

税益 (13072919527) 及824, Cyrus Tang Building



从状态(1)变化到状态(2) 的过程中,熵的增量为

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \ge 0$$
 (等号仅适用于可逆过程)

孤立系统的熵永不会减少。这一结论称为熵增原理



说明

熵增原理只能应用于孤立系统,对于开放系统,熵是可以 减少的。

例如某溶液在冷却过程中的结晶的现象。其内的分子从溶液中无序的运动转变为晶体的有规则排列,熵是减少的。

3. 熵的宏观表示 (1865年)

在无限小的可逆过程中,系统熵的元增量等于其热温比,即

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

对于系统从状态(1) 变化到状态(2) 的有限可逆过程来说,则熵的增量为

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} dS = \int_{(1)}^{(2)} \frac{dQ}{T}$$



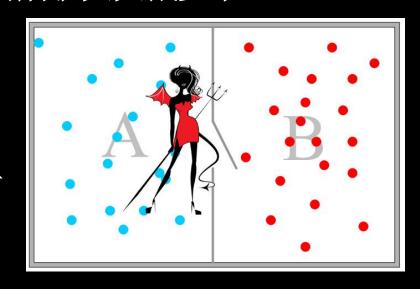
说明

- 对于可逆过程可以直接使用上式计算熵变(可以不是孤立系统)
- 对于不可逆过程, 欲计算熵变必须设计一条连接状态(1) 与状态(2) 的可逆过程。

热力学第二定律的反例—麦克斯韦妖

1871年麦克斯韦设计的一个头脑实验,他假设了一个密闭的容器,由一个没有摩擦力的隔板分成AB两部分,隔板上有个由妖魔控制的阀门。初始温度相同,当高速分子由A向B运动或慢速分子由B向A运动时,妖魔就打开阀门令其通过,反之,妖魔就关闭阀门。久而久之,高速分子都跑到了B区,慢速分子都跑到了A区,于是这个孤立系统的有序性大大增加,而熵就大大减少了。

这只想象中的妖魔打破了"孤立 系统的熵只能增加"的热力学第 二定律,若它真的存在,那我们 就可以利用温差对外做功了,可 称为"第二类永动机"。



上世纪50年代,法国物理学家布里渊用信息论驱逐了这只妖魔, 捍卫了热力学第二定律的 正确性。

布里渊在其专著《科学与信息论》及一系列论文中,从信息论的角度分析了妖魔的分辨本领及控制能力的来源。

由于容器是密闭的孤立系统,妖魔处于绝对黑体中,它是不可能看清任何东西的,当然也就无法分辨分子运动的速度和方向,系统只能继续处于原来的平衡态中。

除非外面提供光亮,它才有可能看清楚并正确控制阀门,从而增加系统的有序性并使熵减少,但这种有能量输入的系统就不再是孤立系统了,当然就不再适用于热力学第二定律了。

实验验证(2007, NATURE)

让一个直径为287纳米的聚苯乙烯小球沿电场制造的微小旋转阶梯向上爬动,并将小球拍照。小球可以随机朝任何方向运动,由于向上爬会增加势能,因此其往下一层的概率更大,如果不人为干扰,小球最终会掉至最底层。

在实验中,当小球沿阶梯向上爬一层后,研究人员就使用 电场在小球爬上的那层阶梯加一面"墙",让小球无法回到 低的那一层,这样小球就能一直向上爬。

该小球能爬阶梯完全由"自己的位置"这一信息所决定,研究人员无需施加任何外力(比如注入新能量等),仅需一个感应系统(比如摄像机)。另外,他们也能精确地测量出有多少能量由信息转化而来。

生物界与物理、化学界的争论

按照达尔文进化论的观点:

生命的发生和物种的进化,都是从低级到高级、 从无序到有序的变化。

生物体中的自组织现象

生命的进化和信息熵

信息熵 (Shannon, 1948)

$$S = -K \ln P$$

P: 对某种事物判断的概率 K: 1/ln2

S: 信息熵,即信息量的缺损。信息熵的减少意味着信息量的增加,即信息量等于负熵。

在信息论中,把从两种可能性中做出判断所需的信息量称为1 bit。

例: 从4张花色不同的牌中判断出某一张牌的花色所需的信息量是 2 bit.

从8种可能性中做出判断所需的信息量是3 bit。 从16种可能性中做出判断所需的信息量是4 bit。

一般来说,从N种可能性中做出判断的所需的信息量为

换成自然对数:

$$n = K \ln N$$
 K=1/ln2

信息量n与概率P的关系:

当一种事物有N种可能性的情况下,若信息量为0,则判断的概率P=1/N, lnP=-lnN. 当信息量增加时,判断的概率也随之增大。

定义:

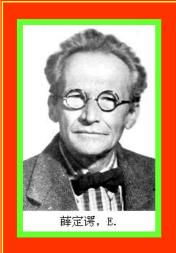
 $S = -K \ln P$

S: 信息熵,即判断概率为P时,达到完全判断(即P=1)所需的信息量,称为信息量的缺损

信息量增加,P增大,则S减小,因此, 信息量相当于负熵。 生物物种的性状是靠<mark>基因</mark>来保持和传递的,基因的信息储存在DNA(脱氧核糖核酸)中。随着生物的进化,基因中所含的信息量越来越多。

生物的进化也是一个负熵不断增加的过程。

从熵流中获取负熵,从而使系统在较高层次保持有序。 正如薛定谔指出来的:



'生命之所以免于死亡, 其主要原因就在于他能不断 地获得负熵'。

--薛定谔--

本章小结

1. 理想气体状态方程

$$pV = \frac{m}{M_{\text{mol}}}RT$$
$$p = nkT$$

2. 理想气体压强公式

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

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2}\mu\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

$$E_{\rm k} = \frac{i}{2}kT$$

5. 理想气体的内能

$$E = \frac{m}{M_{\text{mol}}} \frac{i}{2} RT$$

6. 麦克斯韦速率分布函数

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

7. 三种特征速率

(1) 最概然速率
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}}$$

$$\overline{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\text{mol}}}}$$

(3) 方均根速率
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{mol}}}}$$

6. 玻耳兹曼能量分布律

(1) 分子数密度按势能分布

$$n = n_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{E_{\mathrm{p}}}{kT}}$$

(2) 分子数密度按高度分布

$$n = n_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{mgz}{kT}}$$

(3) 等温气压公式

$$p = p_0 e^{-\frac{M}{RT}gz}$$

7. 气体分子平均碰撞频率及平均自由程

$$\overline{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \overline{v} n$$

$$\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}$$

8. 热力学第二定律的统计意义

孤立系统中发生的一切实际过程都是从微观态数少的宏观态 向微观态数多的宏观态进行——有序向无序

9. 熵

玻耳兹曼熵 $S = k \ln \Omega$.

克劳修斯熵
$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$
.

熵增加原理:对于孤立系统的任意过程,熵永不减少.

十九世纪末物理学背景:

物理学发展到19世纪末期,可以说是达到相当完美、相当成熟的程度。一切物理现象似乎都能够从相应的理论中得到满意的回答。例如,一切力学现象原则上都能够从经典力学得到解释,牛顿力学以及分析力学已成为解决力学问题的有效的工具。对于电磁现象的分析,已形成麦克斯韦电磁场理论,这是电磁场统一理论,这种理论还可用来阐述波动光学的基本问题。至于热现象,也已经有了唯象热力学和统计力学的理论,它们对于物质热运动的宏观规律和分子热运动的微观统计规律,几乎都能够做出合理的说明。

总之,以经典力学、经典电磁场理论和经典统计力学为三大支柱的经典物理大厦已经建成,而且基础牢固,宏伟壮观!在这种形势下,难怪物理学家会感到陶醉,会感到物理学已大功告成,因而断言往后难有作为了。这种思想当时在物理界不但普遍存在,而且由来已久。

第16章 量子物題處避



1900年,Kelvin

一"悬浮在热和光运动理论上空的19世纪的乌云"

第一朵 迈克尔逊-莫雷实验结果和以太漂移说相矛盾

—— 因爱因斯坦的相对论而烟消云散

第二朵 黑体辐射理论"紫外灾难"等

—— 蕴涵着量子理论的诞生

从经典物理学到量子理论的三个重大问题

- (1) 黑体辐射问题,即所谓"紫外灾难"问题
- (2) 光电效应和康普顿效应的解释问题
- (3) 原子光谱、原子的稳定性和大小问题

量子理论的诞生过程

1900年,Planck,黑体辐射,能量子

1905年,Einstein,光电效应,光量子

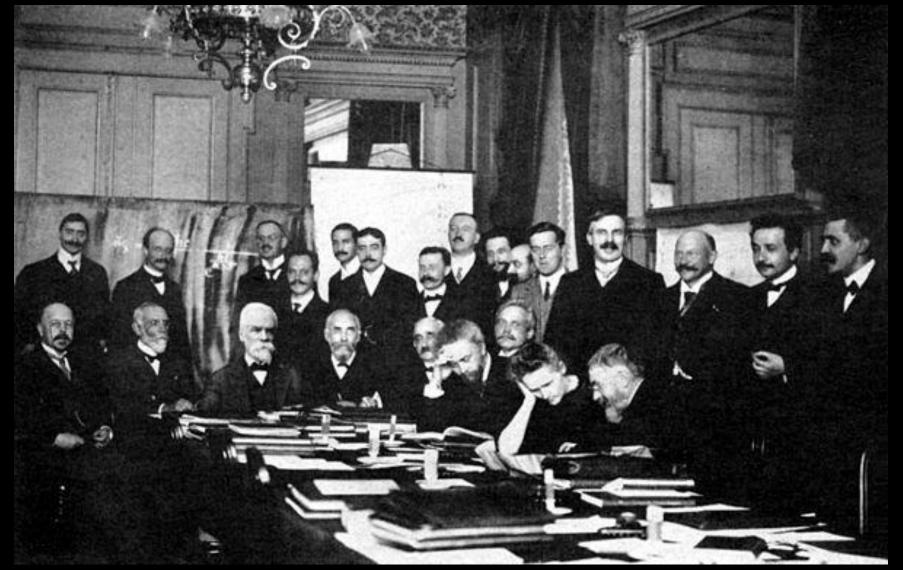
1913年,Bohr,氢原子光谱,量子化

1924年,de Broglie,波粒二象性

1926年,Heisenberg,矩阵力学

1927年,Schrödinger,波动力学

1928年,Dirac,相对论量子力学



(左起坐者:能斯脱、布里渊、索尔威、洛伦兹、瓦伯、佩兰、维恩、居里夫人、彭加勒; 站立者: 哥茨米特、普朗克、鲁本斯、索末菲、林德曼、德布罗意、克努曾、 海申诺尔、霍斯特勒、赫森、金斯、卢瑟福、卡末林-昂内斯、爱因斯坦、朗之万)

第一届索尔维会议国际物理会议(1911年)。在这次会议上,普朗克作了量 子假说用于辐射理论的报告,他身后的黑板上写的就是普朗克公式



第五次索尔维会议与会者合影(1927年)

第三排:皮卡尔德、亨里奥特、埃伦费斯特、赫尔岑、顿德尔、薛定谔、维夏菲尔特、 泡利、海森堡、福勒、布里渊

第二排: 德拜、努森、布拉格、克雷默、狄拉克、康普顿、德布罗意、玻恩、玻尔 第一排: 朗缪尔、<mark>普朗克</mark>、居里、洛伦兹、爱因斯坦、朗之万、古耶、威耳逊、理查森 20世纪以来,科学技术的迅猛发展,人类社会生活的巨大变革,物质生活的高度文明,都直接或间接的与量子物理有关

可以毫不夸张地说:没有量子物理,就没有我们今天的生活方式

许多物理学家预言:量子力学迟早会成为我们常识的一部分

身为现代人,如果不曾了解一点点量子物理,就如同 没有上过因特网,没有写过电子邮件一样,可算是人 生的一大遗憾。

本章内容

- 从经典力学到量子力学的过渡
- 量子力学基础

研究对象

微观领域:线度小,活动范围小~10-9米

学习目的

- 思考问题的方法 —— 重要的是思想而不是知识, 思想重于知识
- 了解、认识一些典型的量**子力学现象**,走近量子世界
- 有一个完整的处理量子力学问题的基本理论框架,具有一个合理开放的物理知识背景和知识结构
- 具备**现代科学世界观**,以此为基础,去接受、理解当 代科技新概念、新技术和最新的文献资料

§16.1 热辐射 普朗克能量子假设

(Blackbody Radiation, Planck Quantum Hypothesis)

一. 热辐射(Heat Radiation)

热辐射现象:在任何温度下,宏观物体都要向外辐射电磁波。 物体辐射电磁波能量的多少及其按波长的分布都与温度有关。 这种由物体温度决定的电磁辐射称为热辐射。

头部热辐射像

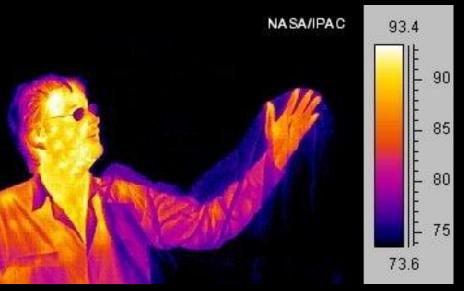


头部各部分温度不同,因 此它们的热辐射存在差异 ,这种差异可通过热象仪 转换成可见光图象。









人体的热辐射

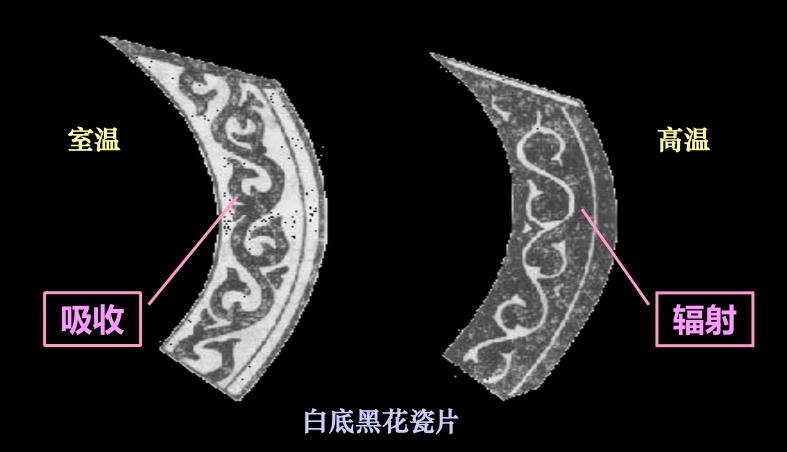
红外夜视仪





物体辐射电磁波的同时,也吸收电磁波。

理论和实验都表明:物体辐射本领越大,其吸收本领也越大。



辐射和吸收达到平衡时,物体的温度不再变化,此时物体的热辐射称为平衡热辐射。

单色辐射出射度(单色辐出度):一定温度 T 下,物体单位面元在单位时间内发射的波长在 $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ 内的辐射能 dE_{λ} 与波长间隔 $d\lambda$ 的比值

$$M_{\lambda}(T) = \frac{\mathrm{d}E_{\lambda}}{\mathrm{d}\lambda}$$

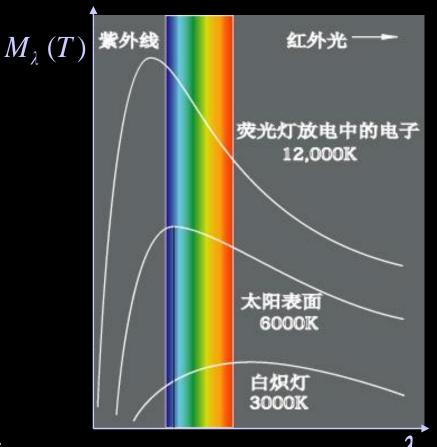
辐出度:物体(温度 T)单位 表面在单位时间内发射的总 辐射能,为

$$M(T) = \int_0^\infty M_\lambda(T) d\lambda$$



连续谱,频谱分布随温度变化

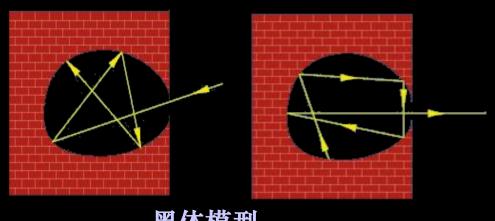
温度越高,辐出度越大。另外,辐出度还与材料性质有关。



温度 ───── 物体热辐射 材料性质

二. 黑体辐射

绝对黑体(黑体): 能够全部吸收各种波长的辐射且不反射 和透射的物体。



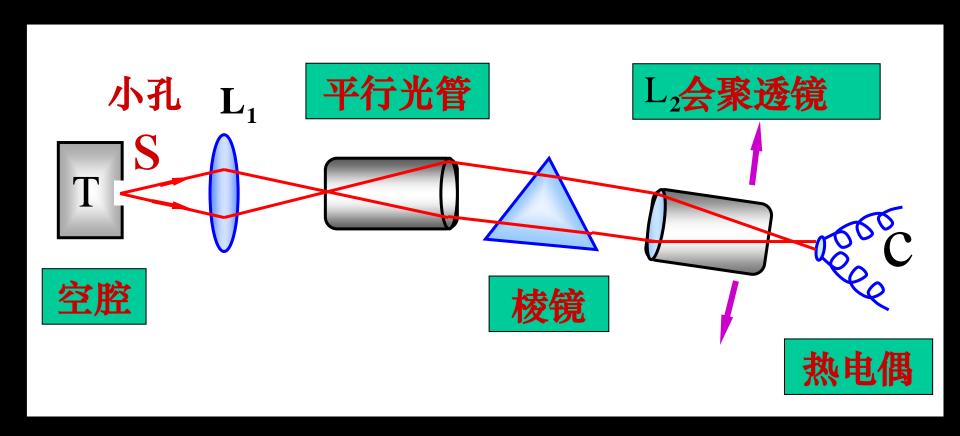
黑体模型

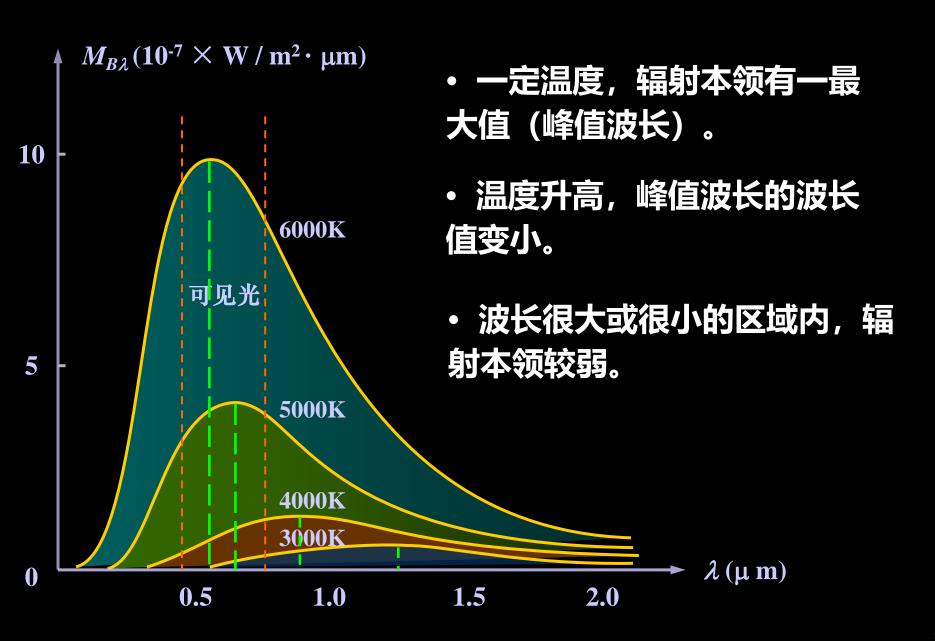
与同温度其它物体的热辐射相比,黑体热辐射本领最强

黑体辐射的特点:

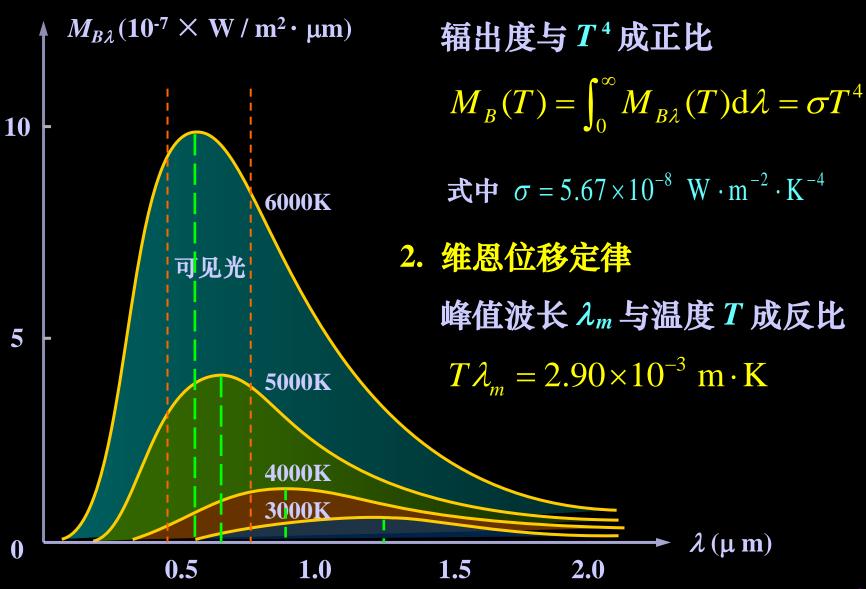


测量黑体辐射出射度实验装置

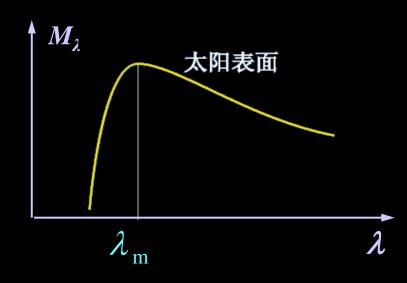




1. 斯特藩 - 玻耳兹曼定律



例 测得太阳光谱的峰值波长在 绿光区域,为 $\lambda_m = 0.47 \mu m$. 试估算太阳的表面温度和辐出度。



解太阳表面温度

$$T_s = \frac{2.9 \times 10^{-6}}{\lambda_m} = \frac{2.9 \times 10^{-6}}{0.47 \times 10^{-6}} = 6166 \text{ K}$$

辐出度

$$M_B(T) = \sigma T_s^4 = 8.20 \times 10^7 \text{ W/m}^2$$

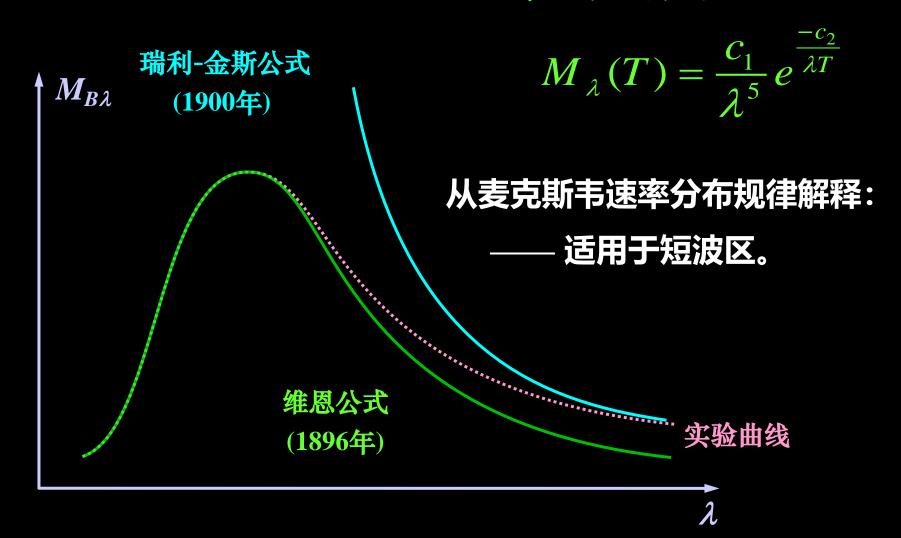
→说明

"与同温度其它物体的热辐射相比,黑体热辐射本领最强"

太阳不是黑体,所以按黑体计算出的 T_s 低于太阳的实际温度; $M_B(T)$ 高于实际辐出度。

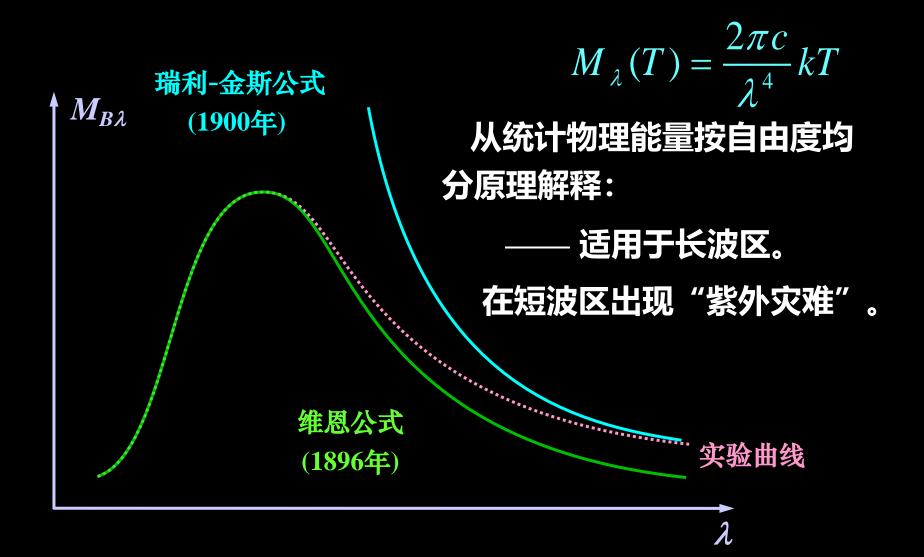
三. 经典物理的解释

1896年,维恩公式



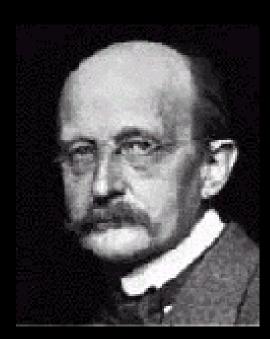
三. 经典物理的解释

1900年,瑞利-金斯公式



四. 普朗克公式和能量子假说

普朗克(Max K. E. L. Planck, 1858—1947)



德国物理学家,量子物理学的开创者和奠基人普朗克的最伟大成就,就是创立了量子理论。 1900年12月14日,普朗克在德国物理学会上,宣读了以《关于正常光谱中能量分布定律的理论》为题的论文,提出了能量的量子化假设,并导出了黑体辐射的能量分布公式。这是物理学史上的一次巨大变革,从此结束了经典物理学一统天下的局面。

劳厄称这一天为"量子论的诞生日"。

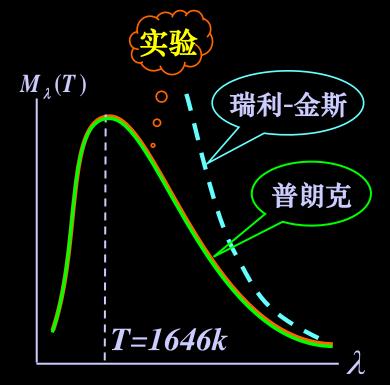
1918年普朗克由于创立了量子理论而获得了诺贝尔物理学奖。
('in recognition of the services he rendered to the advancement of Physics by his discovery of energy quanta')

普朗克公式

$$M_{\lambda}(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

普朗克常数

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$



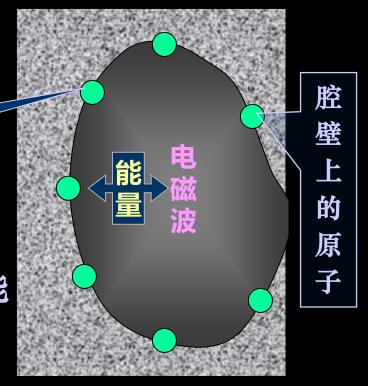
$$\frac{dM_{\lambda}(T)}{d\lambda} = 0$$
 维恩位移定律

$$\int_{0}^{\infty} M_{\lambda}(T) d\lambda = \sigma T^{4}$$
 斯特藩-玻耳兹曼定律

能量子假说 - 为解释热辐射公式, 普朗克提出了能量量子化假设

若谐振子频率为 v , 则其能量是 hv , 2hv , 3hv , ..., nhv , ...

与腔内电磁场交换能量时,谐振子能量的变化是 hv 的整数倍。



普朗克假说的意义

普朗克抛弃了经典物理中的能量可连续变化的旧观点,提出了能量子、物体辐射或吸收能量只能一份一份地按不连续的方式进行的新观点。这不仅成功地解决了热辐射中的难题,而且开创物理学研究新局面,标志着人类对自然规律的认识已经从宏观领域进入微观领域,为量子力学的诞生奠定了基础。

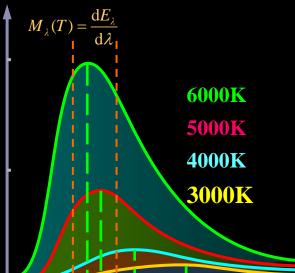
The Nobel Prize in Physics 1918



"in recognition of the services he rendered to the advancement of Physics by his discovery of energy quanta"

黑体辐射定律





$$M_B(T) = \int_0^\infty M_{B\lambda}(T) d\lambda = \sigma T^4$$

2. 维恩位移定律

$$T\lambda_m = 2.90 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

普朗克的能量子假说

若谐振子频率为 v , 则其能量是 hv, 2hv, 3hv, ..., nhv, ...

与腔内电磁场交换能量时,谐振子能 量的变化是 hv 的整数倍。 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J·s

