

《热学》教学笔记



闫锐

中国科学技术大学

June 24, 2022

目录

- 1 引言
 - 热学发展史
 - 温度
 - 状态方程
- 2 热力学第一定律
 - 功和热量
 - 热力学第一定律
 - 热机
- 3 热力学第二定律
 - 不可逆过程
 - 卡诺定理
 - 热力学温标
 - 熵
 - 熵的统计解释
- 4 热运动统计规律
 - 微观模型
 - 麦克斯韦速度分布率
 - 玻尔兹曼分布律
 - 能量均分定理
- 5 总结

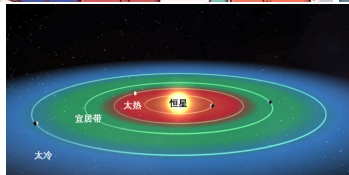
为什么要学习热学?

热与人类生存、生活环境关系密切

热成狗



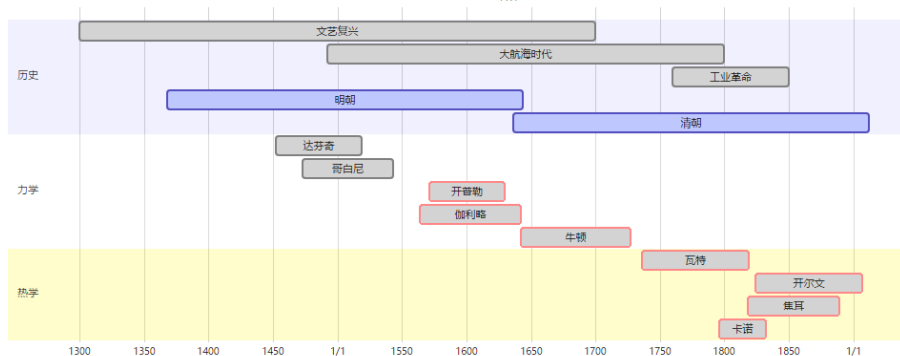
天冷加衣! 预防感冒



例如：冷热感知、预报天气变化、影响生物生存、寻找宜居星球

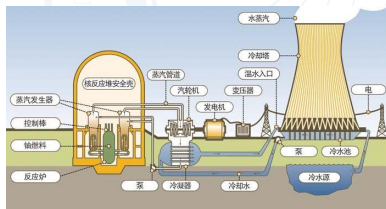
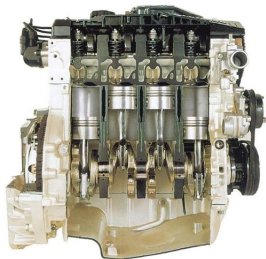
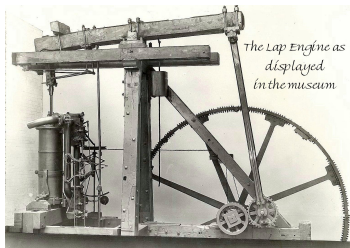
热学的大发展伴随着第一次工业革命

近代力学和热学



热学推动了热机的发展

热机至今仍然是人类获得能源的主要方式,而且主要是通过烧开水的方式



热学的发展历史和各阶段的研究方法

- 测温 and 量热. 最初, 人们可能连温度和热量都不太区分, 后来才逐渐掌握测量温度、测量热量的方法, 使热学研究能够定量化
- 热质说的理论. 这是试图解释热现象的一种朴素的理论, 虽然能解释热量的传递, 但没法解释热能和其他形式的能量之间相互的转化
- 热动说. 热动说能够解释热能和其它形式能量的转化, 特别是用以研究热机效率, 非常有效
- 微观理论. 热学的微观理论, 发展出统计物理学, 并进一步延伸应用到量子力学, 发展了量子统计物理
- 非平衡热力学, 包含热现象的复杂物理过程. 更加复杂的热力学体系, 更加实用化, 如电磁炮, 半导体制冷

热力学的理论体系和基本原理

- 热力学的宏观理论. 是在牛顿力学基础上建立的, 力学里的做功, 能量转化等概念, 在这里都有应用. 包括热力学的四个定律, 构成完善的理论体系. 特别是“熵”的概念的引入和应用, 使得人们认识到, 除了能量是重要的, 熵也是决定世界发展变化的重要物理量. 热力学的宏观理论是我们这门课程学习的主要内容
- 热力学微观理论. 以概率和统计为基础的数学工具, 解决大数量、大规模的微粒运动的问题, 从微观上对宏观的热力学现象做出解释. 这部分内容我们会有涉及, 但主要放在以后的《热力学和统计物理》中学习

思考

既然随着物理学的发展, 人们早已经知道了热力学的微观本质, 为什么仍然有必要学习宏观理论?

热和温度的微观本质

- 物质的分子、原子等粒子具有一定的随机运动的动能, 形成粒子的热运动
- 粒子之间的随机碰撞使热运动的能量在粒子之间传递, 如果达到动态平衡, 即达到了热平衡状态
- 温度是热平衡状态时, 粒子热运动的平均动能的度量

热力学系统和外界

- 在想象中, 我们把研究对象全部放在一个封闭的空间内, 这个封闭空间构成一个**热力学系统**
- 这个封闭空间的边界之外的环境, 我们称之为“外界”. 边界可以是实际存在的, 也可以是虚拟的
- 我们的研究关注系统和外界之间, 通过边界进行的热量交换或传递, 同时也关注外界对系统做功或系统对外界做功
- 与外界既有能量又有物质交换的系统称为开放系统; 只有能量交换而无物质交换的系统称为封闭系统; 同外界既无能量交换又无物质交换的系统称为孤立系统

热力学第 0 定律

- 当两个平衡系统相接触可以让热量传递, 如果在边界处并没有热量传递, 我们就称这两个系统之间达到热平衡
- 热力学第 0 定律是说, 当 B,C 两个系统都分别和 A 系统达到热平衡时, 如果让系统 B 与系统 C 接触, 可以发现这两个系统也是处于热平衡
- 有了热力学第 0 定律, 我们可以定义热力学系统有个“温度”的量, 相互之间达到热平衡的系统具有同一个温度. 热量从高温的地方向温度低的地方传递, 因此它的值决定热量的流动方向

状态方程

- 平衡态的热力学系统各个参量之间存在的关系称为状态方程. 如:

$$V = V(p, T); p = p(\rho, T); f(p, V, T) = 0$$

- 理想气体状态方程:

$$pV = \nu RT$$

其中 R 称为气体常数 $R = 8.3149 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ν 为摩尔数

理想气体状态方程

理想气体是真实气体的理想模型

- 理想气体是真实气体的理想模型, 该模型不考虑气体分子的体积和分子之间的作用力
- 理想气体方程的几个形式:

$$p = nk_B T; pV = Nk_B T; pV = \nu RT$$

其中 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 为玻尔兹曼常数. n 为数密度

- 阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$ 对应 1 mol 粒子的个数

混合气体的分压

道尔顿分压定律

- 空气就是多种气体混合在一起的. 对于多种成分的气体, 第 i 种成分的粒子数密度 n_i 都会对总压强有所贡献, 为 $p_i = n_i k_B T$, 称为该种成分的“分压”. 由于系统处于热平衡状态, 所有粒子都有共同的温度, 因此总压强为

$$p = nk_B T = \sum_i n_i k_B T = \sum_i p_i$$

即总压强是各成分的分压之和, 这就是道尔顿分压定律

实际气体方程

- 理想气体方程 p 表达成 n 的一次项, 修正项用 n 的平方项, 体现分子之间的吸引力:

$$p = n(k_B T - c_1 n), \text{ 即 } p + c_1 n^2 = nk_B T$$

- 实际气体分子占有一定的体积, 因此气体方程中, 体积 V 要修正为:
 $V' = V - \nu b$
- 以上两个修正公式结合, 得

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

这称为 Van der Waals 气体方程, 比理想气体方程更接近于真实气体

简单液体与固体的状态方程

- 系统状态由参数 P, V, T 来描述, 这三个参数之间存在一定的函数关系 (如前面提到的气体方程). 对于固体, 液体等, 与气体方程不同, 不同材料的固体 (如铁、铜等) 其膨胀系数不同, 即状态的函数关系不同. 描述它们相对体积膨胀与温度、压力的关系为 (α, β 为系数)

$$V = V(p, T) \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} dp = \alpha dT - \beta dp$$

- 如果体积保持不变, 则微小的温度改变就能产生很大的压强变化, 因为:

$$dp = \frac{\alpha}{\beta} dT, \frac{\alpha}{\beta} \sim 10^6 \text{ Pa/K}$$

例：求状态方程

- 假设某物质的等压体膨胀系数和等温压缩系数分别为

$$\alpha = \frac{3aT^3}{V}; \beta = \frac{b}{V}$$

这里 a, b 为常数, 求该物质的状态方程
解:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{3aT^3}{V} \Rightarrow V = \frac{3}{4}aT^4 + f(p)$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{b}{V} \Rightarrow V = -bp + g(T)$$

$$V(p, T) - V_0 = \frac{3}{4}a(T^4 - T_0^4) - b(p - p_0)$$

例：求理想气体的 α 和 β

- 解：利用理想气体状态方程 $pV = \nu RT \Rightarrow V(T, p) = \nu RT/p$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\nu R}{p} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\nu RT}{p^2} = -\frac{1}{p}$$

- 故对于理想气体, 有

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

准静态过程

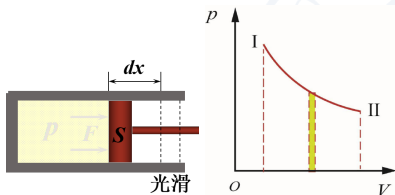
- 以气体系统为例, 假设系统状态变化时, 其压强 p , 温度 T 能保持均匀, 且压强 p 与外界的气压始终保持同步 (无论哪边的压强产生微小变化, 另一边的压强跟着变化), 这种近似的平衡态被称为准静态平衡, 以后我们常在这种情况下做热力学研究, 可避免非均匀性、内外有压强差等非平衡的复杂情况
- 准静态的系统可以类比为受迫运动的弹簧振子. 当外界驱动的频率远小于系统固有频率时, 几乎时时刻刻都是静态平衡状态

热量与能量

- 热量实际上是能量的一种形式. 摩擦可以生热, 实际上是通过做功产生热量, 将机械能转变为热能
- 热量常用“卡”(卡路里, cal) 作为单位, 定义为将 1 克水在 1 大气压下提升 1 摄氏度所需要的热量. 换算成焦耳, 有: $1\text{cal} = 4.18\text{J}$
- “大卡” 或 “千卡” = 1000 cal
- 热量在国际单位制中的单位仍然用焦耳
- 改变系统状态的方法: 1. 做功; 2. 传热

热学中的功

- 力学告诉我们 $dW = \vec{F} \cdot d\vec{r}$
- 热学中我们讨论的做功是与内能参与能量转换的功. 如活塞压缩气体做功改变了气体的内能

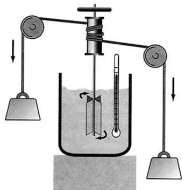


思考

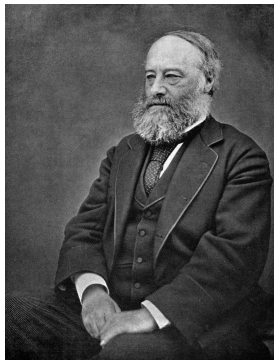
做功过程是否一定伴随着体积变化?

焦耳和热功当量实验

热和功的等效性为能量守恒定律的建立奠定了基础



James Prescott Joule
1818-1889



- 焦耳通过一系列精巧的实验, 发现了热量的产生总是伴随着等量其他能量的消失, 否定了热质说, 并测出了热功当量的值
- 现在国际单位制中能量和功统一采用焦耳 (Joule) 为单位, 热功当量失去了实用意义. 但是, 热功当量实验的影响非常深远, 它在物理学史中占有重要地位

状态变化的“路径”

- 系统是我们所要考察的对象, 其范围的边界之外, 称为外界
- 用打气筒给自行车充气时, 观察到气筒底端发热, 表明气体被压缩后温度会升高. 外界压力使气体压缩, 相当于外界给气体系统做功 ($dV < 0$ 加了负号)

$$dW = Fdx = pSdx = -pdV$$

- 为了描述方便, 我们规定对系统做功为正功

热力学第一定律

- 从能量守恒, 可知系统内能的变化 dU 满足

$$dU = dQ + dW \Leftrightarrow \Delta U = Q + W$$

这里 dQ 是外界向系统输送的热量, dW 是外界对系统所做的功, 这些能量使系统的内能增加

- 热力学第一定律实际上是能量守恒定律. 从微观上看, 内能 U 中不仅有粒子的热运动动能, 而有一定结构的粒子 (如多原子的分子) 还有转动动能、振动动能等, 也都包括在内, 如果这些其他能量参与热力学过程, 我们就也要将它们考虑在内

定容热容、内能

- 设想在无限小元过程中, 外界给系统的热量为 dQ , 使温度增高 dT , 保持体积 V 不变. 由于体积没有变化, 外界对系统做功则为 0, 外界传入的热量等于系统提高的内能. 因此, 定容热容量为:

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

- 对于理想气体, 理论上的内能为

$$U \text{ i.g. } \frac{D}{2} N k_B T = \frac{D}{2} \nu R T \quad (D = t + r + 2s)$$

这里 t, r, s 分别是气体分子的平动自由度, 转动自由度和振动自由度. 因此, 对于理想气体

$$C_V = \frac{D}{2} N k = \frac{D}{2} \nu R$$

从微观视角认识内能：理想气体的内能

$U = DNk_B T/2$, D 值与气体种类有关, $U = U(T)$

- 单原子理想气体的内能只有 3 维平动动能：

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T$$

- 双原子理想气体除了质心的 3 维运动, 还有与两原子连线垂直的另外 2 个方向的转动, (5 个自由度) 因而

$$U = \frac{5}{2}Nk_B T$$

- 复杂理想气体分子没有对称轴, 因而转动也有 3 个自由度, 共有 6 个得到能量的运动 (自由度):

$$U = \frac{6}{2}Nk_B T = 3Nk_B T$$

等压热容

- 如果系统保持压强 p 不变, 体积 V 可以改变, 则要考虑做功, 此时可定义定压热容量:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT} + p\frac{dV}{dT}\right)_p = \left[\frac{d(U + pV)}{dT}\right]_p$$

- 对于理想气体, 可代入理想气体内能表达式及理想气体状态方程:

$$pV = Nk_B T = \nu RT$$

- 因此, 理想气体定压热容量为

$$C_p = C_V + \nu R = \frac{D+2}{2} \nu R$$

焓 (enthalpy)

- 内能 U 只计算了粒子的能量, 没有涉及系统占据一定体积时, 压强做功的情况. 因此, 在定压热容量时, 引入新的量 “焓”:

$$H \equiv U + pV$$

- 对于理想气体, H 与 U 一样都只是 T 的函数

$$H(T) = \frac{D+2}{2} Nk_B T = \frac{D+2}{2} \nu R T \Rightarrow C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{D+2}{2} \nu R$$

- 而对于任意的一般的工质, 定压热容量可写为:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

反应热

焓对描述化学反应中的吸放热有非常重要的应用

- 在化学反应或相变中, 常常伴随着吸热或放热现象. 反应前后系统的体积也常常发生变化
- 如果反应是在日常环境中进行, 尽管反应前后系统的体积会发生变化, 而系统的压强却保持为一个大气压, 反应是在等压过程中进行的. 因此, 化学反应热 Q 应等于反应前后系统的焓的变化:

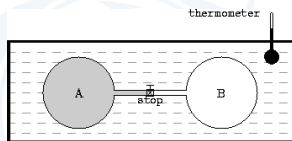
$$Q = H_2 - H_1$$

- 例如, 100 摄氏度的水和水蒸汽的焓值分别为 0.41MJ/kg 和 2.68MJ/kg, 可知水的汽化热是 2.27MJ/kg

从宏观视角认识内能：焦耳实验

1845 年, 焦耳设计了实验, 试图判断 U 是否只是 T 的函数

- 焦耳实验的装置：
将水中的气瓶和真空瓶连接, 有阀门控制
- 焦耳实验的过程：
打开阀门, 让气体自由膨胀到真空瓶中,
查看水温没有变化
- 焦耳实验的精确性：
由于水的热容量远大于气体, 精确性难以保证



焦耳实验的物理内涵

- 阀门开启后, 气体自由膨胀时没有受到外界的阻力, 因此对外界做功也为 0, 根据热力学第一定律, 系统的内能 U 没有变化
- 系统的体积 V 变化了, 而温度 T 经测量, 没有变化. 一般的说, 内能 U 是 T 和体积 V 的函数 (或者说, 是任意两个状态自变量的函数)

$$dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

- 焦耳定律: 内能 U 只与温度 T 有关: $U = U(T)$
- 对于理想气体, 焦耳定律是正确的. 对于实际气体未必正确, 更精确的实验测量由焦耳-汤姆孙实验来实现

热容比 γ

- 实验可测气体的定压热容量和定容热容量. 这两个热容量之比记为 γ , 也叫热容比, 是一个重要的物理量:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

- 对于理想气体, $\gamma = (D + 2)/D$ 是一个与分子类型有关的常数. 对于单原子气体分子, $D = 3, \gamma = 5/3 = 1.67$, 对于双原子气体分子, 在常温时振动自由度还没有能量, 此时 $D = 5$, 而 $\gamma = 7/5 = 1.4$, 对于常温时的复杂气体分子, $D = 6, \gamma = 8/6 = 1.33$, 更复杂的气体分子有更多存贮能量的可能性, 相当于 D 更大, γ 会更小, 但总有 $\gamma > 1$

热容和比热

- 热容描述的是选定的整个热力学系统“容纳热量而不想升温的本领”，定容热容和定压热容分别记为 C_V 和 C_p (C 大写), 它们与物质的总量有关, 是广延量
- 为了反映系统物质本身的属性, 常采用其单位质量的热容 (c_V, c_p, c 小写), 即比热容, 简称比热. 或采用每 mol 物质的热容量, 即摩尔热容 ($C_{V,m}, C_{p,m}$), 它们与平均值有关, 是强度量

定容和定压的 mol 热容量

- 对于理想气体, 有 $C_{V,m} = C_{p,m} - R$ 和 $C_{p,m} = \gamma C_{V,m}$
- 利用热容比 γ , 可解得定容、定压 mol 热容量为:

$$C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}, C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

- 实际气体由于势能的作用, 数值会与理想气体理论值有一定的出入:

	He	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₂
$C_{V,m}$	12.57	20.90	20.76	20.5	28.74	25.35	36.30
$C_{p,m}$	20.95	29.34	29.08	28.87	37.23	33.64	44.58
γ	1.667	1.404	1.401	1.408	1.295	1.327	1.228
$C_{p,m} - C_{V,m}$	8.38	8.44	8.32	8.37	8.49	8.29	8.28

$p - V$ 系统

在 $p - V$ 系统中计算做功很方便

- 对于平衡态的热力学系统, 如果系统所研究的物质对象没有变化, 则物质的质量、粒子数等物质的“量”就不会改变. 这时, 在系统的压强 p 与体积 V 确定的情况下, 通过物质状态方程得知, 系统的状态就能够确定, 从而其它物理量, 如温度 T , 内能 U , 焓 H , 以及以后会涉及的熵 S 等多个物理量也就能随之确定. 我们称之为 $p - V$ 系统
- 这时, 系统以 p, V 两个量为自变量, 系统中的其他物理量可作为这两个自变量的函数
- 考虑到系统需要两个物理参量来确定其状态, 可以按照有利原则选择别的物理量代替原先的 p, V 两个物理量作为自变量, 例如某些情况下也可以选择 $T - V$ 为自变量

由 $p - V$ 图计算吸收或释放的热量

- 系统的准静态过程中, 系统可能吸收或者释放热量 Q . 由热力学第一定律, 系统获得的热量为:

$$dQ = dU + pdV = dH - Vdp$$

- 对于理想气体, 有:

$$dQ = C_V dT + pdV$$

$$dQ = C_p dT - Vdp$$

$$dQ = C_V d\left(\frac{pV}{\nu R}\right) + pdV = \frac{C_{V,m}}{R} Vdp + \frac{C_{p,m}}{R} pdV$$

- 系统状态变化时, 要计算吸收的热量, 可用以上公式从初状态积分到末状态

气体的绝热过程

绝热过程的多方指数是热容比 γ

- 绝热是指系统与外界没有热量传递或交换. 若系统与外界温度保持相同, 当然没有热交换; 若温度不同, 但用绝热材料把系统和外界的热量传输通道隔绝, 也能起绝热效果. 绝热时, 在热力学第一定律中的 $dQ = 0$, 此时气体若膨胀或压缩, 压强 p 及温度 T 均会随之改变, 此时:

$$C_p dT - V dp = 0; C_v dT + p dV = 0$$

消去 T 可得:

$$V dp = -\gamma p dV \Rightarrow p V^\gamma = \text{const}$$

- 一般来说, 形如 $p V^n = \text{const}$ 称为多方过程, n 是多方指数

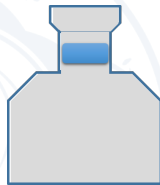
例：活塞振动测气体的热容比 γ

- 气体瓶的瓶口, 有活塞 m 可无摩擦地滑动. 活塞受重力作用, 截面积为 A , 以一定角频率 ω 上下振动, 过程中瓶中气体可近似为绝热. 测量振动角频率 ω , 计算热容比 γ .
- 活塞振动频率与热容比的关系

$$m\ddot{x} = (p - p_0)A - mg$$

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{p - p_0 - mg/A}{p_0 + mg/A} = -\gamma \frac{\Delta x}{V_0}$$

$$\Rightarrow m\ddot{x} = -(p_0 + mg/A)\gamma \frac{A^2 x}{V_0} \Rightarrow \omega = \sqrt{\gamma \frac{(p_0 + mg/A)A^2}{mV_0}}$$



气体的等温过程

- 对于理想气体, 其等温过程:

$$pV = Nk_B T = \nu RT = \text{const}$$

- 等温过程是指数为 1 的多方过程. 在 $p - V$ 图上等温曲线是双曲线, 比绝热曲线平缓
- 等温过程吸收的热量仅等于压强做功:

$$dQ = C_V dT + p dV = p dV = \frac{\nu RT}{V} dV \Rightarrow Q = \nu RT \log \frac{V_1}{V_0}$$

- 焦耳定律不成立 (不是理想气体) 时, 系统吸收的热量还要包含内能的变化
- 对于实际气体, 用 Van der Waals 气体模型可计算等温过程的吸热

等压过程

- 对于理想气体, 其等压过程:

$$pV^0 = \text{const} \Rightarrow n = 0$$

- 等压过程是指数为 0 的多方过程. 在 $p - V$ 图上等压曲线是水平直线.
- 等压过程系统吸收的热量等于系统的焓的变化:

$$dQ = C_p dT = dH$$

$$\Rightarrow Q = C_p(T_1 - T_0) = C_{p,m} \frac{p(V_1 - V_0)}{R}$$

- 若 $V_1 < V_0$ 是等压收缩过程, $Q < 0$, 系统释放热量, 包括气体收缩时外界对系统做功所转化出的热量也释放给外界了, 总体温度是降低的

等容过程

- 对于理想气体, 其等容过程:

$$V = \text{const} \Rightarrow pV^\infty = \text{const}$$

- 等容过程相当于指数 n 为无穷大的多方过程. 在 $p - V$ 图上等容过程是竖直线
- 等容过程因体积 V 不变, 没有做功, 系统吸收的热量等于内能的变化:

$$dQ = dU$$

$$dQ = C_V dT \Rightarrow Q = C_{V,m} \frac{(P_1 - P_0)V}{R}$$

- 若 $p_1 < p_0$ 是等容减压过程, $Q < 0$, 系统释放热量

例: 求加热室内空气所需的能量

选取合适的热力学系统非常重要

- (例 2.2) 容积为 26m^3 的房间有小孔与室外大气相通, 设房间近似与外界绝热, 标准状态下空气密度 $\rho = 0.00129\text{g}/\text{cm}^3$, 空气的定压比热近似视为常数 $c_p = 0.238\text{cal}/(\text{g} \cdot \text{K})$. 若使用电加热方式使房间温度从 0°C 升到 20°C 需要耗电多少?
- 解: 每个微小过程都选取屋内的气体作为热力学系统 (研究对象). 由于屋内外连通, 压强相等, 每个微小过程都是等压过程, 系统在微小过程中的吸热 $dQ = Mc_p dT$, 注意 M 是变化的, 且由状态方程, $pV = MRT/\mu \Rightarrow MT = \text{const}$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} Mc_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{M_1 T_1}{T} c_p dT = M_1 T_1 c_p \log \frac{T_2}{T_1}$$

思考

屋里的体积恒定, 为什么不是等容过程?

焦耳-汤姆孙实验

注: William Thomson 即 Kelvin

- 如图所示, 两个绝热的气室之间是固定的多孔塞, 气体可绝热地通过. 假设 $p_1 > p_2$, 所有气体从压强大的一边 (p_1) 的气体可以通过多孔塞进入压强小的另一端 (p_2), 体积从 V_1 变为 V_2 .
- 这个过程中, 外界对系统做的功为:

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

- 由热力学第一定律可知, 节流初末状态焓不变

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= Q + W = 0 + p_1 V_1 - p_2 V_2 \\ \Rightarrow H_2 &= U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1 \end{aligned}$$



焦耳-汤姆孙系数

与实际气体的性质有关的参数

- 温度经过节流之后如何变化? 对于理想气体, $H = H(T)$, 且前后 H 相等, 温度不会改变. 对于实际气体, 温度可能会变化, 引入焦耳-汤姆孙系数 α_j

$$\alpha_j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

- 这个系数反应了在焓 H 保持不变的条件下, 温度随压强变化的比率. 若 $\alpha_j > 0$, 则表示压强下降时, 气体温度变冷; 反之, $\alpha_j < 0$ 则表示压强下降时, 气体温度上升 (致热)
- α_j 和实际气体的性质有关, 如空气常温下可以节流膨胀降温; 氢氮常温下节流会升温

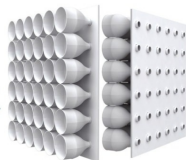
例：孟加拉的简易生态空调？

是否是焦耳-汤姆孙效应的结果？

- “完成！就是这么简单 它的原理是：热气流进入瓶子较宽的部分，然后经过窄窄的瓶颈时，压力发生变化，气流在进入室内之前就会被冷却了. 这个自制的制冷系统制作简单，能在短时间内，让室温降低至少 5 度，并且它不需要任何电力！这位就是生态空调的设计师 Ashis Paul，请接受小探的十连赞。”
- “但随着 Eco-Cooler 的视频在网上流传开来，很多人好奇它的降温奇效的同时，学霸们也热议它的原理科学性和实用性. 有人说这叫热力学上的节流膨胀效应，也有人说这跟室内的空气对流和安装面的南北朝向有关. 要是外面没有一点风怎么办？”



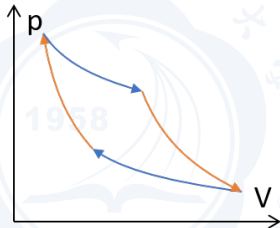
The Zero
Electricity
Air-Cooler



热力学循环过程

热机的工作模式建立在热力学循环过程之上

- 热力学系统从某个状态经过一段时间的准静态演变, 又回到最初的状态, 形成一个循环过程
- 在 $p - V$ 图上, 循环过程对应一条闭合曲线. 外界对系统做功等于闭合曲线所包含的面积 (顺时针循环时面积为负, 称为正循环; 逆时针时面积为正, 称为逆循环). 由于系统状态回到起始点, 内能的变化为 0, 因而 $Q = -W$, 对于正循环来说, 相当于把吸收外界的热量转化为 $-W$, 即系统对外界做功 W



热机及热机效率

热机是利用热量转化为功的装置

- 热机中的工作物质 (如气体) 通过高温环境时加热吸收热量 Q_1 , 然后膨胀对外界做功 $W' = -W$ (这里注意热力学中我们通常把外界对系统做的功定义为正), 工作物质温度有所下降, 再向低温环境释放废热 Q_2 , 又冷却回到最初的状态, 形成一个循环过程, 由热力学第一定律, $0 = Q_1 - Q_2 + W \Rightarrow W' = -W = Q_1 - Q_2$
- 在 $p - V$ 图上, 循环过程对应的闭合曲线所包含的面积是热机对外界做的功. 由于过程中有废热产生, 因而并不是所有热量都变成了功, 热机的效率为:

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

例：循环热机效率

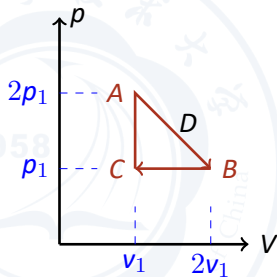
根据方便原则选择计算功还是传热来计算 η

- 1mol 理想气体定容热容 $C_V = 7R/2$, 经历如图循环, 求循环过程的效率
- 解: 计算做功比较方便, 循环一周对外做功为三角形 ABC 的面积, $W' = p_1 V_1/2$.
只需要计算总吸热 Q_1 则有

$$\eta = \frac{W'}{Q_1}$$

CA 段等容升压, 吸热

$$Q_{CA} = C_V(T_A - T_C) = \frac{7}{2}R\left(\frac{p_A V_A}{R} - \frac{p_C V_C}{R}\right) = \frac{7}{2}p_1 V_1$$



例：循环热机效率 = 对外做功和吸热之比

- AB 段吸放热并不容易直接观察出来，考虑 AB 段一微小过程的吸热

$$dQ_{AB} = \frac{7}{2}RdT + pdV = \frac{9}{2}pdV + \frac{7}{2}Vdp$$

由 AB 段的斜率得：

$$dp = -\frac{p_1}{V_1}dV \Rightarrow dQ_{AB} = \left(\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1}\right)p_1dV$$

- 只计算吸热部分, 即 $dQ > 0$ 的部分.

$$Q_{AD} = \int_A^D dQ = \int_A^D \left(\frac{27}{2} - \frac{8V}{V_1}\right)p_1dV = \frac{121}{64}p_1V_1$$

$$\eta = \frac{W'}{Q_{AD} + Q_{CA}} = \frac{64}{690} = 9.3\%$$

卡诺与卡诺循环

卡诺循环由两个等温过程和两个绝热过程组成, 只包含一个高温热源和一个低温热源

- 卡诺生活在蒸汽机迅速发展、广泛应用的时代. 当时蒸汽机效率仅有 3%-5%
- 卡诺看到从英国进口的蒸汽机, 性能远远超过自己国家生产的, 便决心从事热机效率问题的研究. 他跳出了局部的、机械的细节改良, 从理论的高度上对热机的工作原理进行研究, 以期得到普遍性的规律
- 需要指出的是, 当时仍然是热质说流行的年代, 尽管对热的本质认识有局限性, 卡诺的成果仍具有非常重要的意义

Sadi Carnot 1796-1832



卡诺 (Carnot) 循环的效率

卡诺循环的效率只和高低温热源的温度比有关

- 1 → 2 等温 (高温 T_1) 膨胀, 内能不变, 吸热 Q_1 等于对外界做功;

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \nu RT_1 \log \frac{V_2}{V_1}$$

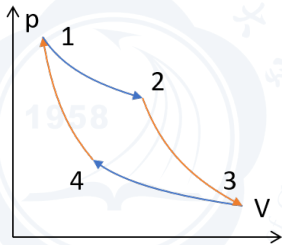
- 3 → 4 过程中系统释放废热

$$Q_2 = \nu RT_2 \log(V_3/V_4);$$

- 由绝热条件:

$$T_H V_1^{\gamma-1} = T_L V_4^{\gamma-1}, T_H V_2^{\gamma-1} = T_L V_3^{\gamma-1} \Rightarrow V_3 V_1 = V_4 V_2$$

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_L \log(V_3/V_4)}{T_H \log(V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



逆循环, 制冷机

- 系统中的工作物质的状态经历逆循环, 其效果是: 外界对系统做功 W , 使系统从低温环境吸收热量 Q_2 , 向高温环境释放热量 Q_1 , 从而完成一个循环, 达到制冷效果. 其制冷系数定义为

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

- 制冷过程是热机做功过程的逆过程. 由于都是考虑无摩擦准静态的理想情况, 因此, 过程是可逆的. 对于理想气体的卡诺制冷机

$$\epsilon_{\max} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

例题：制热空调稳态工作时的室温

- 温度为 T_1 的房间以 $\alpha(T_1 - T_2)$ 的功率向温度为 T_2 的室外大气放热, 房中开着空调功率为 P 的“理想卡诺”牌空调, 这空调给房间供热的热流率 dQ/dt 最大是多少? 热流最大情况下, 房间热平衡时的温度 T_1 是多少 (用其他量表示)?

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{T_1}{T_1 - T_2} W \\ \Rightarrow \frac{dQ_1}{dt} &= \frac{T_1}{T_1 - T_2} P = \alpha(T_1 - T_2) \\ \Rightarrow T_1 &= T_2 + \frac{P}{2\alpha} + \sqrt{T_2 \frac{P}{\alpha} + \left(\frac{P}{2\alpha}\right)^2} \end{aligned}$$

例题：冰箱制冷需要做的功

假设温度下降足够缓慢，每次热力学循环中的吸放热过程都可以当做等温过程

- 用一台理想卡诺制冷机 (冰箱) 将 1mol 理想气体从环境温度 T_0 等压降温至 T_1 , 制冷机放热给周围环境, 环境温度 T_0 保持不变. 求为完成上述过程需要做多少功?

需要非常多个卡诺循环实现这个降温过程. 考虑任意一个中间微小过程, 热源的温度由 T 变化为 $T + dT$. 这个过程中冰箱内气体放热 $dQ = -C_{p,m}dT$. 利用制冷系数

$$\epsilon(T) = \left(\frac{Q_2}{W}\right)_{\text{每个卡诺循环}} = \frac{T}{T_0 - T}$$

这个微小过程中的做功为 $dW = dQ/\epsilon = -C_{p,m}(T_0 - T)dT/T$.

$$\begin{aligned} W &= \int dW = - \int_{T_0}^{T_1} C_{p,m} \frac{T_0 - T}{T} dT = -C_{p,m}(T_0 \log T - T) \Big|_{T_0}^{T_1} \\ &= C_{p,m}(T_1 - T_0) + C_{p,m}T_0 \log \frac{T_0}{T_1} \end{aligned}$$

各种热机及应用

- 热动力的利用历史：从火箭、蒸汽机, 到内燃机, 涡轮机
- 热机的应用范围：工业动力 (燃煤发电、核电汽轮机组). 交通工具 (汽车、飞机). 家用 (空调、冰箱)
- 蒸汽机. 17 世纪末巴本单缸蒸汽机. 1715 年纽科门有锅炉的蒸汽机, 可实用. 1775 年瓦特蒸汽机, 分离了冷凝器, 实现了高效率. 蒸汽涡轮机 (船舶、发电厂)
- 内燃机. 汽油发动机和柴油发动机
- 燃气涡轮机

汽油机的热机工作原理

奥托在 1876 年制造出第一台四冲程内燃机

- 工作原理：

- (0) 在气缸内吸入新鲜空气, 并喷入雾化汽油, 使之与空气充分混合
 - (1) 活塞运动使缸内气体绝热压缩
 - (2) 火花塞点火, 气缸内压强突然增大
 - (3) 气体绝热膨胀推动活塞做功
 - (4) 打开排气阀, 排除废气. 然后关闭排气阀, 打开进气阀, 开始步骤 0
- 压缩比 $r = \text{气缸中气体最大体积} / \text{气体最小体积}$; 压缩比增大有助于提高热机效率, 但过大压缩比会引起爆震现象. 一般汽油机 r 在 8 — 10, 实际热效率在 35% 左右
- 奥托循环. 排除废气并吸入新鲜空气和汽油蒸汽, 相当于等量物质交换, 可视为系统物质并未改变, 构成一个热力学状态的循环. 汽油机的这种循环称为奥托循环

奥托 (Otto) 循环的效率

奥托循环由两个定容过程和两个绝热过程组成

- 2→3 过程中的吸热和 4→1 的放热：

$$Q_1 = \nu C_{V,m}(T_3 - T_2), Q_2 = \nu C_{V,m}(T_4 - T_1)$$

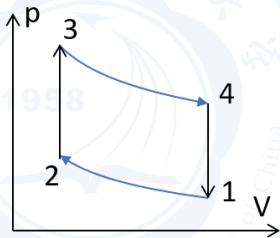
- 效率为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

利用理想气体模型, 并记压缩比

$$V_1 = rV_2:$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}, T_3 V_2^{\gamma-1} = T_4 V_1^{\gamma-1} \Rightarrow \eta = 1 - r^{1-\gamma}$$

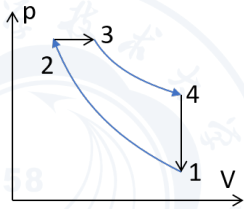


柴油机的狄塞尔 (Diesel) 循环

- 柴油机的的工作原理与汽油机相似, 但燃油未在开始的吸气过程中喷入 (状态 1), 而是在气体体积压缩到最小时 (状态 2) 开始持续喷入并燃烧, 体积膨胀 (2->3)
- 柴油机工作基于的循环是狄塞尔循环, 如图. 其效率为

$$\eta = 1 - \frac{r^{1-\gamma} \alpha^\gamma - 1}{\gamma (\alpha - 1)}, \alpha = \frac{V_3}{V_2}$$

- 从热机工作原理上看, 狄塞尔循环的效率低于奥托循环. 但柴油机的压缩比 r 可以很大, 实际效率反而常常大于汽油机, 达 40%. 汽油机如果压缩比过大容易发生爆燃



例题：把内能 U 看做 p 和 T 的函数, 证明以下方程

总体思路: 构造合适的过程应用热力学第一定律, 证明不依赖过程的状态函数之间的关系

• 求证:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha$$

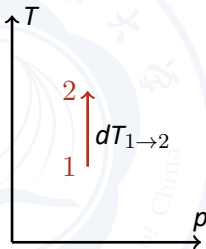
• 证明: 构造如图所示的微小等压过程

$$dQ = dU + pdV$$

$$dU_{1 \rightarrow 2} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT_{1 \rightarrow 2} + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp_{1 \rightarrow 2}$$

$$\Rightarrow C_p dT_{1 \rightarrow 2} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT_{1 \rightarrow 2} + p \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT_{1 \rightarrow 2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - pV\alpha \quad (\text{状态函数不依赖于路径})$$



例：求证 $(\frac{\partial U}{\partial p})_T = pV\beta - (C_p - C_V)\frac{\beta}{\alpha}$

- 证明：如图所示，构造两个微小过程， $1 \rightarrow 3$ 等压和 $3 \rightarrow 2$ 等容， $1, 2$ 在等温线上

$$dQ_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} = dU_{1 \rightarrow 2} + pdV|_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2}$$

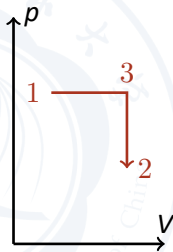
$$dQ_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} = (C_p - C_V)dT_{1 \rightarrow 3}$$

$$dU_{1 \rightarrow 2} = \cancel{(\frac{\partial U}{\partial T})_p dT_{1 \rightarrow 2}} + (\frac{\partial U}{\partial p})_T dp_{1 \rightarrow 2}$$

$$pdV|_{1 \rightarrow 3 \rightarrow 2} = pdV_{1 \rightarrow 3} = p[(\frac{\partial V}{\partial T})_p dT_{1 \rightarrow 3} + \cancel{(\frac{\partial V}{\partial p})_T dp_{1 \rightarrow 3}}]$$

$$\Rightarrow (C_p - C_V)dT_{1 \rightarrow 3} = (\frac{\partial U}{\partial p})_T dp_{1 \rightarrow 2} + p \frac{V}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_p dT_{1 \rightarrow 3}$$

$$\Rightarrow (C_p - C_V)dT_{1 \rightarrow 3} = (\frac{\partial U}{\partial p})_T dp_{1 \rightarrow 2} + pV\alpha dT_{1 \rightarrow 3}$$



例：求证 $(\frac{\partial U}{\partial p})_T = pV\beta - (C_p - C_v)\frac{\beta}{\alpha}$ (continued)

- 再利用 $3 \rightarrow 2$ 为等容过程

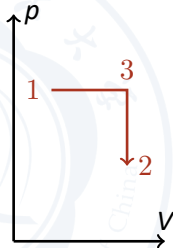
$$0 = \frac{dV}{V}|_{3 \rightarrow 2} = \alpha dT_{3 \rightarrow 2} - \beta dp_{3 \rightarrow 2}$$

而 $dp_{3 \rightarrow 2} = dp_{1 \rightarrow 2}$, $dT_{3 \rightarrow 2} = -dT_{1 \rightarrow 3}$, 所以有

$$dT_{1 \rightarrow 3} = -\frac{\beta}{\alpha} dp_{1 \rightarrow 2}$$

$$\Rightarrow -(C_p - C_v)\frac{\beta}{\alpha} dp_{1 \rightarrow 2} = (\frac{\partial U}{\partial p})_T dp_{1 \rightarrow 2} - pV\beta dp_{1 \rightarrow 2}$$

$$\Rightarrow (\frac{\partial U}{\partial p})_T = pV\beta - (C_p - C_v)\frac{\beta}{\alpha} \quad (\text{状态函数不依赖于路径})$$



自然过程的方向性预测了热力学第二定律的存在

热力学第一定律是能量守恒的定律, 但是满足能量守恒的过程是否一定都能实现?

大量事实表明: 自然界中许多过程, 虽然不违背热力学第一定律, 但不会自动地发生。就是说, 自然界中自发发生的过程(自然过程)都具有方向性, 如:

- 热量自动从高温物体传递到低温物体
- 生命过程是不可逆的
- 气体会自由膨胀, 但不会自动收缩形成部分区域的真空

一定存在一个新的热力学定律描述这种方向性, 这就是热力学第二定律。
但是如何用科学的语言把它表达出来?

热力学系统回顾

说“热力学语言”的时候, 一定要明确研究对象 (热力学系统)

热力学系统

由大量微观粒子组成, 并与其周围环境以任意方式相互作用着的宏观客体. 热力学系统与环境之间的界限称为边界. 边界可以是真实的或虚拟的, 固定的或移动的. 系统的周围环境称为外界

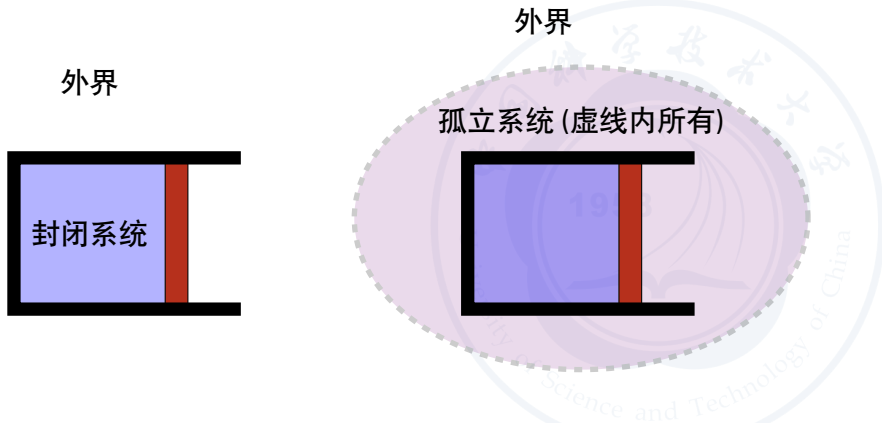
- 开放系统: 与外界有物质和能量交换的热力学系统
- 封闭系统: 与外界有能量交换, 无物质交换的热力学系统
- 孤立系统: 与外界既无能量交换又无物质交换的热力学系统

思考

我们课程中热力学第一定律描述的系统, 通常属于哪一类?

孤立系统

把非孤立系统的范围扩大, 包含一部分原有的外界, 可以构造出孤立系统



可逆过程与不可逆过程

实际宏观过程的不可逆性. 描述可逆或不可逆, 也要明确研究对象

我们前面处理的热力学问题都是基于无摩擦、准静态的理想情况, 在这种假设下热力学过程是可逆的. 但实际的热力学过程中, 要保持准静态必须系统和外界的变化无限缓慢, 无摩擦也不容易真正做到. 因此, 实际的热力学过程通常是不可逆的. 典型的不可逆过程有很多, 如:

- 扩散过程
- 热传递过程 (热传导、热对流、热辐射)
- 机械能由摩擦耗散成热能
- 温度或压强不同的两部分物质混合等等

思考

“无摩擦的准静态过程”. 哪里没摩擦, 谁准静态?

热力学第二定律的经典描述

没有公式的描述

- 不涉及功转为热的纯机械运动是可逆的, 而实际的热力学过程却是不可逆的. 热力学第二定律就是描述热力学系统的这种不可逆性的
- 开尔文表述为: 不可能从单一热源吸收热量, 使之完全变为有用的功而不引起其他变化
- 克劳修斯 (Clausius) 表述为: 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
- 这两种表述是关联的, 其中一个成立则另一个也成立, 反之亦然

热力学第二定律两种表述讨论

这两种表述是等价的, 描述的角度不同

- 如果可以从单一热源吸收热量 Q , 使之完全变为有用的功 $-W$ 而不引起其他变化, 则这个功 $-W$ 可以驱动另一个制冷机工作, 从冷的地方吸收热量 Q' , 释放回热源 $-W+Q'$ 的热量. 净效果是把热量 Q' 从冷的地方送到热的地方. 与克劳修斯表述矛盾
- 若可以把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化, 就能将热机做功时的废热直接送回高温热源. 净效果是从单一热源吸收热量完全变为有用的功. 与开尔文表述矛盾

第二类永动机

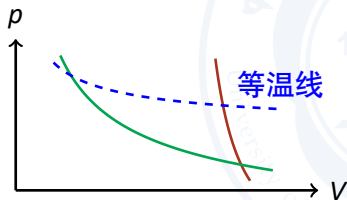
违反热力学第二定律的永动机, 不可能实现

- 从热力学第一定律可知: 热量可以转化为功. 如果从自然环境 (如大海) 中提取热量, 使热机做功, 其热量来源几乎取之不尽 (功最后还是会耗散成热散失回到环境中), 这样的热机称为第二类永动机
- 人们经过探索终于发现, 第二类永动机也是不能实现的, 其原因就在于它违背了热力学第二定律, 即不可能从单一热源吸收热量, 使之完全变为有用的功而不引起其他变化

例：证明两条绝热线不能相交

注意：并非仅对理想气体适用, 因此不能用理想气体状态方程

- 证明：利用反证法, 假设可以相交, 引入等温线 (图中虚线) 与两条绝热线 (实线) 构成正循环, 则该循环从单一热源吸热做功, 违反了热力学第二定律



卡诺定理

- ① 不可逆热机效率低于可逆热机

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

- ② 在温度为 T_1 和 T_2 两个热源之间工作的任意可逆卡诺热机具有相同的效率, 与热机工作物质的性质无关

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

卡诺定理的证明

卡诺定理是热力学第二定律的必然结果

- 证明：用不可逆热机工作时将热量转换的功, 来推动可逆热机逆循环 (制冷), 如果两者效率相等, 正逆相抵系统无变化; 若不可逆热机效率比可逆热机高, 就能将更多热量转化为功, 两者联合工作时, 净效果就相当于一些热量从冷的地方送到热源处, 与克劳修斯描述是矛盾的. 因而, 不可逆热机效率低于可逆热机, 而所有可逆热机的效率是一样的 (Carnot 定理), 与工作物质无关

一般 p-V 系统中内能和物态函数的关系: 求 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$

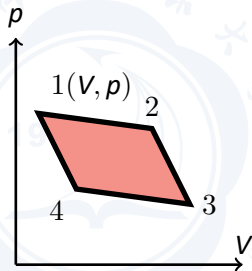
卡诺定理的应用: 理想气体 U 只是 T 的函数, 对于任意的工质呢?

- 构造微小的等温过程 $1 \rightarrow 2$, 应用热力学第一定律

$$\begin{aligned} dQ_{1 \rightarrow 2} &= dU_{1 \rightarrow 2} + pdV|_{1 \rightarrow 2} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_{1 \rightarrow 2} + pdV_{1 \rightarrow 2} \end{aligned}$$

- 为了计算吸热 $dQ_{1 \rightarrow 2}$, 构造微小的卡诺循环 1234. 高温热源 $T_H = T$, 低温热源 $T_L = T + dT_{1 \rightarrow 4}$. 由卡诺定理, 循环效率

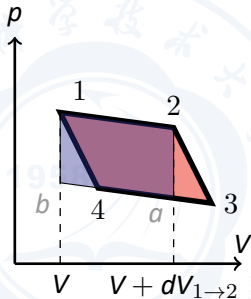
$$\eta = \frac{dW_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1}}{dQ_{1 \rightarrow 2}} = \frac{-dT_{1 \rightarrow 4}}{T}$$



一般 p-V 系统中: $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$

- $dW_{1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1}$ 为红色平行四边形 1234 的面积. 通过切割填补, 也等于蓝色平行四边形 12ab 的面积, 即 $dV_{1 \rightarrow 2} \cdot dp_{b \rightarrow 1}$, 另外注意 $T_b = T_4$, 且 b1 在等容线上. 结合上一頁的式子有

$$\begin{aligned}
 dQ_{1 \rightarrow 2} &= \frac{T dV_{1 \rightarrow 2} \cdot dp_{b \rightarrow 1}}{dT_{b \rightarrow 1}} \\
 &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV_{1 \rightarrow 2} + p dV_{1 \rightarrow 2} \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p
 \end{aligned}$$



C_p 与 C_V 的关系: $C_p = C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

- 由刚刚推导的内能与体积的关系, 有

$$dQ = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

- 在等压过程中应用上面的关系

$$\begin{aligned} dQ &= C_p dT = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \\ &= C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \cancel{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp}\right] \\ \Rightarrow C_p &= C_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

- 特别的, 对于理想气体

$$pV = \nu RT \Rightarrow C_p = C_V + \nu R$$

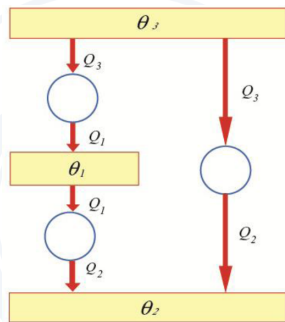
热力学温标

- 卡诺定理指出, 在高、低温物体之间工作的可逆循环过程效率都相等, 与工作物质的性质无关, 仅与工质的温度有关

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2)$$

- F 形式需要是普适的, 所以对于在三个热源中的两个工作的几个热机来说, 有

$$\frac{Q_3}{Q_2} = F(\theta_2, \theta_3) = \frac{Q_3/Q_1}{Q_2/Q_1} = \frac{F(\theta_1, \theta_3)}{F(\theta_1, \theta_2)}$$



热力学温标的选取

- 对于任意的 θ_1 都要成立, 要求 $F(\theta_3, \theta_2) = \phi(\theta_3) \cdot \psi(\theta_2)$. 即有

$$\frac{Q_3}{Q_2} = F(\theta_2, \theta_3) = \frac{\psi(\theta_3)}{\psi(\theta_2)}$$

- 开尔文建议选取温标

$$T = \psi(\theta) \propto \theta \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

- 但是这样确定的温标不是唯一的, 因此另外规定水的三相点固定为 273.16K, 将热力学温标完全确定下来

克劳修斯等式与不等式

- 由卡诺定理, 不可逆热机效率总没有可逆热机高

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

- 一般的, 如果记 Q 吸热为正放热为负, 从而得:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

- 对于一般的热力学循环过程, 热温比总和不可能大于零 (可逆过程等于 0)

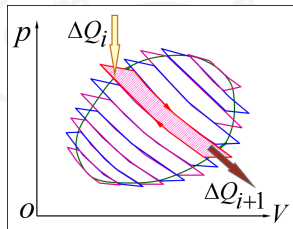
热温比的路径积分

- 任意的可逆循环可借由许多微小的可逆卡诺循环辅助求解热温比的路径积分, 得克劳修斯等式:

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

- 对任一可逆循环过程, 热温比之和为零
- 若存在全部或部分不可逆过程, 有克劳修斯不等式

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



熵 (entropy) 的定义

- 对于准静态可逆过程, 有克劳修斯等式:

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

- 类比于势能函数, 我们定义一个函数“熵”为

$$dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow S(T, V) = S_0 + \int_r \frac{dQ}{T}$$

r 表示可逆, 积分结果与路径无关.

- 特别的, 准静态可逆过程如果沿着绝热线积分, 熵不变

熵的性质

- 熵是状态函数. 因为熵的计算是在可逆路径下进行的, 计算熵的变化时, 只要从起始点和终止点确定了, 沿任意选定路径积分都一样. 因此, 熵只与系统状态有关, 与具体过程无关
- 计算时沿可逆路径, 系统处于平衡态, 温度 T 既是系统温度也是外界环境温度
- 熵是广延量, 可以叠加
- 我们看到, 系统沿绝热线变化时, $dQ = 0$, 因而熵不变, 是等熵线
- 当系统的绝热过程是不可逆的时, 尽管 $dQ = 0$, 系统的熵仍然增大, 即 $dS > 0$. 例如, 理想气体的绝热自由膨胀, 体积增大, 熵增大, 系统却没有热交换, 是绝热的过程

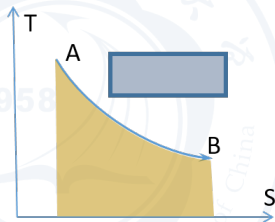
热力学 $T-S$ 图

利用 $T-S$ 图计算传热比较方便

- 除了 $p-V$ 图, 热学中也常常用 $T-S$ 图来表示系统的变化过程, 有其便利之处. $T-S$ 图上下面的面积 (如果是封闭曲线则是包裹的面积) 是准静态系统从外界吸收的热量 Q ; 特别的, 卡诺循环曲线是长方形; 孤立系统熵向增大的方向变化. 热力学第一定律可以写作:

$$dU = TdS - pdV$$

- 此式既包含热力学第一定律的能量守恒, 又反映了热力学第二定律的内容, 是平衡态系统的热力学基本方程



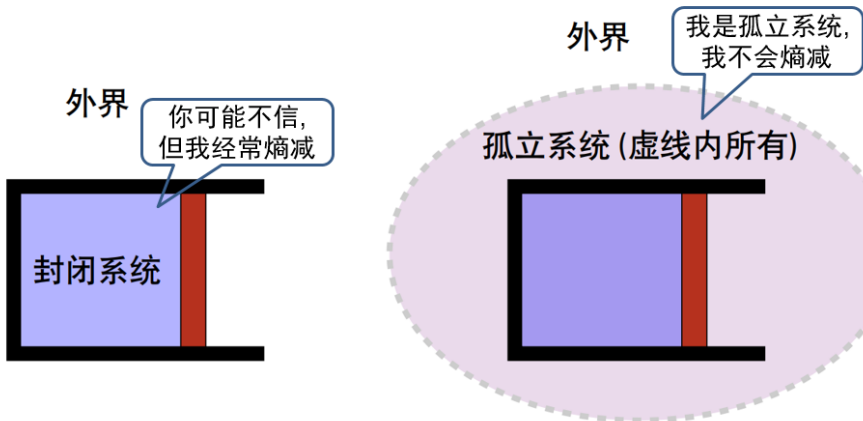
热力学第二定律的熵表述：熵增加原理

熵增加原理

孤立系统的熵永不减少

- 系统的熵在绝热过程中永不减少, 在可逆绝热过程中不变, 在不可逆绝热过程中增加
- 计算时沿可逆路径, 系统处于平衡态, 温度 T 既是系统温度也是外界环境温度
- 表面上看, 熵增加原理只对孤立系统适用. 其实不然, 它是一个普遍的规律
- 对于非孤立系统, 可以把系统和外界结合在一起, 构造一个大的孤立系统. 该大系统总是朝着熵增加的方向演变

如何直观理解熵增加原理



熵的计算

- 假设系统从 A 状态经不可逆过程到达 B 状态 (蓝线), 计算系统的熵的变化却需要用到可逆的过程 (红线). 可逆过程是计算的手段, 不是实际过程的近似

$$S_B = S_A + \int_r \frac{dQ}{T}$$

- 理想气体从状态 $A(V_0, T_0)$ 变化到 $B(2V_0, T_0)$.
 - 绝热自由膨胀.
 - 准静态等温膨胀. 求熵增.



$$\Delta S_1 = \Delta S_2 = \int_A^B \frac{dQ}{T_0} = \int_{V_0}^{2V_0} \nu R \frac{dV}{V} = \nu R \log 2$$

例：理想气体的熵

- 设有 νmol 理想气体, 计算理想气体的熵
- 解：理想气体状态方程 $pV = \nu RT$, 当以 $T - V$ 为状态参量时, 对于一微小可逆过程, 有

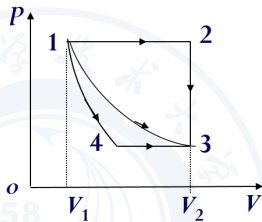
$$\begin{aligned}dS &= \frac{dQ}{T}, dU = \nu C_{V,m} dT \\ \Rightarrow dS &= \nu C_{V,m} \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \\ S(T, V) &= S_0 + \int_{(T_0, V_0)}^{T, V} dS = \nu C_{V,m} \log \frac{T}{T_0} + \nu R \log \frac{V}{V_0} + S_0\end{aligned}$$

例：等温加热中的熵增

- 电阻通电发热时, 由于散热良好, 与环境保持 $T = 300\text{K}$ 的温度. 若散热 Q , 则电阻和大气的熵的变化分别为多少?
- 解: 电阻温度未变, 状态未变, 因此电阻的熵未改变. 大气等温吸热为 Q , 熵增加为 Q/T . 因此电阻和大气总的熵增大 Q/T

例：不同路径的熵变

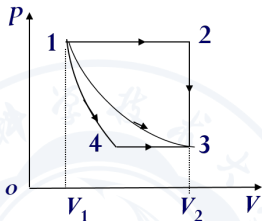
- 1mol 氢气, 由状态 1 沿三条不同的路径到达状态 3, 其中 1-3 为等温线, 1-4 为绝热线, 其他过程见图. 试分别由下列三种过程计算气体的熵的变化 $\Delta S = S_3 - S_1$: (i) 1-2-3; (ii) 1-3; (iii) 1-4-3.



$$\begin{aligned}
 i) : \Delta S_i &= \Delta S_{12} + \Delta S_{23} = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^{T_3} C_{v,m} \frac{dT}{T} \\
 &= C_{p,m} \log \frac{T_2}{T_1} + C_{v,m} \log \frac{T_3}{T_2} = R \log \frac{T_2}{T_1} = R \log \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

例：不同路径的熵变

$$\begin{aligned}
 ii) : \Delta S_{ji} &= \int_1^3 \frac{dQ}{T} \\
 &= \int_{V_1}^{V_2} R \frac{dV}{V} = R \log \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 iii) : \Delta S_{ji} &= \int_{T_4}^{T_3} C_{p,m} \frac{dT}{T} = C_{p,m} \log \frac{T_1}{T_4}, \quad \frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{p_4}{p_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \quad \frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \\
 \Rightarrow \Delta S_{ji} &= C_{p,m} \frac{1-\gamma}{\gamma} \log \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{C_{p,m}}{\gamma} - C_{p,m} \right) \log \frac{V_1}{V_2} \\
 &= (C_{V,m} - C_{p,m}) \log \frac{V_1}{V_2} = R \log \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

思考题

- 熵增加的过程是不可逆过程
- 自然界的過程都是朝着熵增的方向进行, 因此熵减小的过程不可能实现.
- 不可逆过程的熵变 ΔS 无法计算.



思考题

- 熵增加的过程是不可逆过程

答：不正确，只有孤立系统才可以这样说。

- 自然界的过程都是朝着熵增的方向进行，因此熵减小的过程不可能实现。

答：不正确，比如系统的理想气体的可逆等温压缩过程，系统对外放热，熵减小。

- 不可逆过程的熵变 ΔS 无法计算。

答：不正确， S 为状态函数，与过程无关，知道初态和终态就可以计算。

思考题 2

- 工作物质经历不可逆循环后熵变大于零.
- 若工作物质从某一初态经过可逆与不可逆途径到达同一终态, 则不可逆途径的熵变必大于可逆途径的熵变.

思考题 2

- 工作物质经历不可逆循环后熵变大于零.
不正确, 工作物质经历可逆和不可逆循环后都回到初态, S 为状态函数, 与过程无关, 故 $\Delta S = 0$
- 若工作物质从某一初态经过可逆与不可逆途径到达同一终态, 则不可逆途径的熵变必大于可逆途径的熵变.
答: 不正确, S 为状态函数, 与过程无关.

例：温差消失带来的熵增

- 例题：均匀杆的温度一端为 T_1 ，另一端为 T_2 。试计算达到均匀温度后的熵增加值



解：热平衡的温度为 $T_f = (T_1 + T_2)/2$, $[l, l + \delta l]$ 的微元的熵变为：

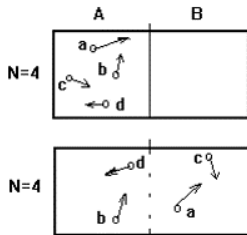
$$\delta S = \int_{T_i}^{T_f} c_p \rho \delta l \frac{dT}{T} = c_p \rho \delta l \log \frac{(T_1 + T_2)/2}{T_2 + \frac{T_1 - T_2}{L} l} \Rightarrow dS = \lim_{\delta l \rightarrow 0} \delta S$$

$$\Delta S = \int dS = c_p \rho L \left[\log \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_1 \log T_1 - T_2 \log T_2 - T_1 + T_2}{T_1 - T_2} \right]$$

宏观状态和微观状态

以气体自由膨胀为例

- 宏观状态表示 A、B 中各有多少个分子。
(不关心单个分子的标号)
- 微观状态表示 A、B 中各是哪些分子。
(不同分子有不同标号)



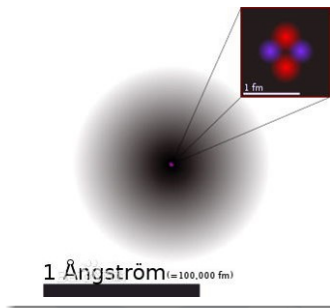
熵的统计理论

- 波尔兹曼给出的熵 S 与微观态数量 W 之间的关系式为 $S = k_B \log W$
- w 为宏观态对应的微观态出现的概率 (状态数)
- 不可逆的熵增加过程实际上是系统状态从有序 (状态数较少) 到无序 (状态数较多) 的演变过程. 这个公式的相关情况在统计理论中深入讨论

物质的微观模型

- 微观世界中, 物质由分子、原子组成
- 分子由原子组成, 如: 水 H_2O
- 原子的结构: 核外电子, 原子核 (质子和中子)
- 原子的尺度: $10^{-10}m$, 核的尺度:
 $10^{-15}m \sim 10^{-14}m$
- 原子的质量: 以核子的质量为主 (质子
 $1.6726 \times 10^{-27}kg$, 中子
 $1.6749 \times 10^{-27}kg$)

原子核与原子的尺度示意图



物质的几种形态

- 固体 (晶体)
 - ① 晶体是排列规律、有结构的固体, 有固定熔点
 - ② 晶体原子之间排列紧密 $10^{-10}m$
 - ③ 热运动以振动为主要方式
- 固体 (非晶体): 原子的排列长程无序, 短程有序 (在几个原子尺度内); 无固定熔点
- 液体: 原子的排列短程有序; 分子热运动也以振动为主, 但也会迁移
- 气体: 分子平均间距比固体液体大得多 ($\sim 10^{-10}m$), 作用力弱得多
- 等离子体: 完全或部分电离的气体

气体分子运动和作用力

- 分子间的作用力 (经验公式)

$$f = \frac{b}{r^s} - \frac{a}{r^t} \quad (s > t)$$

- 分子之间的势能

$$\psi = - \int_{\infty}^r f dr = \frac{b'}{r^{s-1}} - \frac{a'}{r^{t-1}} \quad (s > t)$$

- 气体分子间的作用力：碰撞 (过于靠近, 产生强烈的斥力); 有少许吸引力 (距离适当时)

碰撞频率、平均自由程

- 如果碰撞的平均时间间隔是 τ , 则碰撞频率为

$$Z = \frac{1}{\tau} = \frac{\bar{u}}{\lambda}$$

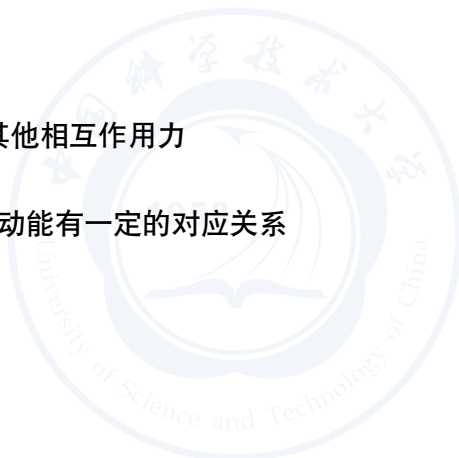
- 假设粒子的平均速度为 \bar{v} , 两个粒子碰撞时, 它们的相对速度有 $\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}$
- 而平均自由程为

$$\lambda = \frac{\bar{u}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

这里 n 是数密度, d 是粒子直径

理想气体分子作用力的模型

- 气体分子本身大小可以忽略
- 除了碰撞外, 气体分子之间没有其他相互作用力
- 碰撞是完全弹性的
- 热力学系统的温度与气体分子的动能有一定的对应关系



温度的微观表征

- 对于温度为 T 的系统, 热平衡时, 其中粒子的速度的每个分量的平方平均值满足 (能量量纲)

$$m\bar{v}_x^2 = m\bar{v}_y^2 = m\bar{v}_z^2 = k_B T$$

- \bar{v}_x 不是简单的将系统中粒子的 v_x 做平均 (那样常常正负抵消得到接近 0 的结果), 而是用它的平方平均之后开方计算的:

$$\bar{v}_x = \sqrt{\bar{v}_x^2}$$

从微观理解压强

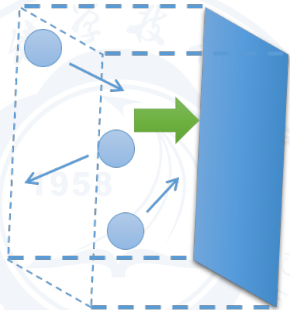
- 箱内侧板面积为 S , 在 Δt 时间内, 箱内有多少个粒子能击中它而弹回?

$$\Delta N = \Delta t \cdot \bar{v}_x \cdot S \cdot n / 2$$

这里 n 是粒子的数密度, 除以 2 是因只有一半的粒子向右运动

- 板上感受的总动量为 $2m\bar{v}_x\Delta N$
- 板上感受的压强为

$$p = \frac{F}{S} = \frac{2m\bar{v}_x\Delta N}{S\Delta t} = nm\bar{v}_x^2 = nk_B T$$



统计规律的特点

- 只对大量偶然的事件才有意义
- 它是不同于个体规律的整体规律 (量变到质变)
- 大数量现象在一定宏观条件下的稳定性
- 统计规律是以动力学规律为基础的
- 永远伴随着涨落现象, 但随着统计个数增加涨落会减小

热平衡状态下大量粒子的统计假设

- ① 每个粒子位于空间任一位置的机会相同
- ② 每个粒子的速度指向任一方向的机会相同

随机变量

- 随机变量是表示随机试验各种结果的单值函数. 如, 掷骰子的点数, 打靶落点的坐标等. 分类: 离散随机变量和连续随机变量
- 离散随机变量: 取不连续的离散数值. 如掷骰子的点数 X 只能取值不大于 6 的自然数:

$$X = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$$

- 连续随机变量: 取连续变化的数值. 打靶落点的坐标的取值范围是连续的

概率和概率密度

归一化：全空间上随机事件发生的概率为 1(必然发生)

$$\sum_i P_i = 1 \quad \int f(x) dx = 1$$

- 离散随机变量 $X = \{x_i\}$ 中 x_i 出现的**可能性**的大小称为**概率**, 表示为 $P_i = P(x_i)$
- 离散随机变量的平均值: $\bar{x} = \sum_i P_i x_i$
- 对于连续随机变量 x , 概率密度函数 $f(x)$ 更有意义: $dP = f(x) dx$
- 连续随机变量 x 的平均值: $\bar{x} = \int f(x) x dx$
- 对于任意物理量 $\{g_i\}$ (离散) 或 $g = g(x)$ (连续), 其平均值为:

$$\bar{g} = \sum_i P_i g_i, \quad \bar{g} = \int g(x) f(x) dx$$

微观粒子的分布函数

- 分布函数是概率密度函数, $F(\vec{x}, \vec{v}, t)d^3\vec{x}d^3\vec{v}$ 表示某个特定粒子在时刻 t 出现在六维空间微小立方体 $[\vec{x}, \vec{v}] \sim [\vec{x} + d\vec{x}, \vec{v} + d\vec{v}]$ 中的概率
- 分布函数的归一化: $\int \int F(\vec{x}, \vec{v}, t)d^3\vec{x}d^3\vec{v} = 1$
- 对于忽略体积力的热平衡态, f 不随时间变化, 在 x 空间上是均匀的。
有

$$F(\vec{x}, \vec{v}, t) = f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z)$$

也有归一化条件:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$$

麦克斯韦速度分布率

- 在平衡态下, 分布函数对于三个速度分量的依赖是互相独立的. 同时三个方向的分布律是相同的

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

- 速度的分布是各向同性, 不与速度的方向有关, 即速度分布函数是速率的函数

$$\begin{aligned} F(v_x, v_y, v_z) &= g(v^2) \\ g(v^2) &= f(v_x)f(v_y)f(v_z) \end{aligned}$$

麦克斯韦速度分布率的推导

$$\begin{aligned}
 g(v^2) &= f(v_x)f(v_y)f(v_z) \\
 \Rightarrow \frac{\partial g(v^2)}{\partial v_x} &= \frac{dg}{d(v^2)} \frac{\partial v^2}{\partial v_x} = 2v_x \frac{dg}{d(v^2)} = \frac{df(v_x)}{dv_x} f(v_y)f(v_z) \\
 &\Rightarrow \frac{dg}{d(v^2)} = \frac{df(v_x)}{d(v_x^2)} f(v_y)f(v_z) \\
 &\Rightarrow \frac{1}{g} \frac{dg}{d(v^2)} = \frac{1}{f} \frac{df}{d(v_x^2)} = -\beta \\
 &\Rightarrow f(v_x) = C \exp[-\beta v_x^2]
 \end{aligned}$$

同理 $f(v_y) = C \exp[-\beta v_y^2]$, $f(v_z) = C \exp[-\beta v_z^2]$. 麦克斯韦气体分子分布函数有:

$$F(\vec{v}) = C \exp[-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)]$$

系数 C 由归一化条件确定

- 归一化条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C \exp[-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)] dv_x dv_y dv_z = 1$$
$$\Rightarrow C = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

- 麦克斯韦气体分子速度分布函数为

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp[-\beta v^2]$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta v_x^2] dv_x = ?$$

- 这个积分有好几种求法, 这里介绍一种比较简单的算法

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta v_x^2] dv_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta v_y^2] dv_y \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\beta(v_x^2 + v_y^2)] dv_x dv_y \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} r \exp[-\beta r^2] dr \\ &= -\frac{\pi}{\beta} \exp[-\beta r^2] \Big|_0^{\infty} = \frac{\pi}{\beta} \\ \Rightarrow I &= \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \end{aligned}$$

系数 β 由平均动能确定

- 利用平均平动动能 $\bar{\epsilon}_k = 3k_B T/2$

$$\bar{\epsilon}_k = \int \int \int \frac{1}{2} m v^2 \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp[-\beta v^2] dv_x dv_y dv_z = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{m}{2k_B T}$$

$$\Rightarrow f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right]$$

- 写成三个速度分量的形式:

$$f(\vec{v}) = \left\{ \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right] \right\} \left\{ \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right] \right\} \left\{ \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right] \right\}$$

在笛卡尔速度空间中的归一化系数验证

熟悉一下麦克斯韦分布函数的积分计算

- 物理意义: 在速度全空间中找到这个粒子的概率为 1

$$\begin{aligned}
 \int f(\vec{v}) d^3\vec{v} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right] dv_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right] dv_y \\
 &\quad \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right] dv_z \\
 &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{\xi^2}{2k_B T}\right] d\xi\right)^3 = 1^3 = 1
 \end{aligned}$$

麦克斯韦分布的几种形式

- 麦克斯韦速度分布：

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right]$$

- 经常定义热速度 $v_e = \sqrt{k_B T/m}$, 则有

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{1}{2\pi v_e^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{v^2}{2v_e^2}\right]$$

- 球坐标下,

$$f(\vec{v})d^3\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$$

麦克斯韦速率分布

- 分布函数可以定义在不同的广义空间：能量, 位置, 速度, 速率, 动量 (考虑相对论修正), 等等
- 利用麦克斯韦速度分布的球坐标形式, 速率落在区间 $[v, v+dv]$ 的概率等价于速度矢量 (v, θ, ϕ) 落在 $[(v, 0, 0), (v + dv, \pi, 2\pi)]$ 的概率

$$\begin{aligned}
 f(\vec{v})d^3\vec{v} &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi \\
 \Rightarrow g(v)dv &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2 dv \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\
 &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2 dv
 \end{aligned}$$

- 麦克斯韦速率分布律:

$$g(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2$$

积分表

几个常用的与麦克斯韦分布有关的积分公式, $\lambda > 0$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\lambda x^2] dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp[-\lambda x^2] dx &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \\ I(n) &= \int_0^{+\infty} x^n \exp[-\lambda x^2] dx \\ I(0) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}; \quad I(1) = \frac{1}{2\lambda} \\ I(2) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}; \quad I(3) = \frac{1}{2\lambda^2} \\ I(4) &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}; \quad I(5) = \frac{1}{\lambda^3}\end{aligned}$$

几种常用的特征速率

- 热速度

$$v_e = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

- 最概然速率

$$\frac{dg(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_p = \sqrt{2}v_e$$

- 统计平均速率

$$\bar{v} = \int g(v) v dv = \sqrt{\frac{8}{\pi}} v_e$$

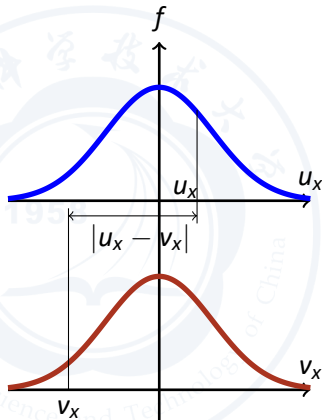
- 方均根速率

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\int g(v) v^2 dv} = \sqrt{3} v_e$$

例：计算平均相对速度的大小 (同一组分中的粒子)！

- 满足麦克斯韦速度分布的气体分子中的任意两个分子之间的平均相对速度 (方均根) 是多少？

$$\begin{aligned}
 u_{diffx}^2 &= \int \int f(\vec{v})(u_x - v_x)^2 f(\vec{u}) d^3\vec{u} d^3\vec{v} \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} du_x \cdot (u_x - v_x)^2 \frac{1}{2\pi v_e^2} \\
 &\quad \cdot \exp\left[-\frac{u_x^2}{2v_e^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{v_x^2}{2v_e^2}\right]
 \end{aligned}$$



例：计算平均相对速度的大小 (同一组分中的粒子) II

积分表

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\lambda x^2] dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}; \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp[-\lambda x^2] dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}$$

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} du_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \cdot (u_x - v_x)^2 \frac{1}{2\pi v_e^2} \cdot \exp\left[-\frac{u_x^2}{2v_e^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{v_x^2}{2v_e^2}\right] \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} u_x^2 \frac{1}{v_e \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{u_x^2}{2v_e^2}\right] du_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{v_e \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{v_x^2}{2v_e^2}\right] dv_x \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{v_e \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{u_x^2}{2v_e^2}\right] du_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \frac{1}{v_e \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{v_x^2}{2v_e^2}\right] dv_x \\ &- 2 \int_{-\infty}^{+\infty} u_x \frac{1}{v_e \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{u_x^2}{2v_e^2}\right] du_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} v_x \frac{1}{v_e \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{v_x^2}{2v_e^2}\right] dv_x \\ &= v_e^2 \cdot 1 + 1 \cdot v_e^2 - 2 \cdot 0 \cdot 0 = 2v_e^2 \end{aligned}$$

作业题：计算平均 (x 方向) 相对速度的大小

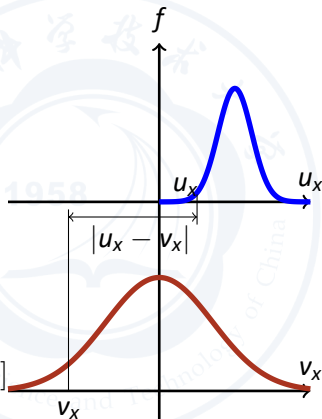
射流和背景

- 射流 (具有平移速度 $v_d \vec{e}_x$, 热速度为 v_{e1}) 穿过静止背景气体 (热速度为 v_{e2}). 求两者的分子之间的平均相对速度的方均根是多少?

$$u_{diffx}^2 = \int \int f_2(\vec{v})(u_x - v_x)^2 f_1(\vec{u}) d^3 \vec{u} d^3 \vec{v}$$

- 射流组分的分布可以认为是漂移麦克斯韦分布 (Drifting Maxwellian)

$$f_1(\vec{u}) = \left(\frac{1}{2\pi v_e^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{(u_x - v_d)^2 + u_y^2 + u_z^2}{2v_e^2}\right]$$



例：分布函数

- 大数 N 个粒子, 其速率分布函数为

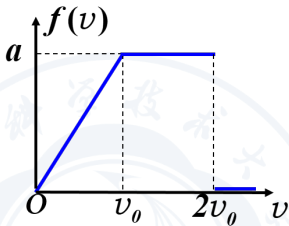
$$f(v) = \begin{cases} a \frac{v}{v_0}, & 0 \leq v \leq v_0 \\ a, & v_0 \leq v \leq 2v_0 \\ 0, & v > 2v_0 \end{cases}$$

求 (1) 常数 a ; (2) 速率大于 v_0 和速率小于 v_0 的粒子数

解:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \Rightarrow \frac{1}{2} v_0 a + v_0 a = 1 \Rightarrow a = \frac{2}{3v_0}$$

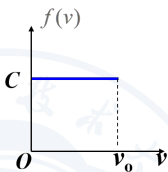
$$N_{v>v_0} = N \int_{v_0}^{\infty} f(v) dv = N \int_{v_0}^{2v_0} a dv = \frac{2}{3} N$$



例：分布函数 2

- 大数 N 个粒子, 其速率分布函数为:

$$f(v) = \begin{cases} C, & 0 \leq v \leq v_0 \\ 0, & v > v_0 \end{cases}$$



- (1) 求常数 C ; (2) 求粒子的平均速率; (3) 求粒子的方均根速率.

$$(1) \int_0^{\infty} f(v) dv = 1 \Rightarrow C v_0 = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{v_0},$$

$$(2) \bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{v_0} v C dv = C \frac{v_0^2}{2} = \frac{v_0}{2},$$

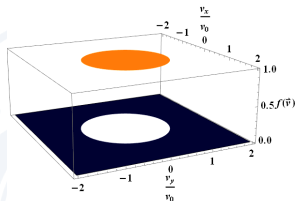
$$(3) \bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \int_0^{v_0} v^2 C dv = \frac{v_0^2}{3} \Rightarrow \sqrt{\bar{v}^2} = \frac{\sqrt{3}}{3} v_0$$

例：注意速度分布和速率分布的差别

- 大数 N 个粒子, 其**速度**分布函数为:

$$f(\vec{v}) = \begin{cases} C, & 0 \leq v \leq v_0 \\ 0, & v > v_0 \end{cases}$$

二维示意



- (1) 求常数 C ;
- (2) 求粒子的平均速率;
- (3) 求粒子的方均根速率.

$$(1) \int f(\vec{v}) d^3\vec{v} = 4\pi \int_0^{v_0} C v^2 dv = 1 \Rightarrow C = \frac{3}{4\pi v_0^3},$$

$$(2) \bar{v} = \int v f(\vec{v}) d^3\vec{v} = 4\pi \int_0^{v_0} C v^3 dv = 4\pi C \frac{v_0^4}{4} = \frac{3}{4} v_0$$

$$(3) \bar{v}^2 = \int v^2 f(\vec{v}) d^3\vec{v} = 4\pi \int_0^{v_0} C v^4 dv = 4\pi C \frac{v_0^5}{5} = \frac{3}{5} v_0^2 \Rightarrow \sqrt{\bar{v}^2} = v_0 \sqrt{\frac{3}{5}}$$

有关速率分布的一些概念

- $f(v)dv$
- $Nf(v)dv$
- $\int_{v_1}^{v_2} f(v)dv$
- $\int_0^\infty vf(v)dv$
- $\int_0^\infty v^2f(v)dv$
- $\int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2f(v)dv$



用麦克斯韦分布求压强

- 箱内侧板面积为 S , 在 Δt 时间内, 箱内有多少个粒子能击中它而弹回?(x 方向速度为 $v_x \sim v_x + dv_x$ 区间内的粒子, 需要在空间上满足什么要求才能击中侧板?)

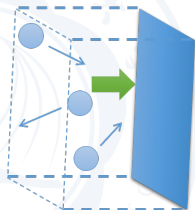
$$\Delta N = n \cdot S \int_{-v_x \Delta t}^0 dx \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_0^{\infty} f(\vec{v}) dv_x$$

- 板上感受的总动量为

$$\Delta P = n \cdot S \int_{-v_x \Delta t}^0 dx \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_0^{\infty} 2mv_x f(\vec{v}) dv_x$$

- 板上感受的压强为

$$p = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta P}{\Delta t \cdot S} = 2nm \int_0^{+\infty} \frac{v_x^2}{v_e \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{v_x^2}{2v_e^2}\right] dv_x = nmv_e^2 = nk_B T$$

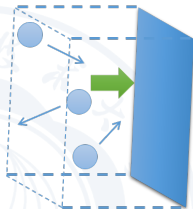


碰壁数

碰壁数 Γ : 单位时间碰撞单位面积容器内表面的气体分子个数

- 箱内侧板面积为 S , 在 Δt 时间内, 箱内有多少个粒子能击中它?(x 方向速度为 $v_x \sim v_x + dv_x$ 区间内的粒子, 需要在空间上满足什么要求才能击中侧板?)

$$\Delta N = n \cdot S \int_{-v_x \Delta t}^0 dx \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_0^{\infty} f(\vec{v}) dv_x$$



单位时间单位面积的碰撞次数即碰壁数

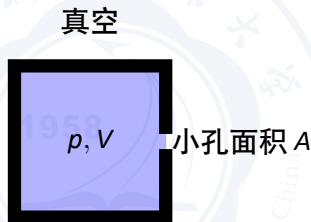
$$\begin{aligned} \Gamma &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta t \cdot S} = n \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_0^{\infty} f(\vec{v}) v_x dv_x \\ &= n \int_0^{+\infty} \frac{v_x}{v_e \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{v_x^2}{2v_e^2}\right] dv_x = \frac{nv_e}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (\text{平均速率 } \bar{v} = v_e \sqrt{\frac{8}{\pi}}) \end{aligned}$$

小孔泻流

- 根据碰壁数的结论, 单位时间内从小孔跑出的气体分子个数为

$$\Gamma A = \frac{1}{4} n \bar{v} A = \frac{1}{4} n A \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

- 泻流条件: 小孔界面的尺寸 (线度) 不大于气体分子的平均自由程, 因此小孔处的气体分子运动可以近似认为是无碰撞的直线运动. 反之则需要当做宏观流体动力学问题处理
- 由于混合气体不同组分的 \bar{v}_i 不同, 泻流经常用来进行同位素分馏. 一个典型实例是核燃料中 ^{235}U 的提纯



例题: 通过小孔放气的真空容器

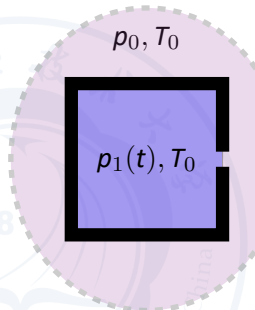
注意: 内外气体都通过小孔泻流

- 容器体积 V , 初始状态为真空. 小孔面积 A , 大气压强 p_0 , 温度 T_0 , 打开小孔放气. 容器导热良好. 求容器中气体压强 p_1 增至 $p_0/2$ 所需的时间 t_h
- 解: 某一时刻, $\Gamma_0 = n_0 \bar{v}_0 A/4$, $\Gamma_1 = n_1 \bar{v}_1 A/4$. 内外等温 $T_1 = T_0 \Rightarrow \bar{v}_1 = \bar{v}_0$. 由理想气体状态方程

$$p_1 = n_1 k_B T \Rightarrow \frac{dp_1}{dt} = \frac{dn_1}{dt} k_B T = \frac{\Gamma_0 - \Gamma_1}{V} k_B T$$

$$\Rightarrow \frac{dp_1}{dt} = \frac{[n_0 - n_1(t)] \bar{v}_0 A}{4V} k_B T = \frac{[p_0 - p_1(t)] \bar{v}_0 A}{4V} \Rightarrow \frac{d(p_0 - p_1)}{p_0 - p_1} = -\frac{\bar{v}_0 A}{4V} dt$$

$$\Rightarrow p_1(t) = p_0 [1 - \exp(-\frac{\bar{v}_0 A t}{4V})]. \text{ 令 } p_1(t_h) = \frac{p_0}{2} \text{ 得 } t_h = \frac{4V}{\bar{v}_0 A} \log_e 2$$



玻尔兹曼分布律

- 重力场中密度随高度的变化而变化, 采用微元法受力分析可知

$$[-p(z + dz) + p(z)]S = \rho dz \cdot S$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dz} = -\rho g = -nmg$$

- 利用等温假设 $dp = k_B T dn$ 求得平衡态的分布:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} dz \Rightarrow n(z) = n_0 \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T}\right]$$

- 推广到一般势场中:

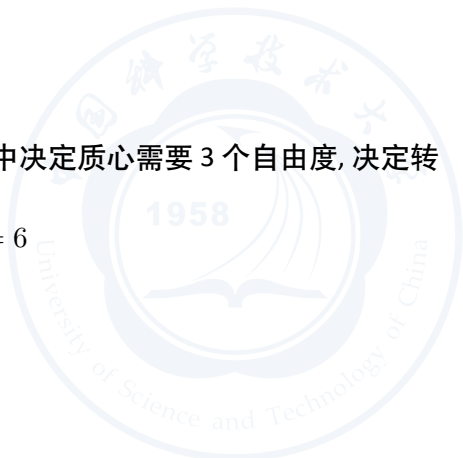
$$n(\vec{r}) = n_0 \exp\left[-\frac{\psi(\vec{r})}{k_B T}\right]$$

- 作为玻尔兹曼分布律的应用实例, 离心机可以实现核原料中不同原子质量的同位素的分离

刚体模型下的气体分子自由度

气体分子的自由度如果采用刚体假设, 常见的分子的自由度为:

- 单原子分子的自由度为 $i = 3$
- 双原子分子的自由度为 $i = 5$, 其中决定质心需要 3 个自由度, 决定转轴方位需要 2 个
- 三原子以上的非直线型分子: $i = 6$



非刚体模型下的气体分子需要考虑振动自由度

但是振动自由度通常在高温下才会“解锁”

- 一般的说, 对于一个由 n 个原子构成的分子, 其自由度最大为 $3n$, 包括 3 个平动自由度 (t), 3 个转动自由度 (r), $(3N-6)$ 个振动自由度 (s)

$$i = t + r + s \quad (1)$$

- 实际上由于分子能量的量子化, 在低温下, 气体分子的转动和振动运动不参加热运动, 被“冻结”; 在通常温度下, 平动和转动参加, 振动被“冻结”; 高温下, 平动、转动和振动都参与热运动

能量均分定理

其证明需要统计力学的知识, 这里只介绍结论

能量均分定理 (The Equipartition Theorem)

在温度为 T 的平衡状态下, 系统中的每个自由度都有相等的平均热运动动能, 都为 $k_B T/2$

- 分子的平均平动动能

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

每个方向上的平动动能:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_y^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \right) = \frac{1}{2} k_B T$$

- 平衡态下气体分子各个自由度的热运动平均动能相等是分子热运动最无序混乱的一种表现

分子的内能

- 分子的平均热运动能量

$$\bar{\epsilon} = \frac{i}{2} k_B T = \frac{t + r + 2s}{2} k_B T$$

- 此外, 内能还包括分子间的相互作用势能. 这部分能量在理想气体模型中被忽略.

理想气体的内能和热容量

- 理想气体的内能

$$U = N\bar{\epsilon} = N\frac{i}{2}k_B T = \frac{t+r+2s}{2}Nk_B T = \frac{t+r+2s}{2}\nu RT$$

- 理想气体的 mol 内能

$$u = \frac{t+r+2s}{2}RT$$

- 理想气体的定容热容量

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{t+r+2s}{2}\nu R$$

例：水分解的内能变化

- 水蒸气分解为同温度的氢气和氧气, 内能增加百分之几?(不计振动自由度)
- 解: H_2 、 O_2 分子的自由度分别为: $t = 3, r = 2$ 水分子自由度为: $t = 3, r = 3$, 由化学反应方程式

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$
$$\Rightarrow \frac{\Delta U}{U} = \frac{\frac{5}{2}RT(2+1) - \frac{6}{2}RT \times 2}{\frac{6}{2}RT \times 2} = 25\%$$

热学总结

在学习了热学之后，需要掌握的几个重要的概念

- 什么是准静态过程？
- 什么是可逆过程？
- 什么是理想气体？
- 什么是热力学第二定律的熵描述？

