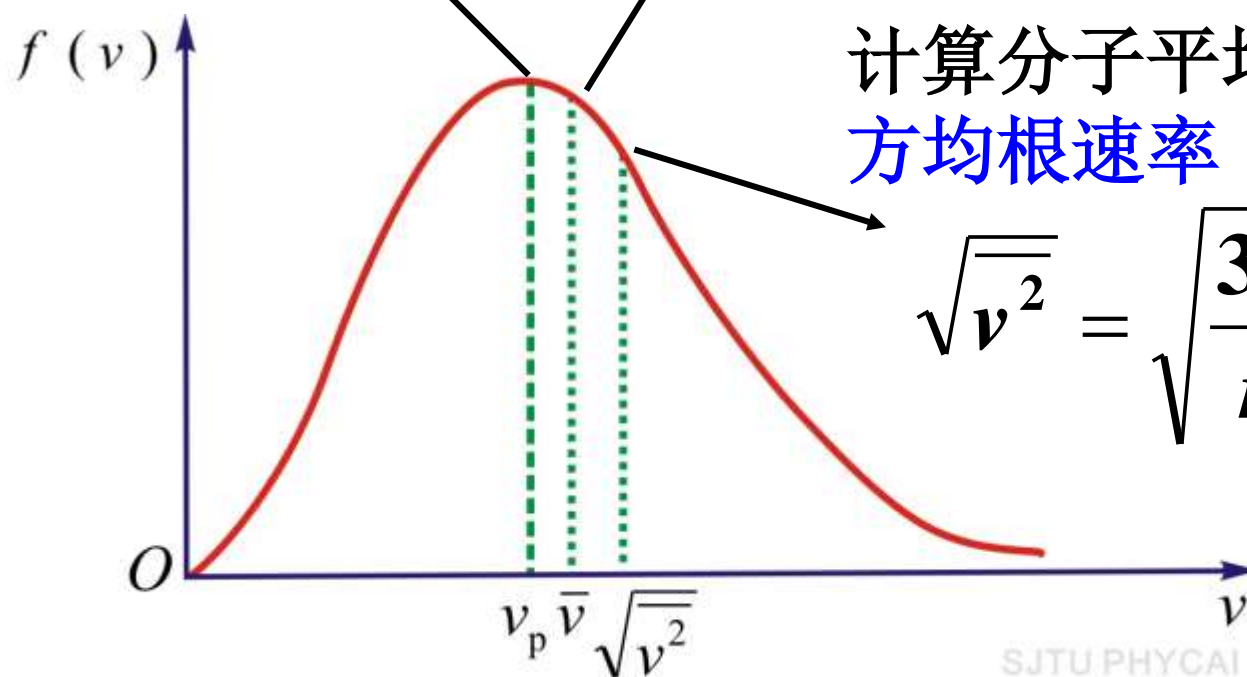
计算分子运动的平均  
距离(平均自由程)时：  
平均速率

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$$

计算分子平均动能时：  
方均根速率

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$$



讨论：最概然速率相同的两种不同气体，它们的速率分布曲线是否一定相同？

将麦克斯韦速率分布函数以 $v_p$ 的形式表示出来：

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

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\longrightarrow f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} v_p^{-3} e^{-\left(\frac{v}{v_p}\right)^2} v^2$$

所以，只要最概然速率 $v_p$ 相同， $f(v)$ 就一定相同，与气体种类无关

类似的，可以用 $v_p$ 简化运算  $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$

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

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} v_p^{-3} e^{-\left(\frac{v}{v_p}\right)^2} v^2 \Delta v$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{v}{v_p}\right)^2} \left(\frac{v}{v_p}\right)^2 \frac{\Delta v}{v_p}$$

**例5-5** 试计算气体分子热运动速率的大小介于

$$v_p - \frac{v_p}{100} \text{ 和 } v_p + \frac{v_p}{100}$$

之间的分子数占总分子数的百分率

(即：求气体分子速率与最概然速率之差不超过1%的分子数占全部分子的百分比)

**解：** 按题意

$$v = v_p - \frac{v_p}{100} = \frac{99}{100} v_p$$

$$\Delta v = \left(v_p + \frac{v_p}{100}\right) - \left(v_p - \frac{v_p}{100}\right) = \frac{v_p}{50}$$

引入  $W = \frac{v}{v_p}$

把麦克斯韦速率分布律改写成

$$\frac{\Delta N}{N} = f(W) \Delta W = \frac{4}{\sqrt{\pi}} W^2 e^{-W^2} \Delta W$$

代入  $W = \frac{v}{v_p} = \frac{99}{100} \quad \Delta W = \frac{\Delta v}{v_p} = \frac{1}{50}$

$$\Rightarrow \frac{\Delta N}{N} = 1.66\%$$

# 思考题

- 最概然速率对应的动能是最概然动能吗？

# § 1-7 微观态和统计力学的基本原理

## 一、微观态 (microstate)

组成系统的所有微观粒子的运动状态（如能量）的可能组合称为系统的微观状态，简称**微观态**

讨论：1. 确定的宏观状态对应着数目巨大的微观状态，且各微观态按一定的概率出现

统计规律性：在一定的宏观条件下，某一时刻系统以一定的概率处于某一微观运动状态

注：虽然数目巨大，但是有限的，因为只有那些符合宏观态条件限制（如总能量守恒、总粒子数守恒）的微观态才可能出现

2. 宏观力学量是各微观态相应微观量的统计平均值

注：宏观测量的基本特点，一是空间尺度上是宏观小、微观大，二是时间尺度上是宏观短、微观长（各态历经假说）



## 二、等概率原理

对于处于平衡态的孤立系统，其各个可能的微观态出现的概率都相等。

—— Boltzmann (1871)

若微观态的总数为 $\Omega$ ，则系统的任意一个微观态出现的概率：

$$P_1 = P_2 = P_3 = \cdots = P_i = \frac{1}{\Omega}$$

这是（平衡态）统计力学的（唯一）基本假设、第一性原理（first principle）

刚才的例子：6个可分辨粒子分布在 $8E$



总共有  
**1287**  
个微观态

返回

退出

### 三、最概然分布（不是假设，可以证明）

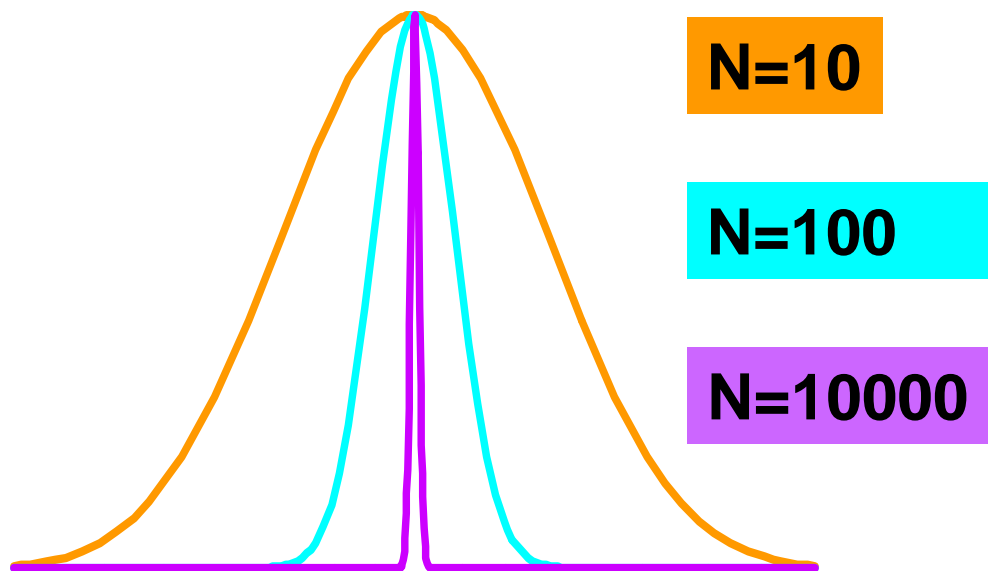
**most probable distribution**（旧译：最可几分布）

能量(能级):  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots$

对应的粒子数:  $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots \rightarrow$  分布  $\{N_i\}$

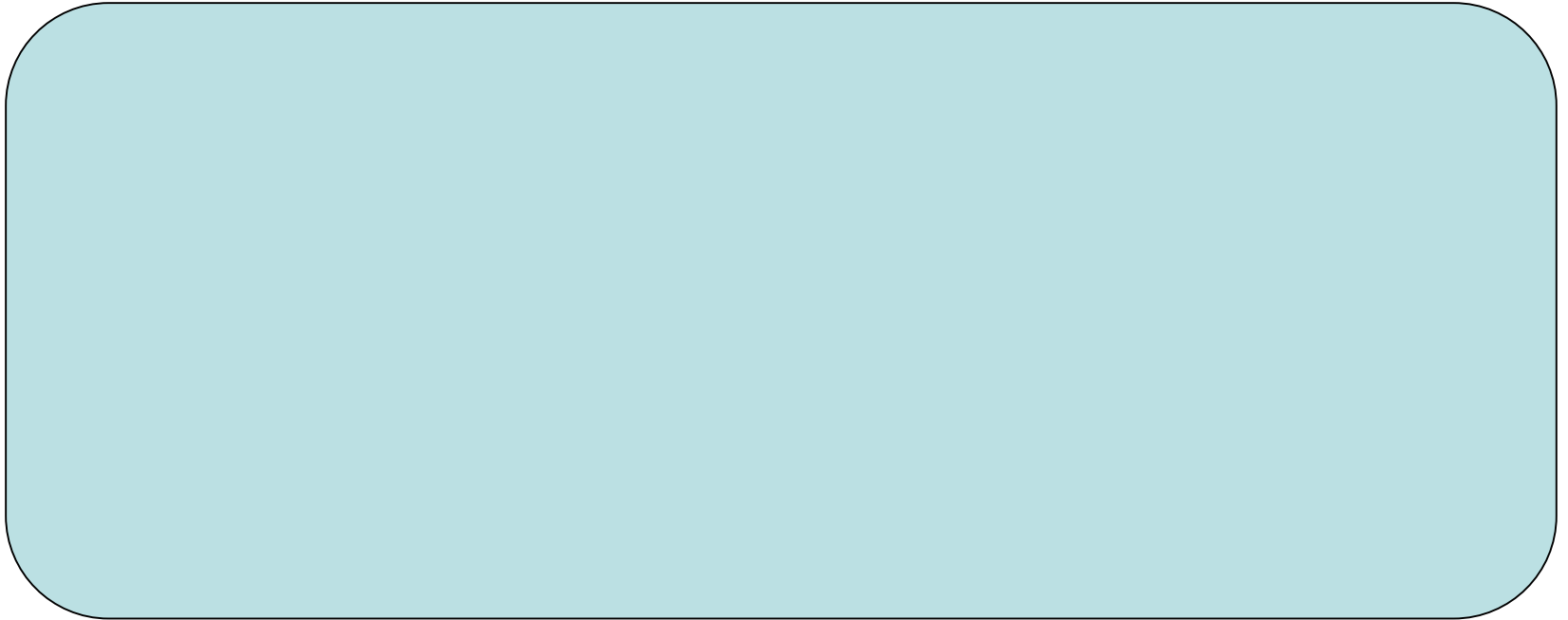
一个分布  $\{N_i\}$  可能对应多个微观态

在平衡状态下，如果粒子数目足够大，宏观系统的状态可以用最大概然分布（微观态数目最多的分布）代表，其他分布的情况可以忽略不计



# 讨论：

1. 在总粒子数守恒和总能量守恒的约束条件下，求微观状态数的极值（条件极值）



2. 系统在平衡态时微观状态数最多（平衡态对应的微观分布可以认为就是最概然分布）

# § 1-8 理想气体分子能量的统计分布律

## 一、经典分布律

### 1、麦克斯韦-玻尔兹曼分布

(Maxwell-Boltzmann distribution: MB分布)

平均粒子数按能量的分布:  $\overline{n}_i = A e^{-E_i/k_B T}$

表示具有能量 $E_i$ 的状态的粒子平均数, 反映了能量 $E_i$ 的状态被粒子占据的情况,  $\overline{n}_i$  也可称为占有数或占据率(occupancy)

$$P = \frac{\overline{n}_i}{N} \propto e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad f_{MB}(E_i) \propto e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

表示: 在系统里找到一个具有能量 $E_i$ 的状态的粒子的概率  
或者说: 能量 $E_i$ 的状态被(粒子/分子)占据(或填充)的概率

讨论:

(1)  $E = \text{动能} + \text{势能}$  (如存在电磁场、重力场等外力场)

(2) 能量连续的情况:  $n(E) \longrightarrow A e^{-E/k_B T}$

(或准连续: 能级间隔  $\Delta E_n \ll kT$ )

(注意: 物理学近似采用的思想是忽略小因素。如果一个量不影响所考察的问题或者它所引起的影响非常小, 那么就可以认为它是一个无穷小量, 哪怕它的数值本身有多么巨大。有的情况下, 如果两个量相差5倍以上, 我们就可以认定它们之间的差异为无穷大了。当然, 具体情况具体考虑)

(3) 确定待定系数A:

若能量离散:  $N = \sum_i n_i \Rightarrow A = \frac{N}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}$

若能量连续:  $N = \int n(E) dE \Rightarrow A = \frac{N}{\int e^{-\frac{E}{kT}} dE}$

$$(4) \quad f_{MB}(E) = \frac{Ae^{-\frac{E}{kT}}}{\int Ae^{-\frac{E}{kT}} dE} = \frac{1}{\int e^{-\frac{E}{kT}} dE} e^{-\frac{E}{kT}}$$

即为归一化后的概率分布函数

玻尔兹曼因子  
**Boltzmann factor**

## 2、玻尔兹曼(概率)因子: Boltzmann factor

$$P \propto \bar{n} \propto e^{-\frac{E}{kT}}$$

在温度为 $T$ 的平衡态下，任何系统的微观粒子按状态（如速度/位置/能量/...）的分布，即在某一状态区间的粒子数与该状态区间的一个粒子的能量 $E$ 有关，而且与  $e^{-E/kT}$  成正比

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{(E_2-E_1)}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\Rightarrow n_2 = n_1 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$



## 例1（教材5-6 二）：

重力场中等温大气分子按高度的分布

$T$ 一定时，动能一定，只需考虑重力势能的变化

则分子数密度的分布：

$$n = n_0 e^{-\frac{E_p}{kT}}$$

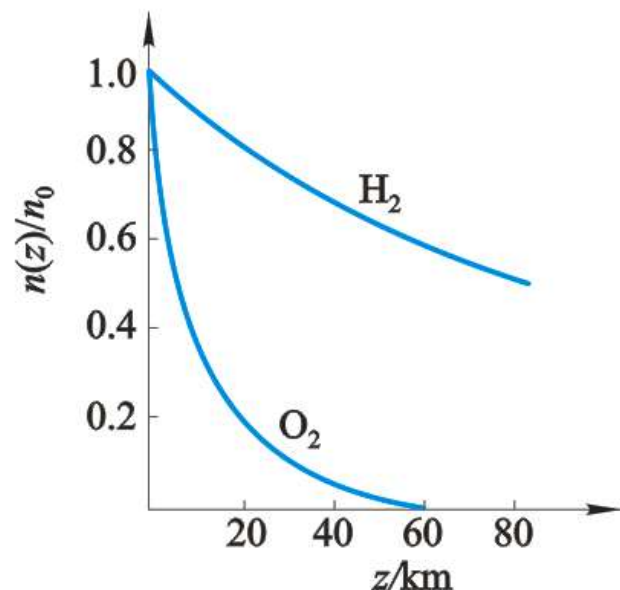
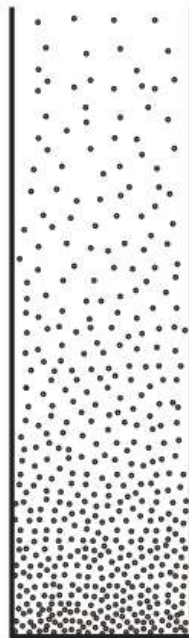
（其中 $n_0$ 表示势能零点处的分子数密度）

则，粒子数密度按高度的分布：

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}}$$

讨论:

$$n = n_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}}$$



$$\because p = nkT, p_0 = n_0 kT$$

等温气压公式:

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 g z}{kT}} = p_0 e^{-\frac{M g z}{RT}}$$

$p_0$ 为 $z = 0$ 处的气体压强;  $p$ 为高度 $z$ 处的气体压强

## 估算珠穆朗玛峰顶的大气压强

空气的摩尔质量约为29.0g/mol，珠峰的高度为8844m，假设大气温度为300K，海平面大气压为1atm。

$$p = p_0 e^{-\frac{m_0 gz}{kT}} = p_0 e^{-\frac{M gz}{RT}} \approx 0.36 \text{ atm}$$

- 随着高度升高，气体越稀薄，压强也越低  
(高度计原理)

测定大气压强估算上升的高度： $z = \frac{RT}{Mg} \ln \frac{p_0}{p}$

例2：已知氢原子的离散能量(能级)为 $E_n = (-13.6/n^2) \text{ eV}$ ，其中 $n=1,2,3,\dots$ 。假设氢原子气体遵守MB统计分布。

1) 求在室温下（300K）氢原子气体处于第一激发态( $n=2$ )能量的原子数相对于处于基态( $n=1$ )能量原子数的比例。

基态      Ground state:  $E_1 = -13.6 \text{ eV}$

第一激发态      First excited state:  $E_2 = -3.40 \text{ eV}$

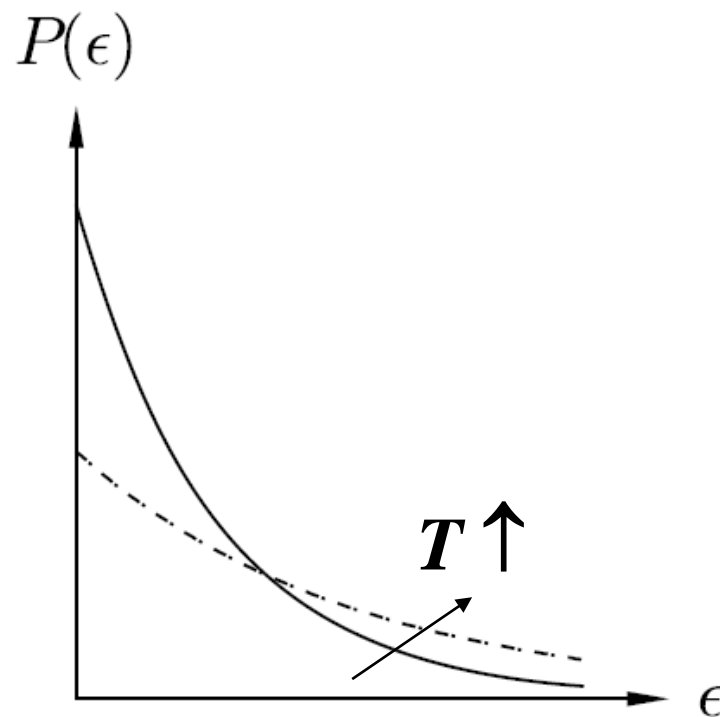
$$\begin{aligned}\frac{n_2}{n_1} &= \frac{Ae^{-E_2/k_B T}}{Ae^{-E_1/k_B T}} = e^{(E_1 - E_2)/k_B T} \\ &= \exp \{ (-10.2 \text{ eV}) / (8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}) (300 \text{ K}) \} \\ &= e^{-395} \approx 0\end{aligned}$$

讨论：300K下基本上所有原子处于基态

## 2) 温度升高到20000K时如何?

$$T = 20,000 \text{ K}, k_B T = 1.72 \text{ eV}$$

$$\begin{aligned} \frac{n_2}{n_1} &= e^{(E_1 - E_2)/k_B T} \\ &= e^{-10.2/1.72} \approx 0.003 \end{aligned}$$



讨论：高温下才有足够的概率占据激发态能级

### 3、热激活过程 (thermally activated process)

许多物理化学过程都与温度相关，表现出“热激活行为”

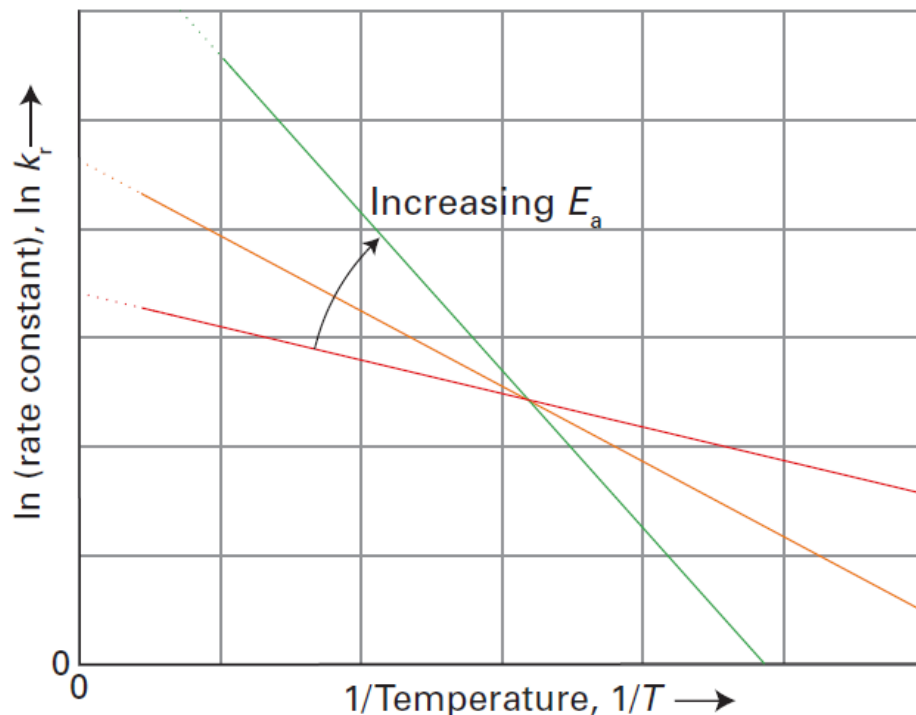
$$\begin{array}{l} \text{变化速率} \\ \text{(或某个物理量)} \end{array} \propto e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

$E_a$ : 激活能 (活化能)  
activation energy

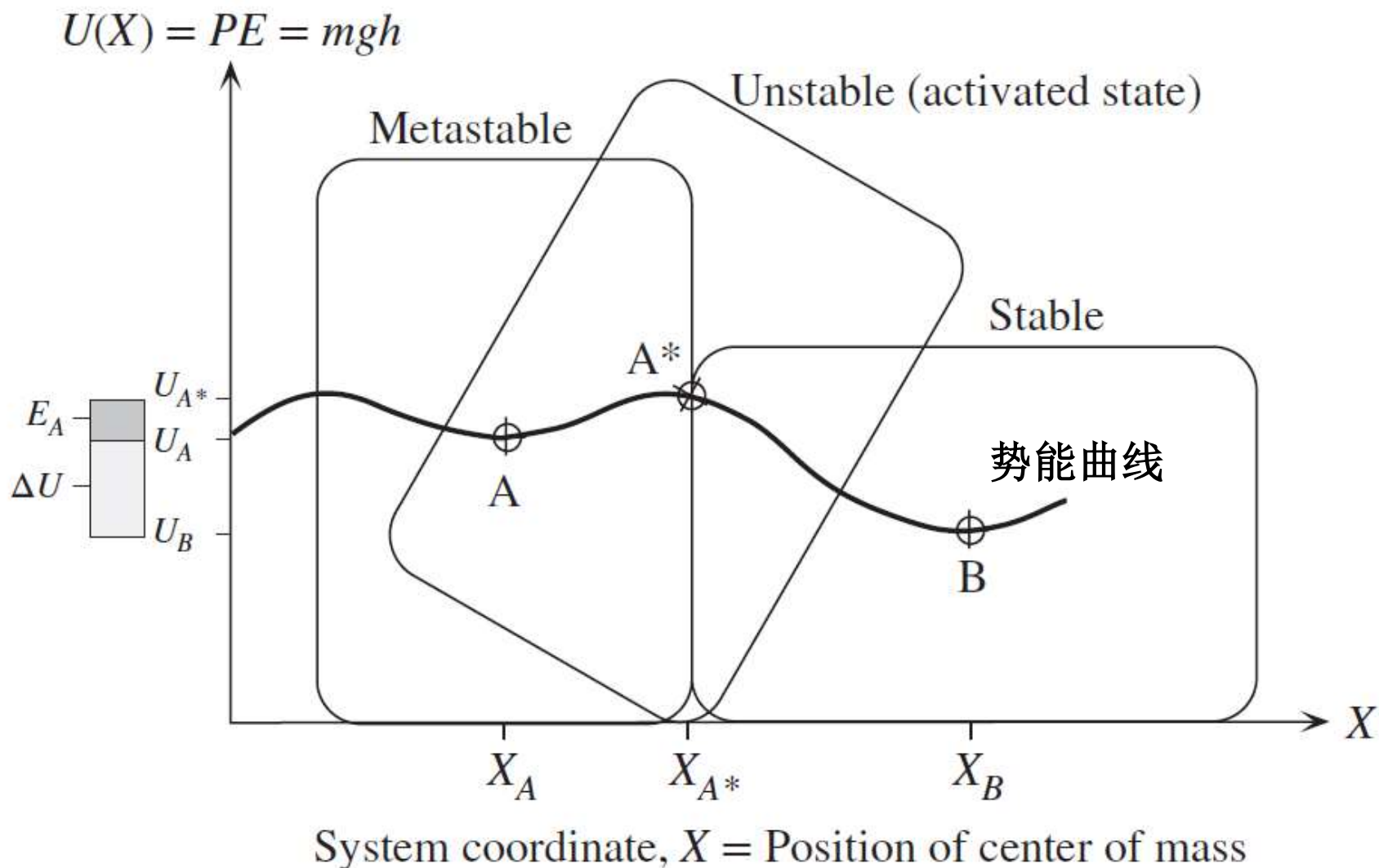
例如，  
化学反应速率的  
经验公式：

$$k_r = Ae^{-\frac{E_a}{kT}}$$

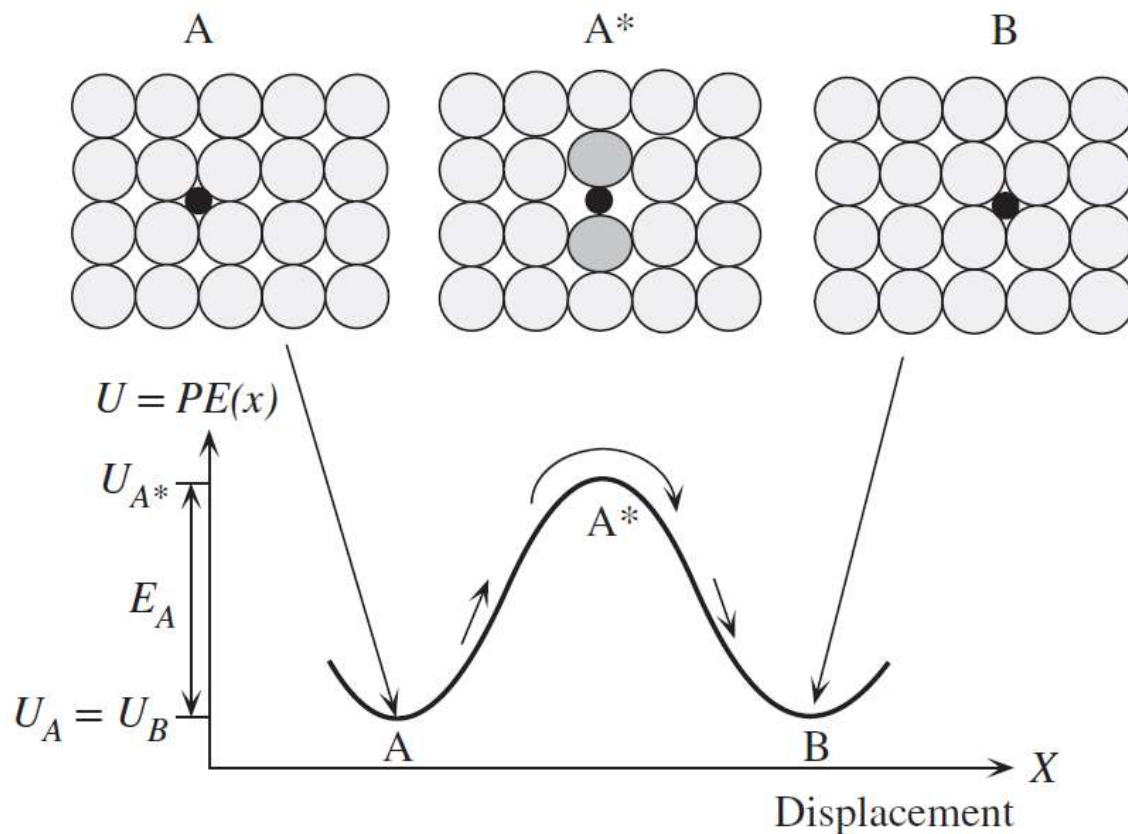
(Arrhenius方程)



## 热激活过程的直观类比：



# 一个实际的例子：固体中杂质（impurity）原子的移动“跳跃”



$$\begin{aligned}\text{Probability } (E > E_A) &= \frac{\text{Number of impurities with } E > E_A}{\text{Total number of impurities}} \\ &= \frac{\int_{E_A}^{\infty} n_E dE}{N} = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\end{aligned}$$



$$\text{Probability } (E > E_A) = A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)$$

则，杂质原子的跳跃频率（**frequency or rate of jumps**）：

$$f = (\text{Frequency of attempts along AB})(\text{Probability of } E > E_A)$$

$$= f_o A \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad E_A = U_{A*} - U_A$$

$f_o$ : 杂质原子的振动频率,  $E_A$ : 激活能

（注：热激活过程的内容见教学网的补充讲义）

## § 1-9 (再论)微观态

### 一、微观态与热力学概率

系统的一个宏观态，可能对应很多个微观态

对应于系统的一个给定宏观态的微观态的数目  $W$ ，  
被定义为**热力学概率**

这是一个非归一化的“概率”

纯粹(数学意义)的概率需要再除以微观态总数  $\Omega$ ：

$$P = W / \Omega$$

微观态数目多，即热力学概率大，说明这个宏观态出现的概率大

微观态数 $W$ 可能是一个巨大的数

例：同时抛**100**个一样的（全同的）、可分辨的硬币

50个硬币正面、50个硬币反面： $W = \frac{100!}{50! \times 50!} \approx 4 \times 10^{27}$

53个硬币正面、47个硬币反面： $W = \frac{100!}{53! \times 47!} \approx 3 \times 10^{27}$

90个硬币正面、10个硬币反面： $W = \frac{100!}{90! \times 10!} \approx 10^{13}$

100个硬币正面、0个硬币反面： $W = 1$

讨论：1) 对于 $N$ 个可分辨的硬币  $W = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!}$

其中 $N_1$ 是正面出现的数， $N - N_1$ 是反面出现的数

讨论：

## 2) 数学手段

通常，降低大数大小的方式是采用对数： $\ln W$

（物理习惯采用自然对数： $\ln x = \log_e x$ ）

（注意：英文文献有的时候用 $\log$ 表示 $\ln$ ）

（另一个方便的好处：乘法变成加法）

数学小技巧：Stirling公式近似

当 $n$ 足够大时，有  $\ln n! \approx n \ln n - n$

## 3) 求最概然分布

提示：求 $\ln W$ 的极大值 （留作做作业题）

## 讨论：4) 系统偏离最概然分布的概率

假设分布 $W$  (即分布 $\{n_i\}$ )

对平衡态分布 $W_0$  (即 $W_{max}$ , 用 $\{n_{i0}\}$ 表示)

略微有所偏离:

$$n_i = n_{i0}(1 + \delta_i) \quad |\delta_i| \ll 1$$

注意同时要满足保持总数 $N$ 和总能量 $E$ 不变:

$$\delta N = \sum_i n_{i0} \delta_i = 0 \quad \delta E = \sum_i \varepsilon_i n_{i0} \delta_i = 0$$

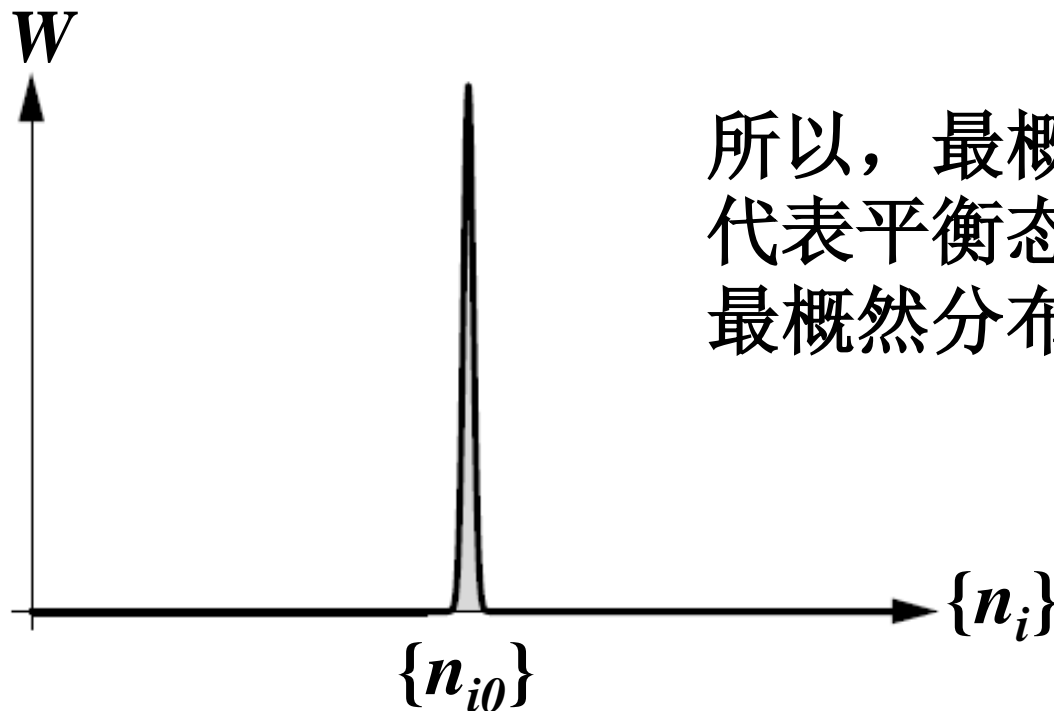
假设平衡态符合MB分布, 求  $\ln \frac{W}{W_0}$  (留作思考题)

例如，当  $N=10^{23}$ ， $|\overline{\delta}|=10^{-10}$ ，

$$\text{则 } W/W_0 = ? \quad \sim e^{-1000} \approx 10^{-434}$$

讨论：

如此小的偏离，在宏观实验中很难察觉，  
它们的概率小到几乎不可能出现



所以，最概然分布可以直接  
代表平衡态的分布（ $N \rightarrow \infty$ ，  
最概然分布等于平均分布）

## 二、熵的统计力学定义

微观态数的自然对数 ( $\ln W$ ) 表示热力学概率的大小

历史上，人们在前面再乘以一个玻尔兹曼常数，  
定义为 **熵** (**entropy**) :

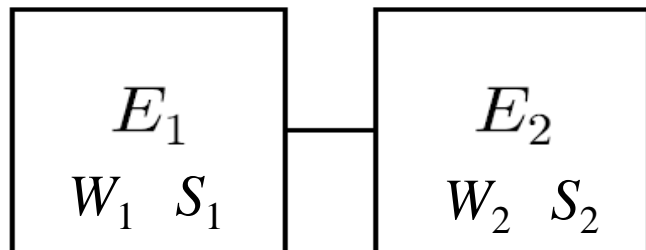
$$S = k \ln W$$

这个式子称为玻尔兹曼关系  
(Boltzmann relation)



讨论:

1. 乘以 $k$ 是历史习惯, 原则上可以不乘常数
2. 采用对数的好处: 概率相乘  $\rightarrow$  熵相加



系统1可以处于 $W_1$ 个微观态中的任一个  
系统2可以处于 $W_2$ 个微观态中的任一个

整个联合系统可以处于 $(W_1W_2)$ 个微观态中的任一个

$$S = k\ln(W_1W_2) = k\ln W_1 + k\ln W_2 = S_1 + S_2$$

3. 最概然分布就是使熵为极大值的分布: 最大熵分布  
 $W$  取极大值  $\rightarrow \ln W$  取极大值  $\rightarrow S$  取极大值
4. 熵是分子热运动**无序性**或**混乱性**的量度。系统某一状态的熵值越大, 它所对应的宏观状态越无序



例1：有 $N$ 个相同的、可分辨的经典粒子组成的系统，每个粒子可处于能量分别为 $E_0$ 和 $E_1$ 两个能级，这两个能级上的粒子数为 $N_0$ 和 $N_1$ ，且 $N_0+N_1=N$ 。求：

1) 与 $\{N_0, N_1\}$ 相应的微观状态数 $W\{N_0, N_1\}$

2) 系统的内能和熵

解： 1) 
$$W\{N_0, N_1\} = \frac{N!}{N_0! N_1!}$$

2) 内能 
$$E = \sum_i E_i N_i = E_0 N_0 + E_1 N_1$$

熵 
$$S = k \ln W = k(\ln N! - \ln N_0! - \ln N_1!) \\ \approx k(N \ln N - N_0 \ln N_0 - N_1 \ln N_1)$$

## 例2：MB系统的熵

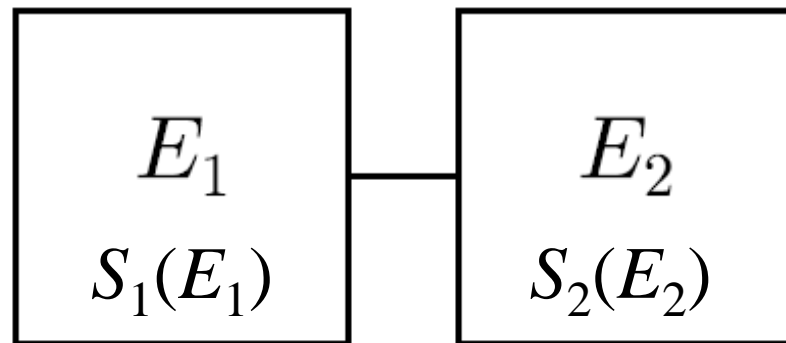
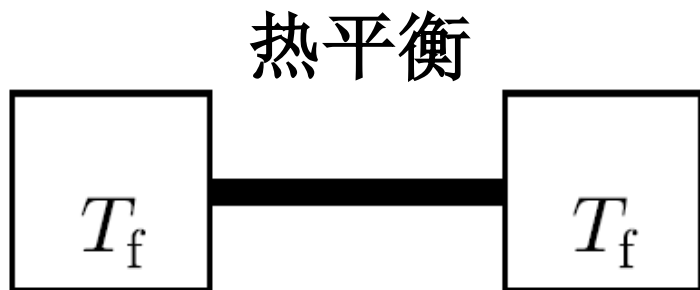
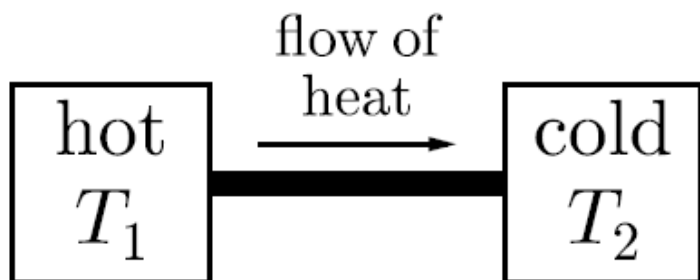
$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_n!} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^n N_i!}$$

$$S = k \ln W = k \left( \ln N! - \sum_{i=1}^n \ln N_i! \right)$$

$$\approx kN \ln N - k \sum_{i=1}^n N_i \ln N_i$$

$$= -kN \sum_{i=1}^n \left( \frac{N_i}{N} \right) \ln \left( \frac{N_i}{N} \right)$$

### 三、温度的统计力学定义



总能量守恒:  $E = E_1 + E_2$   
(所以只有  $E_1$  是独立变量)

系统1可以处于  $W_1$  个微观态中的任一个:  $S_1 = k \ln W_1$

系统2可以处于  $W_2$  个微观态中的任一个:  $S_2 = k \ln W_2$

整个联合系统可以处于  $W_1 W_2$  个微观态中的任一个:

$$S = k \ln(W_1 W_2) = S_1 + S_2$$

系统的平衡态分布是最大熵分布：使得 $S$ 取最大值

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

( $E_2=E-E_1$ ，其中 $E$ 为常数，所以 $S$ 实际上是单个自变量的函数)

$$\frac{dS}{dE_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} + \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0$$

$$E = E_1 + E_2 \quad \Rightarrow \quad dE_1 = -dE_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{dE_2}{dE_1} = -1$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0$$

可以定义(绝对)温度为：

$$\Rightarrow \quad \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}$$

热平衡有 $T_1=T_2$

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

讨论： 1)  $T$  写成倒数是为了保持热物体温度高的习惯

2)  $E$  是系统的内能

3) 隐含的约束条件是：体积和粒子数不变  $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$

4) 目前为止，温度（从实用到理论）的“定义”

- 物体冷热程度的量度（直观定义）

- 温度计的读数

- 物体内部分子热运动剧烈程度的量度

- 分子动能的统计平均值的量度  $\overline{\epsilon_k} = \frac{i}{2} kT$   
（每个自由度平均动能为  $kT/2$ ）

- 互为热平衡的系统具有一个数值相等的状态参量（或状态函数），定义为温度

- 即，两个处于热平衡的物体温度相同

→ 统计力学定义：  $T = \left( \frac{dS}{dE} \right)^{-1}$

进一步的讨论:

6) 关于这个温度定义的理解

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

一个傻弱的类比：假设有这么一个社会  
人们通过不停地交换钱来增加自己的幸福感；  
每个人的目标是使得全社会的总幸福感增大

{ 财产(钱)  $\leftrightarrow$  能量  $E$  (总财产守恒)  
幸福感  $\leftrightarrow$  熵  $S$   
慷慨度  $\leftrightarrow$  温度  $T$   
( $1/T \leftrightarrow$  贪婪/吝啬度)

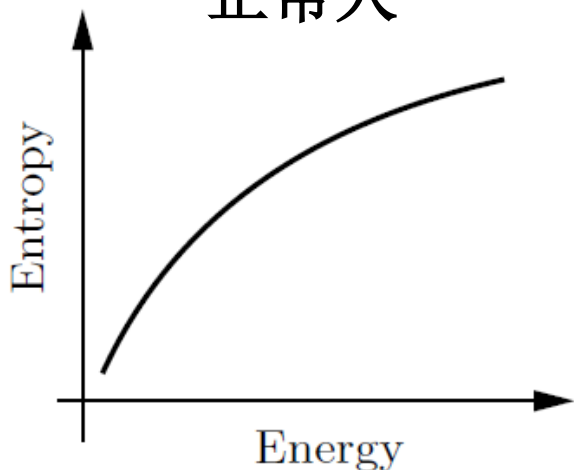
财产(钱) $\leftrightarrow$  能量 $E$

幸福感 $\leftrightarrow$  熵 $S$

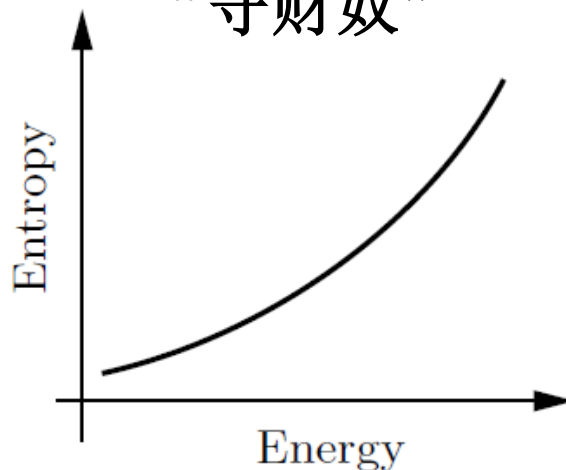
慷慨度 $\leftrightarrow$  温度 $T$

$S$ - $E$ 图的斜率:  $1/T$  ( $\leftrightarrow$  贪婪/吝啬度)

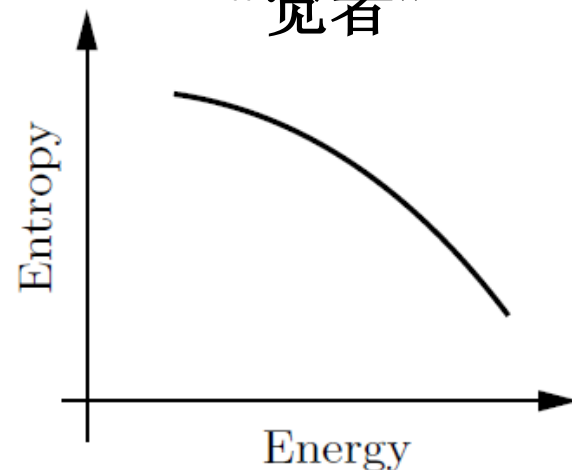
“正常人”



“守财奴”



“觉者”

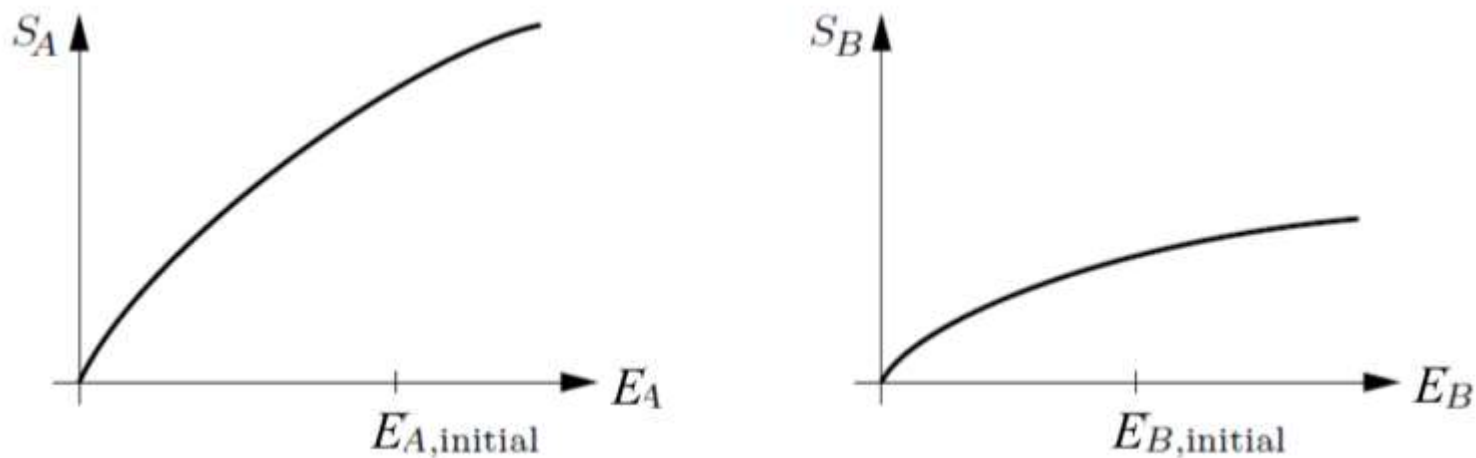


物理上也是存在的，  
例如：负热容；星  
系(星球之间的势能)

罕见，但物理上也是存在的。  
统计力学意义上的“负温度”  
概念，例如：顺磁质，核自旋  
系统等

## 思考题：

1. 物体A和B的初始内能如图上标示。二者热接触后，将发生什么？（使用刚才类比的语言）



2. 对于刚才的“守财奴”系统，能否与其它系统形成一个稳定的热平衡？

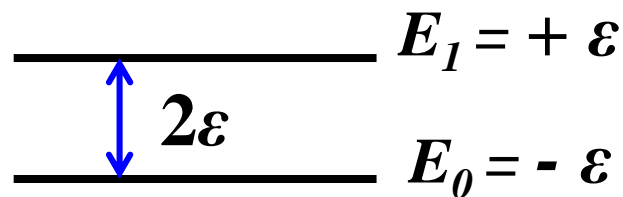
3. 刚才的“觉者”系统与“正常人”系统进行热接触，将发生什么？



## 例：两能级系统

$$\left\{ \begin{array}{l} N = N_0 + N_1 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E = N_0 E_0 + N_1 E_1 = (N_1 - N_0) \varepsilon \end{array} \right.$$



$$\Rightarrow N_0 = \frac{N}{2} \left( 1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \quad N_1 = \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right)$$

若粒子可分辨，则 
$$W = \frac{N!}{N_0! N_1!}$$

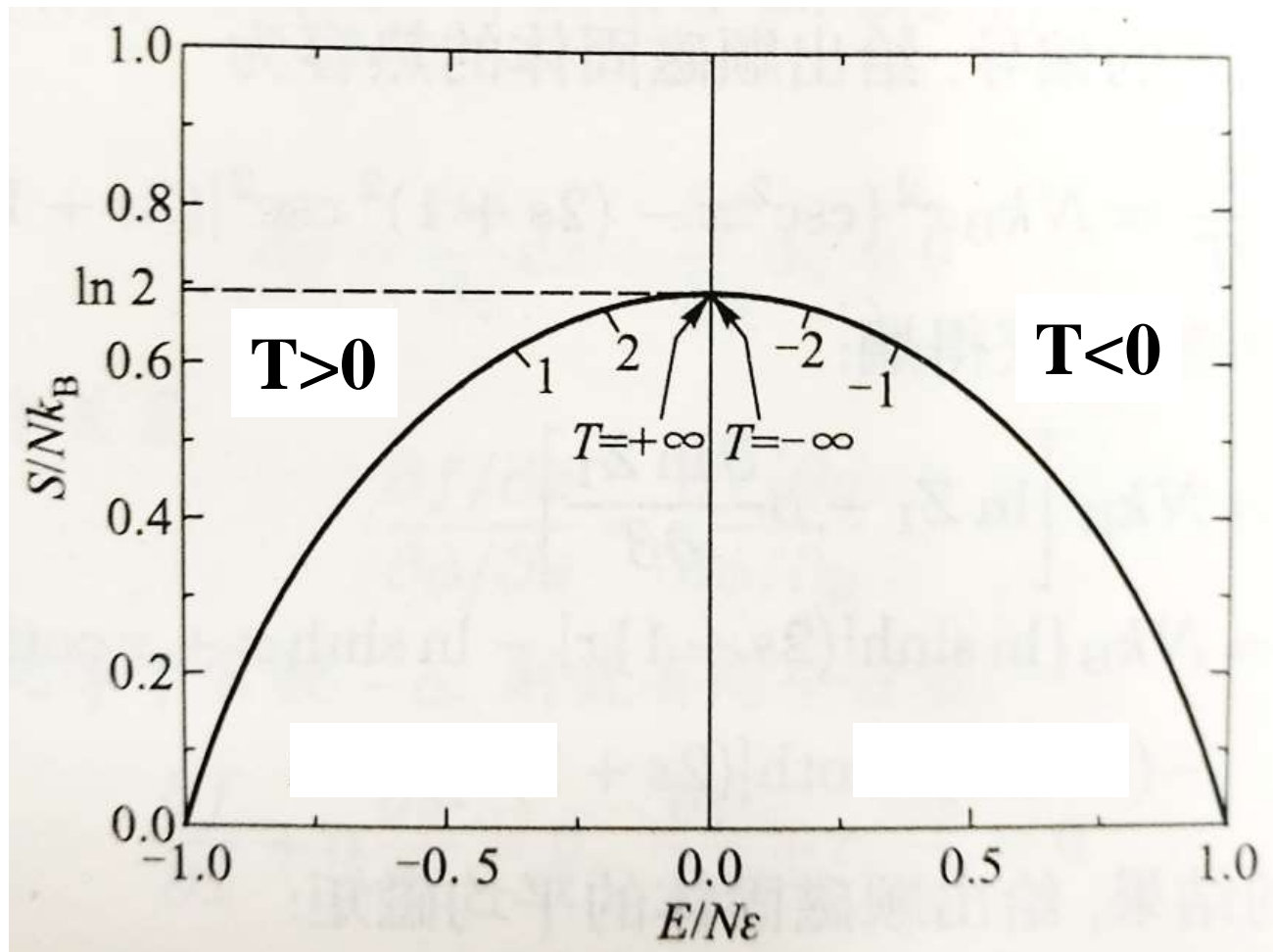
代入，并利用斯特林公式近似 ( $N, N_1, N_0 \gg 1$ )，有：

$$S = k \ln W = Nk \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} [(1-x) \ln(1-x) + (1+x) \ln(1+x)] \right\}$$

$$\text{其中 } x = \frac{E}{N\varepsilon}$$

$$S = Nk \left\{ \ln 2 - \frac{1}{2} [(1-x)\ln(1-x) + (1+x)\ln(1+x)] \right\}$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{N\varepsilon} \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_N = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \left( \frac{1-x}{1+x} \right) \quad \text{其中 } x = \frac{E}{N\varepsilon}$$



讨论:

1) 负温度是统计力学意义上的, 实际上比正温度更高  
(因为负温度系统可以传递能量给正温度系统)

(从贪婪/吝啬度的角度理解)

**“Hotter than hot”**

2) 能级必须要有上限, 才能出现负温度状态

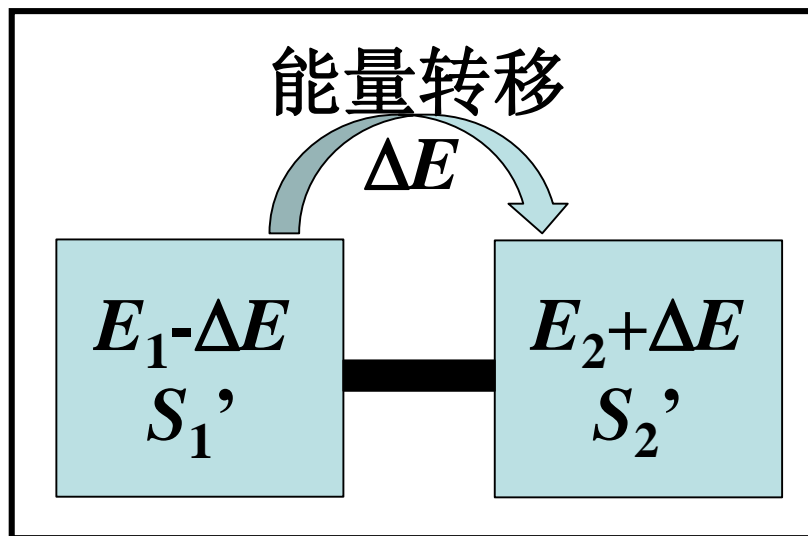
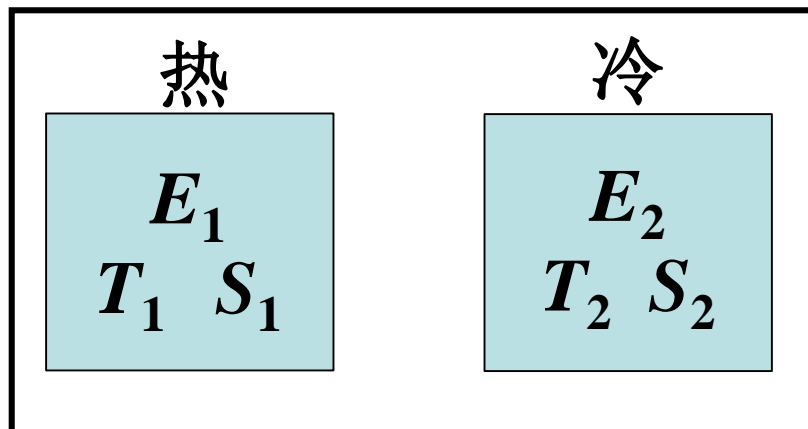
3) 考虑MB分布

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} \quad \Rightarrow \quad T = \frac{2\varepsilon}{k} \left( \frac{1}{\ln N_0 - \ln N_1} \right)$$

结果是一致的:  $N_0 > N_1, T > 0$        $N_0 < N_1, T < 0$

表明: 一个粒子数反转态相当于一个负温度的状态

## 四、熵增加原理 (principle of entropy increase)



系统的熵的总量变化:

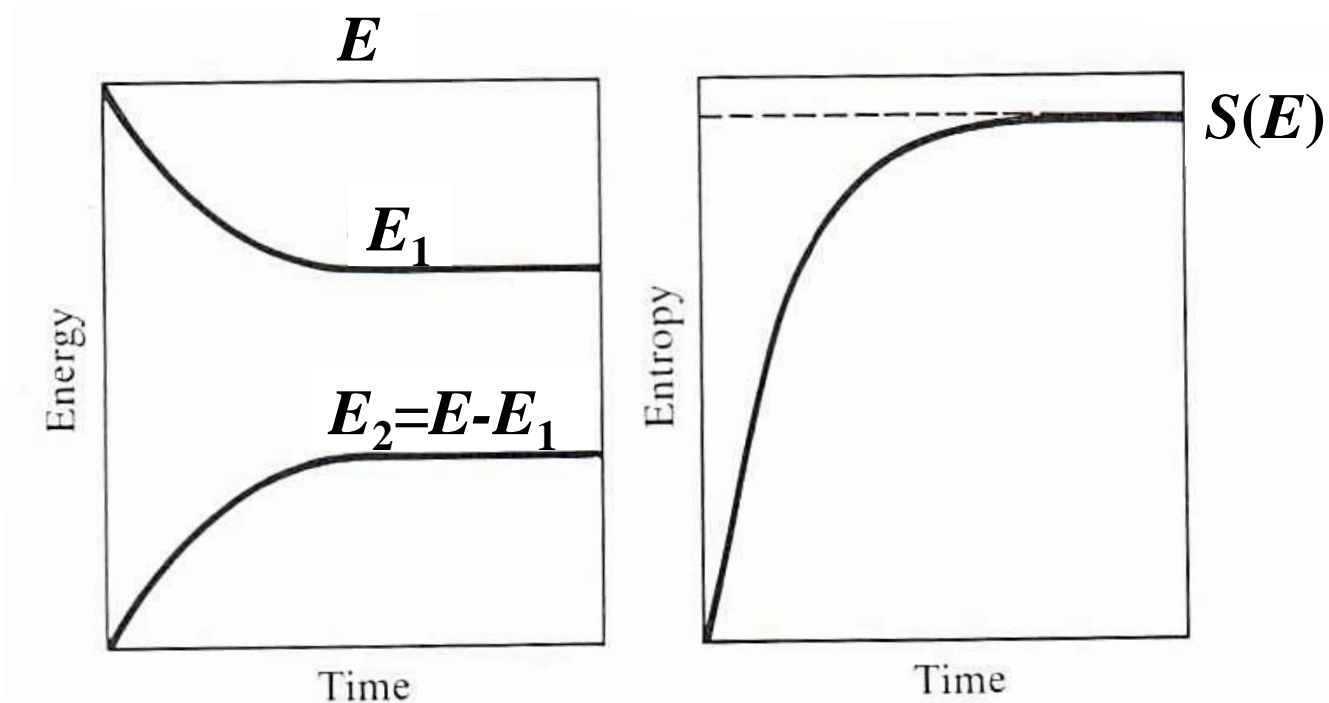
$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{dS_1}{dE_1} (-\Delta E) + \frac{dS_2}{dE_2} (\Delta E) \\ &= \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \Delta E\end{aligned}$$

而  $T_1 > T_2$ , 所以:

$$\Delta S > 0$$

一般的，结合前面的计算（在 $E=E_1+E_2$ 的约束条件下），我们有：

$$S_{\text{末}} \cong k \ln(W_1 W_2)_{\text{MAX}} \geq S_{\text{初}} = k \ln(W_1 W_2)_0$$



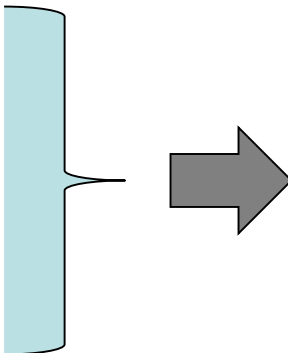
**熵增加原理：**在绝热或孤立系统中发生的变化永远不会导致熵的减少

$$\Delta S \geq 0$$

讨论：(1) 总熵增加也可以写成：

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0$$

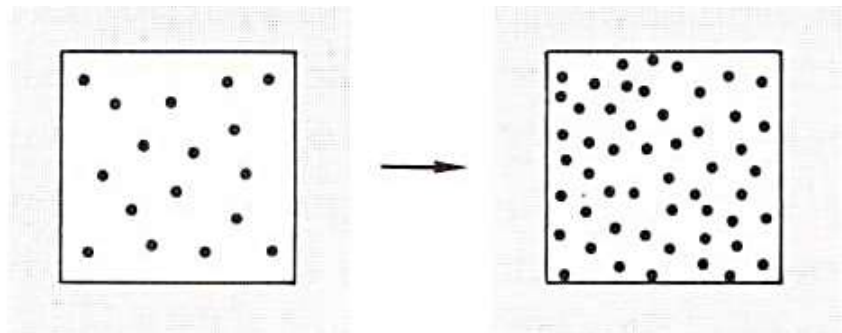
总能量守恒，所以  $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$


$$\Rightarrow \frac{dS}{dt} = \left( \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0$$

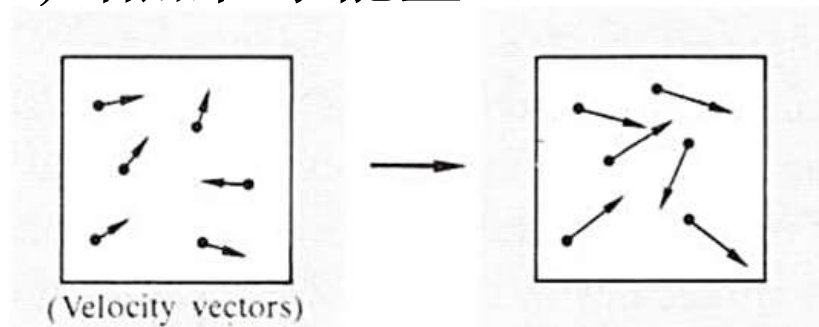
所以，温度要定义为倒数关系，即  $T = \left( \frac{dS}{dE} \right)^{-1}$   
才能符合能量从温度较高的物体转移到  
温度较低的物体的习惯定义

# 讨论：(2) 使系统熵增加(无序性或混乱度变大)的方式

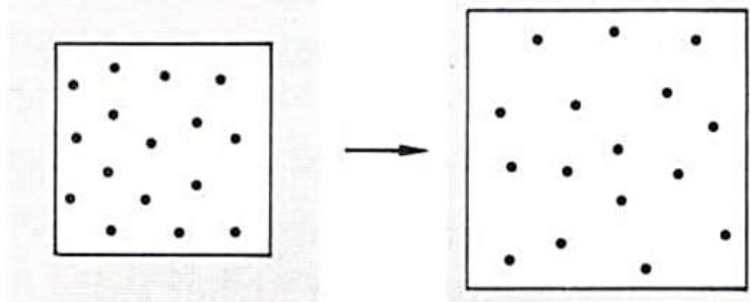
## 1) 增加粒子数



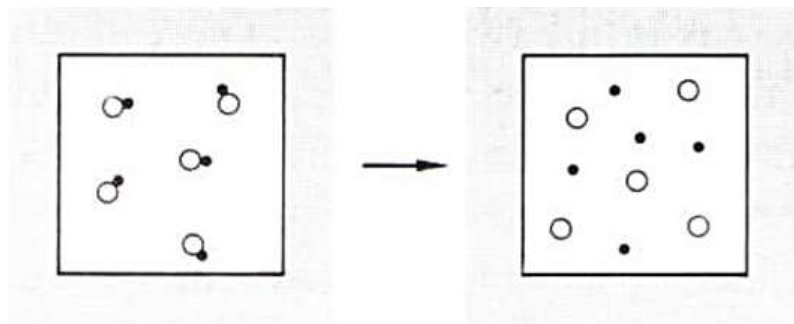
## 2) 增加粒子能量



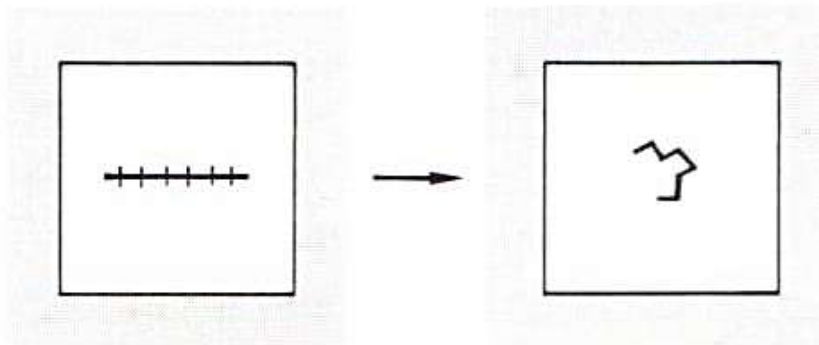
## 3) 增加系统体积



## 4) 多原子分子分解



## 5) 线性聚合物分子折叠



## 6) .....

# 第二章

## 热力学基础



# 热力学的两种研究方法 → 两种理论

前一章：

- 微观：统计力学（**statistical mechanics**）
  - 从物质的微观结构出发
  - 统计力学**vs**力学？
    - 采用力学的统计方法
      - 依据微观粒子运动所遵循的力学规律，运用统计的方法
  - 统计力学平衡态理论：
    - 等概率原理 → **3种统计分布规律**
  - 揭露物质宏观现象的本质

本章：

- 宏观：热力学（**thermodynamics**）
  - 不考虑物质的微观结构和运动过程，仅从能量的观点出发，研究物体（热力学系统）状态变化中所遵循的规律
  - 热力学**vs**力学？
    - 力学系统的状态的演化：动力学规律
    - 热力学：热的“动力学”
      - 研究热力学系统的状态演化的规律
        - 状态变化中热功转化的关系和条件
  - 研究方法：通过观察和实验归纳出有关热现象的规律（唯象理论）
  - 热力学理论：4条定律（公理化体系）

## § 2-1 热力学定律

### 一、热力学的四条定律：热力学公理化体系的基础

#### 1、热力学第零定律

实际上是热平衡定律

#### 2、热力学第一定律

实际上是包括热现象在内的能量守恒与转化定律  
指明了热力学过程中热功转化之间的数量关系

#### 3、热力学第二定律

(从统计力学的观点)实际上是熵增加原理  
指明了热力学过程进行的方向和条件

#### 4、热力学第三定律

指明了热力学过程的起点：绝对零度不能达到

热力学  
物理定律

定义

宏观物理量  
(热力学函数/参量)

热力学第零定律  $\Rightarrow$  温度 $T$

热力学第一定律  $\Rightarrow$  内能 $E$  (有的书用 $U$ 表示)

热力学第二定律  $\Rightarrow$  熵 $S$

热力学第三定律  $\Rightarrow$  定义了它们之间的起点关系  
即, 定义了热力学温标  
 $T=0$ 时,  $S(T)=0$

## 二、热力学第零定律（复习）

**热力学第零定律：**如果系统A、B同时和系统C达到热平衡，则系统A和B也处于热平衡

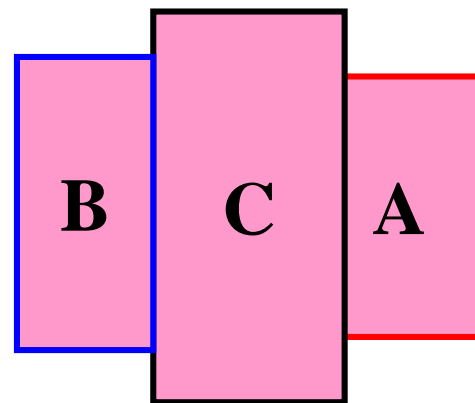
——热平衡的传递性

达到热平衡的系统具有共同的内部属性——**温度**

热力学温标( $T$ : K)

摄氏温标( $t$ :  $^{\circ}\text{C}$ )

$$t / ^{\circ}\text{C} = T / \text{K} - 273.15$$



## 备注：热力学几个常见术语

**绝热壁与导热壁**：绝热壁不允许它两边的物体发生任何形式的热交换，反之称为导热壁

**孤立系/系统 (isolated system)**：与周围环境没有任何相互作用

（这是一个理想或极限的情形）

**封闭系 (闭合系统 closed system)**：与周围环境（外界）没有物质交换，但可以有能量交换

（教材p241-242写错了，注意改一下！）

**开放系/系统 (open system)**：与外界既有物质交换（粒子数可变）也有能量交换

## § 2-2 热力学第一定律

### 一、热力学过程

**热力学系统 (thermodynamic system)**：在热力学中，一般把所研究的物体或物体组称为热力学系统，简称系统 (system)

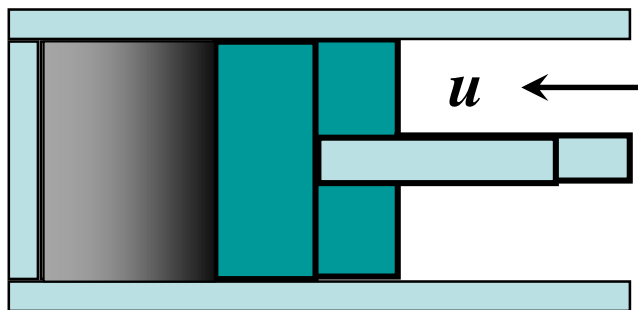
**热力学过程**：系统从一个平衡态过渡到另一个平衡态所经过的**变化**历程

如果过程中任一中间状态都可看作是平衡状态，这个过程叫做**准静态过程**（或**平衡过程**）

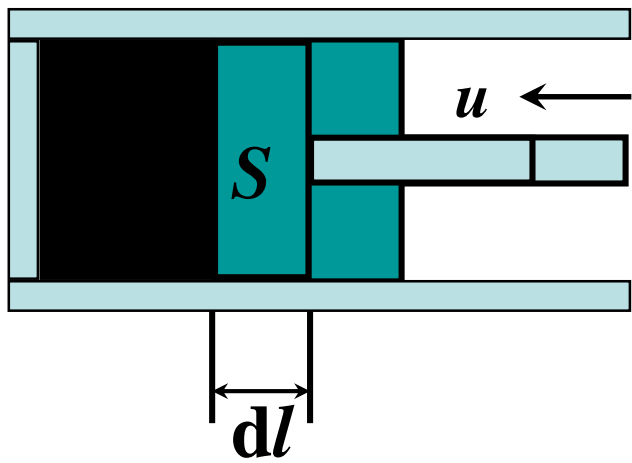
如果中间状态为非平衡态，这个过程叫做**非静态过程**

# 举例1：准静态做功

(1)  $V_1 \rightarrow V_2$  快速压缩 ——非准静态过程

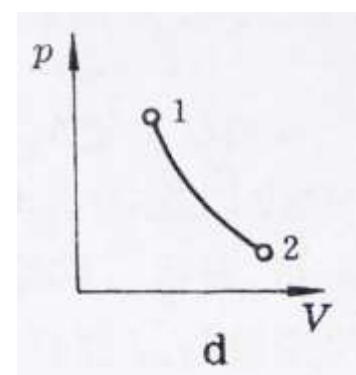
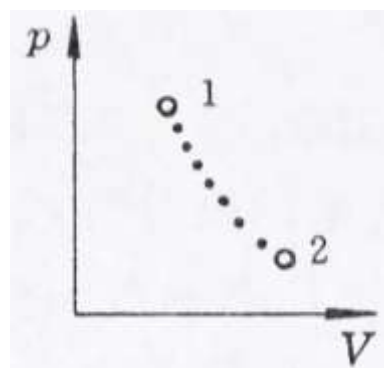
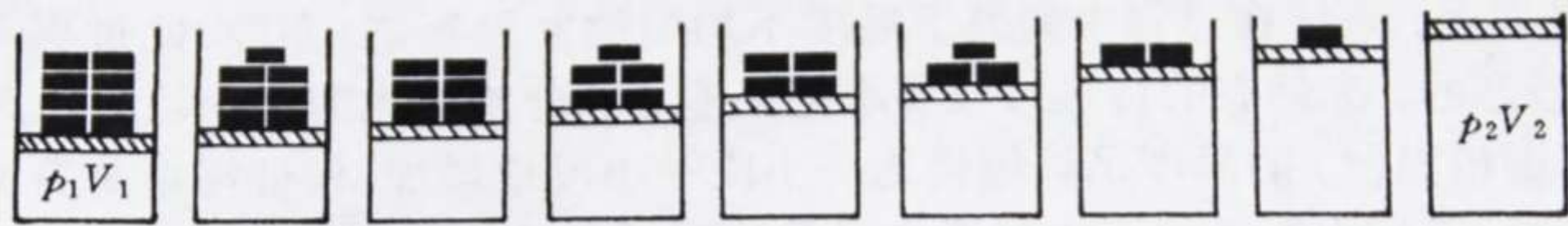
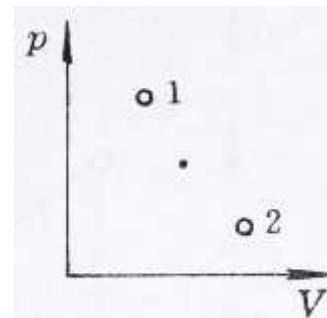
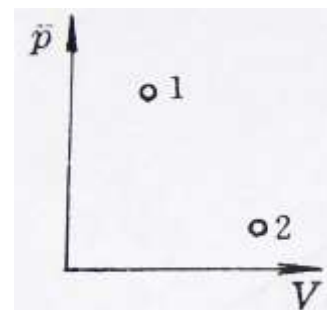
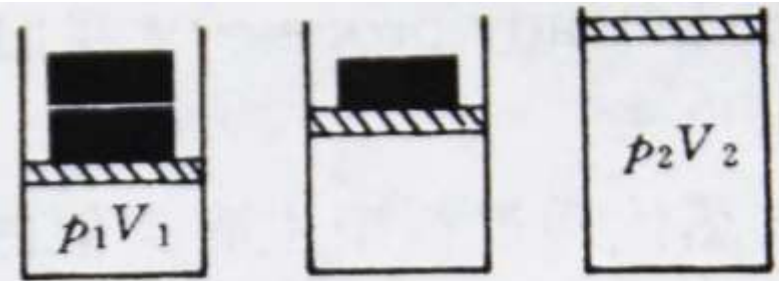
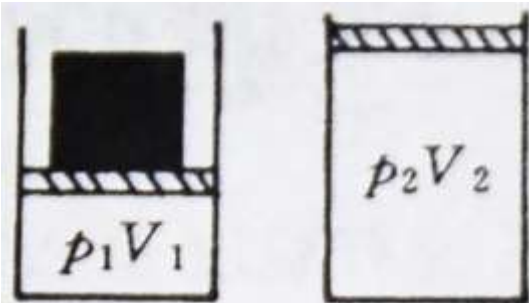


(2) 外界压强总比系统压强大一小量  $\Delta p$ ，缓慢压缩



非平衡态到平衡态的过渡时间，即弛豫时间，约  $10^{-4} \text{ s}$ ，如果缓慢压缩就是准静态过程 ( $t \gg \tau$ )





## 举例2：准静态传热

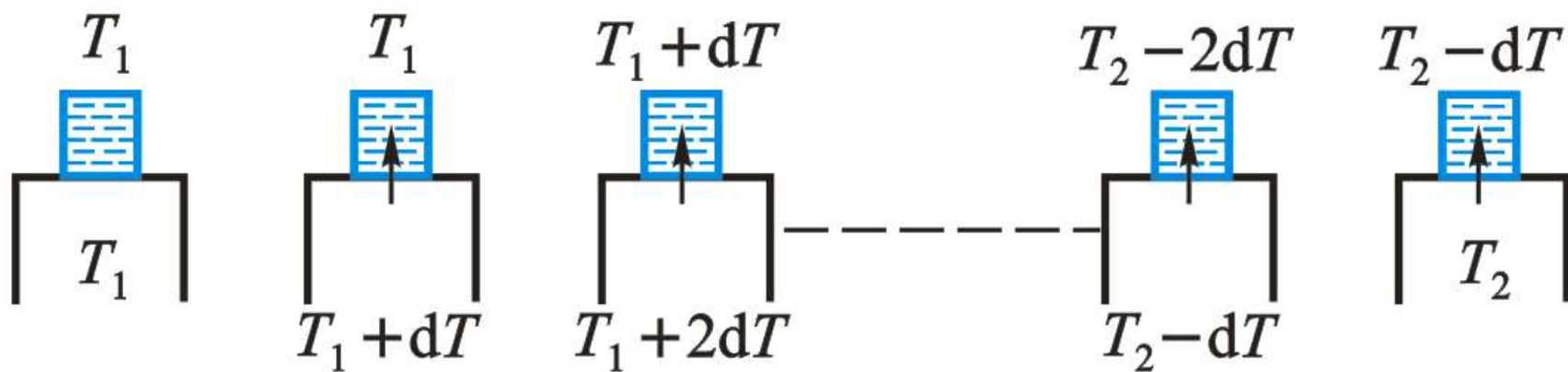
系统（初始温度  $T_1$ ）从外界吸热温度从  $T_1$  升高至  $T_2$

(1) 若使系统(温度  $T_1$ )直接与 热源  $T_2$ 接触

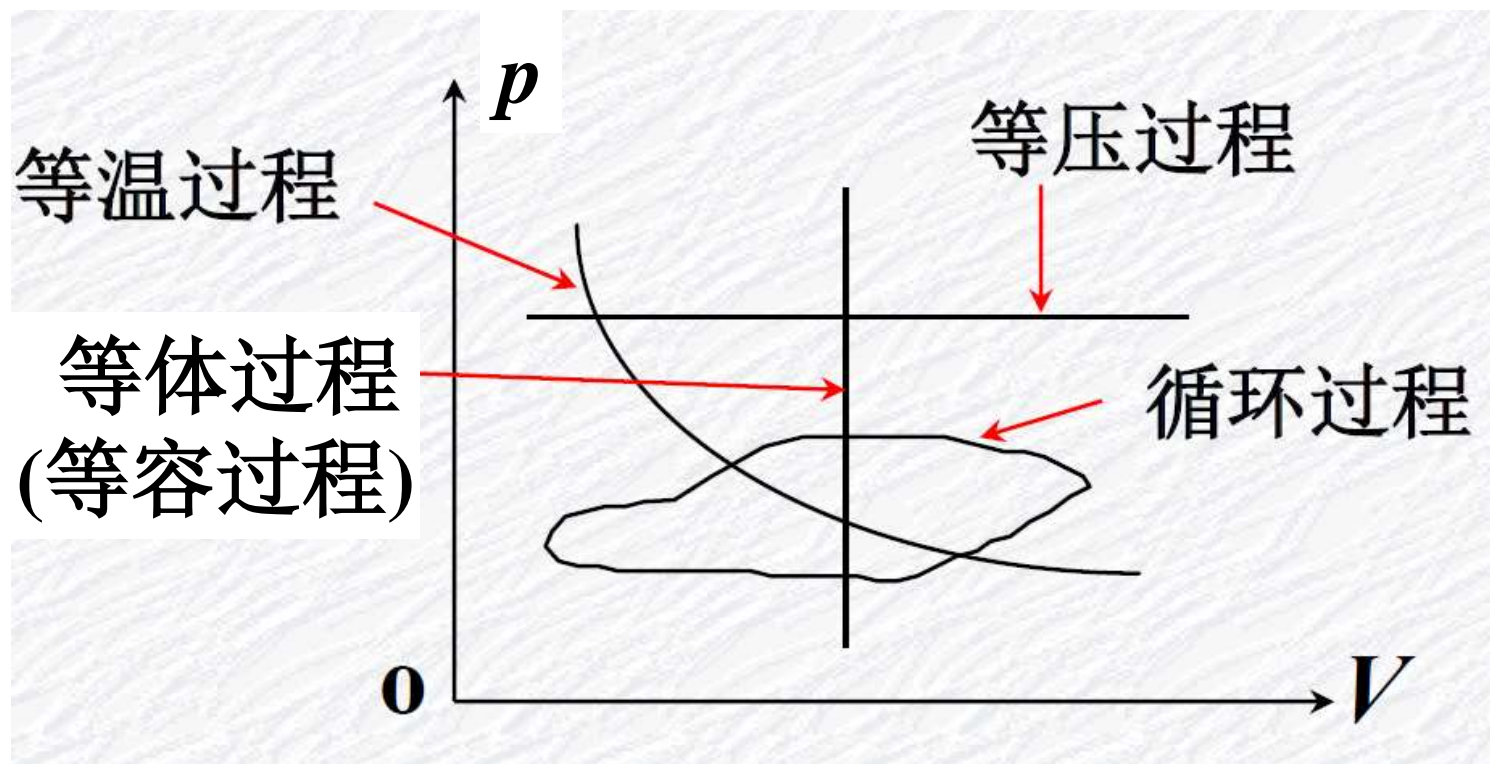
——非准静态过程

(2) 若使系统分别与 一系列微温差热源  $T_1+dT$ ,  
 $T_1+2dT$ ,  $\dots$ ,  $T_2-dT$ ,  $T_2$  接触

——准静态过程



## $p$ - $V$ 图上曲线



状态图中任何一点都表示系统的一个平衡态，  
故准静态过程可以用 $p$ - $V$ 图（或 $p$ - $T$ 图、 $V$ - $T$ 图）  
中曲线表示

## 二、功 热量 内能

系统状态变化时，内能将发生变化。实验证明，对不同的状态变化过程，只要始末态相同，内能的变化也相同，即内能变化只与始末状态有关，与中间过程无关

改变系统状态(内能)的途径：做功（宏观功）  
和传热（微观功）

- 做功 外界有序能量与系统分子无序能量间的转换
- 传热 外界无序能量与系统分子无序能量间的转换

以热传导方式交换的能量称为热量

内能、功和热量具有相同的单位(SI)：J（焦耳）

# 准静态做功的计算

气体膨胀过程

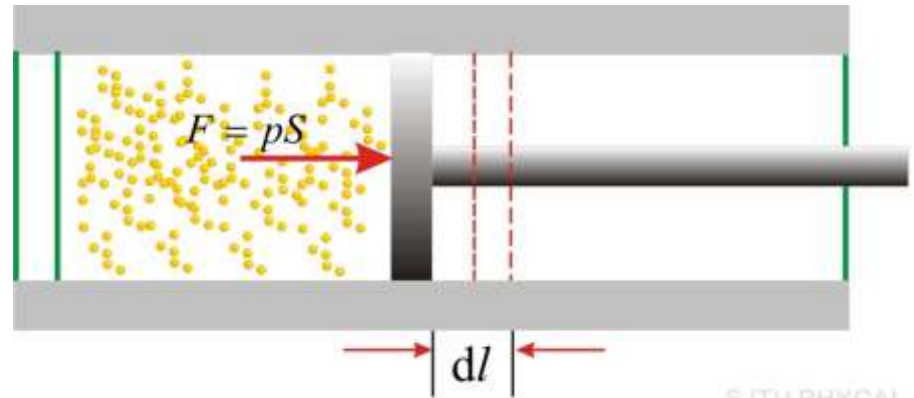
气体做功：

$$dA = pSdl = p dV$$

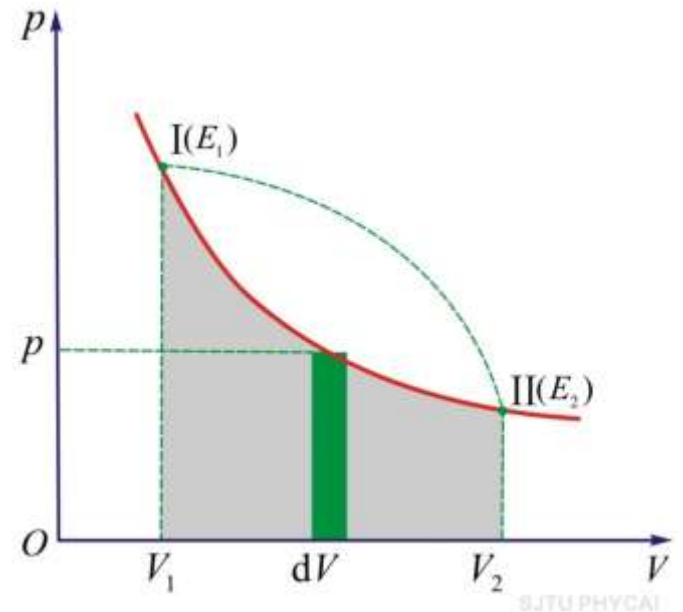
$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

系统所做的功在数值上等于 $p$ - $V$ 图上过程曲线以下的面积

➤ 功是过程量，且有正负



SJTU PHYCAL



SJTU PHYCAL

### 三、热力学第一定律

设一系统从外界吸热 $Q$ ，内能从 $E_1 \rightarrow E_2$ ，同时系统对外做功 $A$ ，则有

$$Q = (E_2 - E_1) + A = \Delta E + A$$

**热力学第一定律：**外界对系统传递的热量，一部分使系统内能增加，一部分用于系统对外做功

#### 讨论

##### 1. 正负号的规定：

系统从外界吸热 $\rightarrow Q > 0$ ； 系统向外界放热 $\rightarrow Q < 0$

系统对外做功 $\rightarrow A > 0$ ； 外界对系统做功 $\rightarrow A < 0$

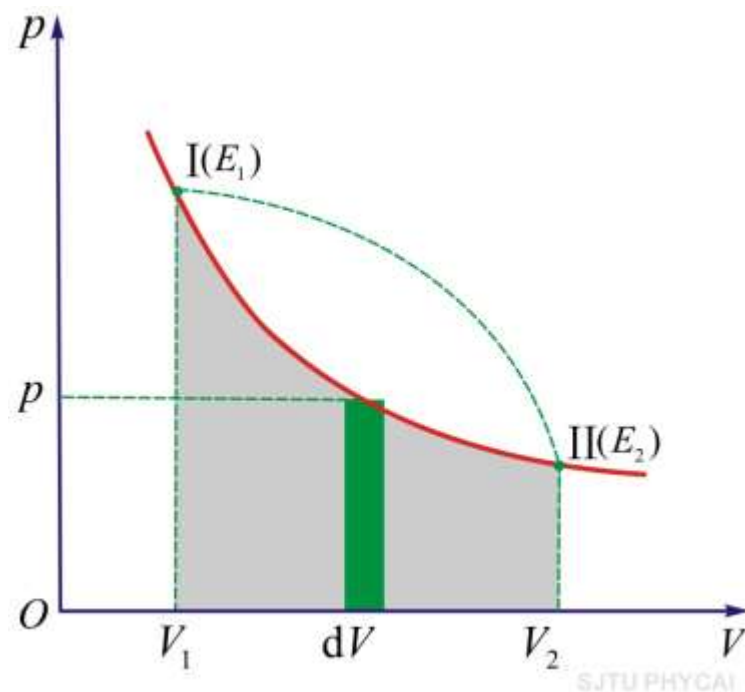
2. 实质是包含热量在内的能量守恒定律：如果计入热量，能量是守恒的。指出**第一类永动机**不能制造（这是热力学第一定律的亥姆霍兹表述）

$$3. \quad A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

$$Q = E_2 - E_1 + \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

功是**过程量**，内能是**状态量**，

因此， $Q$ 也是**过程量**



4. 微分形式：  $\delta Q = dE + \delta A$

内能是状态函数，有全微分



## 四、对于理想气体准静态过程的应用

### 1、等体过程(isochoric process) 气体的摩尔定体热容

特征:  $V = \text{常量}$ ,  $dV = 0$

过程方程:  $\frac{p}{T} = \text{常量}$

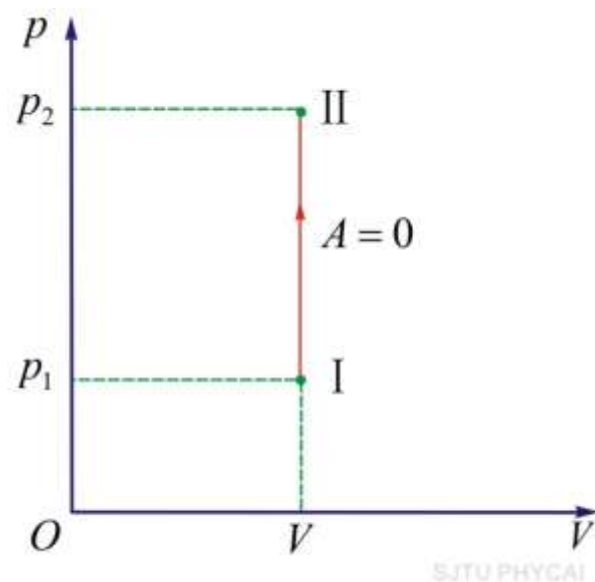
$$\delta A = p dV = 0$$

$$(\delta Q)_V = dE \quad \text{或} \quad (Q)_V = \Delta E = E_2 - E_1$$

等体过程  $(p_1, V, T_1) \rightarrow (p_2, V, T_2)$  :

$$(Q)_V = E_2 - E_1$$

- 在等体过程中, 气体从外界吸热全部用来增加内能, 而对外没有做功





摩尔定体热容:

$$C_{V,m} = \frac{(\delta Q)_V}{\frac{m}{M} dT} = \frac{dE}{\frac{m}{M} dT}$$

$$\Rightarrow dE = \frac{m}{M} C_{V,m} dT \quad E = \frac{m}{M} C_{V,m} T$$

$$\text{而 } E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT \quad \Rightarrow C_{V,m} = \frac{i}{2} R$$

讨论:

$$dE = \frac{m}{M} C_{V,m} dT \quad \text{不仅仅适用于等体过程,}$$

而是计算理想气体内能变化的通用式子

因为理想气体只有分子动能，所以一定量的理想气体，其内能只是温度的单值函数（能均分定理）

$$E = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT$$

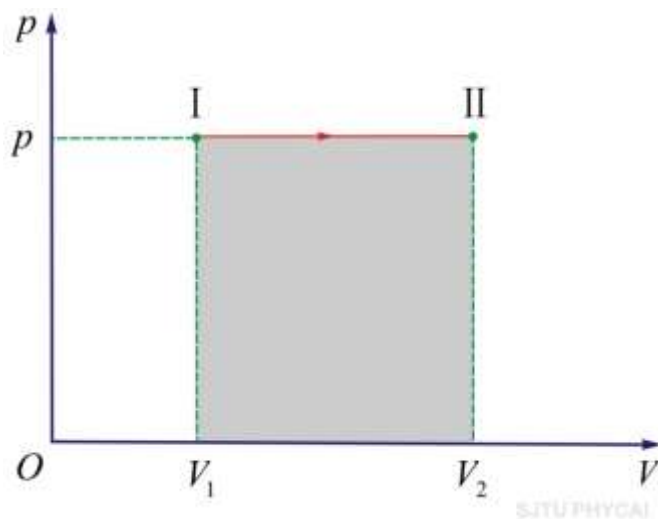
## 2、等压过程(isobaric process) 气体的摩尔定压热容

特征:  $p = \text{常量}$ ,  $dp = 0$

过程方程:  $\frac{V}{T} = \text{常量}$

$$(\delta Q)_p = dE + pdV$$

等压过程  $(p, V_1, T_1) \rightarrow (p, V_2, T_2)$  :



$$(A)_p = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

$$(Q)_p = E_2 - E_1 + (A)_p = \frac{m}{M} \frac{i}{2} R(T_2 - T_1) + \frac{m}{M} R(T_2 - T_1)$$

- 在等压过程中, 气体从外界吸热, 一部分转化为内能的增加, 一部分转化为对外做功

## 摩尔定压热容:

$$C_{p,m} = \frac{(\delta Q)_p}{\frac{m}{M} dT} \quad \Rightarrow \quad (\delta Q)_p = \frac{m}{M} C_{p,m} dT$$

$$(\delta Q)_p = dE + p dV \quad dE = \frac{m}{M} C_{V,m} dT$$

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad p = \text{常量} \rightarrow p dV = \frac{m}{M} R dT$$

$$\Rightarrow C_{p,m} = C_{V,m} + R \quad C_{p,m} = \frac{i+2}{2} R$$

迈耶公式

比热容比:

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R \quad C_{p,m} = \frac{2+i}{2} R \quad \gamma = \frac{2+i}{i}$$

单原子气体:  $i=3$   $\gamma = 1.67$

刚性双原子气体:  $i=5$   $\gamma = 1.40$

刚性多原子气体:  $i=6$   $\gamma = 1.33$

实验值与理论值较接近, 但对某些结构复杂的气体, 经典热容理论有缺陷, 需用量子理论解释

**例6-1** 一汽缸中贮有氮气，质量为1.25 kg。在标准大气压下缓慢地加热，使温度升高1K。试求气体膨胀时所做的功*A*、气体内能的增量 $\Delta E$ 以及气体所吸收的热量 $Q_p$ 。（活塞的质量以及它与汽缸壁的摩擦均可略去。）

**解：**等压过程

$$A = \frac{m}{M} R \Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times 8.31 \times 1 = 371 \text{ (J)}$$

$$i = 5, \quad C_{V,m} = i R/2 = 20.8 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)},$$

$$\Delta E = \frac{m}{M} C_{V,m} \Delta T = \frac{1.25}{0.028} \times 20.8 \times 1 = 929 \text{ (J)}$$

$$Q_p = \Delta E + A = 1300 \text{ J}$$

### 3、等温过程(isothermal process )

特征：  $T = \text{常量}$  ,  $dT = 0$

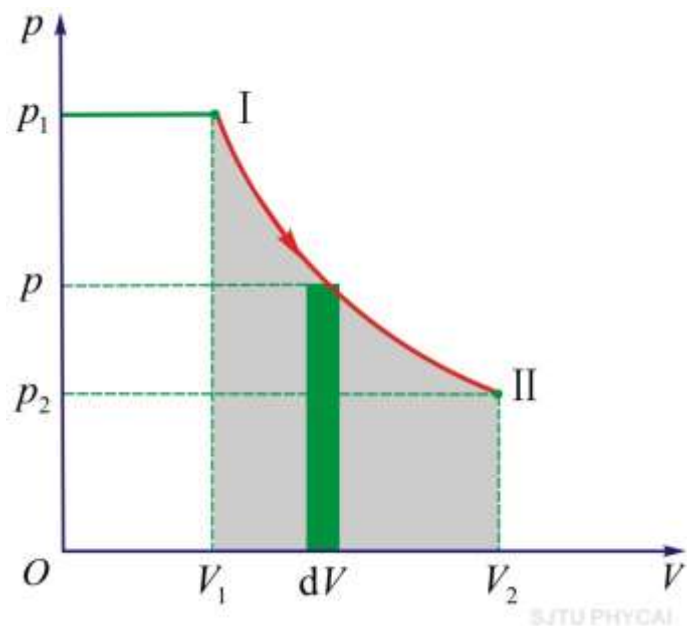
过程方程：  $pV = \text{常量}$

$dE = 0$ ,

$dE = 0, (\delta Q)_T = (\delta A)_T = p dV$

等温过程  $(p_1, V_1, T) \rightarrow (p_2, V_2, T)$  :

$$\begin{aligned} (Q)_T &= (A)_T = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$



- 在等温过程中，气体从外界吸热全部转化为对外做功，而气体的内能不变

## 4、绝热过程(adiabatic process)

特征:  $\delta Q = 0$

### 1. 绝热过程方程

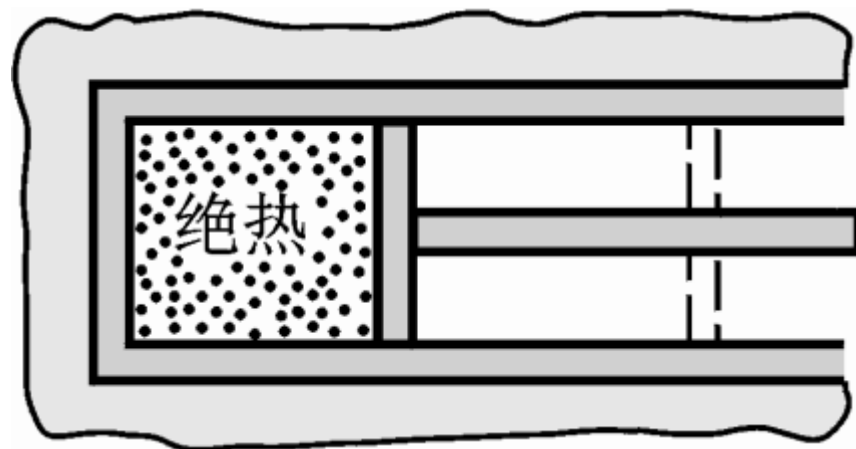
$$\delta Q = dE + \delta A$$

$$\therefore \delta A = -dE \quad p dV = -\frac{m}{M} C_{V,m} dT$$

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow (p dV + V dp) = \frac{m}{M} R dT$$

$$(p dV + V dp) \times C_{V,m} = \frac{m}{M} R dT \times C_{V,m} = -R p dV$$

$$\Rightarrow (C_{V,m} + R) p dV + C_{V,m} V dp = 0$$





$$C_{p,m} p dV + C_{V,m} V dp = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \ln p + \gamma \ln V = C_0 (\text{常量})$$

$$\Rightarrow \text{绝热过程方程: } pV^\gamma = C_1$$

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow \begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= C_2 \\ T^{-\gamma} p^{\gamma-1} &= C_3 \end{aligned}$$

## 绝热线与等温线的比较:

交点A处的斜率为

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_T = -\frac{p_A}{V_A}$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_Q = -\gamma \frac{p_A}{V_A}$$

$$\because \gamma > 1 \therefore \left|\left(\frac{dp}{dV}\right)_Q\right| > \left|\left(\frac{dp}{dV}\right)_T\right|$$

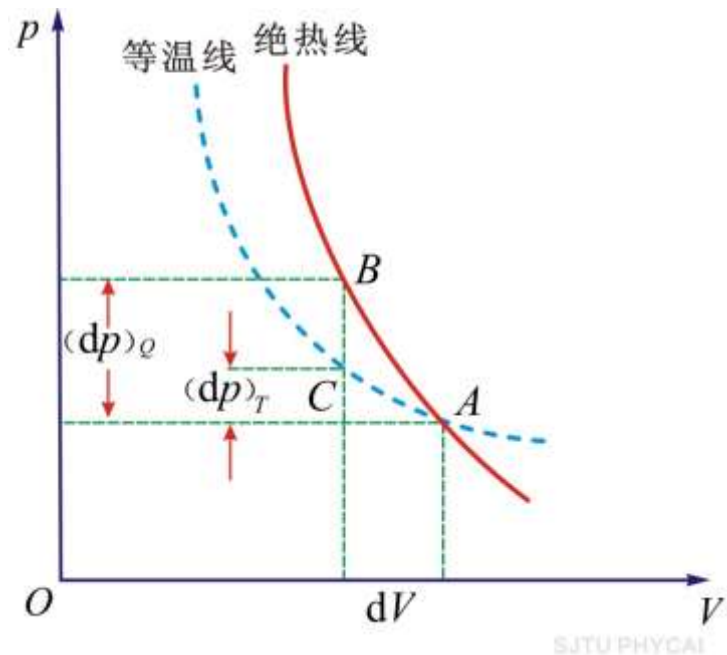
绝热线较陡

由物理概念: 等温  $\frac{p \downarrow V \uparrow}{T}$

绝热  $\frac{p \downarrow \downarrow V \uparrow}{T \downarrow}$

压强下降更多

当然, 实际上气体是介于等温过程和绝热过程二者之间的过程



## 2. 功能转换

绝热过程 $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$  :

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = p V^\gamma = C_1$$

气体做功为

$$\begin{aligned} A &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} C_1 \frac{dV}{V^\gamma} = C_1 \frac{V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma} \\ &= \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{1-\gamma} = \frac{\frac{m}{M} R (T_2 - T_1)}{1-\gamma} = -\frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1) \end{aligned}$$

$$C_{V,m} = \frac{i}{2} R$$
$$\gamma = \frac{2+i}{i}$$

内能变化为  $\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1) = -A$

**例6-2** 设有氧气 8 g，体积为  $0.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，温度为 300 K。如氧气做绝热膨胀，膨胀后的体积为  $4.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。问：气体做功多少？氧气做等温膨胀，膨胀后的体积也是  $4.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，问这时气体做功多少？

**解：**  $m=0.008 \text{ kg}$      $M=0.032 \text{ kg}$      $T_1=300 \text{ K}$

绝热膨胀做功： 
$$A = \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1)$$

绝热过程方程： 
$$V_1^{\gamma-1} T_1 = V_2^{\gamma-1} T_2$$

$$\Rightarrow T_2 = T_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 300 \left( \frac{1}{10} \right)^{1.40-1} = 119 \text{ (K)}$$

$$i = 5, C_{V,m} = iR / 2 = 20.8 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)},$$

绝热膨胀做功:

$$\begin{aligned} A &= \frac{m}{M} C_{V,m} (T_2 - T_1) = \frac{1}{4} \times 20.8 \times 181 \\ &= 941 \text{ (J)} \end{aligned}$$

等温膨胀做功:

$$\begin{aligned} A &= \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{4} \times 8.31 \times 300 \times \ln 10 \\ &= 1.44 \times 10^3 \text{ (J)} \end{aligned}$$

**例6-3** 两个绝热容器，体积分别是 $V_1$ 和 $V_2$ ，用一带有活塞的管子连起来。打开活塞前，第一个容器盛有氮气温度为 $T_1$ ；第二个容器盛有氩气，温度为 $T_2$ ，计算打开活塞后混合气体的温度和压强。（设 $C_{V,m1}$ 、 $C_{V,m2}$ 分别是氮气和氩气的摩尔定体热容， $m_1$ 、 $m_2$ 和 $M_1$ 、 $M_2$ 分别是氮气和氩气的质量和摩尔质量。）

**解：** 容器是绝热的，总体积未变，两种气体组成的系统与外界无能量交换，总内能不变。

$$\Delta(E_1 + E_2) = \Delta E_1 + \Delta E_2 = 0$$

$$\Rightarrow \frac{m_1}{M_1} C_{V,m1} (T - T_1) + \frac{m_2}{M_2} C_{V,m2} (T - T_2) = 0$$

⇒ 混合气体的温度:

$$T = \frac{\frac{m_1}{M_1} C_{V,m1} T_1 + \frac{m_2}{M_2} C_{V,m2} T_2}{\frac{m_1}{M_1} C_{V,m1} + \frac{m_2}{M_2} C_{V,m2}}$$

混合气体的压强:

$$p = p'_1 + p'_2 = \frac{1}{V_1 + V_2} \left( \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) RT$$

例：在等压、等温、绝热三个过程中比较：

(1) 各过程做功情况

(2) 各过程内能变化

(3) 各过程吸热情况

(1)  $A_{AB} > A_{AC} > A_{AD}$

(2) 等压过程  $\Delta E_{AB} > 0$

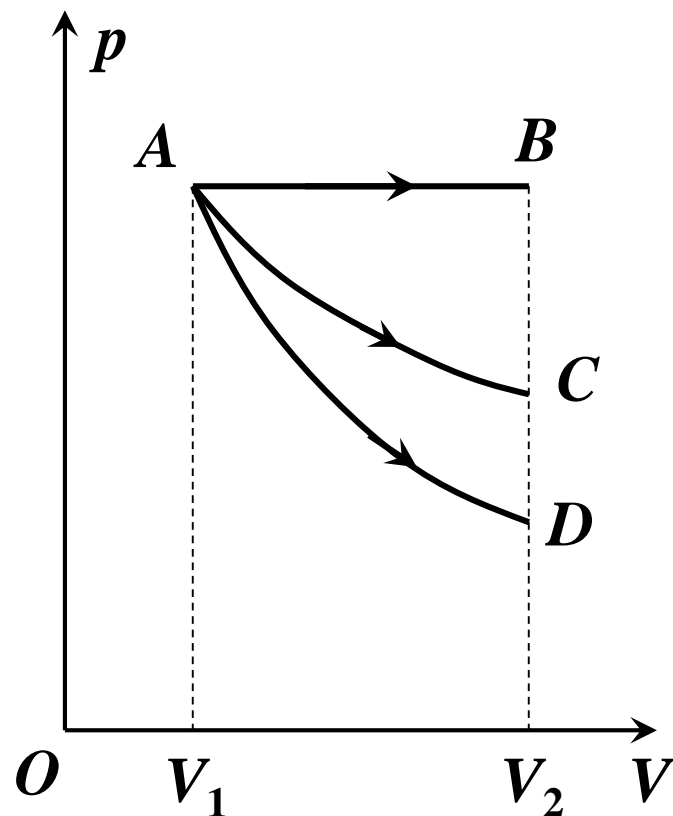
等温过程  $\Delta E_{AC} = 0$     绝热过程  $\Delta E_{AD} = -A_{AD} < 0$

(3)  $Q_{AB} > Q_{AC} > Q_{AD}$

$Q_{AD} = 0$

$Q_{AC} = A_{AC}$

$Q_{AB} = A_{AB} + \Delta E_{AB}$





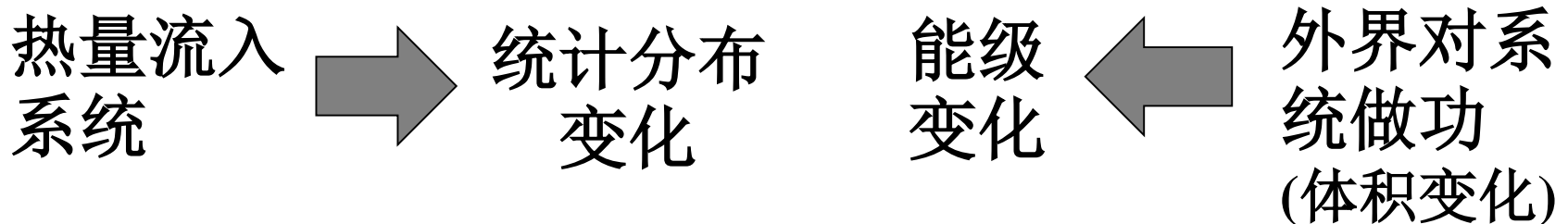
## 五、热力学第一定律的微观解读

热力学第一定律: CFO的视角:  $Q = \Delta E + A$   
CEO的视角:  $\Delta E = Q - A$

$$dE = \delta Q - \delta A = \delta Q - p dV$$

系统的内能:  $E = \sum_i E_i \bar{n}_i = \sum_i E_i f_{\text{MB/FD/BE}}$

$$dE = \sum_i E_i df + \sum_i f dE_i$$



## § 2-3 热力学第二定律

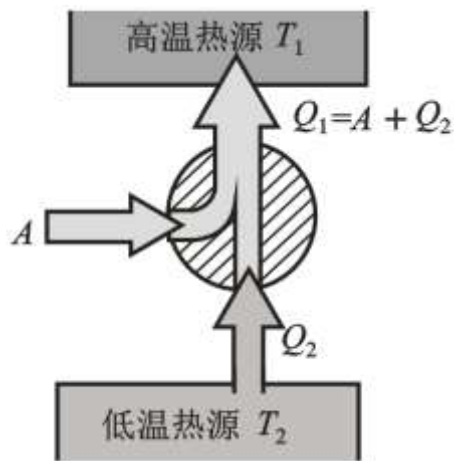
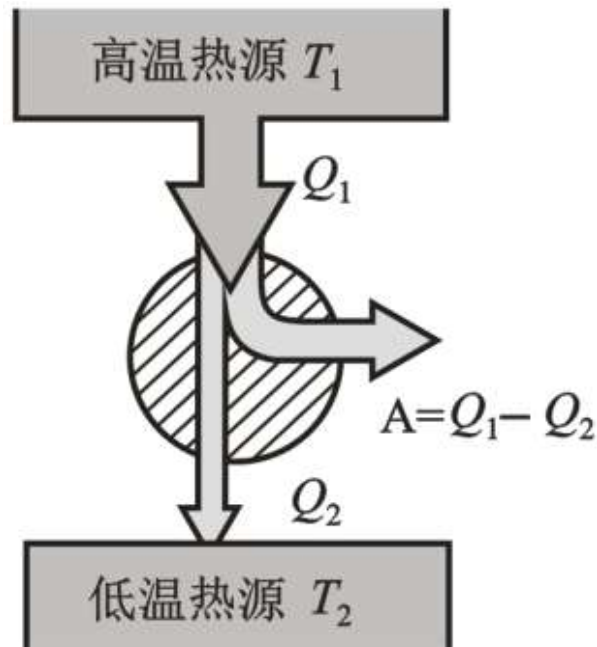
### 一、热机(引擎)及其效率

#### 1、热机(engine)与制冷机

**热机**：把热转化为功的机器

**热机效率**：

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (\text{这里 } Q_1、Q_2 \text{ 为热量的绝对值})$$



**制冷机**：利用外界做功获得低温的机器

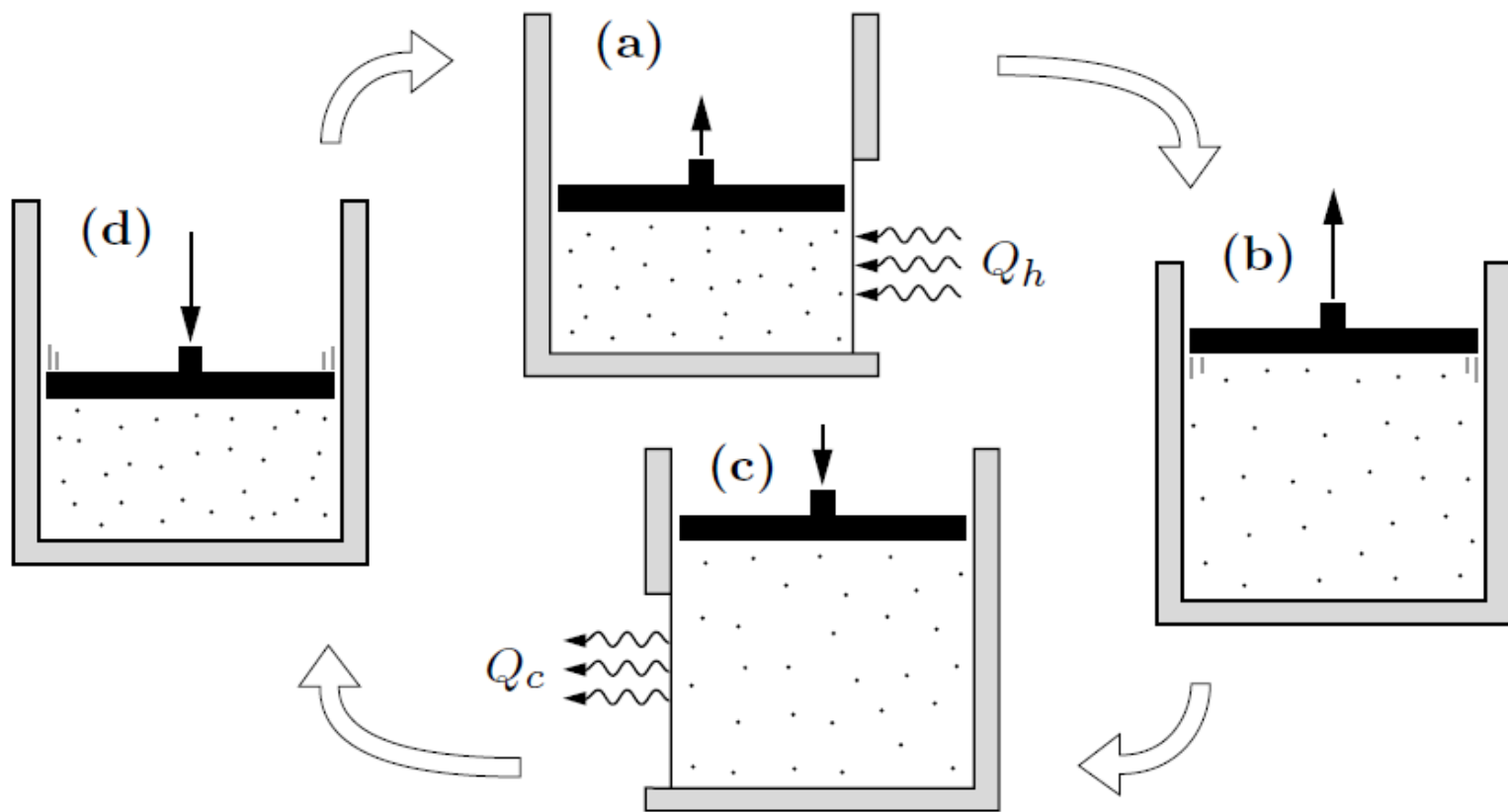
**制冷系数**：

$$w = \frac{Q_2}{A} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

## 2、理想热机：卡诺热机

法国工程师卡诺（N. L. S. Carnot, 1824年）

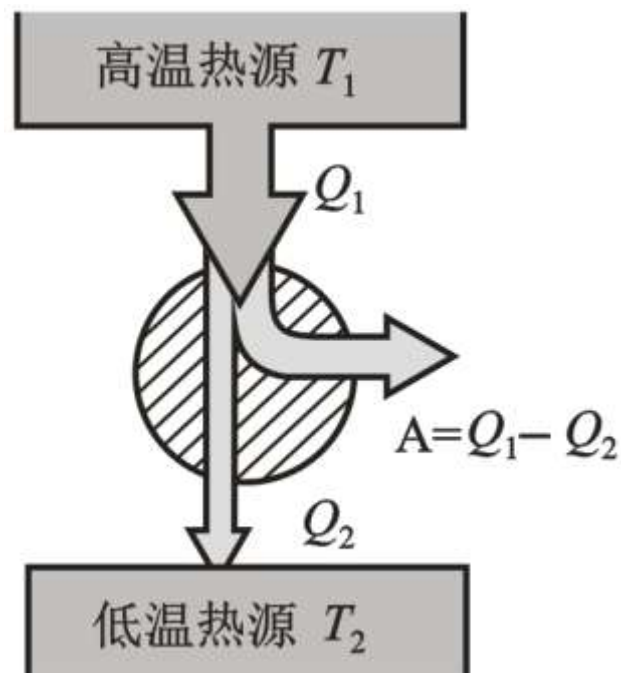
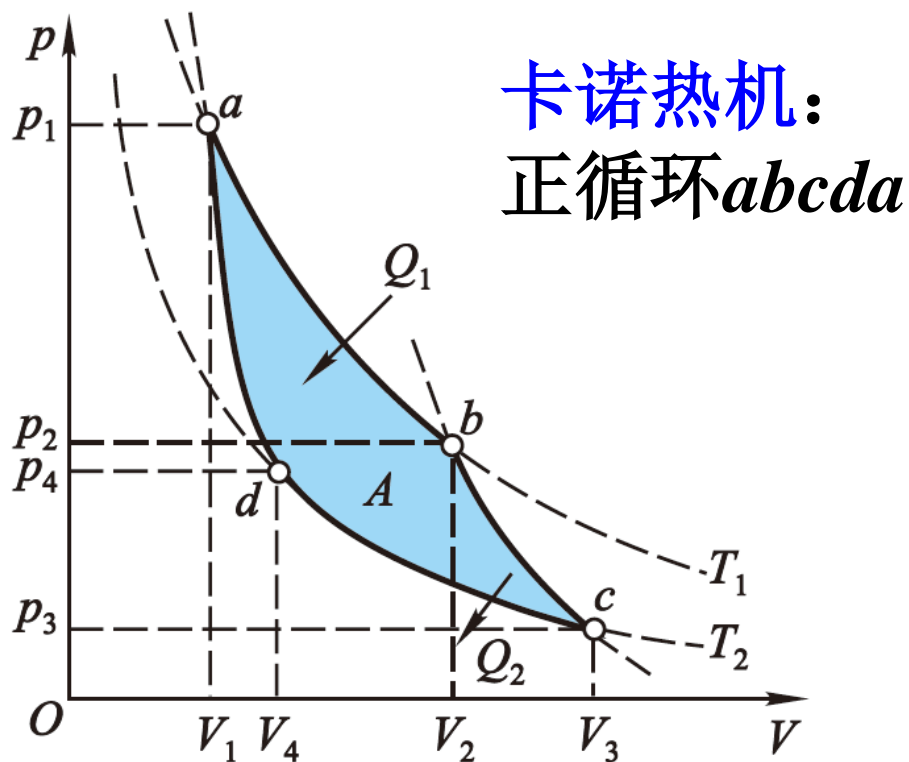
卡诺循环是由两个等温过程和两个绝热过程组成的准静态循环过程



## 2、理想热机：卡诺热机

法国工程师卡诺（N. L. S. Carnot, 1824年）

卡诺循环是由两个等温过程和两个绝热过程组成的准静态循环过程



## 二、 热力学第二定律的多种表述

满足热力学第一定律（能量守恒）的过程一定能实现吗？

如：效率为100%的热机（单源热机）？无功冷机？

孤立系统中自动进行的过程称自发过程

热力学第二定律是指示自发过程进行方向的规律

如：热量能自动从高温物体传向低温物体；气体能从不平衡态自动过渡到平衡态，它们的逆过程却不会自动进行

## 热力学第二定律两种表述:

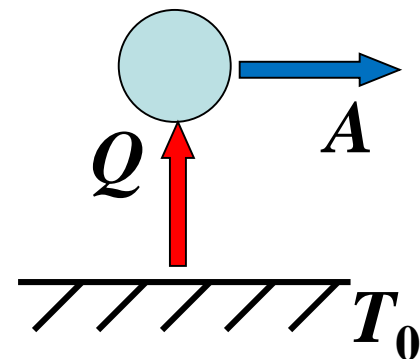
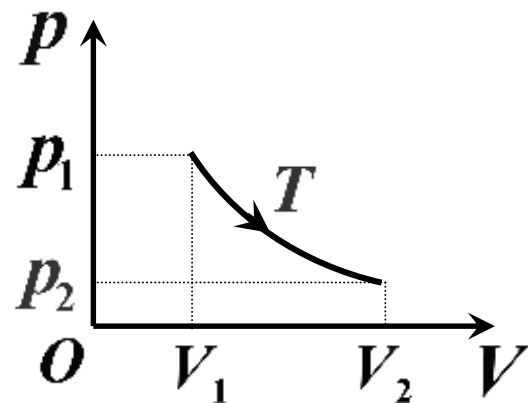
1.开尔文 (Kelvin) 表述: 不可能制成一种**循环动作**的热机, 只从一个热源吸收热量, 使之全部变为有用的功, 而**不产生其它影响**

- 指出了**热功转换**的方向性:  
功转化为热为自发过程

- 否定了**第二类永动机或单源热机**

如开尔文表述不成立  $\Rightarrow \eta = 1$

$$\eta = 1 \Leftrightarrow A = Q_1, Q_2 = 0$$

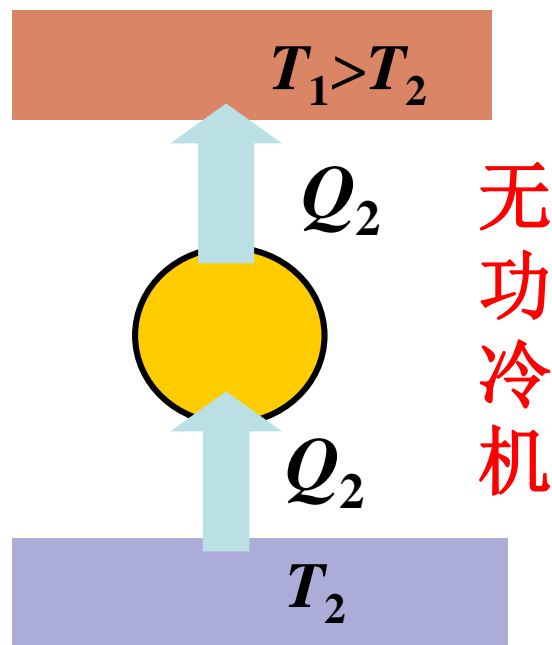


## 2. 克劳修斯（Clausius）表述：

热量不能自动地从低温物体传向高温物体

- 指出了热传递的方向性： 热量自动地从高温物体传向低温物体

- 无功冷机是不可能造成的



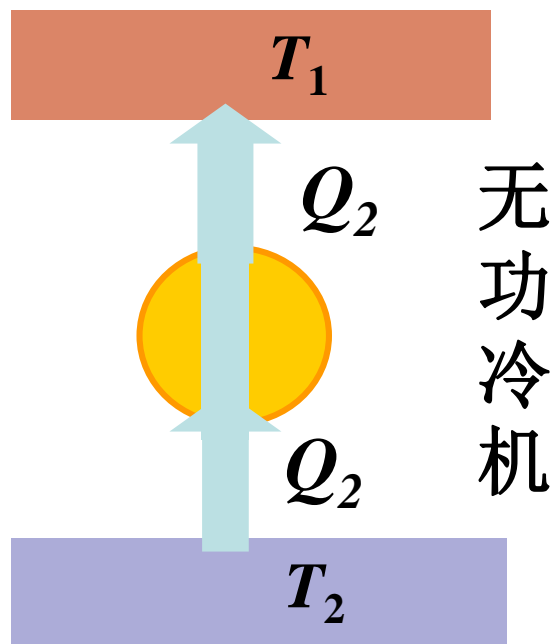
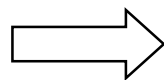
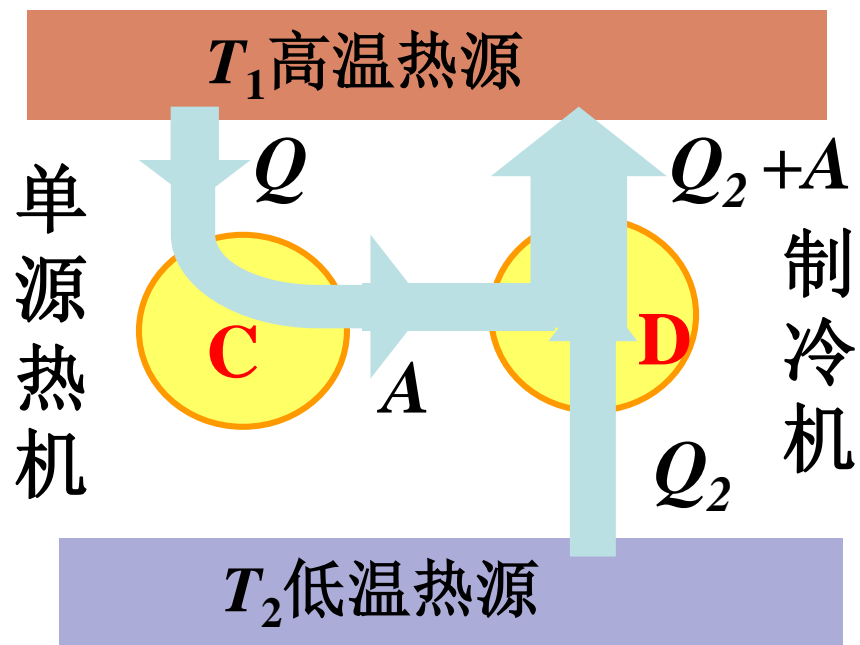
## 二、两种表述的等价性

### 反证法证明

开尔文表述不成立



克劳修斯表述不成立

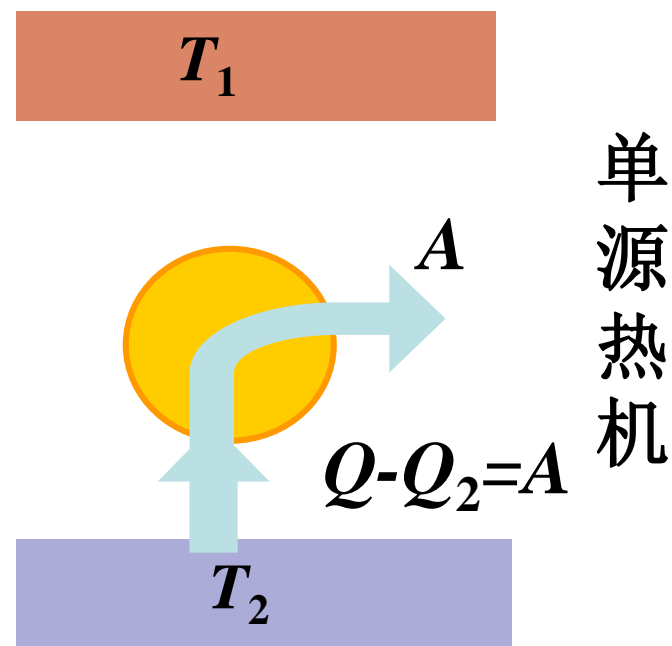
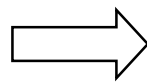
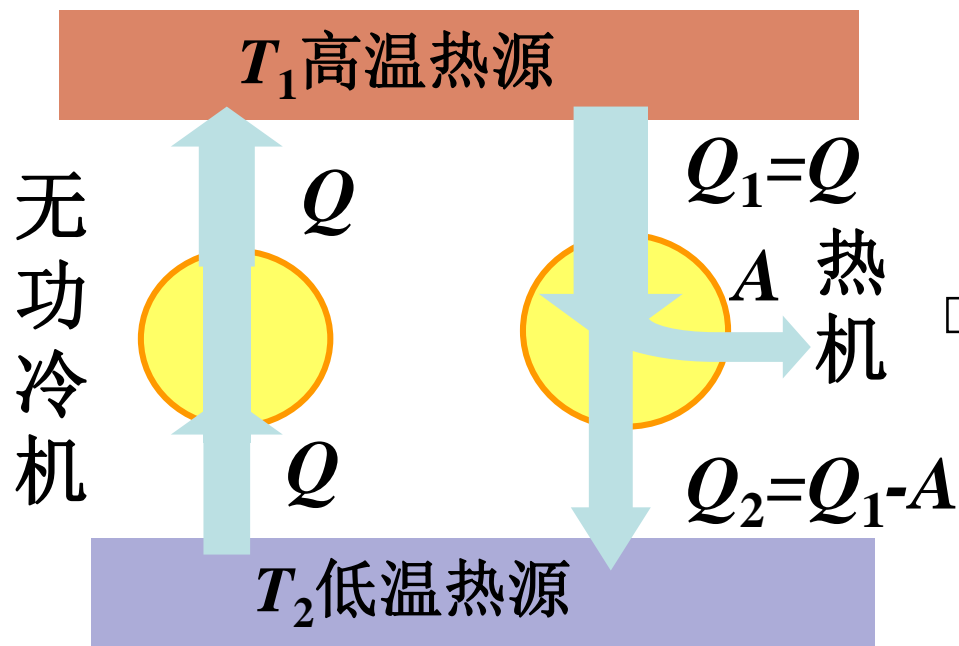




克劳修斯表述不成立



开尔文表述不成立

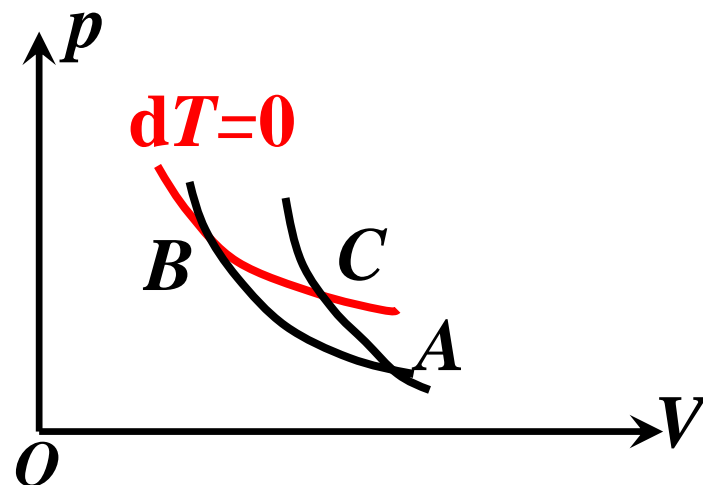


## 例6-6 试证在 $p$ - $V$ 图上两绝热线不相交。

证：反证法

若两绝热线相交于点 $A$

则作等温线与两绝热线相交于 $B, C$



循环 $BCAB$ ，从单一热源吸收热量，使它完全转化为功，而不引起其他变化，违反热力学第二定律，所以是不可能的

在 $p$ - $V$ 图上两绝热线不相交

### 三、热机的效率极限问题

#### 1、可逆过程与不可逆过程

设在某一过程 $P$ 中，系统从状态 $A$ 变化到状态 $B$ 。如果能使系统进行逆向变化，从状态 $B$ 恢复到初状态 $A$ ，而且在恢复到初态 $A$ 时，周围的一切也都各自恢复原状，过程 $P$ 就称为可逆过程 (reversible process)

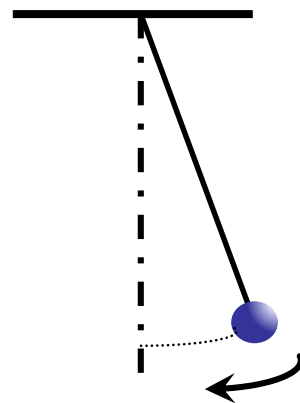
如果系统不能恢复到原状态 $A$ ，或者虽能恢复到初态 $A$ ，但周围一切不能恢复原状，那么过程 $P$ 称为不可逆过程 (irreversible process)

可逆机：作可逆循环过程的机器

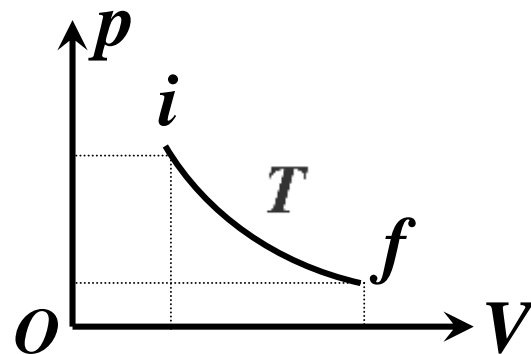
# 讨论

**可逆过程：** 系统复原并且外界也复原

➤ 单纯的、无机械能耗散的机械运动过程是可逆过程



➤ 热力学系统的无摩擦的（即无耗散的）准静态过程是可逆过程



## 功热转换

功转化为热的过程是不可逆的（开尔文表述）

如果热力学过程中存在摩擦，此过程将是不可逆的

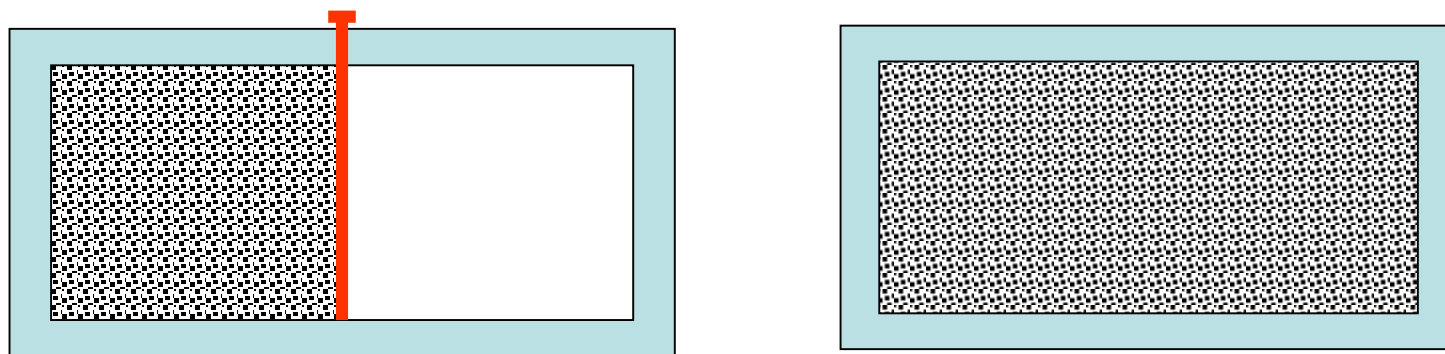
## 热传递

热量由高温物体传向低温物体的过程是不可逆的。

热传导(大温差传热)的不可逆性（克劳修斯表述）

➤ 一切实际的热力学过程都是不可逆过程

# 气体的绝热自由膨胀的过程是不可逆的

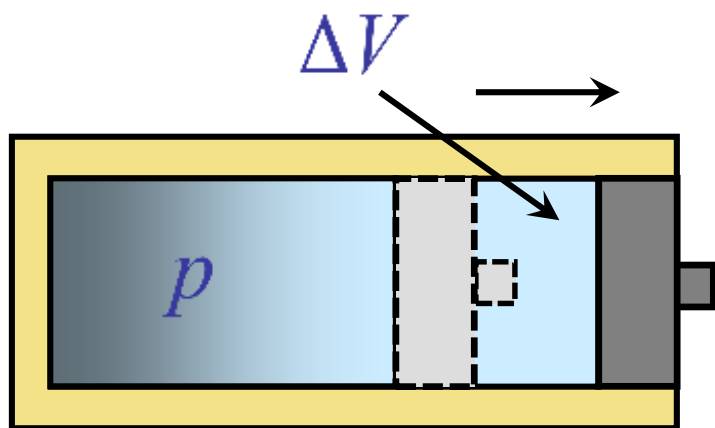


在正过程中，系统从外界吸收的热量 $Q=0$ ，外界对系统做功 $A=0$ ，系统内能变化 $\Delta E=0$

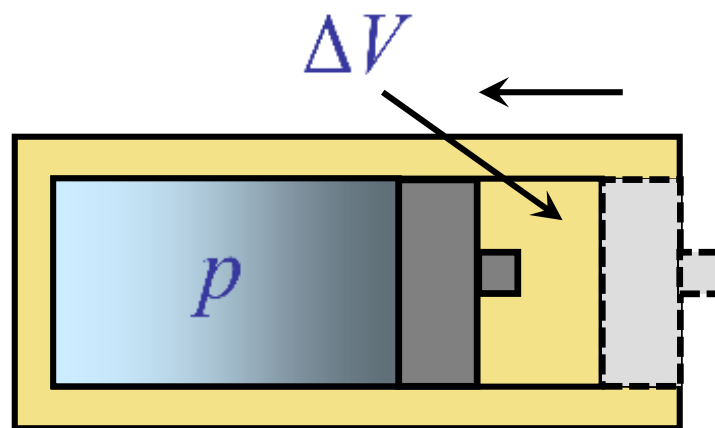
但是在反过程中，系统不可能自动收缩到原来的状态，即一定有 $A \neq 0$ ， $Q \neq 0$

## 非平衡态到平衡态的过程是不可逆的

快速做功过程为不可逆过程



$$A_1 < p\Delta V$$



$$A_2 > p\Delta V$$

外界对气体做了净功  $A_2 - A_1$  并转化为热

故快速做功过程(非平衡过程)为不可逆过程

过程无限慢 (准静态过程)  $\Rightarrow A_1 = p\Delta V = A_2 \Rightarrow$  可逆过程

热力学第二定律的实质在于指出，一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆过程

实际宏观过程都是：非平衡态过程 存在摩擦

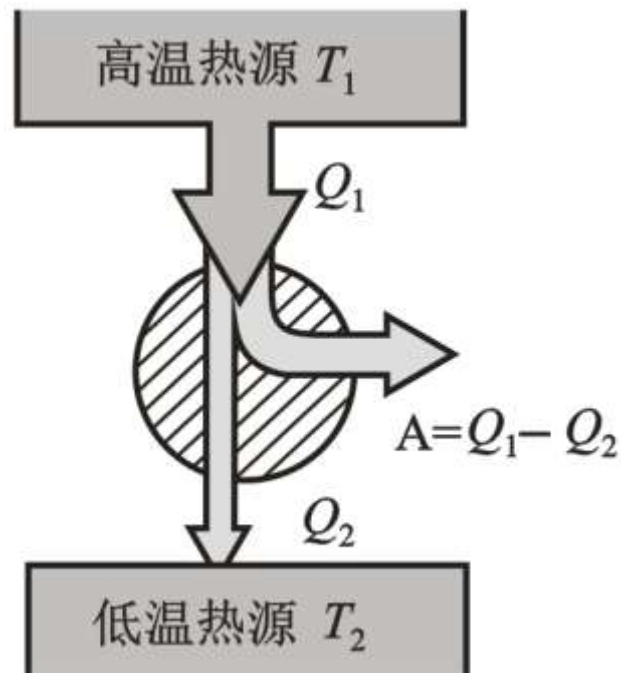
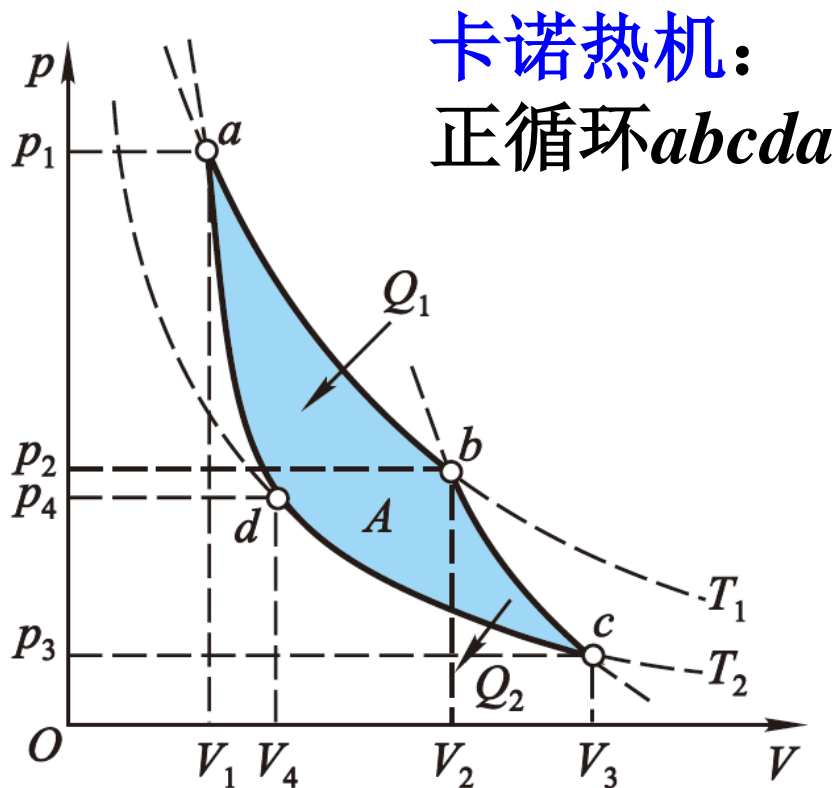
➤ 只有无摩擦的准静态过程才是可逆过程

思考：研究可逆过程有什么意义？



## 2、卡诺热机的效率和卡诺定理

**Recall:** 卡诺循环是由两个等温过程和两个绝热过程组成的准静态循环过程



*ab*过程:

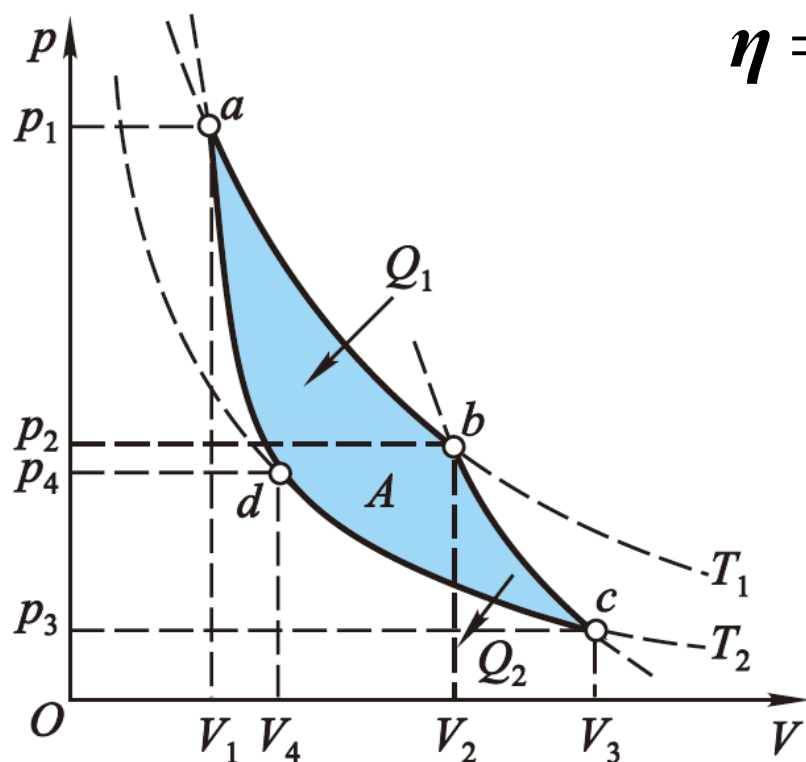
$$Q_1 = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

*cd*过程:

$$Q_2 = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

注意这里 $Q_2$ 写的是绝对值

*bc*和*da*过程:  $Q = 0$



$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\therefore T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$\therefore \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

卡诺热机效率：

$$\eta_{\text{C}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

讨论

1. 在两个恒定热源之间的循环过程
2. 卡诺循环的效率仅仅由两热源的温度决定

$$T_1 \uparrow, T_2 \downarrow \Rightarrow \eta \uparrow$$

3.  $\eta < 1$

# 作卡诺循环的机器是可逆机

## 卡诺定理:

1.在同样高低温热源（高温热源  $T_1$  和低温热源  $T_2$ ）之间工作的一切可逆机效率相同，与工作物质无关

$$\eta_{\text{可逆}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

2.在同样高低温热源之间工作的一切不可逆机效率，不可能高于可逆机

$$\eta_{\text{不可逆}} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

➤ 指出了提高热机效率的途径

- 举例

现代热电厂：  $T_1 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$   
(900K) (300K)

理论上：  $\eta_c \sim 65\%$ , 实际：  $\eta < 40\%$ ,

原因： 非卡诺, 非准静态, 有损耗。

## 四、熵的热力学定义

### 1、熵

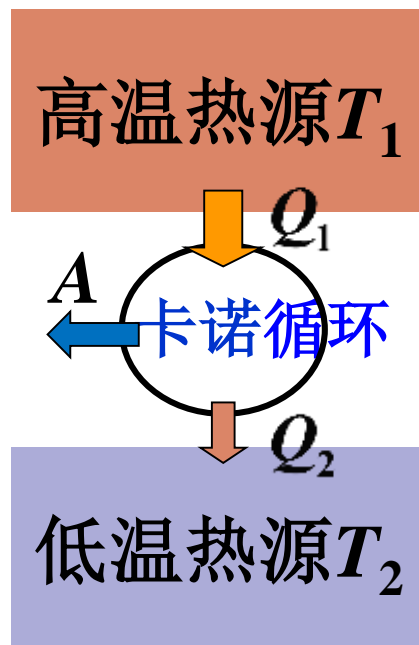
卡诺循环：

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$\frac{Q}{T}$ ：热温比（热温商）

$Q_2$ 带有正负号



系统经历卡诺循环后，热温比总和为零

有限个卡诺循环组成的可逆循环：

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

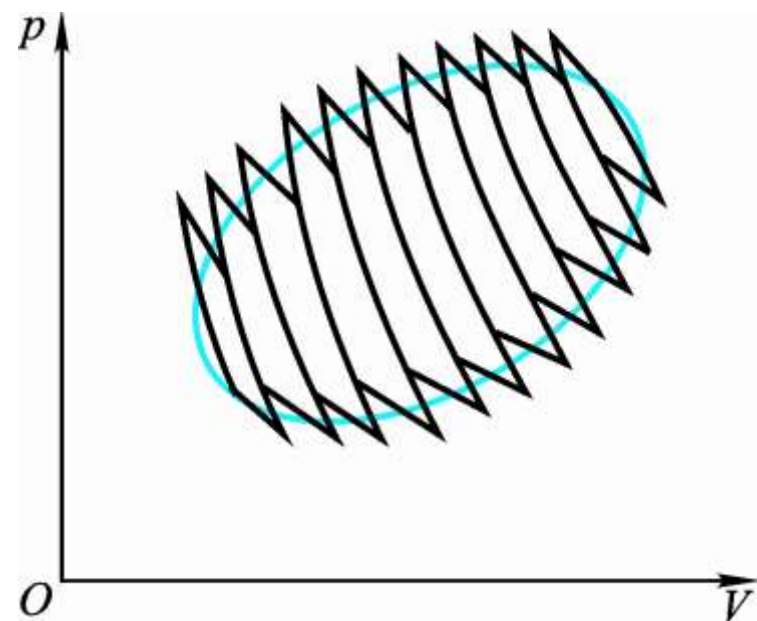
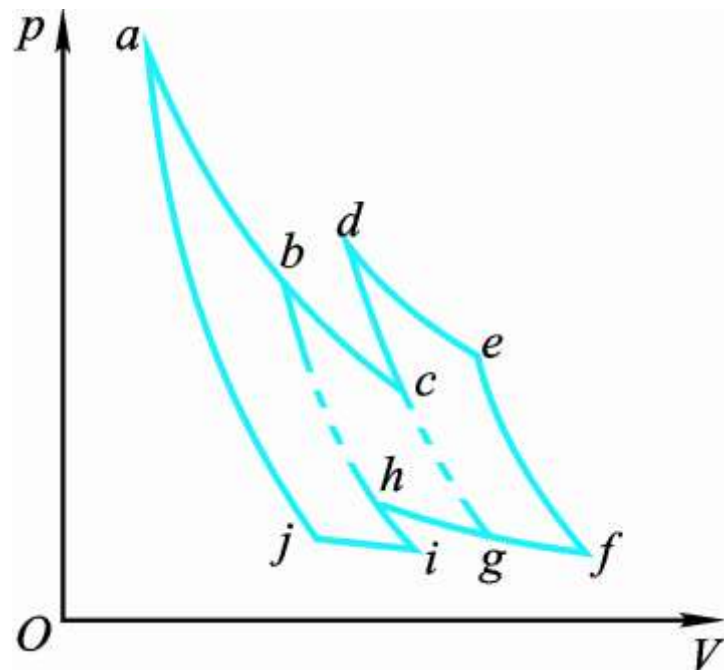
任一可逆循环：

可分成无限个微小的卡诺循环

$$\oint_{\text{可逆}} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

可逆循环的热温比之和等于零

讨论：  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  : 克劳修斯不等式  
(对可逆循环取等号)

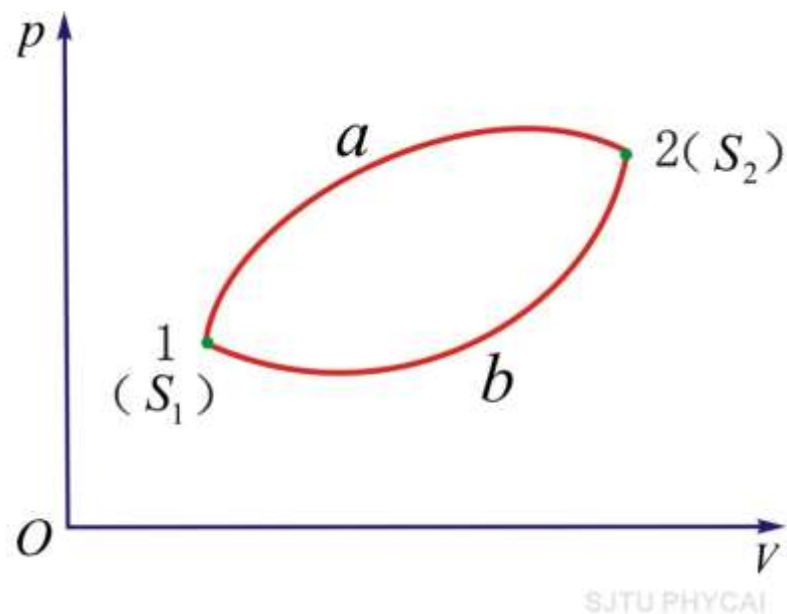


对可逆循环  $1a2b1$  :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} + \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$\int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = - \int_{2b1} \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Rightarrow \int_{1a2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{1b2} \frac{\delta Q}{T}$$



- 沿可逆过程的  $\delta Q/T$  的积分，只取决于始末状态，而与过程无关。存在一个新的态函数，称为熵（entropy）（用  $S$  表示）



两态的熵差或熵变为  $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{可逆}}$

在一可逆过程中，系统从初态 1 变化到末态 2 的过程中，系统熵的增量等于初态 1 和末态 2 之间任意一可逆过程热温比的积分

微分式：  $dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{可逆}}$

讨论：

- 熵是态函数，熵变与过程无关。不论实际经历的过程是否可逆，都按可逆过程计算
- 熵是广延量，可以相加。即大系统的熵变等于各子系统熵变之和
- 可逆绝热过程是等熵过程

- 克劳修斯熵公式说明

由玻耳兹曼熵公式可以  
导出克劳修斯熵公式!!

对非平衡态克劳修斯熵公式不适用

对任意可逆过程计算系统熵的变化

如果两个平衡态之间，不是由可逆过程  
过渡的，就要设计一个可逆过程再计算。



## 2、自由膨胀的不可逆性

系统从状态 1 ( $V_1, p_1, T_1, S_1$ )，经自由膨胀( $\delta Q=0$ )到状态 2 ( $V_2, p_2, T_2, S_2$ )，考虑此不可逆过程的熵变：

由于做功为零，所以  $T_1 = T_2$

设计一可逆等温膨胀过程  $1 \rightarrow 2$ ，吸热  $\delta Q > 0$

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{pdV}{T} = \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ &= \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \end{aligned}$$

➤ 气体在自由膨胀过程中，它的熵是增加的

讨论：1) 也可以设计其它的路径过程来计算（作业6-25）

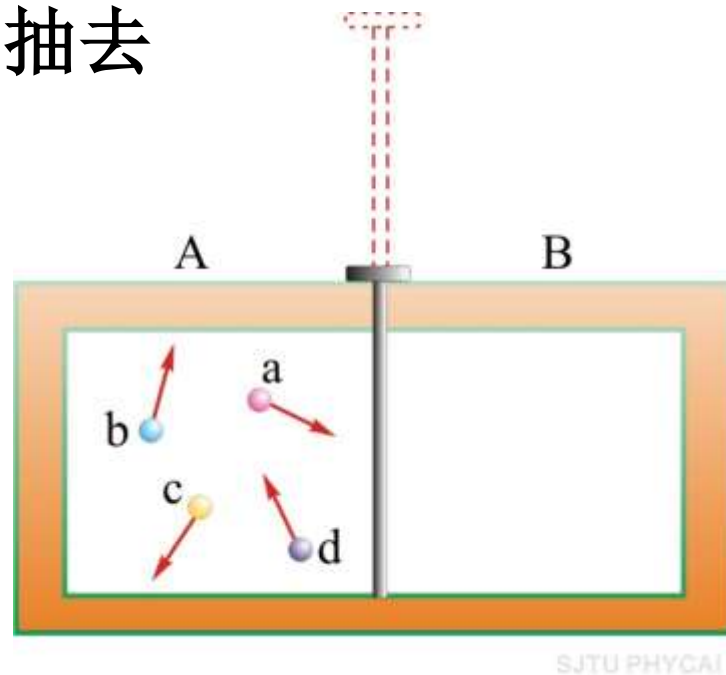
## 讨论：2) 研究可逆过程的意义

- 可逆过程是研究平衡态性质的手段
  - 我们可以设计一个可逆过程而达到所需的平衡态，通过计算可逆过程的过程量来确定两平衡态热力学函数的差
- 可逆过程可以作为某些实际过程的近似
  - 如果过程进行的特征时间远比趋于平衡的弛豫时间长，那么把它看做准静态过程就是很好的近似

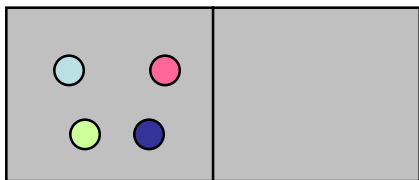
讨论：

### 3) 用统计力学来解释自由膨胀的不可逆性

A室充满气体，B室为真空；当抽去中间隔板后，分子自由膨胀

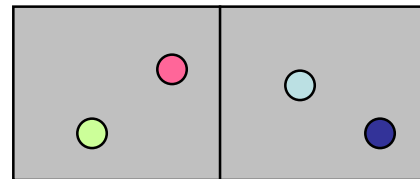
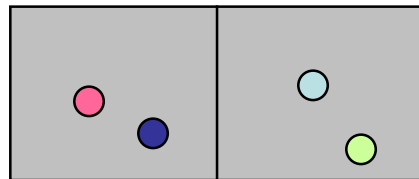
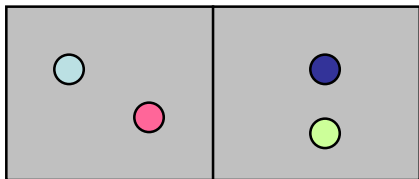
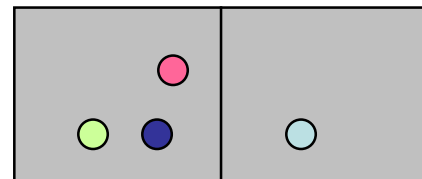
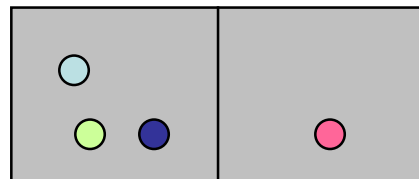
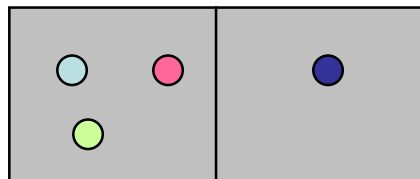
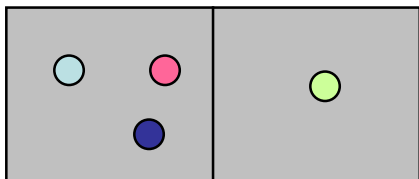


简化：设容器内有4个分子  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ ，  
分子在容器中的分布共有  $16=2^4$  种

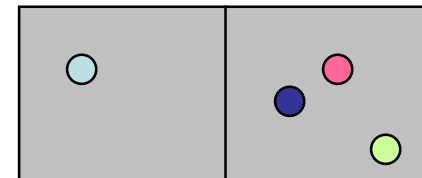
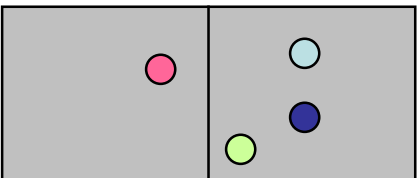
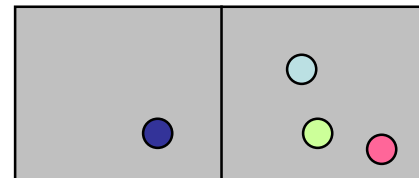
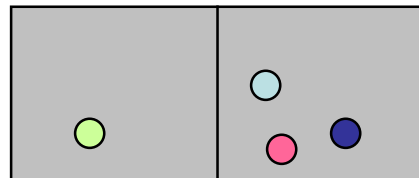
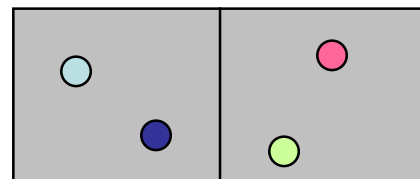
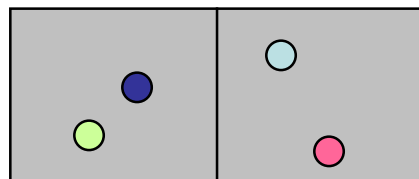
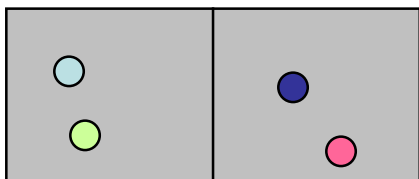


(1) 左4, 右0, 微观状态数: 1

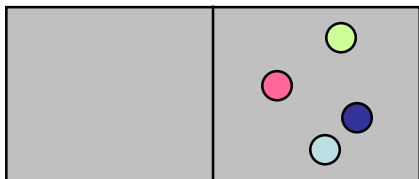
(2) 左3, 右1, 微观状态数: 4



(3) 左2, 右2  
微观状态数: 6



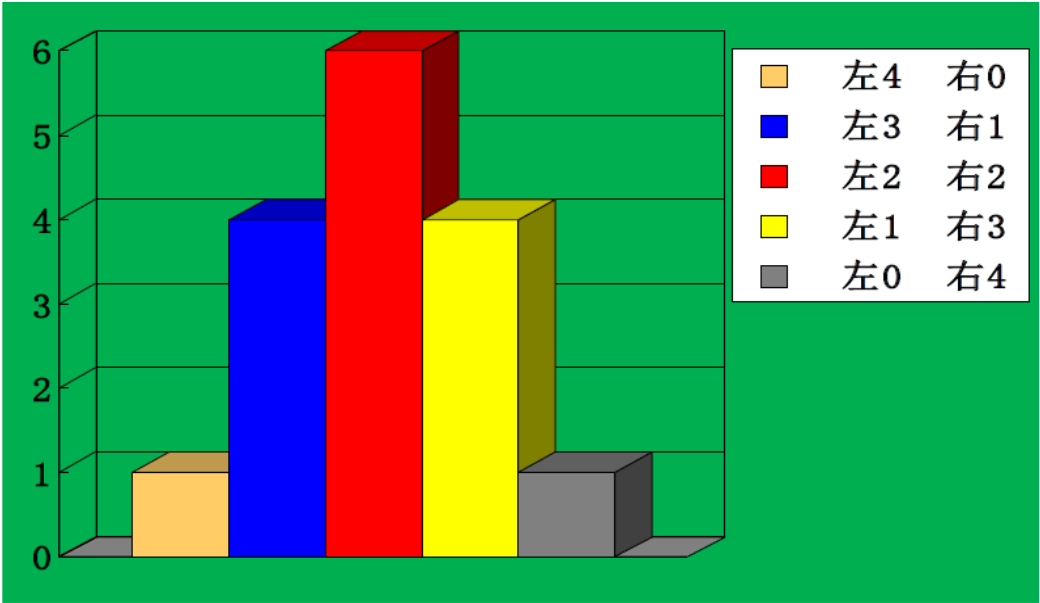
(4) 左1, 右3, 微观状态数: 4



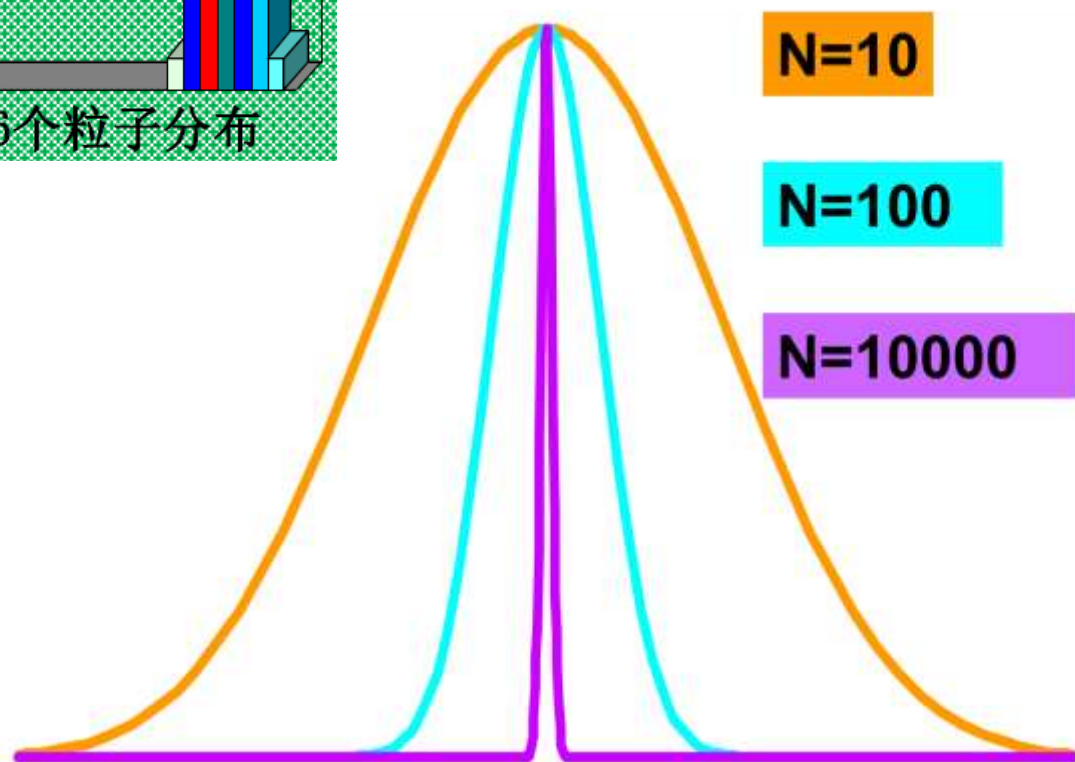
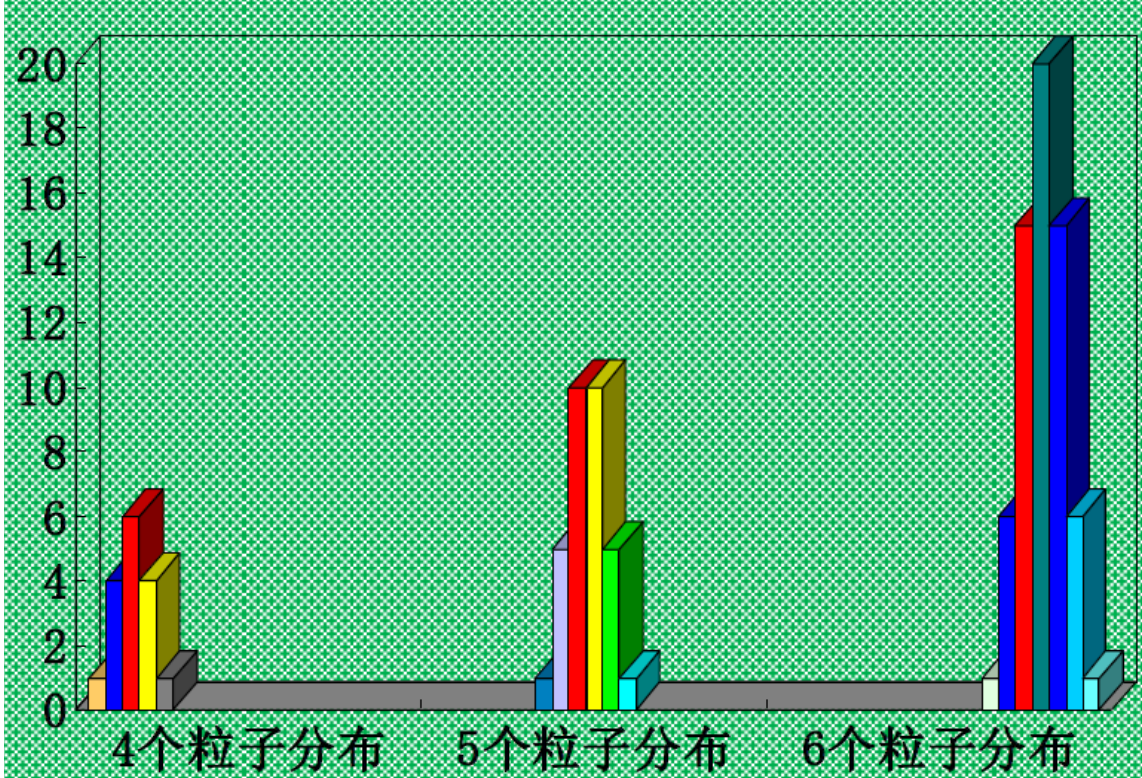
(5) 左0, 右4, 微观状态数: 1

分子的分布																	
A	0 abcd		a	b	c	d	bcd	acd	abd	abc	ab	ac	ad	bc	bd	cd	总计
B	abcd 0		bcd	acd	abd	abc	a	b	c	d	cd	bd	bc	ad	ac	ab	
状态数	1 1		4								6						16

每一种分布状态出现的概率相等，则系统处于分布状态数最多的状态（平衡态）的概率最大





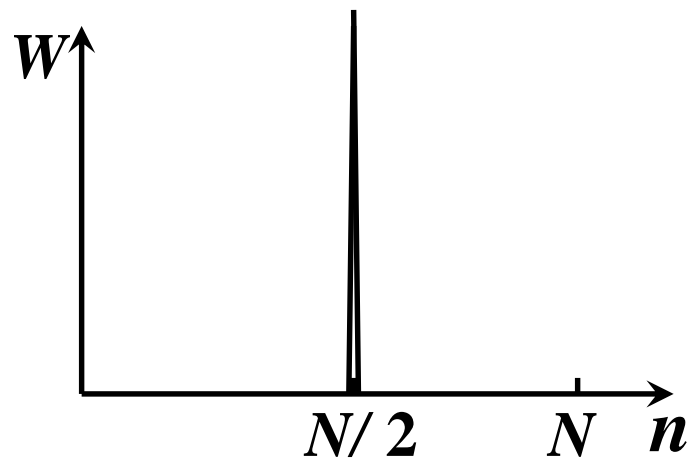




对于 $N$ 个分子，如 1 mol 气体分子系统，所有分子全退回A室的概率为

$$\frac{1}{2^N} = \frac{1}{2^{6 \times 10^{23}}} \rightarrow 0$$

（用统计的语言来说，虽然有可能性，但概率极小）



故气体自由膨胀是不可逆的

$W$ : 微观状态数目  
 $n$ : A室分子数

- 系统内部发生的过程总是由概率小的宏观状态向概率大的宏观状态进行；即由包含微观状态数少的宏观状态向包含微观状态数多的宏观状态进行

### 3、玻耳兹曼关系（复习）

$$S = k \ln W$$

$W$  表示系统所包含的微观状态数，叫**热力学概率**。

$k$  为玻耳兹曼常量

➤ 熵是分子热运动无序性或混乱性的量度。系统某一状态的熵值越大，它所对应的宏观状态越无序

自由膨胀的不可逆性，表明这个系统内自发进行的过程总是沿着熵增加的方向进行的

等压膨胀过程，熵是增大的；等温膨胀过程，熵是变大的；等体降温过程，熵是减小的

计算表明：**可逆的绝热过程是个等熵过程**

**例6-7** 由玻耳兹曼关系计算理想气体在等温膨胀过程中的熵变。

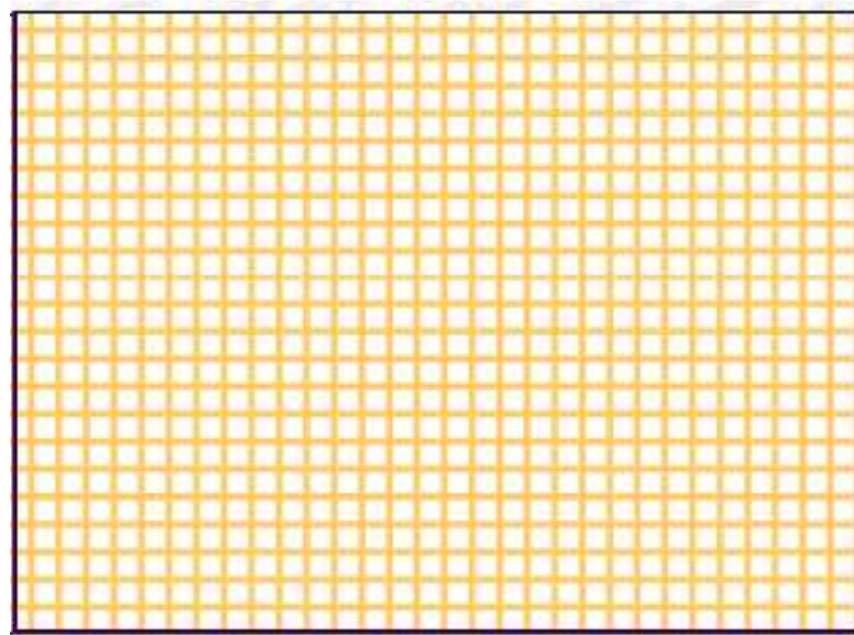
**解：** 在体积为 $V$ 的容器内，1个分子出现的热力学概率 $W_1$ 与容器的体积成正比，  
即

$$W_1 = cV$$

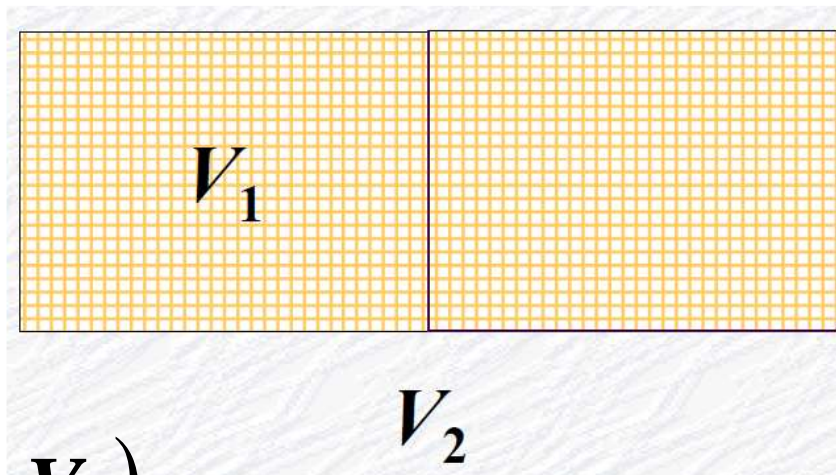
( $c$  是比例系数)

则， $N$ 个分子同时在 $V$ 中出现的概率  $W$ 为

$$W = (W_1)^N = (cV)^N$$



等温膨胀的熵增为



$$\Delta S = kN \ln(cV_2) - kN \ln(cV_1)$$

$$= kN \ln \frac{V_2}{V_1}$$

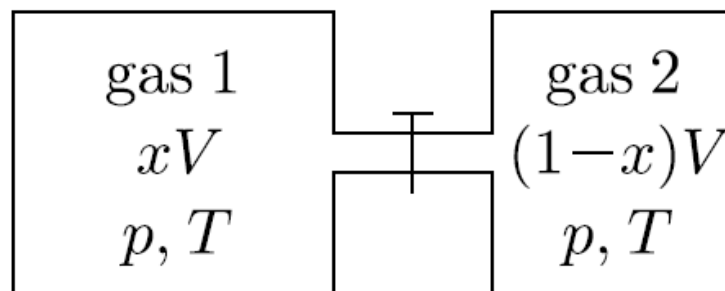
$$= \frac{R}{N_A} \frac{N_A m}{M} \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

与前面的宏观推导结果一致！

例：扩散过程中的熵变：**混合熵** (entropy of mixing)

$$p = (N/V)k_{\text{B}}T$$

则，气体1的分子数为 $xN$ ，  
气体2的分子数为 $(1-x)N$



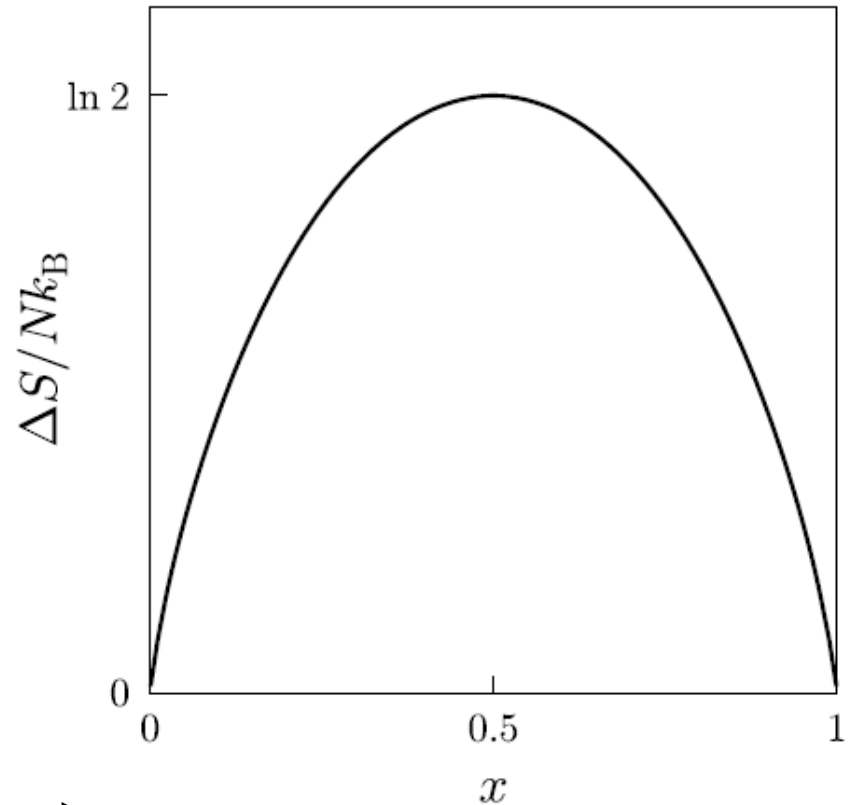
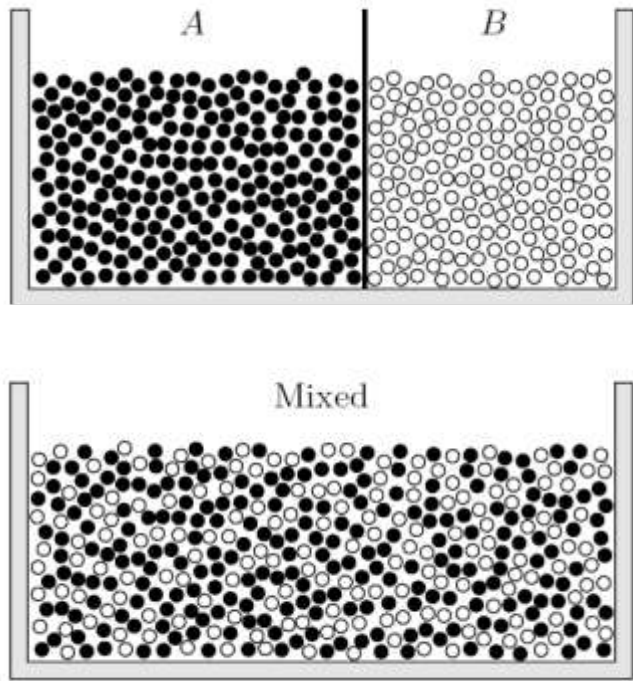
等温膨胀：  $T \, dS = p \, dV$

$$dS = (p/T) \, dV = Nk_{\text{B}} \, dV/V$$

$$\Delta S = xNk_{\text{B}} \int_{xV}^V \frac{dV_1}{V_1} + (1-x)Nk_{\text{B}} \int_{(1-x)V}^V \frac{dV_2}{V_2}$$

$$= -Nk_{\text{B}}(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$$

$$\Delta S = -Nk_B(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$$



**讨论：**  $x=0.5$ 时的熵增最大，为  $Nk \ln 2$

**微观解释：** 混合前，气体1仅在左边容器，混合后，每个分子可以处于额外的微观态：对具有一个在左侧气体1分子的每个微观态，混合后存在具有一个现在处在右侧的气体1分子的额外的微观态。气体2同理。因此，微观态数目增加  $2^N$ ，则熵增加  $k \ln 2^N$



## 五、(再论)熵增加原理

### 1、熵增加原理

**孤立系** (教材错写为封闭系统): 与外界没有能量交换的系统

**熵增加原理**: 孤立或绝热系统中的不可逆过程, 其熵要增加; 孤立或绝热系统中的可逆过程, 其熵不变

数学描述:  $S_b - S_a \geq 0 \quad dS \geq 0$

(对可逆过程取等号)

如: 可逆绝热过程是一个等熵过程, 绝热自由膨胀、孤立系统中的热传导都是熵增加的过程

- 是热力学第二定律的定量表述; 指出了自发过程的方向(熵增加)和限度(平衡态, 熵达到最大值)

## 2、热力学第二定律的统计意义

为什么每个粒子都服从没有时间方向性的力学定律，而由大量粒子组成的系统的行为却有一个“**时间之箭**”？

**热力学第二定律的统计意义：**孤立或绝热系统内部发生的过程，总是由包含微观状态数目少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行。这也是熵增加原理的实质

如气体的绝热自由膨胀、热量从高温物体向低温物体的自发传递、热功转换等都是自发过程

孤立系统总是倾向于熵值最大，即总是从非平衡态向平衡态过渡



**例6-8** 今有1kg 0 °C的冰熔化成0 °C 的水，求其熵变（设冰的溶解热为 $3.35 \times 10^5 \text{ J/kg}$ ）。

**解：** 熔解过程温度不变， $T=273 \text{ K}$

假设一个（可逆）等温过程，冰从热源（环境）吸热，则

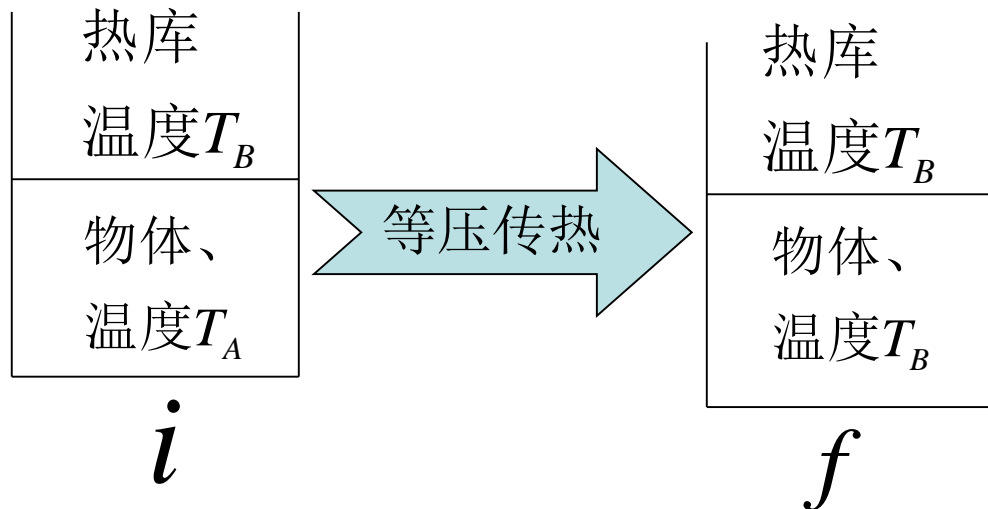
$$\begin{aligned} S_{\text{水}} - S_{\text{冰}} &= \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} \\ &= \frac{1 \times 3.35 \times 10^5}{273} = 1.22 \times 10^3 \text{ (J/K)} > 0 \end{aligned}$$

讨论：1) 将系统和环境作为一个整体来看，在这过程中熵也是增加的(冰实际须从大于273K的环境吸热)

2) 使水结成冰，同样导致整体(系统+环境)的熵增加

例：热传递过程中熵变。

如图，物体 ( $T_A$ ) 与热库/热源 ( $T_B$ ) 接触，在等压条件下吸收热量  $Q=C_p(T_B-T_A)$ ，最终物体达到温度  $T_B$ 。



在该过程中：  $\Delta S_{\text{物体}} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_B}{T_A}$

$$\Delta S_{\text{热库}} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{C_p dT}{T_B} = \frac{1}{T_B} [-C_p (T_B - T_A)] = -C_p \frac{T_B - T_A}{T_B}$$

$$\text{则： } \Delta S_{\text{系统}} = \Delta S_{\text{物体}} + \Delta S_{\text{热库}} = C_p \left[ \ln \frac{T_B}{T_A} - \frac{T_B - T_A}{T_B} \right]$$

因为  $\ln x \leq x-1$ ,

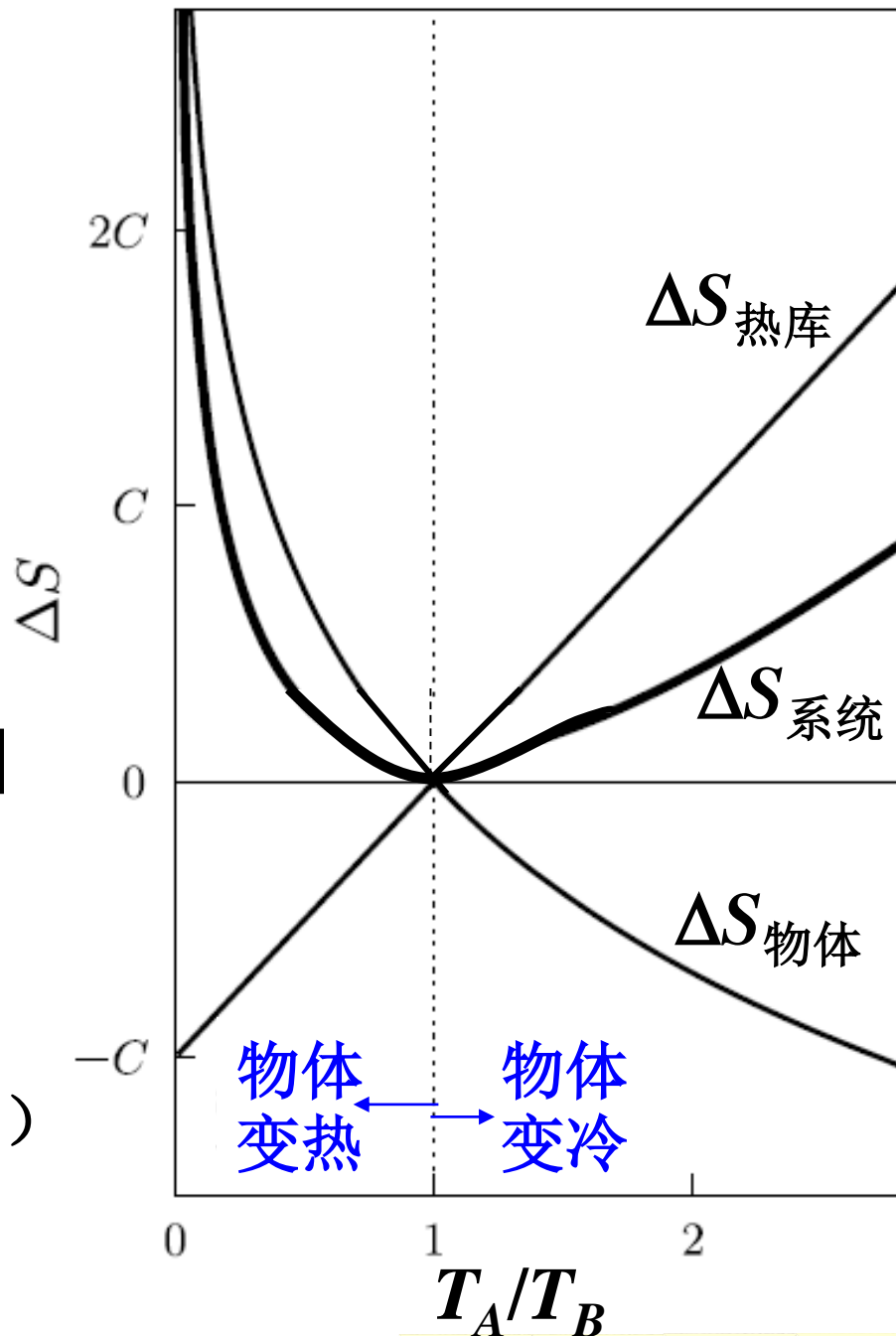
令  $x = T_A/T_B$

即有  $\ln \frac{T_B}{T_A} \geq \frac{T_B - T_A}{T_B}$

所以,

$$\Delta S_{\text{系统}} = C_p \left[ \ln \frac{T_B}{T_A} - \frac{T_B - T_A}{T_B} \right] \geq 0$$

讨论：单个“系统”（物体/热库）的熵可以减小，但“系统+环境”（宇宙）总的熵是增加的



**例6-9** 有一热容为 $C_1$ 、温度为 $T_1$ 的固体与热容为 $C_2$ 、温度为 $T_2$ 的液体共置于一绝热容器内。

(1) 试求平衡建立后，系统最后的温度；

(2) 试确定系统总的熵变。

**解：** (1) 设最后温度为 $T'$ ，则有

$$\Delta Q_1 = \Delta Q_2$$

$$\Rightarrow C_1(T' - T_1) = -C_2(T' - T_2)$$

$$\Rightarrow T' = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

(2) 假设固体的升温过程是可逆的，液体的降温过程也是可逆的，则

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q_1}{T} \quad \Delta S_2 = \int \frac{\delta Q_2}{T}$$

总熵变：

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int \frac{\delta Q_1}{T} + \int \frac{\delta Q_2}{T} = C_1 \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} + C_2 \int_{T_2}^T \frac{dT}{T} \\ &= C_1 \ln \frac{T'}{T_1} + C_2 \ln \frac{T'}{T_2} > 0 \end{aligned}$$

# 小结

## 热力学第一定律:

CFO的视角:  $Q = \Delta E + A$

CEO的视角:  $\Delta E = Q - A \quad dE = \delta Q - \delta A$

对可逆过程有:  $\delta A = p dV$

## 热力学第二定律:

对可逆过程有: 
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{可逆}} \\ dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{可逆}} \end{array} \right.$$

熵增加原理 (对孤立系或绝热系):

$$S_b - S_a \geq 0 \quad dS \geq 0 \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

(对可逆过程取等号)

讨论：

如果不是孤立系或绝热系，需要把环境的熵变也考虑进来，即系统和环境（即，宇宙）总的熵变趋于增加

假如宇宙可以视为一个孤立系统，  
则热力学前两个定律为：

$$1) E_{\text{宇宙}} = \text{常数}$$

$$2) S_{\text{宇宙}} \text{ 只能增加}$$

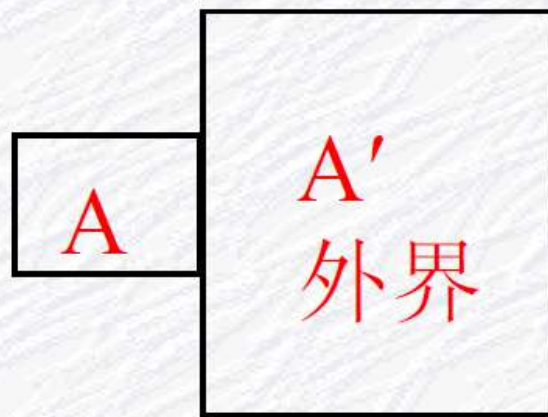
- 熵补偿原理

对开放系统

可以  $\Delta S < 0$

但须  $\Delta S' > 0$

以保证  $\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0$





进一步，把热力学第一和第二定律结合起来，

有：

$$dE = TdS - pdV$$

—— 热力学基本方程

注意：虽然在得到这个方程时，我们假定是可逆过程，但这个方程中 $E, T, S, p, V$ 都是状态量，所以这个方程对于一个 $pVT$ 系统的无穷小过程总是成立的，只要它的初态和终态都是平衡态。如果过程是一个可逆过程， $p$ 就是系统的压强；如果不是，那么 $p$ 应当理解为一个“假想的”可逆过程中的压强（对于不可逆过程： $\delta Q \leq TdS$ ， $\delta A \leq pdV$ ）

小结：

- $dE = \delta Q - \delta A$  总是成立
- $\delta Q = TdS$      $\delta A = pdV$  仅对可逆过程成立
- $dE = TdS - pdV$  总是成立
- $TdS \geq \delta Q = dE + \delta A$  总是成立(可逆过程取等号)

$$dE = TdS - pdV$$

讨论： 1. 这个方程意味着  $E=E(S,V)$

则有：

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$

2. 可以确定  $T$  和  $p$

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V : \text{与统计力学的温度定义一致}$$

$$p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

对于  $x = x(y, z)$ , 有:

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

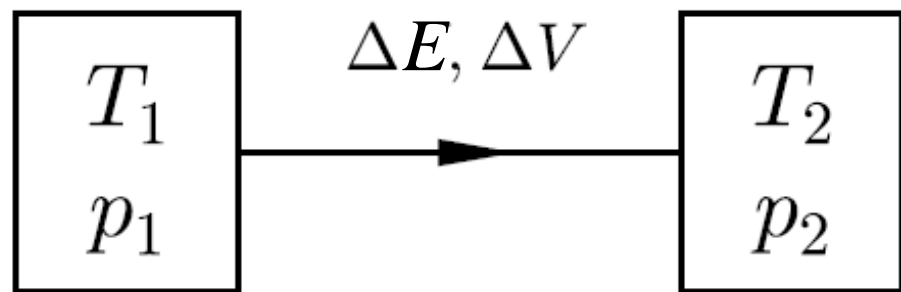
➔

$$\frac{p}{T} = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

例：两个系统，压强分别为 $p_1$ 和 $p_2$ ，温度分别为 $T_1$ 和 $T_2$ 。有内能 $\Delta E$ 从系统1转移到系统2，同时有体积 $\Delta V$ 从系统1转移到系统2（可逆过程： $\Delta E$ 和 $\Delta V$ 为小量）。求熵变。并证明当 $T_1=T_2$ ， $p_1=p_2$ 时系统达到平衡。

解：  $dE = TdS - pdV$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$


$$= \left( -\frac{1}{T_1} \Delta E - \frac{p_1}{T_1} \Delta V \right) + \left( \frac{1}{T_2} \Delta E + \frac{p_2}{T_2} \Delta V \right)$$

$$= \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Delta E + \left( \frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1} \right) \Delta V$$

总系统达到平衡态时，熵达到极大值，即有 $\Delta S=0$

所以，仅当 $T_1=T_2$ 且 $p_1=p_2$ 时 $\Delta S=0$ 、系统达到平衡


## 小结：热力学公理体系

热力学  
物理定律  宏观物理量  
(热力学函数/参量)

热力学第零定律  温度 $T$

热力学第一定律  内能 $E$

热力学第二定律  熵 $S$

热力学第三定律  定义了它们之间的起点关系  
即，定义了热力学温标  
 $T=0$ 时， $S(T)=0$

## § 2-4 (再论)熵

### 一、熵的含义

#### 1、物理定义（复习）

(1) 微观定义  $S = k \ln W$

(注：这个定义不只局限于平衡态系统)

可以定义温度：
$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$$

#### (2) 宏观定义

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

## 2、对于熵的概念的理解

### (1) 微观定义的理解 $S = k \ln W$

最好的理解就是忽略 $k$ ：熵代表微观态的数目  
进而反映该宏观态发生的概率大小

关于温度定义的理解： $\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V$

(回顾) 一个傻弱的类比：

{	财产(钱) $\leftrightarrow$ 能量 $E$	}
	幸福感 $\leftrightarrow$ 熵 $S$	
	慷慨度 $\leftrightarrow$ 温度 $T$	

人们通过交换钱来增加自己的幸福感；  
每个人的目标是使得全社会的总幸福感增大

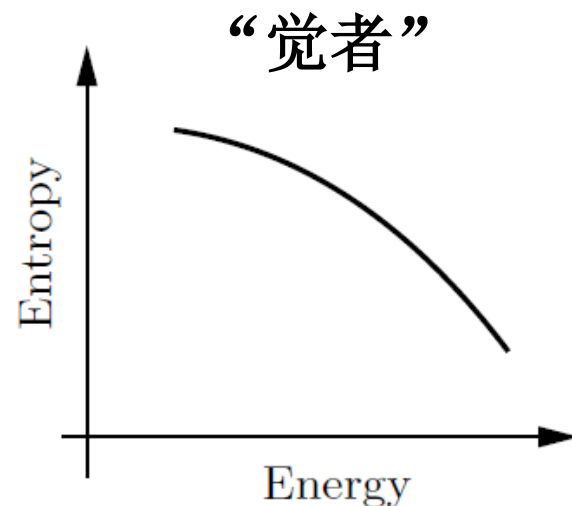
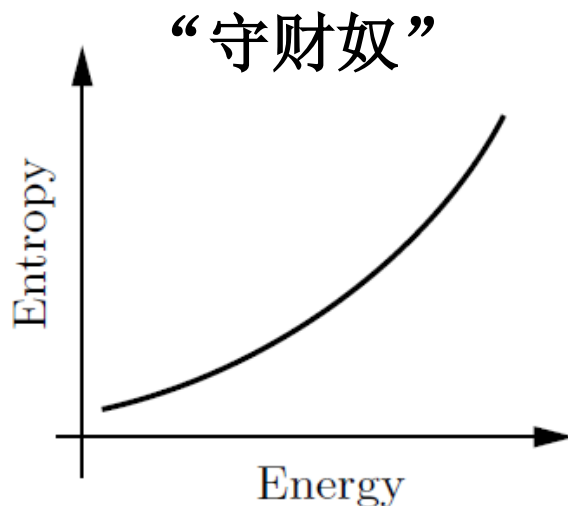
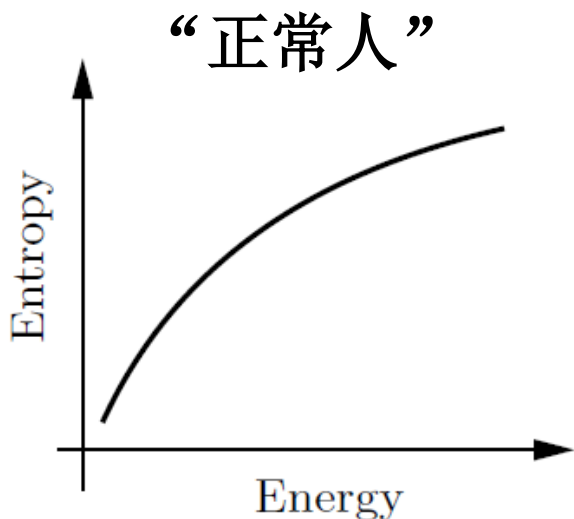
财产(钱) $\leftrightarrow$  能量 $E$

幸福感 $\leftrightarrow$  熵 $S$

慷慨度 $\leftrightarrow$  温度 $T$

$S$ - $E$ 图的斜率:  $1/T$  ( $\leftrightarrow$  贪婪度)

**Temperature is merely a characterization of a system's “willingness” to give up energy**



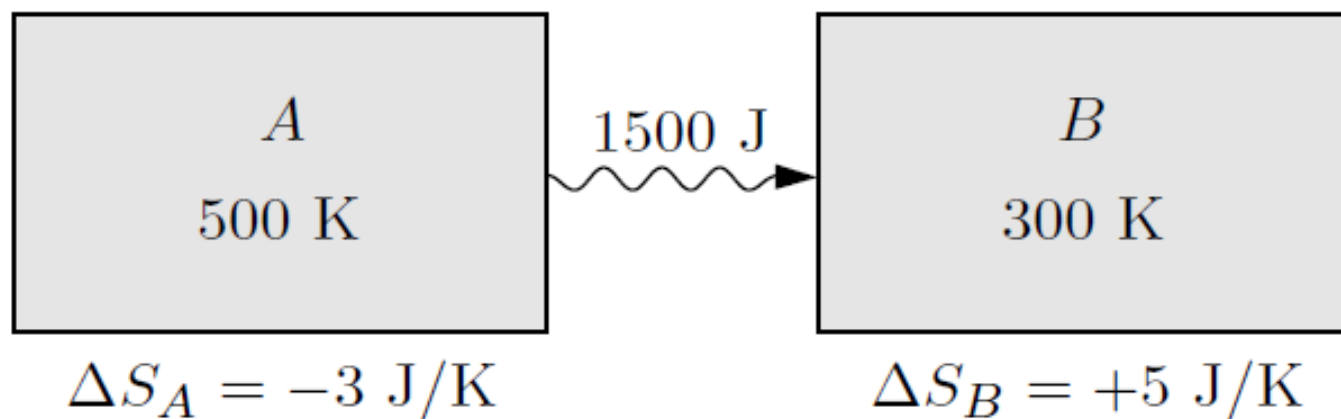
物理上也是存在的，  
例如：负热容；星  
系(星球之间的势能)

罕见，但物理上也是存在的。  
统计力学意义上的“负温度”  
概念，例如：顺磁质，核自旋  
系统等

(2) 宏观定义的理解 
$$dS = \frac{\delta Q_{\text{可逆}}}{T} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

表明：(净)熵增是热量转移(传递)的“驱动力”

考虑一个小例子：



物体A**损失**熵，因为热量从物体A**流出**

物体B**得到**熵，因为热量**流入**物体B

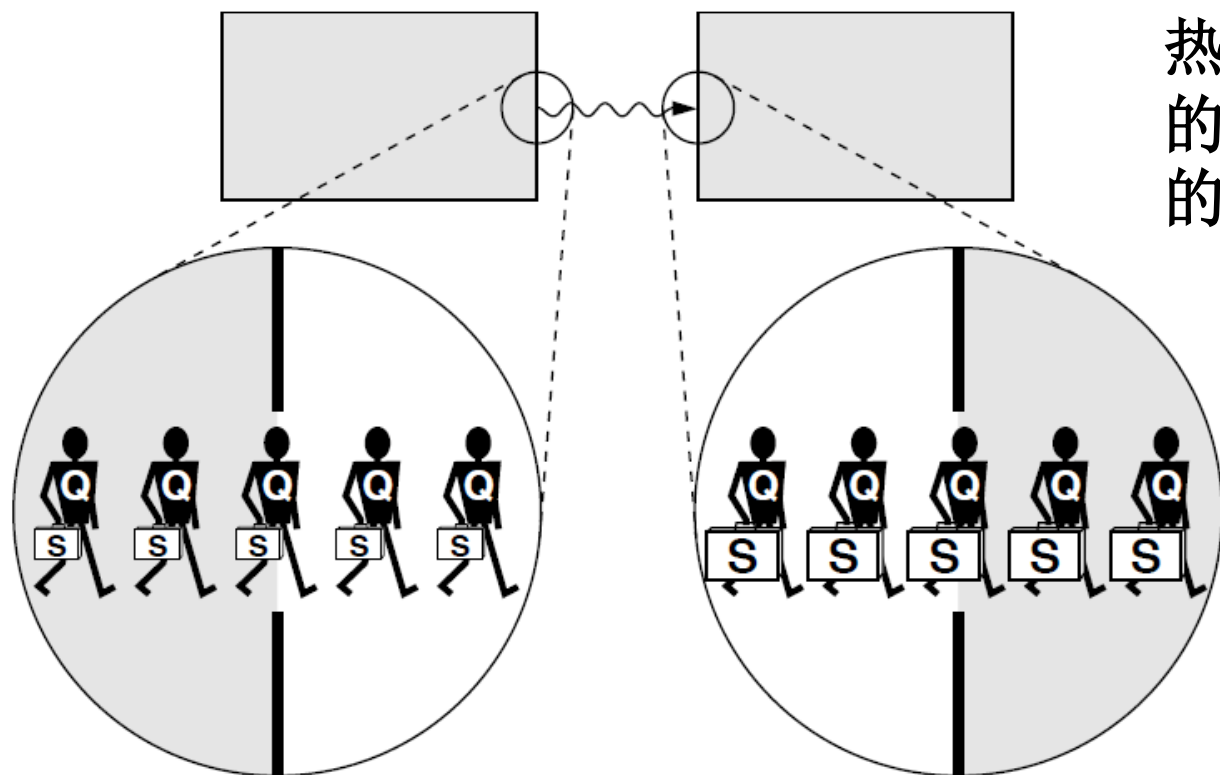
并且物体B得到的熵的数量比物体A损失的多



## 一个不严谨的类比：

能量可以“流动”(可以改变形式)，能量守恒：不能产生和消灭  
熵也想象为可以“流动”。当能量以热量的形式进出一个系统时，  
随身携带一定量( $Q/T$ )的熵

但是熵是半守恒：能产生，不能消灭。



热量在两个温度不同的物体间转移：有新的熵产生

只有当二者温度相同时才没有新的熵产生。当然这个时候首先就不会有热量转移

本质上，**熵增**是热量“流动”的“驱动力”

# 讨论：与微观的联系

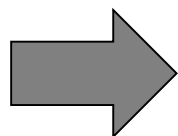
回顾：热力学第一定律的微观解读

$$dE = \delta Q - \delta A = TdS - pdV$$

系统的内能：  $E = \sum_i E_i \bar{n}_i = \sum_i E_i f_{\text{MB/FD/BE}}$

$$dE = \sum_i E_i df + \sum_i f dE_i$$

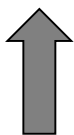
热量流入  
系统



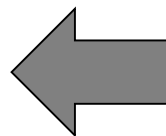
统计分布  
变化

熵增：

微观状态数增多



能级  
变化



外界对系  
统做功  
(体积变化)

## 二、熵增与系统内部的平衡

### 1、热平衡：熵与温度

#### (1) 从微观角度看（复习）

系统的平衡态分布是最大熵分布：使得 $S$ 取最大值

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$$

( $E_2=E-E_1$ ，其中 $E$ 为常数，所以 $S$ 实际上是单个自变量的函数)

$$\frac{dS}{dE_1} = 0 \Rightarrow \frac{dS_1(E_1)}{dE_1} + \frac{dS_2(E_2)}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0$$

$$E = E_1 + E_2 \Rightarrow dE_1 = -dE_2 \Rightarrow \frac{dE_2}{dE_1} = -1$$

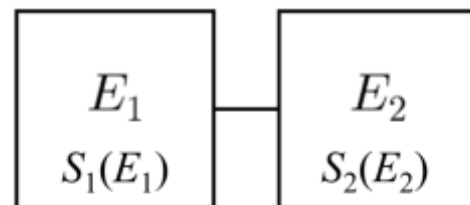
$$\Rightarrow \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}$$

热平衡有 $T_1=T_2$

可以定义(绝对)温度为：

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$



总能量守恒： $E=E_1+E_2$

(所以只有 $E_1$ 是独立变量)

系统1可以处于 $W_1$ 个微观态中的任一个： $S_1=k\ln W_1$

系统2可以处于 $W_2$ 个微观态中的任一个： $S_2=k\ln W_2$

整个联合系统可以处于 $W_1W_2$ 个微观态中的任一个：

$$S = k\ln(W_1W_2) = S_1+S_2$$

## (2) 从宏观角度看 (复习)

$$dE = TdS - pdV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$

体积不变:  $dV=0$

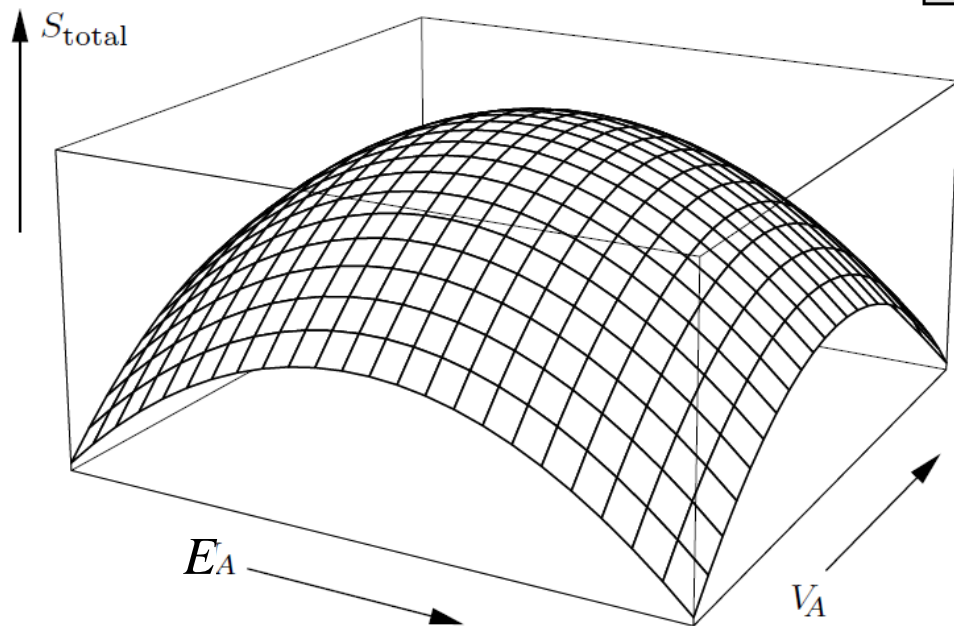
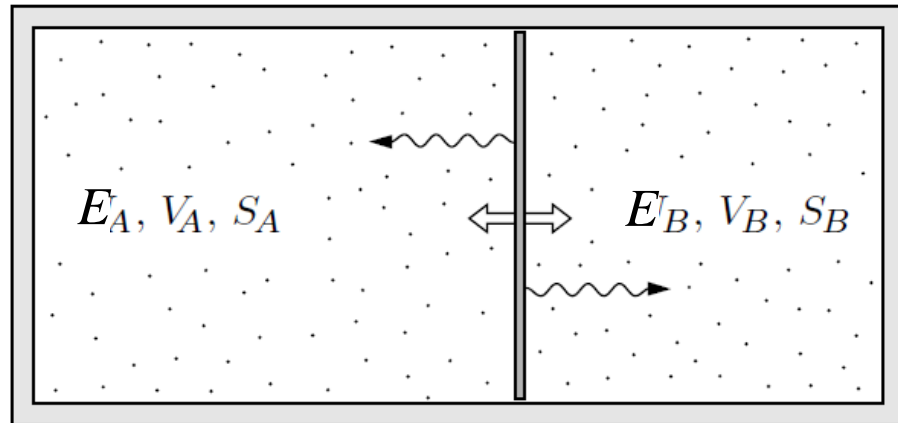
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Delta E$$

总系统达到平衡态时, 熵达到极大值, 即有  $\Delta S=0$

所以,  $T_1=T_2$  时  $\Delta S=0$ 、系统达到平衡

## 2、力学平衡：熵与压强

### (1) 从微观角度看



总能量守恒:  $E = E_A + E_B$

总体积不变:  $V = V_A + V_B$

$$S = S(E_A, V_A) \quad S = S_A + S_B$$

$$\frac{\partial S}{\partial E_A} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial V_A} = 0$$

类似的:

$$\frac{\partial S}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} + \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \frac{\partial V_B}{\partial V_A} = \frac{\partial S_A}{\partial V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B} = 0$$

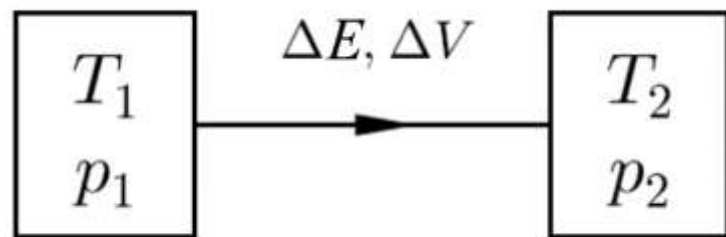
于是,  $\frac{\partial S_A}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B}{\partial V_B}$  而平衡后压强相等

考虑到平衡后温度 $T$ 相等,  
可以凑成压强的量纲:

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

(2) 从宏观角度看 (复习)

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$



$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Delta E + \left( \frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1} \right) \Delta V$$

总系统达到平衡态时, 熵达到极大值, 即有 $\Delta S=0$

所以, 仅当 $T_1=T_2$ 且 $p_1=p_2$ 时 $\Delta S=0$ 、系统达到平衡

小结:

$$dE = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV$$

不论微观宏观，出发点都是熵增加原理（熵驱动）：  
entropy-driven

相互作用	交换的量	监控的量	公式
热	能量 $E$	温度 $T$	$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$
力	体积 $V$	压强 $p$	$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}$

### 三、熵的吉布斯表达式

熵的玻尔兹曼表达式： $S = k \ln W$

但是，能直接测量的是宏观态，  
很难直接测量该宏观态处于哪一个微观态

若一个系统含有 $N$ 个不同的等概率的微观态

假设第 $i$ 个宏观态中包含 $n_i$ 个微观态，则有  $\sum_i n_i = N$

系统处于第 $i$ 个宏观态的概率： $P_i = \frac{n_i}{N}$        $\sum_i P_i = 1$

系统的总熵 $S_{\text{总}}$ 等于与宏观态相联系的熵 $S$ （可测量的）  
与处在一个宏观态中不同微观态相联系的熵 $S_{\text{微观}}$ 的和：

$$S_{\text{总}} = S + S_{\text{微观}}$$



$$S_{\text{总}} = k \ln N$$

$$S_{\text{微观}} = \overline{S_i} = \sum_i P_i S_i \quad \text{其中, } S_i = k \ln n_i$$

$$S = S_{\text{总}} - S_{\text{微观}} = k \left( \ln N - \sum_i P_i \ln n_i \right)$$

$$\overset{\text{red}}{\sum_i P_i = 1} \Rightarrow k \sum_i P_i (\ln N - \ln n_i) = k \sum_i P_i \ln \frac{N}{n_i}$$

$$\Rightarrow S = -k \sum_i P_i \ln P_i$$

例：一个系统有 $W$ 个微观态，处于每个微观态的概率  
 $P_i = 1/W$ ，则系统的熵

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_i P_i \ln P_i = -k \sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} \\ &= -k \ln \frac{1}{W} = k \ln W \end{aligned}$$

与直接用玻尔兹曼熵表达式是一致的。

## 四、信息与熵和能量

### 1、信息熵

- (1) 信息量      例：关于牛顿生日的三个真实的表述
- a. 牛顿的生日处于一年之中的特定一天
  - b. 牛顿的生日处于下半年
  - c. 牛顿的生日是某个月的25日

a没有任何信息量， b,c信息量增加

如何量化信息量？

表述正确的概率越大， 则表述的信息量越小

$$P_a = 1, \quad P_b = 1/2, \quad P_c = 12/365$$

如果你同时知道b和c,

则b和c表述同时正确的概率为  $P_b P_c = 6/365$

通常我们假设信息量是可以相加的，所以采用对数：

一个表述的**信息量**（information content）定义为

$$H = -c \log P$$

其中 $P$ 是表述正确的概率， $c$ 是一个正的常数

如果采用 $\log_2$ 和 $c=1$ ，则 $H$ 的单位称为**比特**

（**bit** = binary information unit）

如果采用 $\ln=\log_e$ 和 $c=k$ ，则将会与热学中的结论一致

## (2) 信息熵 (information entropy)

如有一组表述，概率分别为 $P_i$ ，则其平均信息量为

$$S = \overline{H_i} = \sum_i P_i H_i = -c \sum_i P_i \log P_i$$

也称为香农熵 (Shannon entropy)

讨论：

信息熵的表达式与熵的吉布斯表达式的形式一致

$$1 \text{ bit} = k \ln 2 = 0.957 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

信息熵量化了：在测量一个量之前，关于它的不确定性是多少。

相应的，信息熵量化了：对一个特定量进行测量后，平均来说我们会获得多少信息。

## 2、信息与能量

信息本身也可以作为一个物理量

考虑一个物理计算器件（信息处理单元）连接到一个温度为 $T$ 的热源

**Rolf Landauer（兰道尔）1961年首先指出：**

操作（擦除或存储）一个bit（0或1）的最小能量

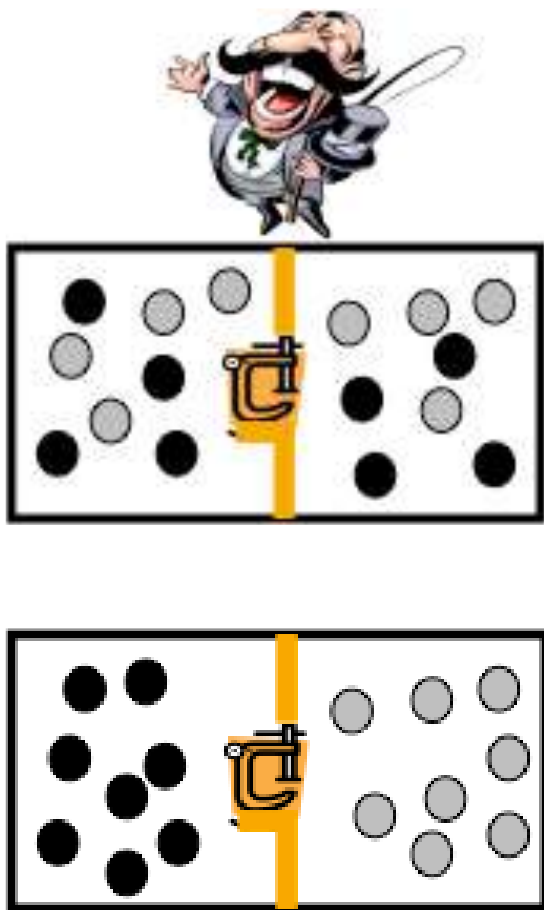
为  $\Delta Q = T\Delta S = T(k \ln 2) = kT \ln 2$

（ $T=300\text{K}$  时，值为  $0.017 \text{ eV}$ ）

（ $1 \text{ bit} = k \ln 2 = 0.957 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ）

### 3、（再论）麦克斯韦妖：麦克斯韦计算机

麦克斯韦妖实际上是一个计算设备



小妖需要获取信息  
（并且需要记忆/存储  
下来才是有用信息）

熵“流向”小妖

小妖会越来越热，最  
终罢工了（费曼语）

并且小妖处理信息需要消  
耗能量，环境中的熵增加  
（特别是擦除信息时）

# 第三章

## 非平衡过程与输运现象



前讨论的都是系统已经达到**平衡态**后的性质，  
并不关心系统是如何**从非平衡态到平衡态**的

本章讨论这些过程的一个简单情况：

**从近平衡态到平衡态**

## 2个基本概念

### 驰豫 (relaxation) :

在均匀且恒定的外部条件下，当热力学系统对于平衡态稍有偏离时，粒子间的相互作用（碰撞）使之向平衡态趋近的现象称为驰豫现象

### 输运 (transport) :

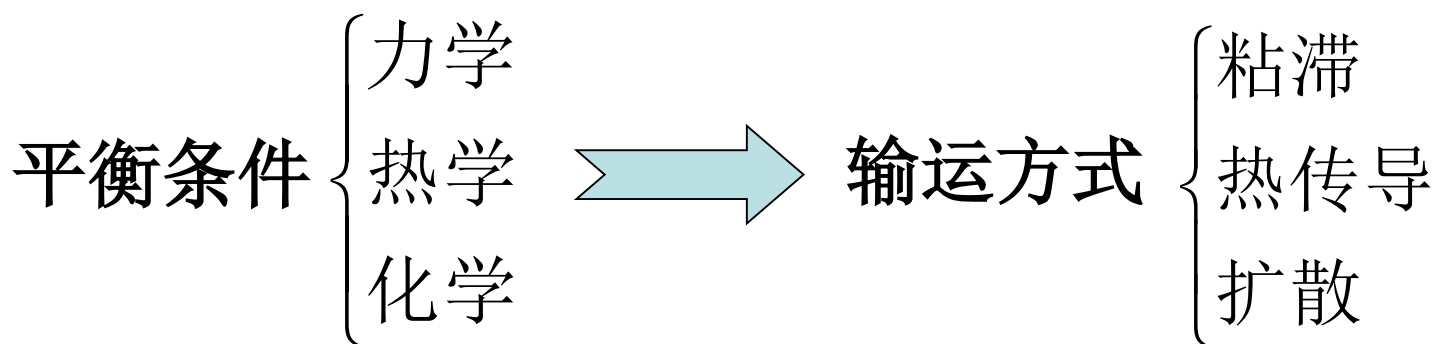
在孤立系统中，由于动量、能量、质量（粒子数）等的传递，系统中各部分之间的宏观相对运动、温度差异、密度差异将逐渐消失，系统将**从非平衡态过渡到平衡态**，这些过程统称为输运过程

输运也可以在定常的条件下进行（**定常态**/稳定态），这要靠外部条件（外场）来保持相应宏观量的差异/梯度：外场作用下物理量的(净/定向)迁移

## § 3-1 气体的输运现象及其宏观规律

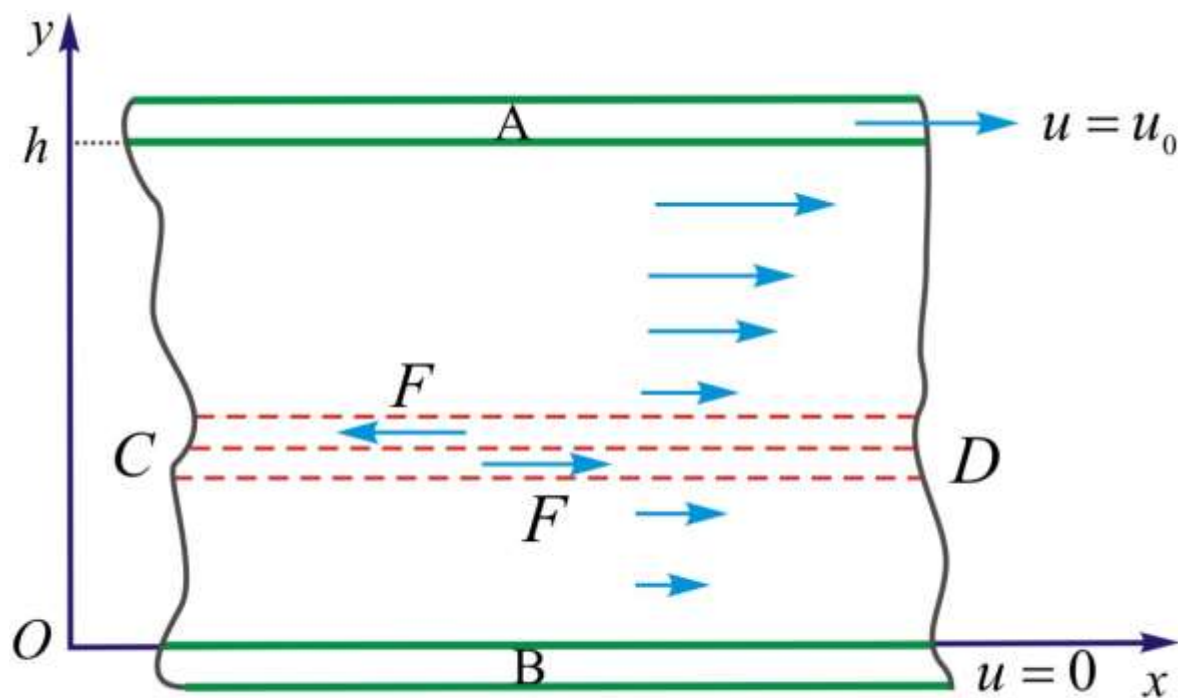
讨论气体中由于某种物理量的不均匀而造成的三种（近平衡态）输运现象：

1. 当气体各层流速不均匀时发生的黏性现象
2. 当气体温度不均匀时发生的热传导现象
3. 当气体密度不均匀时发生的扩散现象



# 一、黏性（viscosity）现象

流动中的气体，如果各气层的流速不相等，那么相邻的两个气层之间的接触面上，形成一对阻碍两气层相对运动的等值而反向的摩擦力，叫做黏性力，也称为内摩擦力



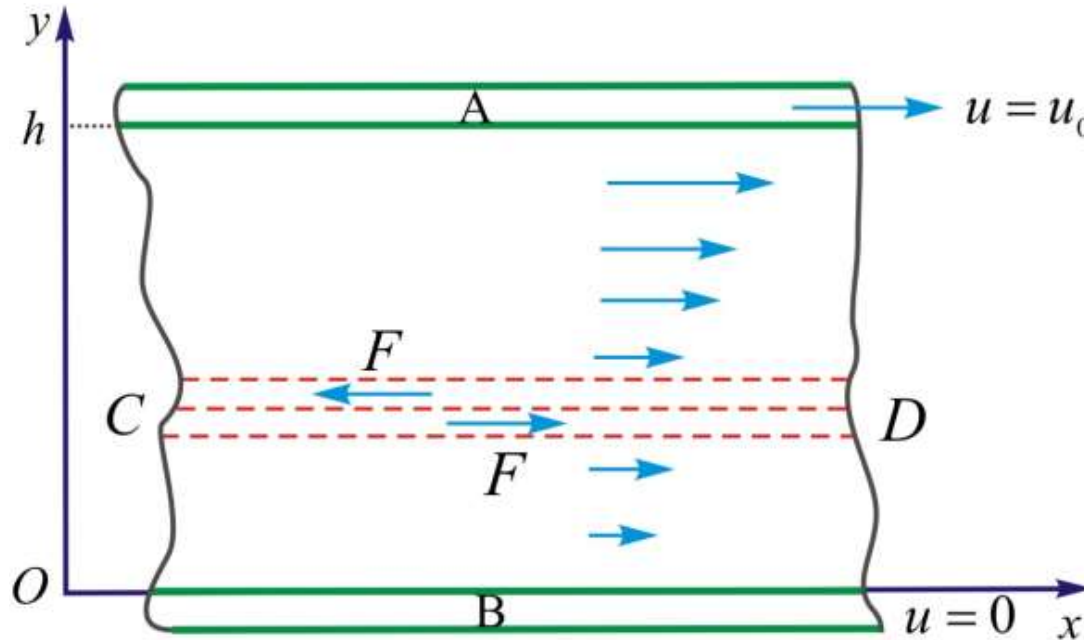
- 宏观规律

流速梯度:  $\frac{du}{dy}$

(牛顿黏性定律; 牛顿流体)

$$\text{黏性力: } F = \pm \eta \frac{du}{dy} \Delta s$$

$\eta$  称为黏度 (黏性系数)



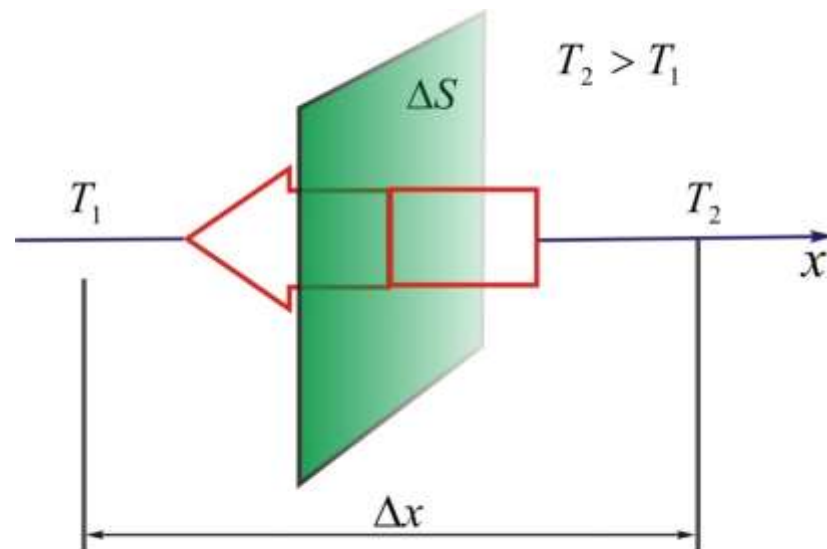
SJTU PHYCAL

➤ 黏性现象的微观本质是分子定向动量的净迁移

## 二、热传导现象

- 宏观规律

温度梯度:  $\frac{dT}{dx}$



热量传递 (热流):  $H = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa \frac{dT}{dx} \Delta S$  (傅里叶热传导定律)  
Fourier

$\kappa$  称为热传导系数 (热导率)

单位时间在单位面积上流过的热量: 热流密度  $h = -k \frac{dT}{dx}$

➤ 热传导现象的微观本质是分子热运动能量的定向迁移

**例：**一半径为 **$b$** 的长圆柱形容器沿它的轴线上有一半径为 **$a$** 、单位长度电阻为 **$R$** 的圆柱形长导线。容器外缘维持在恒温下，里面充有被测气体。当导线内有一小电流 **$I$** 通过时，测出容器壁与导线间的温度差为 **$\Delta T$** ，假设此时已达到稳态传热，求待测气体的热导率

**解：**由傅立叶定律知，系统内沿径向的热流密度为  $h = -\kappa \frac{dT}{dr}$

设圆筒长为  $L$ ，

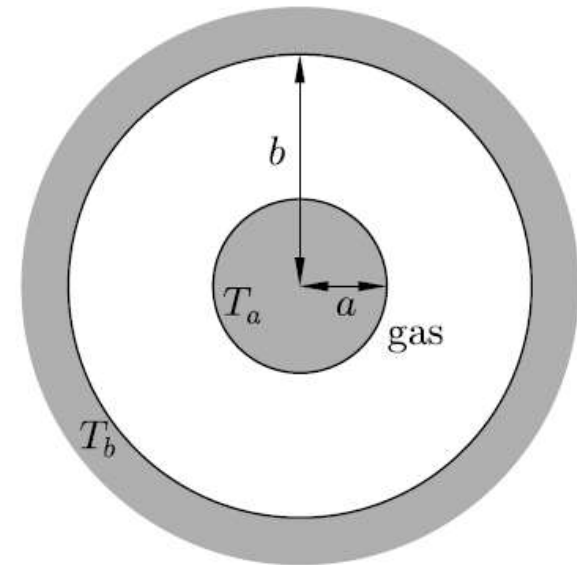
则半径为  $r$  处的圆柱面上通过的热流为  $H = -\kappa \frac{dT}{dr} 2\pi r L$

因为稳态传热（在不同  $r$  处  $H$  都相同），则  $dT = -\frac{H}{2\pi L \kappa} \frac{dr}{r}$

积分得  $\Delta T_{ba} = -\frac{H}{2\pi L \kappa} \ln \frac{b}{a}$

又因为导线焦耳热为  $H = I^2 R L$

所以  $\kappa = \frac{I^2 R \ln(b/a)}{2\pi \Delta T}$



### 三、扩散（diffusion）现象

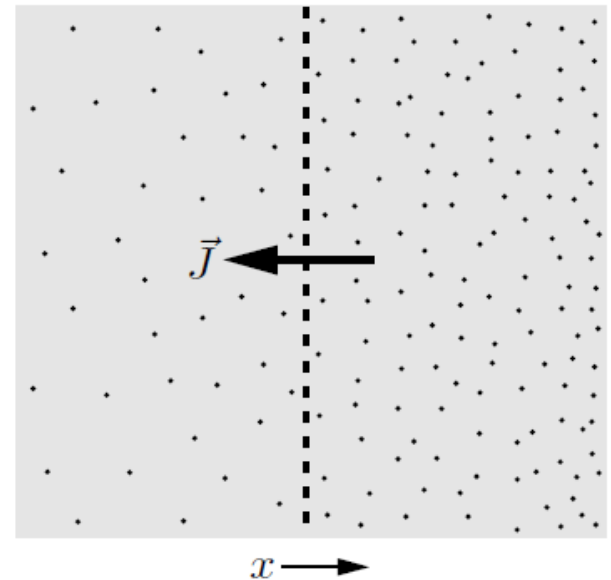
- 宏观规律

密度梯度:  $\frac{d\rho}{dx}$

质量扩散:  $\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \frac{d\rho}{dx} \Delta S$

（菲克扩散定律）  
Fick

$D$ 称为扩散系数



➤ 气体扩散现象的微观本质是质量的定向迁移



# 思考题

设有一半径为 $R$ 的水滴悬浮在空气中，由于蒸发而体积逐渐减小，蒸发出的水蒸气扩散到周围空气中，设其邻近处水蒸气的密度为 $\rho$ ，远处水蒸气的密度为 $\rho_\infty$ ，水蒸气在空气中的扩散系数为 $D$ ，水的密度为 $\rho_w$ ，试证明：(1)开始时，水滴的蒸发速率为 $W = 4\pi D(\rho - \rho_\infty)R$ ，(2)水滴全部蒸发完需

要的时间为 $t = \frac{\rho_w R^2}{2D(\rho - \rho_\infty)}$ 。

# 宏观规律的微观解释？

## 输运的初级理论：基于气体动理论（Kinetics）

从麦克斯韦速率分布估算室温下空气分子平均速率在**500 m/s** 左右，但实验中发现一种气体向另一种气体的扩散速率很慢

解释：气体扩散速率不但与气体平均速率有关，还与粒子碰撞频率有关

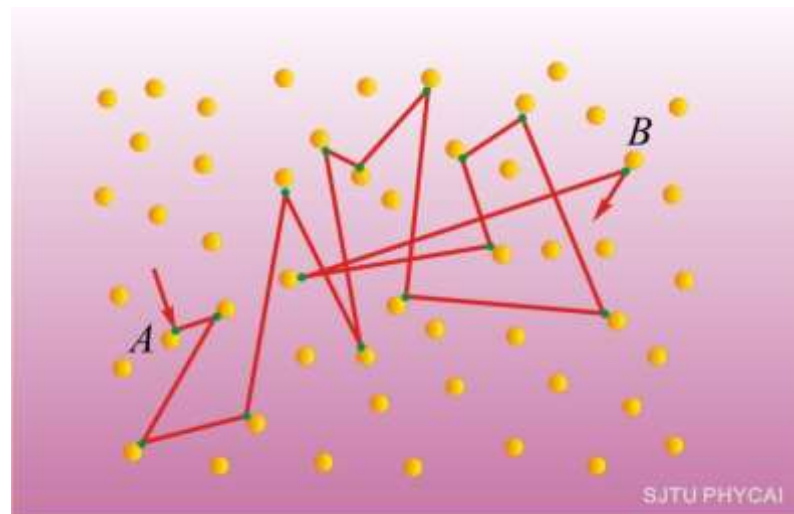
给定气体平均速率，粒子碰撞频率越高，其（定向）扩散速率越低

讨论：输运表示净迁移，是在无规则热运动基础上叠加的(平均)定向运动

## § 3-2 气体分子碰撞和平均自由程

### 一、分子碰撞的研究

分子间频繁碰撞，分子的实际运动路径是曲折无规的



**平均碰撞频率  $\bar{Z}$ :** 单位时间 (1s) 内一个分子和其它分子碰撞的平均次数

**平均自由程  $\bar{\lambda}$  :** 每两次连续碰撞间一个分子自由 (mean free path) 运动的平均路程

## 二、平均自由程公式

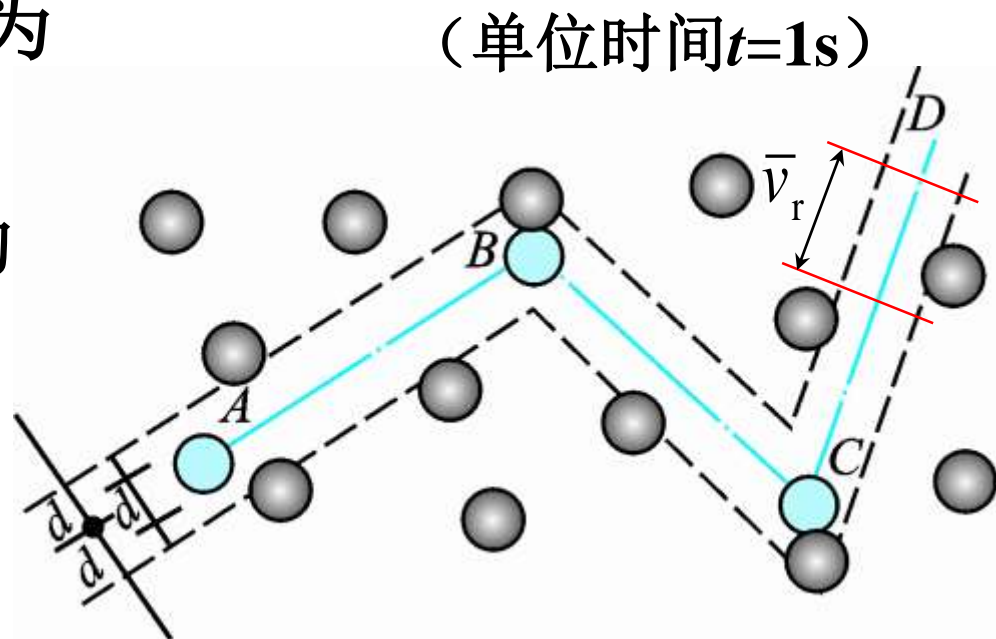
设分子直径为  $d$ ，数密度为  $n$ 。某分子以平均相对速率  $\bar{v}_r$  运动，其它分子不动

碰撞截面： $\sigma = \pi d^2$

$$\bar{Z} = \pi d^2 \bar{v}_r n$$

可以证明： $\bar{v}_r = \sqrt{2}\bar{v}$  （ $\bar{v}$  为分子的平均速率）

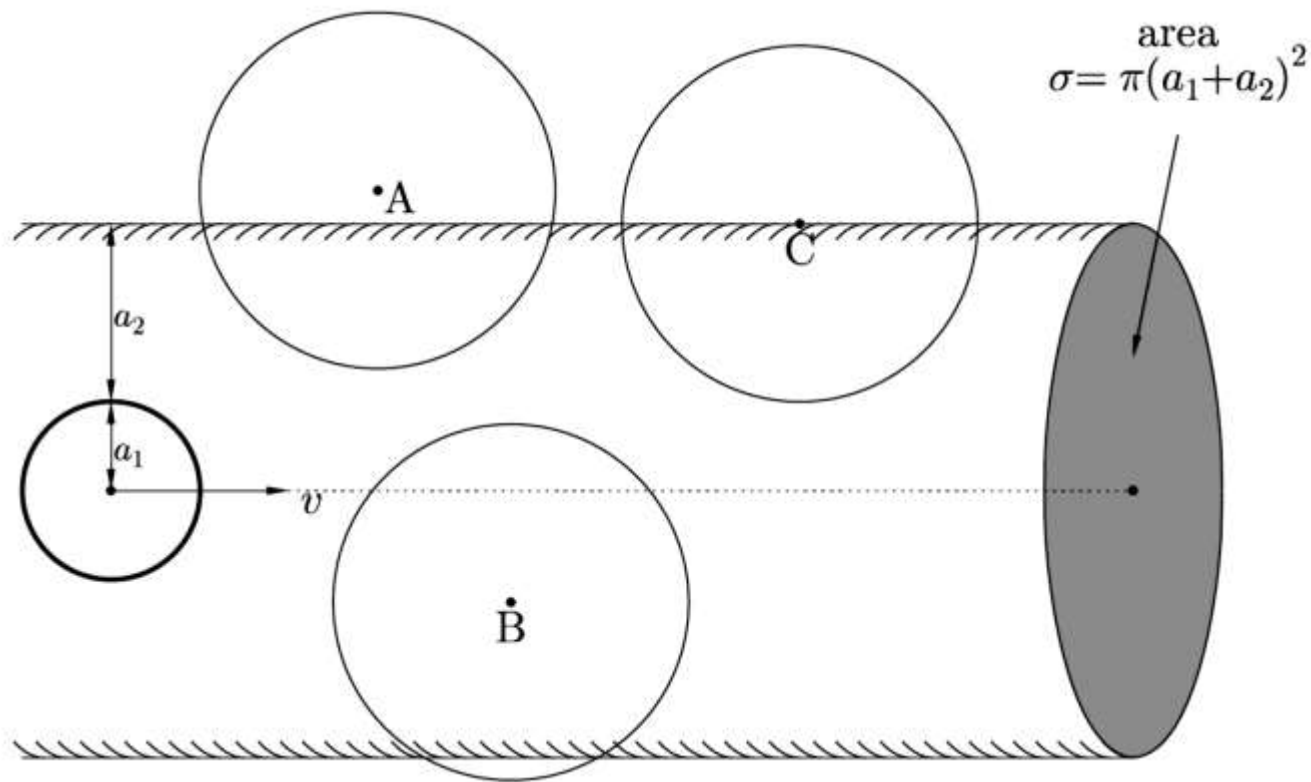
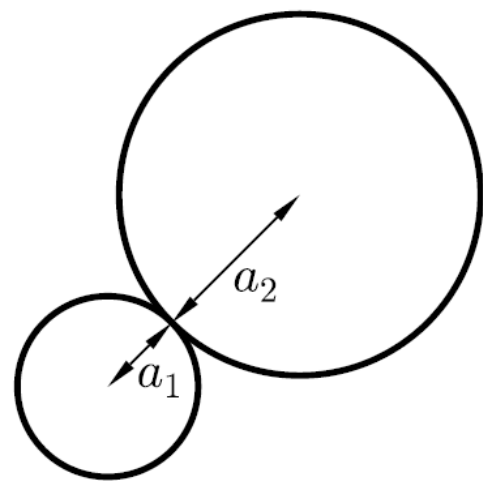
平均碰撞频率： $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$



讨论：

(1) 直径分别为 $d_1$ ,  $d_2$  的两分子之间碰撞：

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



平均碰撞频率:  $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n$

平均自由程:  $\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$

讨论:

$$p = nkT \quad \Rightarrow \quad \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$$p \downarrow, \bar{\lambda} \uparrow$$

$$p \downarrow, \bar{\lambda} \uparrow$$

但是，当压强  $p$  很低，以致分子平均自由程大于容器的线尺度时，其平均自由程即为容器的线度。表明分子很少与其他分子碰撞，不断与器壁碰撞

$$\text{当容器的线度 } l \ll \bar{\lambda} \text{ 时} \quad \bar{\lambda} = l$$

实际分子的平均自由程就是容器的线度  $l$

与压强无关      微观上的真空

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{l}$$

**例5-7** 求氢在标准状态（273K和1个标准大气压）下1s内分子的平均自由程和平均碰撞次数（已知分子直径  $d = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ ）

**解：**

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 273}{2 \times 10^{-3} \pi}} = 1.70 \times 10^3 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$n = \frac{P}{kT} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \times 273} = 2.69 \times 10^{25} (\text{m}^{-3})$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} = 2.14 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = 7.95 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$



**例2** 直径**5厘米**的容器内部充满氮气，真空度 **$10^{-3}$  Pa**

求：常温(**293K**)下平均自由程的理论计算值

解：

$$n = \frac{p}{kT} = \frac{10^{-3}}{1.38 \times 10^{-23} \times 293} = 2.47 \times 10^{17} / \text{m}^3$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi (3.7 \times 10^{-10})^2 \times 2.47 \times 10^{17}} = 6.66 \text{m}$$

而容器线度5厘米  $\bar{\lambda} \gg l$  则  $\bar{\lambda} = l$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{l} \quad \bar{v} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{\mu}} \quad \longrightarrow \quad \bar{Z} \approx 9.4 \times 10^3 / \text{s}$$

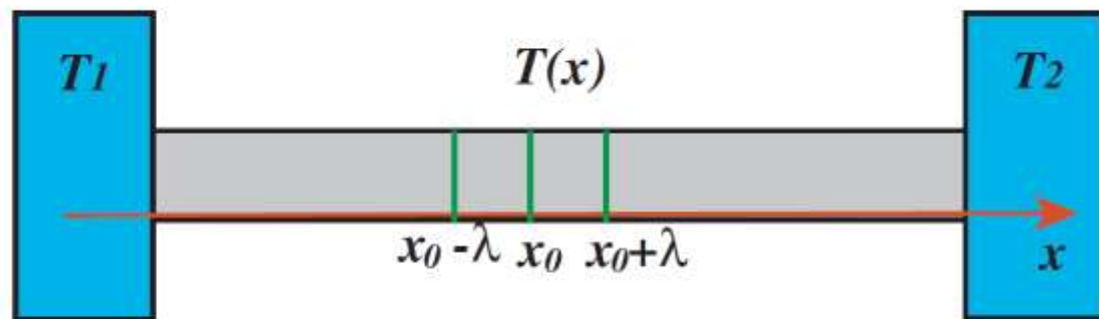
# 思考题

- 某混合气体有**A**和**B**两种分子组成，分子的质量、直径、数密度分别为  $m_A, d_A, n_A$  和  $m_B, d_B, n_B$ ，求两种分子各自的平均自由程  $\overline{\lambda_A}$  和  $\overline{\lambda_B}$ 。

## § 3-3 气体中输运现象的微观解释

### 二、输运过程中的流

考虑在  $\Delta t$  时间内穿过  $x_0$  处的截面  $\Delta S$  的平均粒子数



作为一级近似，不考虑分子速度大小和方向的分布，假定所有分子的速率都是分子平均热运动速率。他们可以平分为6组，每组一个方向。只有向右运动的分子可能穿过  $x_0$  截面。

则，在  $\Delta t$  时间内穿过  $x_0$  截面的平均分子数为：

$$N = \frac{1}{6} n \bar{v} \Delta S \Delta t$$


这样的热运动使得粒子可以把界面一侧的物理量带到界面的另一侧。在热导、粘性、扩散过程中这个物理量分别是：


平均热运动能量、动量、质量

于是能流密度（单位时间穿过单位截面积的能量）为：

$$J = \frac{\bar{v}}{6} \left[ (n \cdot \bar{\varepsilon})_{x=x_0-\bar{\lambda}} - (n \cdot \bar{\varepsilon})_{x=x_0+\bar{\lambda}} \right]$$
$$\approx \frac{\bar{v}}{6} \frac{d(n\bar{\varepsilon})}{dx} \bigg|_{x=x_0} \Delta x = - \frac{\bar{v}}{6} \frac{d(n\bar{\varepsilon})}{dx} \bigg|_{x=x_0} 2\bar{\lambda}$$

平均热运动能量 $\bar{\varepsilon}$   热传导

$\bar{\varepsilon} \rightarrow mv_y$   粘滞：动量流

$\bar{\varepsilon} \rightarrow m$   扩散：质量流

以热传导为例 ( $\rho = m_0 n$ , 且有  $E = \frac{m}{M} C_{V,m} T$ ) :

$$J = -\frac{1}{3} \left[ \frac{d}{dx} (nm c_V T) \right] \bar{v} \bar{\lambda}$$

则有,

热传导系数:  $\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{M}$

类似的有,

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

扩散系数:  $D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda}$

讨论: 1)  $\bar{v}$  体现分子热运动,  $\bar{\lambda}$  体现分子间碰撞

讨论:

## 2) 热传导: 杜瓦瓶 (保温瓶) 原理

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \frac{C_{V,m}}{M} \quad \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n} \quad \rho = m_0 n$$

$$\rho \propto n$$

$$\bar{\lambda} \propto 1/n$$

$\Rightarrow$  热传导系数  $\kappa$  与分子数密度无关

而当压强  $p$  很低, 以致分子平均自由程大于容器线度  $l$  时:

$$\bar{\lambda} = l \quad \Rightarrow \quad \kappa \propto n$$

当分子密度  $n$  很小时, 具有非常好的保温性能

### 3) 扩散：同位素分离原理

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad \therefore \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

$$\therefore D \propto \frac{T^{\frac{3}{2}}}{pM^{\frac{1}{2}}}$$

在相同温度下，对两种不同质量的气体分子，分子质量小的气体扩散得快，而分子质量大的气体扩散得慢，在化学上常根据这一原理来分离同位素。例如，在分离铀的同位素 $^{238}\text{U}$ 和 $^{235}\text{U}$ 时，先将铀变成氟化铀（ $\text{UF}_6$ ）， $\text{UF}_6$ 在室温下是气体，将它进行多次扩散，最后便得到分离了的 $^{238}\text{U}$ 和 $^{235}\text{U}$

## 5) 小结:

$\eta$

$\kappa$

$D$

---

$$\propto p^0$$

$$\propto T^{1/2}$$

$$\propto m_0^{1/2} d^{-2}$$

$$\propto p^0$$

$$\propto T^{1/2}$$

$$\propto m_0^{-1/2} d^{-2}$$

$$\propto p^{-1}$$

$$\propto T^{3/2}$$

$$\propto m_0^{-1/2} d^{-2}$$