

热学

曾佳祺

Chapter 0: 为什么是热学

在学习热学之前，我觉得我们有必要先了解一下为什么会有热学这个学科，我们为什么需要热学，热学究竟从何而来？这些问题可能对考试没什么直接帮助，但相信这些知识能够加深你对热学的理解。

在力学中，我们已经解决了一个物体在与外界交互时会怎么运动的问题，而现在，我们想知道一个物体本身的状态会如何变化，这正是热学要解决的问题。

为了解决这个问题，我们不得不面对一个十分简单却十分重要的事实：

物质是由许多微小的粒子组成的。

这个事实之所以重要，是因为它引出了一个众所周知的东西——混沌效应。

Theorem 1: 混沌效应

对于一个包含大量粒子的系统来说，初态任意小的变化都会导致终态的巨大差异。

这个效应告诉我们，我们不能用我们所熟知的力学电学方法（像什么对所有分子受力分析解方程什么的）来解决物体自身状态变化的问题，我们亟需一种新的方法，于是热学应运而生。

在四大力学中有一个热学的升级版，叫做**热力学与统计物理**。我觉得这个名字很好地展示了人们对于这个问题的两种解法：

- **热力学**：从宏观的角度，通过总结一些实验定律，并以此为基础来研究物体的性质和变化规律。
- **统计物理**：从微观的角度，利用统计学的方法，来研究微观粒子的整体行为并应用到宏观上。

虽然在这个名字里热力学排在前面，但我还是更喜欢统计物理，因为它可以用我们喜欢的物理推导来解释一些热力学中只能用“实验规律”解释的内容。所以以下我会先介绍统计物理中的一些结论，再讨论热力学定律及他们的综合应用。

Chapter 1: 统计物理

1.1 理想气体状态方程

虽然在人类历史上，理想气体状态方程最开始确实是作为一个实验得到的规律存在的，我我觉得推导它的过程十分能展示统计物理的核心思想，所以我们开始吧。

首先我们知道，气体的压强实际上来自于气体分子与容器壁的碰撞。我们假设一个容器内的理想气体粒子密度为 n ，分子质量为 m 。考虑一小块面积为 ΔS 的平面在 Δt 时间内被粒子撞击而产生的力（ ΔS 实际非常小所以我们可以不管他的形状而近似他是平的）。我们以平面法向量方向为 z 轴，先考虑速度为 \vec{v} 且 z 方向速度处于 v_z 的分子，设该速度的分子数密度为 $n(v_z)$ 。显然，只有位于一个地面积为 ΔS ，高为 $v_z \Delta t$ 的斜柱体内的分子才内打中平面（如图 1）。

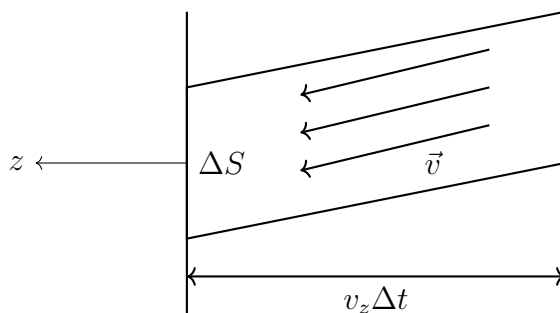


图 1: 气体分子与容器壁的碰撞

设分子与平面的碰撞是弹性的，则每个分子的动量为 mv_z ，与墙壁碰撞时交换的动量为 $2mv_z$ 。于是平面受力和压强就唾手可得了

$$\begin{aligned} P(v_z) &= \frac{F}{\Delta S} \\ &= \frac{\Delta p}{\Delta S \Delta t} \\ &= \frac{2mv_z \cdot n(v_z) \Delta S v_z \Delta t}{\Delta S \Delta t} \\ &= 2n(v_z)mv_z^2 \end{aligned}$$

在对所有可能的 v_z 平均，可以得到

$$P = \sum_{v_z > 0} P(v_z) = 2 \sum_{v_z > 0} n(v_z)mv_z^2$$

注意这里 v_z 只能大于 0，所以根据平均的定义有

$$\sum_{v_z > 0} n(v_z)mv_z^2 = \frac{n}{2} \overline{mv_z^2}$$

我们还可以很合理地假设空间各个方向时一样的，所以有

$$\overline{E_k} = \overline{\frac{1}{2}mv_z^2} + \overline{\frac{1}{2}mv_x^2} + \overline{\frac{1}{2}mv_y^2}$$

$$\overline{\frac{1}{2}mv_z^2} = \overline{\frac{1}{2}mv_x^2} = \overline{\frac{1}{2}mv_y^2}$$

综合以上公式可以得到

$$P = 2n\overline{\frac{1}{2}mv_z^2} = \frac{2}{3}n\overline{E_k}$$

于是我们已经成功得到了宏观量 P 和微观量 E_k 之间的联系。但要进一步推导，则需要介绍大名鼎鼎的能均分定理：

Theorem 2: 能均分定理

对一种有 i 个自由度的气体，其平均动能为 $\overline{E_k} = \frac{i}{2}k_B T$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数， T 为热力学温度。

在关于压力的推导中，显然我们指的动能只包括平动动能，自由度为 3，带入 $\overline{E_k} = \frac{3}{2}k_B T$, $n = \frac{\nu N_A}{V}$ 可以得到

$$P = \frac{\nu N_A}{V} k_B T$$

$$PV = \nu N_A k_B T = \nu RT$$

于是我们再一次推出了理想气体状态方程

1.2 理想气体的能量和热容

其实以下内容都没那么重要，所以只简单介绍带过。

理想气体忽略了分子间作用力，所以其内能为

$$U = N\overline{E_k} = \frac{i}{2}\nu N_A k_B T = \nu C_V T$$

其中我们定义了等容摩尔热容 C_V

$$C_V = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$$

$$= \frac{i}{2}R$$

注意以上第二个等号只在理想气体中成立。

同理我们能够定义等压摩尔热容 C_P

$$C_P = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$$

关于它的推导我们会在了解了热力学第一定律之后才能完成。

1.3 麦克斯韦-玻尔兹曼分布

Theorem 3: 麦克斯韦分布

气体中的分子 z 方向速度处于 $[v_z, v_z + dv_z]$ 的概率为

$$\begin{aligned} p(v_z) &= f(v_z)dv_z \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_z^2/2k_B T} dv_z \end{aligned}$$

分子速率处于 $[v, v + dv]$ 的概率为

$$\begin{aligned} p(v) &= F(v)dv \\ &= 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} dv \end{aligned}$$

Theorem 4: 玻尔兹曼分布

气体在外场 $U(\vec{r})$ 中时，分子在 \vec{r} 处的数密度为

$$n(\vec{r}) = n_0 e^{U(\vec{r})/k_B T}$$

例题

七、(40分) 欧洲核子研究中心的大型强子对撞机上进行了高能铅核-铅核碰撞的实验，碰撞后的初始产物可视为温度很高的“火球”，其内的物质主要由静止质量很小、速度极其接近于光速的夸克组成。本题忽略该物质中除夸克外的其他组分，将其视为“夸克物质”，并将夸克都近似视为质点，夸克之间除相互碰撞的瞬间外无相互作用，碰撞过程中粒子数目守恒，其速度分布是各向同性的。已知温度为 T 时，在任一动量大小区间 $[p, p + dp]$ 内，夸克物质中能量为 E 的夸克粒子的分布比率（概率分布密度）正比于 $e^{-\frac{E}{k_B T}} 4\pi p^2 dp$ ，其中玻尔兹曼常量 k_B 或理想气体普适常量 R 视为已知量。

- (1) 试在本题模型近似下，导出夸克物质的状态方程（用压强 P 与能量密度平均值 u 之间的关系表出）。
- (2) 试在本题模型近似下，导出夸克物质以压强 P 、粒子数密度 n 和温度 T 之间的关系表述的状态方程。
- (3) 试在本题模型近似下，求夸克物质的定体摩尔热容 C_V 和热容比 γ （定压摩尔热容与定体摩尔热容的比值）。
- (4) 假设铅核-铅核碰撞的早期产物形成的“火球”近似为球形，半径约为 $3.0 \times 10^{-15} \text{ m}$ ，其中的夸克物质温度约为 $400 \text{ MeV}/k_B$ 。此后，“火球”迅速膨胀降温，至温度约为 $150 \text{ MeV}/k_B$ 时，夸克物质中的夸克开始被束缚在一起形成质子和中子。假设“火球”的膨胀降温过程可近似为准静态的绝热过程，求出质子和中子刚刚形成时“火球”的半径。

题目来自 39 届中生物理竞赛复赛

Chapter 2: 热力学定律

热力学定律实际上没有什么可过多讲解的东西，所以这里直接罗列热力学定律，为后面的应用做准备。

Theorem 5: 热力学第零定律（温度是可以定义的）

当两个物体分别与第三个物体热平衡时，两个物体之间也热平衡

Theorem 6: 热力学第一定律（能量守恒）

物体内能的增量等于外界对物体做的功与物体吸热之和

$$\Delta U = Q + W$$

准静态过程下， $W = -P\Delta V$

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

Theorem 7: 热力学第二定律（熵增定理）

克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

开尔文表述：不可能从单一热源吸热，使其完全变为有用的功而不产生其他影响。

数学表述：

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

由热力学第二定律的数学表述可以定义熵 S 为

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

Chapter 3: 综合应用

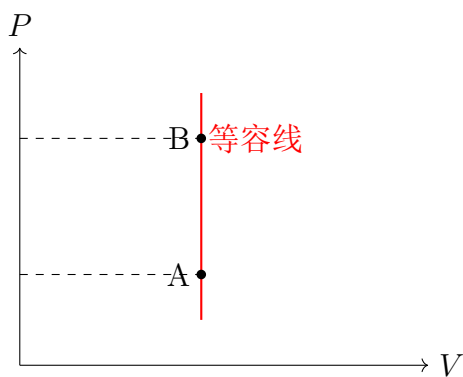
3.1 PV 图和各过程

PV 图上的一个点代表了气体的一个状态，故一条曲线就可以代表一个连续可逆的变化过程。

注意，只有可逆的准静态过程才可以在 PV 图中表现出来。

等容过程

PV 图：



内能变化:

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T = \nu C_V \frac{V \Delta P}{\nu R} = \frac{C_V}{R} V \Delta P$$

对外做功:

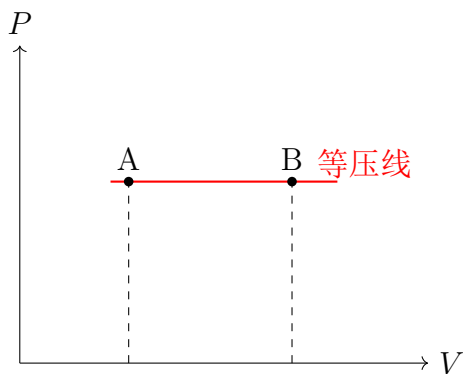
$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = 0$$

吸热:

$$Q = \Delta U + W = \frac{C_V}{R} V \Delta P$$

等压过程

PV 图:



内能变化:

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T = \nu C_V \frac{P \Delta V}{\nu R} = \frac{C_V}{R} P \Delta V$$

对外做功:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P \Delta V$$

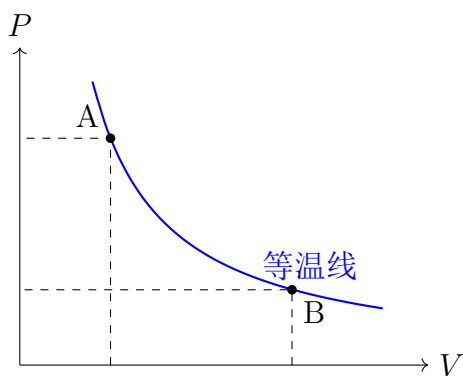
吸热:

$$Q = \Delta U + W = \frac{C_V + R}{R} P \Delta V = \nu (C_V + R) \Delta T$$

从这里我们可以看出之前定义的 $C_P = C_V + R = \left(\frac{i+2}{2}\right) R$

等温过程

PV 图:



内能变化:

$$\Delta U = \nu C_V \Delta T = 0$$

对外做功:

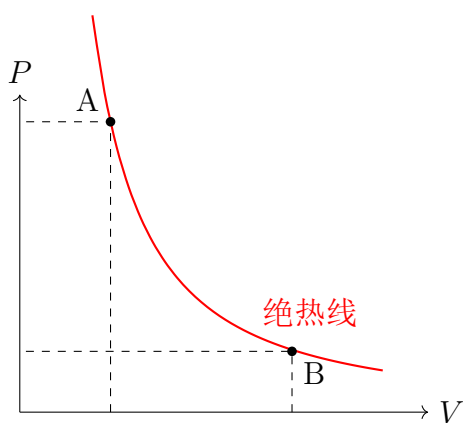
$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

吸热:

$$Q = \Delta U + W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

绝热过程

PV 图:



绝热变化是气体变化的重点，这里我们详细推导一遍。

绝热过程的条件是 $Q = 0$ ，即

$$dU = -W$$

$$\nu C_V dT = -P dV$$

带入 $dT = \frac{1}{\nu R} (PdV + VdP)$ 可以得到

$$\left(\frac{C_V}{R} + 1\right) PdV + \left(\frac{C_V}{R}\right) VdP = 0$$

$$\left(\frac{C_V + R}{C_V}\right) PdV + VdP = 0$$

记 $\gamma = \left(\frac{C_V + R}{C_V}\right)$, 两边同乘 $V^{\gamma-1}$, 得

$$P\gamma V^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dP = d(PV^{\gamma}) = 0$$

于是绝热过程中 PV^{γ} 是一个常量。

吸热:

$$Q = 0$$

对外做功:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_0 V_0^{\gamma}}{V^{\gamma}} dV = \frac{P_0 V_0^{\gamma}}{1-\gamma} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma})$$

内能变化:

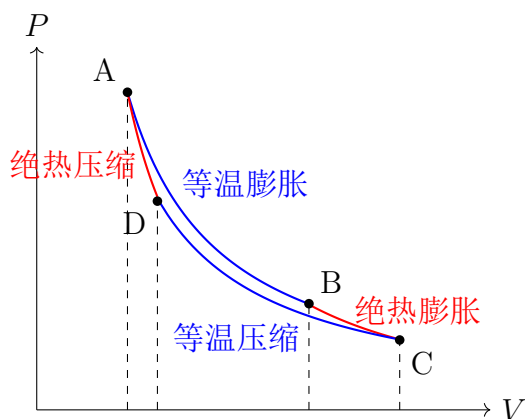
$$\Delta U = \nu C_V \Delta T = -W$$

例题

推导等温大气模型和绝热大气模型

3.2 卡诺循环

卡诺循环是一个理想的热机循环, 由四个过程组成: 两个等温过程和两个绝热过程。以下是一个卡诺循环的 PV 图:



卡诺循环的效率也是很重要的内容, 热机的效率被定义为:

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

其中 W 为热机对外做功, Q_1 为热机从高温热源吸热量 (注意这里只有高温热源)。

绝热过程中, $PV^\gamma = C$ 且 $P \propto \frac{T}{V}$, 所以 $TV^{\gamma-1} = C$, 所以

$$\left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}, \quad \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A} \implies \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

根据我们之前的推导

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$

即 $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$, 由此可得:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

与卡诺热机一起产生的当然是卡诺定理:

Theorem 8: 卡诺定理

任何的卡诺热机 (以卡诺循环为工作循环的热机) 效率均为

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

且这是所有可能的热机中效率最高的

例题

例题 7 一定量理想气体经过下列准静态循环过程:

- (1) 由状态 V_1, T_A 绝热压缩到状态 V_2, T_B ;
- (2) 由状态 V_2, T_B 经等体吸热过程达到状态 V_2, T_C ;
- (3) 由状态 V_2, T_C 绝热膨胀到状态 V_1, T_D ;
- (4) 由状态 V_1, T_D 经等体放热过程达到状态 V_1, T_A .

求此循环的效率。

题目来自《新概念物理学教程·热学》