

## 理论问题与实验探究合集（热力学）

一共 11 个理论问题或推导

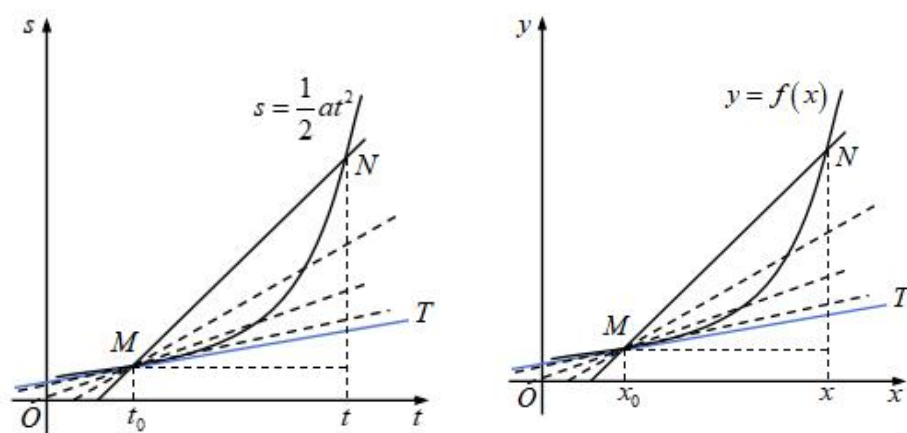
### 1. 瞬时速度的计算（极限的计算）

做自由落体运动的物体，下落距离  $L$  与下落时间  $t$  的平方成正比， $L = \frac{1}{2}gt^2$ ，其中  $g$  为

重力加速度. 物体下落  $t_0$  时，设有一个很小的时间增量  $\Delta t$ ，在时间间隔  $\Delta t$  内，物体的平均速度为

$$\bar{v} = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{\frac{1}{2}g(t_0 + \Delta t)^2 - \frac{1}{2}gt_0^2}{\Delta t} = \frac{1}{2}g(2t_0 + \Delta t)\frac{\Delta t}{\Delta t}$$

$\Delta t \rightarrow 0$  时，平均速度就是  $t_0$  时刻的瞬时速度，我们来计算这个瞬时速度，



可导函数  $y = f(x)$  在可导点  $x = x_0$  处的导数是函数曲线上该点处的切线的斜率

$$k = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} \quad (6)$$

如果函数  $y = f(x)$  是一条直线  $y = f(x) = x$ ，则 (6) 式变为

$$k = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{x - x_0}{x - x_0} \quad (7)$$

由于  $y = f(x) = x$  是一条直线，直线上的点  $x = x_0$  处的切线是直线本身，切线的斜率就是直线的斜率，而直线的斜率可以根据两点式计算，即可以用直线上任意不同的两点求出

$k = \frac{x_1 - x_0}{x_1 - x_0} = 1$ ，因此  $k = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{x - x_0}{x - x_0} = 1$ ，而根据切线的定义， $k = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{x - x_0}{x - x_0} = 1$  就是

$x = x_0$  时  $\frac{x - x_0}{x - x_0}$  的值, 由于函数符号  $y$  和自变量  $x$  可以用不同字母代替, 因此  $\frac{\Delta t}{\Delta t}$  在  $\Delta t = 0$  时等于 1.

## 2. 简谐运动微分方程的简单求解【高一】

在瞬时速度的计算(极限的计算)中, 我们看到位移函数  $y = f(t)$  对时间求导  $\frac{d}{dt} y = \frac{d}{dt} f(t)$ , 得到瞬时速度函数. 瞬时速度函数继续对时间求导, 即位移函数对时间的二次导数

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{d}{dt} y \right) = \frac{d}{dt} \left[ \frac{d}{dt} f(t) \right] \Leftrightarrow \frac{d^2}{dt^2} y = \frac{d^2}{dt^2} f(t), \text{ 将得到物体的加速度函数.}$$

简谐运动将涉及到二次导数.

频率和周期的关系

$$f = \frac{1}{T}$$

一种最普遍的周期运动称为简谐运动, 做简谐振动的物体称为谐振子.

一维情况下, 物体所受回复力为  $F_x = -kx$  的振动, 称为简谐振动.

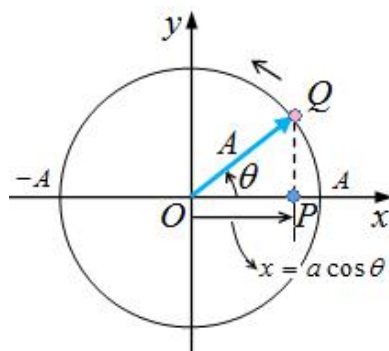
$$F_x = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

$$a = -\frac{k}{m} x$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{m} x = 0$$

利用初始条件求解微分方程可以得到简谐运动的位移随时间变化的解  $x = f(t)$ , 但是我们这里用一种简单方法来得到相同的解.



上图表示一质量为  $m$  的质点绕  $O$  点以角速度  $\omega$  沿逆时针方向做匀速圆周运动, 点  $P$  是质点运动到  $Q$  点时在  $x$  轴上的投影,  $x = A \cos \omega t$ , 随着  $Q$  点的运动, 其投影点  $P$  将在  $x$  轴的  $-A$  到  $A$  之间做周期性运动, 点  $P$  看起来很像是以  $O$  点为平衡点的弹簧振子, 我们知道弹

簧振子的运动是简谐运动，这样就求出简谐运动的运动方程为  $x = A \cos \omega t$ ，现在我们来分

析点 P 的运动情况，看看  $x = A \cos \omega t$  是否真的是简谐运动微分方程  $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$  的解。

由 P 点的坐标  $x = A \cos \omega t$ ，两端对时间求导得

$$\frac{dx}{dt} = -A\omega \sin \omega t$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -A\omega^2 \cos \omega t = -\omega^2 x$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega^2 x = 0$$

即得 P 点沿 x 轴方向的加速度

$$a = -\omega^2 x$$

这与简谐振动的定义相同，因此 P 点做简谐运动，运动方程为

$$x = A \cos \omega t$$

将其代入振幅为 A 的弹簧振子的运动学方程  $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$ ，得

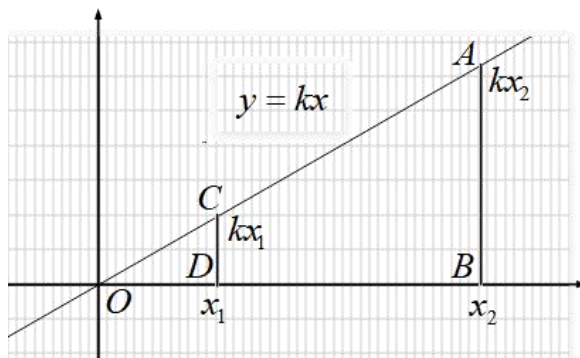
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \sqrt{\frac{m}{k}}, \quad f = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

将弹簧一端固定并沿光滑水平方向拉伸或压缩一个形变量  $x_1$ ，另一端固定一个质量为  $m$  的物体，物体受到的弹力为  $F = -kx$ ，物体在弹力作用下移动至弹簧形变量为  $x_2$  时，弹力所做的功

$$W_e = \int_{x_1}^{x_2} F dx = \int_{x_1}^{x_2} -kx dx = \frac{1}{2} kx_1^2 - \frac{1}{2} kx_2^2$$

式子  $\int_{x_1}^{x_2} -kx dx = -\int_{x_1}^{x_2} kx dx$  是求由函数曲线  $y = kx$  与 x 轴围成的面积，由于围成的是三角形，可以根据三角形面积公式计算，由下图可知，



$$W_e = \int_{x_1}^{x_2} F dx = \int_{x_1}^{x_2} -kx dx = \frac{1}{2} kx_1^2 - \frac{1}{2} kx_2^2$$

$\frac{1}{2} kx^2$  具有能量单位，我们将其定义为弹簧的**弹性势能**。弹簧弹性势能的改变量为末势能

$$U_{e2} = \frac{1}{2} kx_2^2 \text{ 减去初势能 } U_{e1} = \frac{1}{2} kx_1^2, \quad \Delta U_e = \frac{1}{2} kx_2^2 - \frac{1}{2} kx_1^2, \text{ 则}$$

$$W_e = \frac{1}{2} kx_1^2 - \frac{1}{2} kx_2^2 = -\Delta U_e$$

无论合外力是什么力，根据功能关系，都有合外力所做的功等于动能的变化量，

$$W = \Delta K = K_2 - K_1$$

这里合外力只有弹力，则有

$$W = K_2 - K_1 = W_e = \frac{1}{2} mv_2^2 - \frac{1}{2} mv_1^2 = \frac{1}{2} kx_1^2 - \frac{1}{2} kx_2^2 = U_{e1} - U_{e2}$$

$$K_2 - K_1 = U_{e1} - U_{e2}$$

$$K_2 + U_{e2} = K_1 + U_{e1}$$

$$\frac{1}{2} mv_2^2 + \frac{1}{2} kx_2^2 = \frac{1}{2} mv_1^2 + \frac{1}{2} kx_1^2$$

弹簧的弹性

一端系一质量为  $m$  的滑块的弹簧振子，弹簧因为形变而具有的势能与弹簧形变量的关系

$$U = \frac{1}{2} kx^2$$

整个系统的能量在弹簧的势能  $\frac{1}{2} kx^2$  与滑块的动能  $\frac{1}{2} mv^2$  之间震荡，总能量

$$E = U + K = \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} mv^2$$

滑块的运动方程是  $x = A \cos \omega t$ ，为了不失一般性，假设滑块有一个初相位，

$$x = A \cos(\omega t + \varphi)$$

其速度

$$v = -A\omega \sin(\omega t + \varphi)$$

则简谐振动的总能量

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} k A^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} m A^2 \omega^2 \sin^2(\omega t + \varphi) \\ &= \frac{1}{2} k A^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} m A^2 \frac{k}{m} \sin^2(\omega t + \varphi) \\ &= \frac{1}{2} k A^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} k A^2 \sin^2(\omega t + \varphi) \\ &= \frac{1}{2} k A^2 \end{aligned}$$

### 3. 用数学模型（波动函数）描述波的传播介质中介质粒子的运动

上面说到的振动（oscillation）十分重要，振动除了可以为很多现象建模外，还有一个重要作用，就是产生波动。

波是扰动的传播，有三种基本的波：机械波，电磁波和物质波。

机械波的传播需要介质，扰动使介质发生形变而产生弹性回复力。机械波传播能量和动量，但是不传递质量。常见的机械波有水波、声波。

电磁波与电场和磁场的震荡有关且传播不需要介质。常见的电磁波包括 x 射线，可见光，红外线等。物质波与质子，中子，电子等基本物质粒子有关。

这里主要讲机械波。读者需要知道波峰，波谷，波长，频率，周期，波速等基本概念，这里不一一叙述，波速

$$v = \frac{\lambda}{T} = \lambda f$$

此式适用于一切波。

介质的振动方向与波的传播方向垂直的称为横波，水波，绳波都是横波。振动方向与传播方向平行的波称为纵波，例如声波。

除了用周期，波速，振幅描述波，我们还可以用数学模型（波动函数）描述波的传播介质中介质粒子的运动，并利用波动函数计算任意时刻介质粒子的位置，速度，加速度。

如果质点在介质中做简谐振动，那么它会带动周围的点做简谐振动，以绳子为例，若使绳子的一端做简谐振动，这种振动将向绳子的另一端传播出去，在传播的过程中，绳子上的其他点都将以相同的频率和振幅跟随振源振动，这就是简谐振动产生波动的原理。

建立直角坐标系，设振源在坐标原点，该点的振动方程为

$$y(x=0, t) = A \cos \omega t$$

如果振源的振动向右传播，波速为  $v$ ，经过时间  $t$  后，振源的波动向右移动了  $vt$  距离，根据函数图像“左加右减”的平移规律，在  $x = vt$  距离处波动为

$$y(x, t) = A \cos \left[ \omega \left( t - \frac{x}{v} \right) \right]$$

也就是说，经过时间  $t$ ，距离原点  $vt$  处的质点的振动情况与坐标原点处在  $t - \frac{x}{v}$  时刻前的振动相同。做变换，有

$$y(x, t) = A \cos \left( \omega t - 2\pi f \frac{x}{v} \right)$$

$$y(x, t) = A \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)$$

设  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ，称为波数， $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ ,  $\lambda f = \frac{2\pi f}{k}$ ,  $v = \frac{\omega}{k}$  有

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t)$$

考虑  $t=0$  时质点的初始条件不是  $x=+A, v=0$ ，有一个初相位，则简谐波（简谐运动产生的波）的一般方程为

$$y(x, t) = A \cos(kx - \omega t + \phi)$$

对  $t$  求导可得  $x$  处质点沿  $y$  方向的瞬时速度，

$$\begin{aligned} v_y &= \frac{\partial y(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [A \cos(kx - \omega t + \phi)] \\ &= \omega A \sin(kx - \omega t + \phi) \end{aligned}$$

加速度

$$\begin{aligned} a_y &= \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} [\omega A \sin(kx - \omega t + \phi)] \\ &= -\omega^2 A \cos(kx - \omega t + \phi) \\ &= -\omega^2 y(x, t) \end{aligned}$$

$t$  不变在  $x$  处对  $x$  求一阶导数，

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} [A \cos(kx - \omega t + \phi)] = -Ak \sin(kx - \omega t + \phi)$$

表示  $t$  时刻波函数在  $x$  处的斜率.继续求二阶偏导数

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [-A \sin(kx - \omega t + \phi)] = -Ak^2 \cos(kx - \omega t + \phi)$$

则

$$\begin{aligned} \frac{\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}}{\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2}} &= \frac{-\omega^2 A \cos(kx - \omega t + \phi)}{-Ak^2 \cos(kx - \omega t + \phi)} \\ &= \frac{\omega^2}{k^2} = v^2 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial t^2}$$

此式称为线性波动方程，是物理学和工程领域最重要的方程之一。

#### 4. 温度计的工作原理：热力学第零定律

两个物体紧密接触时，允许各自从对方吸收能量，并最终达到没有能量传递的状态，此时两个物体达到热平衡.即便没有相互接触，当使其相互接触时，如果彼此没有能量传递，我们也说两个物体处于热平衡.两个物体接触时间足够长的话，通常最终会到达热平衡.因此，处于热平衡的两个物体之间没有能量交换.

如果物体 A 与 B 处于热平衡，而 B 与 C 处于热平衡，那么 A 与 C 就处于热平衡.这就是热力学第零定律.如果 A 是温度计，那么 A 测量了 B 的温度（与 B 达到热平衡）后与 C 接触时，不会与 C 有热交换，温度将保持不变.

一个温度计测量它本身的温度，通过热平衡的概念和热力学第零定律，我们才说温度计测量其他物体的温度，以及两个物体具有相同的温度.

任何随温度的变化而连续变化且可以再次重复的物体性质，都可以用来制作温度计.例如许多物体的体积随温度变化，我们用这个性质制作酒精和水银温度计.电阻，颜色，红外辐射等都可以用来制作温度计.摄氏温度以标准大气压下冰水的温度为  $0^{\circ}\text{C}$ ，沸水的温度为  $100^{\circ}\text{C}$ .

#### 5. 将物体表面截出一个圆形的孔，温度升高时这个孔是缩小还是扩大了？

大部分物质在通常情况下，其膨胀方向没有明确地限制，也就是向各个方向膨胀的可能性是相同的，即固体的各向同性性，因此温度变化导致固体尺寸向各个方向都有改变，所以只是大小发生了变化，各部分的形状比例没有变化.

将物体表面截出一个圆形的孔，温度升高时这个孔是缩小还是扩大了呢？是扩大了，因为我们截下来的圆形是膨胀了的，当将其放到圆孔时，物体上的圆孔要扩大了才放得下.

#### 6. 推导气体分子的平均动能并理解气体分子的平均动能只与绝对温度有关，与气体分子的质量、气体的压强等都没有关系【高一】

#### 7. 计算气体分子的平均速度【高一】

#### 8. 理解道尔顿的分压定律【高一】

#### 9. 计算单原子气体分子之间碰撞前的距离，以及碰撞间隔时间【高一】

气体“gas”的本意是混乱，由于气体由大量运动且随机碰撞的分子组成，所以这个词使用得十分恰当.通常情况下，气体分子之间的距离比固体和液体原子或分子间距离大，也比气体分子大很多，导致气体分子之间除了相互碰撞外，其他时间彼此间的相互作用力都可以忽略不计.而且温度高于沸腾温度时，气体会膨胀到占有所有可能的空间.相反，固体和液体分子或原子间距离较近，相互间受到彼此作用力的限制.

波义耳的实验表明，温度和气体分子数不变时，气体的绝对压强与体积成反比.

$$p \propto \frac{1}{V}$$

查理斯的实验表明，压强和气体分子数不变时，体积与绝对温度成正比.

$$V \propto T$$

盖·卢萨克实验表明，体积和分子数一定时，压强和绝对温度成正比，

$$p \propto T$$

这三个关系式可以合并为 1 个，

$$pV \propto T$$

$$pV = Nk_B T$$

这个公式在低密度，高于沸点温度时，适用于所有气体，比例系数恒定不变，我们称这种限制条件下的气体为理想气体. $k_B$  称为玻尔兹曼常数.如果将气体密封，使  $N$  不变，则  $pV / T$

为常数.

$$pV = \frac{N}{N_A} N_A k_B T$$

$$pV = nRT$$

我们已经知道压强是压力除以面积，温度用温度计测量.但是现在，我们要使用气体动力学理论，即将气体的宏观物理量（例如压强，温度）与气体分子的运动联系在一起的理论来对这两个概念做更深入的理解.首先对理想气体的分子做 2 个假设：

1. 气体分子的数量  $N$  非常大，且所有分子都相同并具有质量  $m$ .
2. 分子遵守牛顿运动定律，且随机地、各向同性地连续运动.各向同性就是运动方向没有偏好，向任意方向运动的可能性都是一致的.

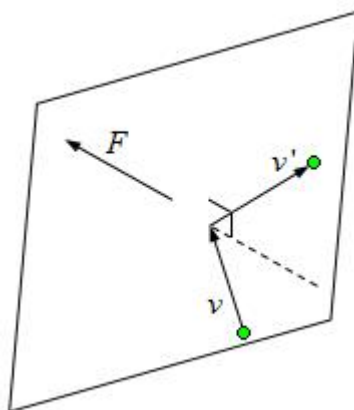
为了推导出理想气体定律以及微观量（例如典型分子的能量）和宏观量（例如温度）之间的联系，我们分析刚性容器中的理想气体，对此再做两个进一步的假设：

3. 分子比它们之间的平均距离小得多，因此分子的总体积比容器（体积为  $V$ ）的体积小得多.换句话说，一摩尔气体分子的体积与容器中一摩尔气体的体积相比可以忽略不计.
4. 分子与容器壁以及分子彼此之间发生完全弹性的碰撞.对它们的其他作用力，包括重力和范德华力都可以忽略不计.

分子之间的碰撞不会出现在理想气体定律的推导中.它们也不会干扰推导，因为以随机速度运动的分子之间的碰撞会产生新的随机速度.此外，如果容器中气体分子的速度最初不是随机且各向同性的，那么分子碰撞会使它们随机且各向同性.

我们再更进一步做一些假设来简化计算，但不影响结果.首先，将容器设为矩形容器.其次，首先考虑单原子气体，这些气体的分子由单个原子组成，例如氦.然后，可以假设原子除了平移动能之外没有其他能量；例如，既没有旋转能量，也没有振动能量.（稍后，我们讨论此假设对实际单原子气体的正确性，但是省去考虑双原子和多原子气体的假设.）

下图显示了一个气体分子与容器壁的一次碰撞，根据牛顿第三定律，分子对壁施加了力的作用.这些碰撞是气体中压强的来源.随着分子数量的增加，碰撞次数增加，压强也随之增加.类似地，如果分子的平均速度较高，则气体压强也较高.



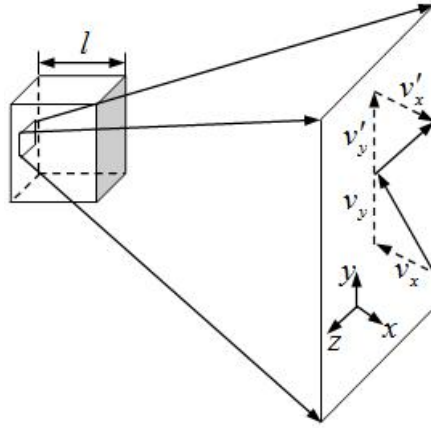
当分子与容器壁碰撞时，其垂直于壁的动量分量将反转.一个力将作用在壁上，产生压强.

在容器中的气体中，分子运动的随机性导致在给定时间内分子与壁的任何部分的碰撞次数发生波动.比如某个 10 秒内碰撞次数是 100 次，另一个 10 秒内碰撞次数可能是 90 次.但是，由于大量分子在短时间内与壁碰撞，因此我们在一个时间段内在某个面上测量到的碰撞次数比平均水平波动小，通常是无法观察到的.



计算分子在容器壁上施加的力的平均值让我们得到理想气体的定律,并得出温度与分子动能之间的联系.(实际上,我们将取两个平均值:一个是随着时间的推移以获得给定速度下一个分子所施加的平均力,另一个是获得具有不同速度的分子所施加的平均力.)这种方法由丹尼尔·伯努利(Daniel Bernoulli)(1700–1782)给出.

下图显示了一个装满气体的容器,和放大的气体分子与容器壁的弹性碰撞(分解成多个分量)图.我们假设与气体中的其余部分分子相比,一个分子较小,可以忽略与其他分子的相互作用.在这些条件下,理想气体定律在实验上是有效的.因为我们还假设壁是刚性的,并且粒子是点,所以碰撞是弹性的(根据能量守恒,粒子的动能没有转化为其他能量).因此,分子的动能保持恒定,因此其速度和动量大小也保持恒定.这个假设并不总是正确的,但是这一节其余部分的结果也可以在使分子与壁交换能量和动量的情况下获得.



容器中的气体在其壁上施加向外的压力.与刚性壁碰撞的分子在  $x$  方向上的速度和动量反转了.该方向垂直于容器壁.它在  $y$  和  $z$  方向上的速度和动量分量不变,这意味着没有力平行于这两个方向的容器壁.

如果分子在  $x$  方向上的速度发生了反转,它的动量将从  $-mv_x$  变到  $mv_x$ , 动量的改变量为

$\Delta mv = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$ . 根据冲量定理, 第  $i$  个气体分子受到的力

$$F_i = \frac{\Delta P_i}{\Delta t} = \frac{2mv_{ix}}{\Delta t}$$

只有当气体分子与容器壁碰撞时,容器壁与气体分子之间才有相互作用力,在极短的碰撞时间内,相互作用力很大,但是这个力不是我们要寻找的力,我们寻找的是平均作用力,因此我们使用一个时间间隔  $\Delta t$ , 即我们期望找到一个碰撞所需的时间,作为碰撞的平均时间.令  $l$  为容器沿  $x$  方向的长度,那么  $\Delta t$  就是气体分子通过容器并返回所需的时间,走过的路程为  $2l$ , 速度大小为  $v_x$ , 则

$$F_i = \frac{2mv_{ix}}{\Delta t} = \frac{2mv_{ix}}{2l/v_{ix}} = \frac{mv_{ix}^2}{l}$$

这是一个气体分子对容器壁施加的力,容器内所有气体分子对容器壁施加的力

$$F = \sum_{i=1}^N F_i = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

采用平均值的定义,

$$F = N \frac{m}{l} \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \right) = N \frac{m \bar{v}_{ix}^2}{l}$$

总的平均速度

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$$

我们已经假设各向同性，因此 3 个方向的平均值是相等的，

$$\bar{v}^2 = 3\bar{v}_{ix}^2$$

$$F = N \frac{m \bar{v}^2}{3l}$$

对容器壁的压强

$$p = \frac{F}{A} = N \frac{m \bar{v}^2}{3lA} = \frac{Nm \bar{v}^2}{3V}$$

$$pV = \frac{1}{3} Nm \bar{v}^2$$

代入  $pV = Nk_B T$  得

$$\frac{1}{3} Nm \bar{v}^2 = Nk_B T$$

每个气体分子的平均动能

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

这就是每个气体分子的平均动能.注意这个方程与气体分子的质量、气体的压强等都没有关系，只与绝对温度有关.如果具有非常不同的分子质量的氢气和氙气处于相同的温度，则这些分子具有相同的平均动能.

热力学系统的内能是所有分子或原子的机械能之和，对于单原子理想气体，根据前面的假设，这些气体分子的能量都是平移运动的动能，因此内能为  $E_{\text{int}} = N\bar{K}$ ，

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} Nk_B T$$

通常也使用摩尔量

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nRT$$

根据  $\bar{K} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T$ ，一个气体分子的均方根速度

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

根据麦克斯韦-玻尔兹曼理想气体速度分布函数可知，均方根速度不是平均速度或最可能的的气体分子速度，但是它提供了一个简单地估计分子速度的方法，使用摩尔质量，有

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$\text{备注: } pV = \frac{N}{N_A} N_A k_B T, \quad pV = nRT$$

我们使用的是原子而不是将其看做质点，这就存在一个问题，假如原子旋转，就具有旋转动能，则是否会改变我们的推导结果？这需要用到量子力学，在量子力学中，旋转动能只具有离散值，且最小值与转动惯量成反比，原子半径通常小于  $10^{-14} \text{ m}$ ，因此，对于任何可达到的温度，原子的最小旋转能量远大于  $\frac{1}{2} k_B T$ ，可用的能量不足以使原子旋转。

20°C时，氮气分子的均方根速度计算如下： $T = (20.0 + 273) \text{ K} = 293 \text{ K}$

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{2(14.0067 \times 10^{-2} \text{ kg/mol})}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\bar{K} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} (1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K}) = 6.07 \times 10^{-21} \text{ J}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(293 \text{ K})}{4.65 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 511 \text{ m/s}$$

如果气体占据了所有可以被它占用的体积，其产生的压强称为该气体的分压.如果两种或多种气体混合，由于分子之间的碰撞，它们将达到热平衡.从上面的动力学理论可知，当气体具有相同的温度时，它们的分子具有相同的平均动能.因此，每种气体分别遵守理想气体的定律，并在容器壁上施加与单独使用时相同的压强.因此，在气体混合物中，假设气体是理想气体且各组成部分之间没有化学反应，总压强是组成气体的分压的总和.在英国科学家约翰·道尔顿（John Dalton，1766 - 1844）提出该定律之后，该定律被称为**道尔顿的分压定律**.

在处于热平衡状态的混合理想气体中，每一种气体分子的数量与各自的分压成正比.这一结论是通过应用下面的理想气体定律的形式得到的

$$\frac{p}{n} = \frac{RT}{V}$$

一个人肺部氧气的分压对生命和健康十分重要，呼吸的气体中如果氧气的分压低于 0.16 个标准大气压，会阻碍协调和判断，特别是在不适应高海拔的人群中.较低的氧气分压会产生更严重的影响.低于 0.06 个标准大气压的局部压力可能会很快致命，即使将人员救出也可能造成永久性伤害.但是，就像屏住呼吸一样，需要呼吸的感觉更多是由血液中高浓度的二氧化碳引起的，而不是由低浓度的氧气引起的.因此，如果在一个小房间或壁橱中充满了低氧气浓度的空气，则可能是因为其中存储了一些压缩气体的泄漏气瓶，使人不会感到“窒息”的感觉，并且可能会抽搐或失去知觉而没有注意到任何异常。

现在来考虑气体分子间的碰撞，首先计算平均自由程  $\lambda$ ，即与其他分子碰撞前一个分子的平均移动距离，以及平均自由时间  $\tau$ ，即碰撞间隔的平均时间.如果假设所有分子都是半径为  $r$  的球体，则一个分子与另一个分子的中心距离小于  $2r$  时将发生碰撞，且对于一个气体分子，发生碰撞的横截面积为  $4\pi r^2$ ，随着分子的运动，其轨迹为一条横截面积为  $4\pi r^2$  的圆柱体，因此平均自由程  $\lambda$  就是指在这个长度为  $\lambda$ ，横截面积为  $4\pi r^2$  的圆柱中，其他分子

的预期数量为 1.如果我们暂时忽略其他分子，则预期的分子数量是分子密度  $N/V$  乘以圆柱的体积，即

$$(N/V)4\pi r^2 \lambda = 1$$

$$\lambda = \frac{V}{4\pi r^2 N}$$

考虑所有分子的运动会使计算困难得多，但是唯一的变化是一个参数  $\sqrt{2}$ ，

$$\lambda = \frac{V}{4\sqrt{2}\pi r^2 N}$$

带入理想气体方程  $V/N = k_B T/p$ ，

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p}$$

平均自由时间  $\tau$  只需要除以均方根速度，

$$\tau = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p v_{rms}}$$

氩原子 (39.9 g/mol) 在 0°C 和 1 个标准大气压下 ( $1.70 \times 10^{-10}$  m)

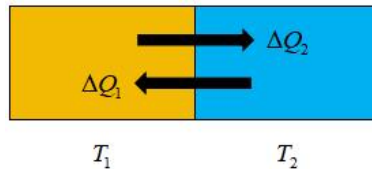
$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{4\sqrt{2}\pi (1.70 \times 10^{-10})^2 \times (1.0 \times 10^5)} = 7.34 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\lambda = \frac{k_B T}{4\sqrt{2}\pi r^2 p v_{rms}} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 273}{4\sqrt{2}\pi (1.70 \times 10^{-10})^2 \times (1.0 \times 10^5) \times 413} = 1.76 \times 10^{-10} \text{ s}$$

可见气体分子碰撞频率非常高.

## 10. 热力学熵的定义

19 世纪初，科学家和工程师试图利用最近开发的气体体积、温度和压力相互关联的理论来了解蒸汽机和热机的特性.最终，这些工程师发现，热量总是从较高的温度流向较低的温度，如果没有外部功的输入，反过来是不可能的.



上图是发生热交换且与外界隔离开的系统， $T_1$  和  $T_2$  是左右系统的温度， $\Delta Q_1$  和  $\Delta Q_2$  是加到

左右系统的热量，19 世纪的科学家观察到，当  $T_1 > T_2$  时， $\Delta Q_1 < 0$  和  $\Delta Q_2 > 0$ ，当  $T_1 < T_2$

时， $\Delta Q_1 > 0$  和  $\Delta Q_2 < 0$ .1865 年，鲁道夫·克劳修斯 (Rudolf Clausius) 试图模拟这些系统中

发生的事情,引入了一个新的物理量和一个新定律来解释从一个温度到下一个温度传递或者说转移的东西到底是什么.他首先指出,任何热量  $\Delta Q$  传递到系统或从系统传递出去(用  $\Delta Q$  的正负号定义传递的方向)都与熵的增加有关

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

其中  $T$  是发生这种转移时的温度.之后,他提出了热力学第二定律:

孤立系统(即不与周围环境交换物质或能量的系统)的熵要么增加,要么保持不变.这样一个孤立系统的熵永远不减少.

热量从高温流向低温的原因解释如下.考虑上图 1 和熵的公式  $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$  所示的热变化,图中系统的总熵变化量为

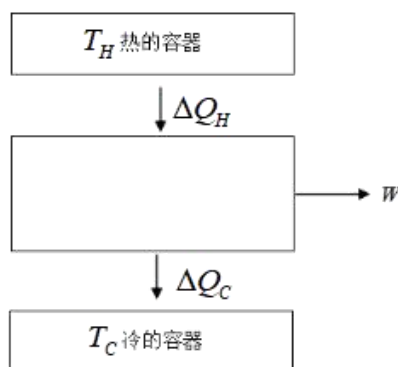
$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2}$$

对于一个孤立的系统,没有热量进入或离开系统.也就是说,系统的总热量变化为零:

$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$ .因此,对于某些  $\Delta Q$ ,我们可以定义  $\Delta Q_1 = \Delta Q$  和  $\Delta Q_2 = -\Delta Q$ ,可以得出

$$\Delta S_{\text{tot}} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta Q$$

克劳修斯研究了卡诺热机操作循环过程,热机是工作在两个不同储热器之间的理想机器,它从温度为  $t_1$  的储热器获取热量做功,再将余热排到温度为  $t_2$  的较低温储热器,如下图所示.



卡诺热机的效率

$$\eta = \frac{W}{\Delta Q_H} = \frac{\Delta Q_H - \Delta Q_C}{\Delta Q_H} = 1 - \frac{\Delta Q_C}{\Delta Q_H}$$

对于理想热机的卡诺循环,效率也可根据温度变化写为

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

从而

$$1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{\Delta Q_C}{\Delta Q_H}$$

$$\frac{\Delta Q_H}{T_H} = \frac{\Delta Q_C}{T_C}$$

$$1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H},$$

$$\frac{Q_C}{T_C} = \frac{Q_H}{T_H}, \text{ or } \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_H}{T_H} = 0$$

注意，上图是从温度为  $T_H$  的储热器流出温度为  $T_H$ 、热量为  $\Delta Q_H$  的热量，流出这部分热之后，原来的储热器温度依然是  $T_H$ ，只是热量减少了。同理，温度为  $T_C$  的低温储热器里，流入温度为  $T_C$  的热量  $\Delta Q_C$ ，总热量增加，但是温度不变。

理想的卡诺循环是**可逆循环**，

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-\Delta Q_H}{T_H} + \frac{\Delta Q_C}{T_C} = -\frac{\Delta Q_H}{T_H} + \frac{\Delta Q_C}{T_C} = 0$$

公式中的  $\Delta Q_H$  的符号为负，因为热的容器是高温，是热量流失。

可见**可逆循环**在热传递过程中熵不变。

理想的卡诺循环是**可逆循环**，但是对于现实中的**不可逆循环**，克劳修斯给出了一个例子，如果 10 J 的热量从 350 K（K 是热力学温度的单位）的物体流到 300 K 的较冷物体，注意，此情况不是热机，只是自然界中温度从高温物体传递到低温物体，则有

$$\frac{10}{350} < \frac{10}{300}, \frac{\Delta Q}{T_H} < \frac{\Delta Q}{T_C}$$

（注意上述过程只有绝对温度才成立）

从而随着热量从高温物体传递到低温物体，系统的总熵

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{-10}{350} + \frac{10}{300} = \frac{-6}{210} + \frac{7}{210} = \frac{1}{210} > 0$$

合并可逆和不可逆循环，我们有

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0$$

这就是热力学第二定律。

对于温度不一定恒定的任意可逆转变，系统的熵变化是通过修改来定义的  $\Delta S = \Delta Q/T$ ，想象一下，一个系统以小而离散的步骤从状态 A 转换到状态 B。与这两个状态相关的温度分别为  $T_A$  和  $T_B$ 。在转变的每个步骤中，系统在一定温度  $T_i$  下可逆地交换热量  $\Delta Q_i$ 。这可以通过实验将系统与大量不同温度的储热器热接触来实现。每一步的熵变化为  $\Delta S_i = \Delta Q_i/T_i$ 。系统熵

将系统与大量不同温度的储热器热接触来实现。每一步的熵变化为  $\Delta S_i = \Delta Q_i/T_i$ 。系统熵

的净变化为

$$\Delta S = S_B - S_A = \sum_i \Delta S_i = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}$$

求  $\Delta S_i \rightarrow 0$  的极限，离散的和变为积分，

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

#### 11. 玻尔兹曼常数的推导（玻尔兹曼熵），知道玻尔兹曼熵的意义

根据热力学第一定律：物体内能的增加等于物体吸收的热量和对物体所做的功的总和. 系统内能的变化

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

对于微小的变化，

$$dU = dQ + dW$$

气体对外做功  $dW = -Fds = -pAds = -pdV$ ，因此

$$dU = dQ - pdV$$

根据熵的定义  $dS = dQ/T$ ，

$$dU = TdS - pdV$$

原体积为  $V_i$ ，在更小的体积  $V_f$  中找到一个气体分子的概率与体积成正比，

$$\frac{V_f}{V_i}$$

在  $V_f$  中找到  $N$  个气体分子的概率是找到每 1 个分子的概率的乘积

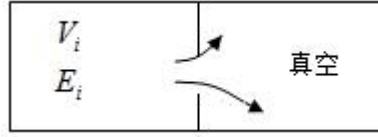
$$\left( \frac{V_f}{V_i} \right)^N$$

$$probability = p = \frac{W_f}{W_i} = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^N$$

$W$  表示微观状态数，取对数得

$$\ln \frac{W_f}{W_i} = N \ln \frac{V_f}{V_i}$$

想象一个**绝热容器**内密封的理想气体，体积为  $V_i$ ，能量为  $E_i$ ，现在在容器壁开一个孔，让气体自由进入外面的真空腔内，达到平衡状态后，气体均匀分布在两个腔中，如图所示。



设两个空腔的体积为  $V_f$ ，由于在这个过程中总能量不变，末状态的体积更大，但是温度和初态相同，因此这是一个**等温膨胀**过程，由理想气体的热力学第一定律

$$dU = dQ - pdV$$

可得

$$dU = dQ - pdV = 0$$

$$dQ = pdV$$

再由熵  $dS = \frac{dQ}{T}$ ，得

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

理想气体状态方程  $pV = nRT$ ，得

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

两端积分得

$$\Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \frac{N}{N_A} R \ln \frac{V_f}{V_i} = kN \ln \frac{V_f}{V_i} = k \ln \frac{W_f}{W_i} = k \ln W_f - k \ln W_i$$

则

$$S = k \ln W$$

其中  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ，为了纪念玻尔兹曼，我们把它称为玻尔兹曼常数。

根据玻尔兹曼熵公式，熵越大， $W$  也就越大，即微观态数越多，也就是说，分子可以处在更多的微观状态。从宏观上看，整个系统就越混乱越无序。由此，我们可以看出熵的微观意义：熵是分子运动或排列混乱程度的衡量尺度，或者说，熵是系统内分子热运动无序性的量度。

玻尔兹曼熵公式直接沟通了热力学系统的宏观与微观之间的关联，并对热力学第二定律进行了微观解释。原来，热力学第二定律仅仅表明，如果没有外界的干涉，一个孤立的系统总是会越来越混乱。正像懒人的房间，如果没有人替他收拾打扫，只会越来越杂乱下去，决不会自然变得整齐起来。