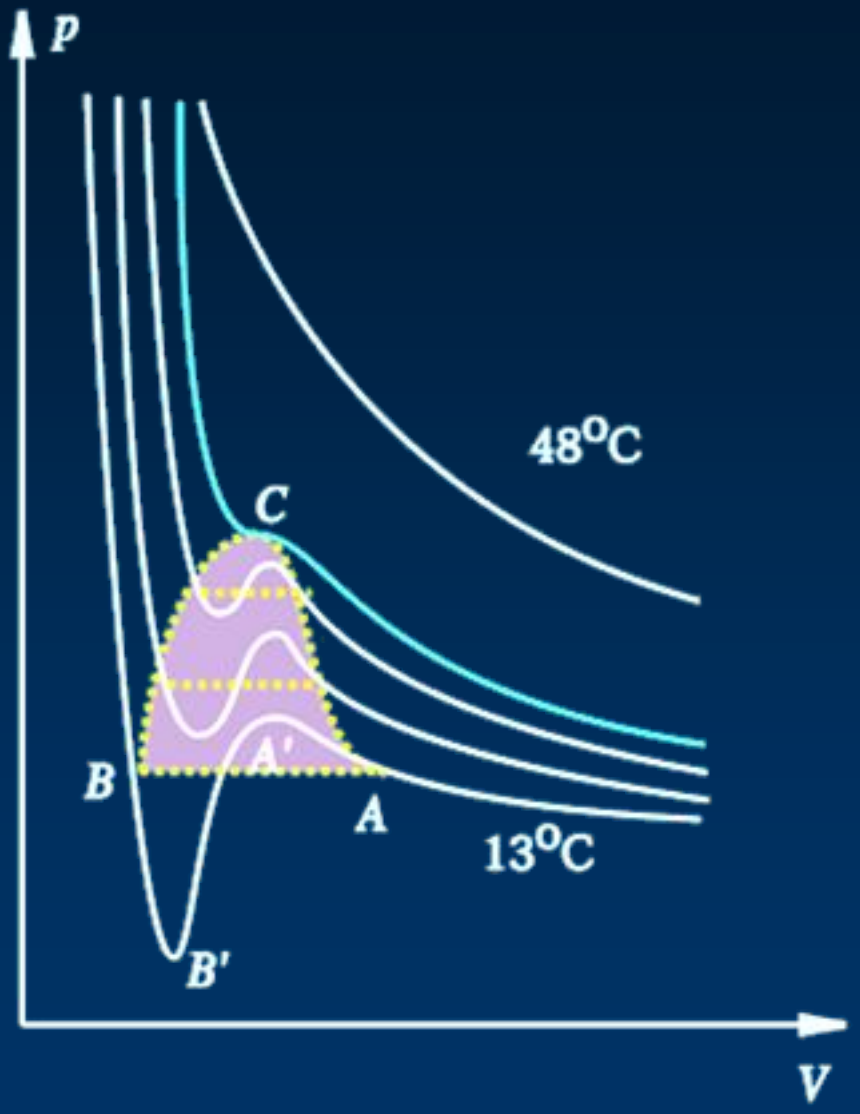
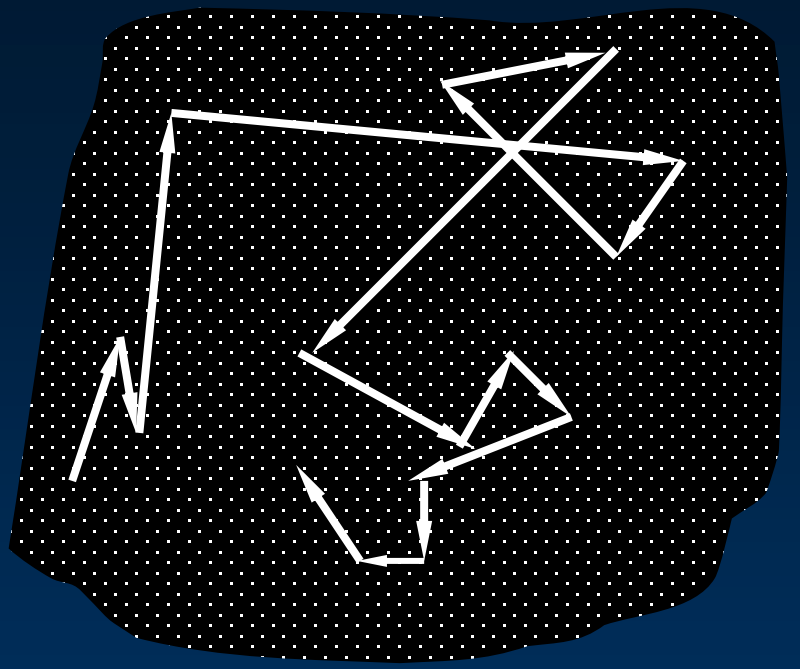
三、范德瓦尔斯等温线

- 从图中看出范德瓦尔斯等温线与实际气体等温线颇为相似。
- 在临界等温线以上，二者很接近，并且温度愈高二者愈趋于一致。但在临界等温线以下，二者却有明显的区别。
- 尽管范德瓦尔斯方程能较好地反映实际气体的性质，但其仍不完善。



12-7 理想气体的平均自由程

个别分子间的碰撞是偶然事件，大量分子间的碰撞遵从**确定的统计规律**。



一、碰撞频率

碰撞模型： 分子是直径为d的刚性小球，碰撞为完全弹性碰撞。

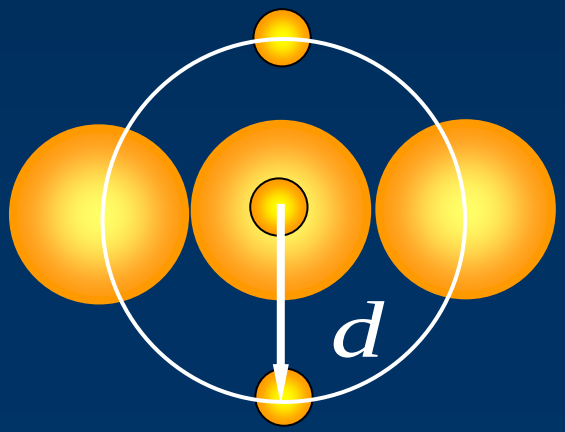
分子有效直径d定义：

碰撞过程中两分子质心间最小距离的平均值

分子的碰撞截面 $\sigma = \pi d^2$

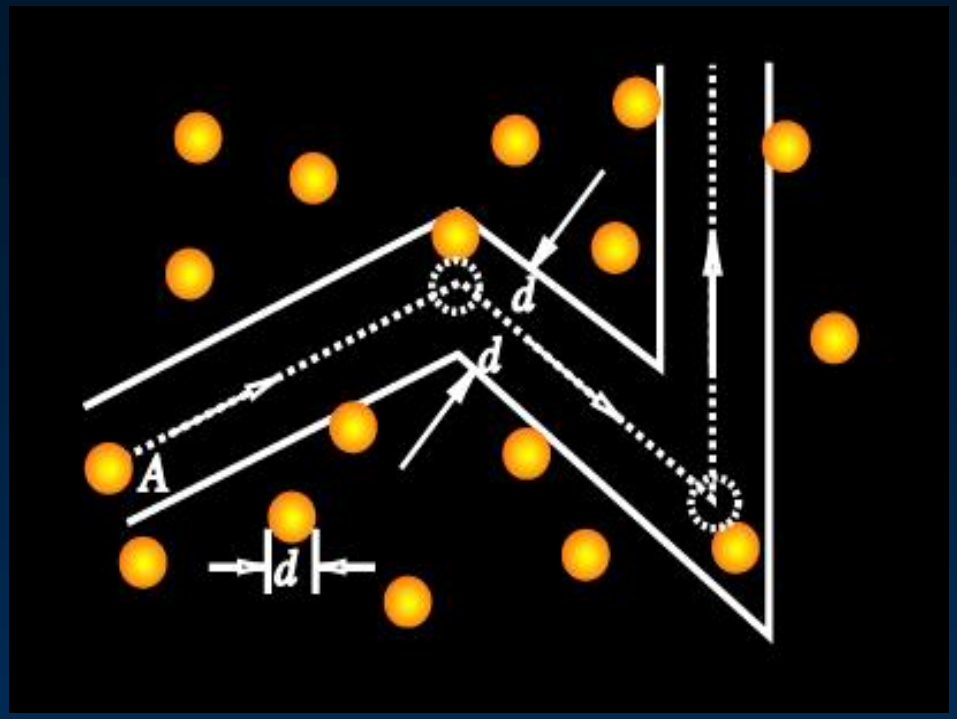
平均碰撞频率 $\overline{Z}$

若一分子以平均相对速率$\overline{u}$运动，其它分子看作静止。



分子 A 在 Δt 时间内与其它分子碰撞的次数在数值上等于落入**圆柱体内的分子数**

$$n\pi d^2\bar{u}\Delta t$$



平均碰撞频率为

$$\bar{Z}=\frac{n\pi d^2\bar{u}\Delta t}{\Delta t}=n\pi d^2\bar{u}$$

考虑到所有分子实际上都在运动，则有 $\bar{u}=\sqrt{2}\bar{v}$

所以 $\bar{Z}=\sqrt{2}\,n\pi\, d^2\bar{v}$

说明

在标准状态下，各种气体分子的平均碰撞频率的数量级约为 $10^9\ s^{-1}$，平均自由程的数量级约为 $10^{-7}\sim 10^{-8}\ m$ 。

例1：估算氢气分子在标准状态下的平均碰撞频率

解：在标准状态下，有

$$\bar{v} \approx 1.70\times10^{3}\ \mathrm{m/s} \qquad n \approx 2.7\times10^{25}\ \mathrm{m^{-3}}$$

对氢气分子取 $d \approx 2\times10^{-10}\ \mathrm{m}$，**则**

$$\bar{Z} \approx 7.95\times10^{9}\ \mathrm{s^{-1}}$$

常温常压下，一个分子在一秒内平均要碰撞几十亿次，可见气体分子之间的碰撞是多么的频繁！

二、分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$

分子连续两次碰撞之间自由运动的平均路程——平均自由程。

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

若用 *P*、*T* 表示

$$p=nkT$$

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

$$\bar{Z}=4d^2 p\sqrt{\frac{\pi}{\mu kT}}$$

分子按自由程的分布

自由程介于 $x \to x+\mathrm{d}x$ 区间的分子数为

$$\mathrm{d}N=\frac{1}{\bar{\lambda}}N_0 e^{-\frac{x}{\bar{\lambda}}}\mathrm{d}x$$

例： 氢气分子在标准状态下的平均自由程为

$\bar{v}\approx 1.70\times 10^3 m/s$　　$d\approx 2\times 10^{-10} m$

$n\approx 2.7\times 10^{25}/m^3$　　$\bar{Z}\approx 7.95\times 10^9/s$

$\bar{\lambda}=2.14\times 10^{-7} m$

约为氢气分子直径的1000倍！

例2： 真空管的线度为10^{-2} m，其中真空度为 1.33×10^{-3}Pa。设空气分子的有效直径为 3×10^{-10} m。

求： 27℃时单位体积内空气分子数、平均自由程、平均碰撞次数?

解： 由气体的状态方程，有

$$n=\frac{p}{kT}=\frac{1.33\times10^{-3}}{1.38\times10^{-23}\times300}=3.21\times10^{17}\,\mathrm{m}^{-3}$$

$$\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi(3\times10^{-10})^2\times3.21\times10^{17}}=7.79\ \mathrm{m}$$

在这种情况下，气体分子之间很少发生碰撞，只是不断地碰撞真空管壁，因此，气体分子平均自由程应该是容器的线度。即 $\bar{\lambda}=10^{-2}\,\mathrm{m}$

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}=468.7\,\mathrm{m/s}\qquad \bar{Z}=\frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}}=4.68\times10^{4}\,s^{-1}$$

12-8 热力学第二定律 熵

一、分子在容器中的分布

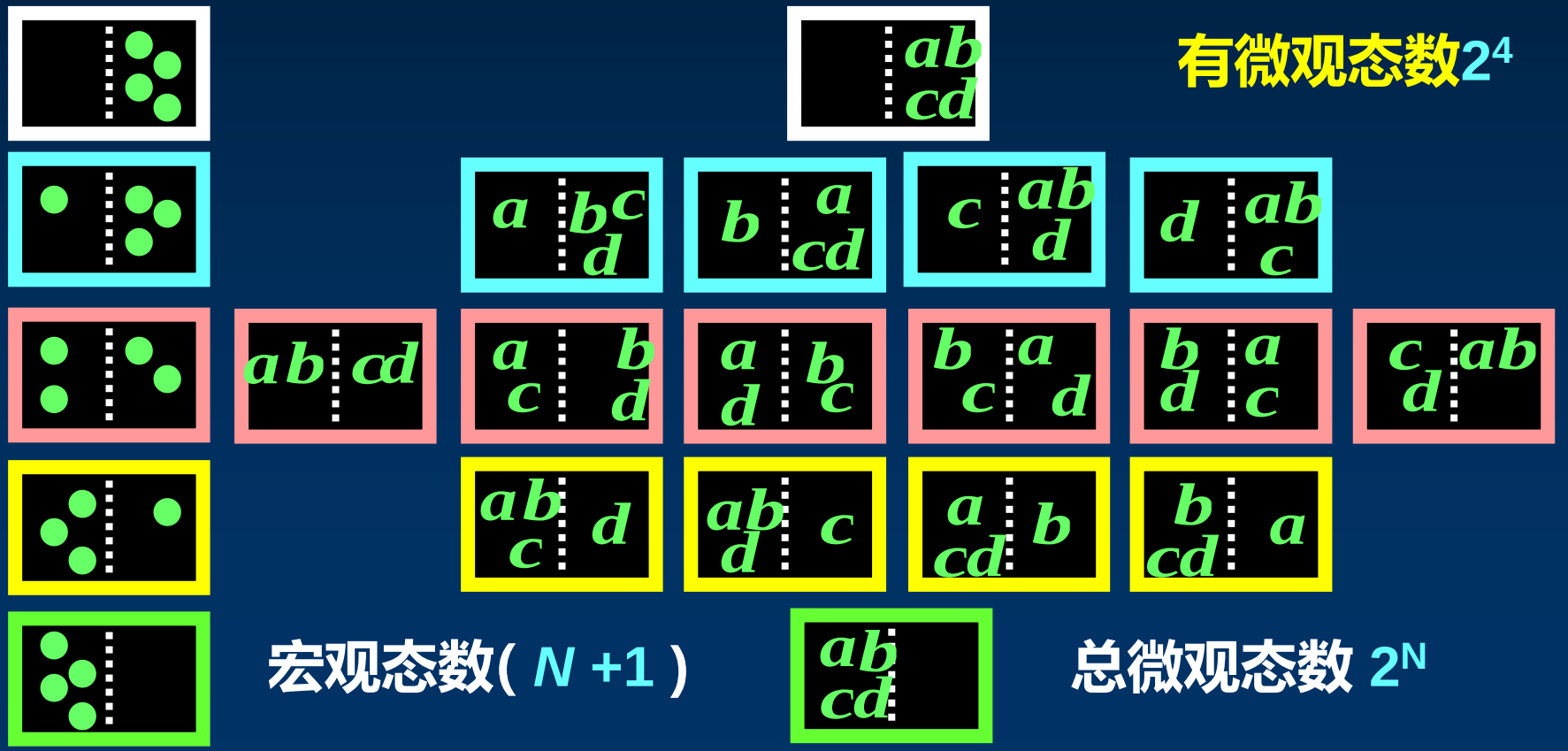
1. 宏观态与微观态

有5种宏观态

4个分子*a,b,c,d*，在容器左边情形共五种，即 $n=0,1,2,3,4$

每种叫一个分布，在容器中的分配有16 种可能

有微观态数2^4



各宏观态包含一定的微观态数，用 $\Omega(n)$ 表示左边有 n 个分子宏观态对应的微观态数。

$$\begin{cases}\Omega(0)=\Omega(4)=1\\ \Omega(1)=\Omega(3)=4\\ \Omega(2)=6\end{cases}$$

2. 等几率假设

(1) 每个分子在左右两边概率相等 $p=\frac{1}{2}$

(2) 每个微观态出现的概率相等。

例：对4个分子系统，总微观态2^4，各微观态出现的概率 $(\frac{1}{2})^4$

N 个分子系统，总微观态数2^N，各微观态出现的概率 $\omega=\frac{1}{2^N}$

(3) 某宏观态出现的概率与该宏观态对应的微观态数成正比

一个分布(宏观态)出现的概率：

$$P(n)=\Omega(n)\cdot\omega \quad P(0)=P(4)=\frac{1}{16} \quad P(1)=P(3)=\frac{4}{16}$$



出现几率最大的分布(宏观态)叫**最可几分布**

3. 系统的微观态满足相乘法则

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \times \cdots \times \Omega_i \cdots \times \Omega_n$$

20个分子在容器左右的位置分布　　总微观态数 $\Omega = (2^4)^5 = 2^{20}$

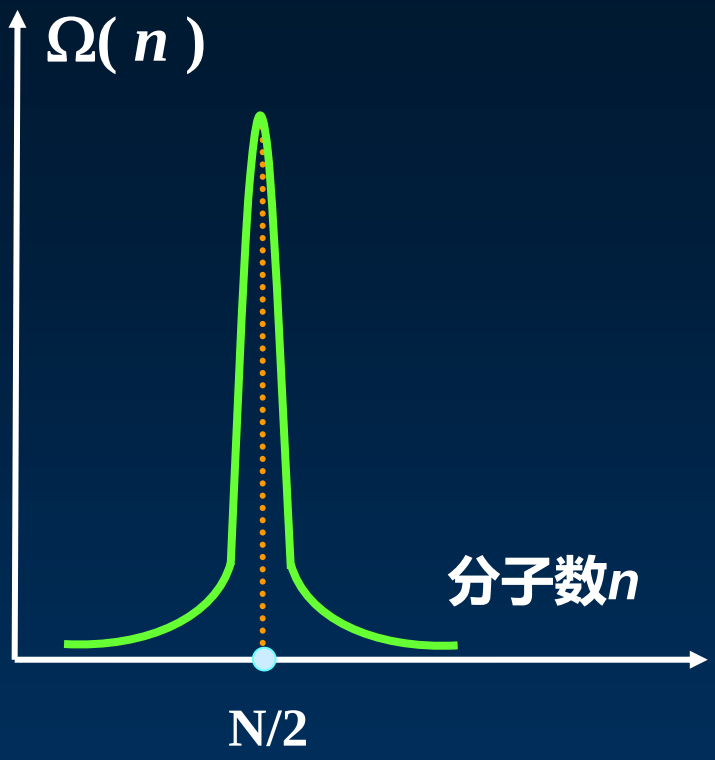
宏观状态		一种宏观状态对应的微观状态数Ω
左20	右0	1
左18	右2	190
左15	右5	15504
左11	右9	167960
左10	右10	184756
左9	右11	167960
左5	右15	15504
左2	右18	190
左0	右20	1

结论

(1) 系统某宏观态出现的概率与该宏观态对应的微观态数成正比。

(2) 概率最大附近的宏观态为平衡态，其对应的微观态数目最大。其它概率的宏观态为非平衡态。

(3) 随 N 增大，平衡态的概率越接近1。



二、第二定律的微观意义

不可逆过程总是从概率小的宏观态向概率大的宏观态自动进行

孤立系统中发生的一切过程，都是由概率小的宏观态向概率大的宏观态进行的。

- **分析几个不可逆过程**

(1) 气体的自由膨胀

气体可以向真空自由膨胀但却不能自动收缩。因为气体自由膨胀的初始状态所对应的微观态数最少，最后的均匀分布状态对应的微观态数最多。如果没有外界影响，相反的过程，实际上是不可能发生的。

(2) 热传导

两物体接触时，能量从高温物体传向低温物体的概率，要比反向传递的概率大得多！因此，热量会自动地从高温物体传向低温物体，相反的过程实际上不可能自动发生。

(3) 功热转换

功转化为热就是有规律的宏观运动转变为分子的无序热运动，这种转变的概率极大，可以自动发生。相反，热转化为功的概率极小，因而实际上不可能自动发生。

微观本质的启示：孤立系统 状态(1) 能否自动进行？判据是什么？ 状态(2)

微观态数少的宏观态 → 微观态数多的宏观态

为了定量表示系统状态的这种性质，定量说明自发过程进行的方向，引入**熵的概念**。

三、熵 熵增原理

1. 熵及其性质：

- 系统状态的单值函数 ——态函数 S
- 是微观态数 Ω 的函数 $S = f(\Omega)$
- 可加性 $S = \sum S_i$ $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 \times \cdots \times \Omega_i \cdots \times \Omega_n$
- 为使 S和Ω同时各自满足相加与相乘法则

$S = k \ln \Omega$ ——玻尔兹曼熵公式 熵的单位 J/K

意义： 熵是系统的可能微观态量度，
是系统内分子无序性运动的一种量度。

说明 1）熵具有相对论不变性；

2）熵是一个宏观量，对大量的分子才有意义；

3）熵和内能都是系统状态的函数，但二者有区别。

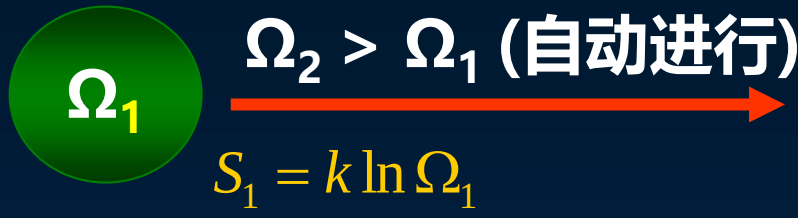
2. 熵增原理

孤立系统 

$$S_1 = k\ln\Omega_1 \qquad S_2 = k\ln\Omega_2$$

从状态(1)变化到状态(2)的过程中，熵变为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k\ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$



$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

过程可逆 $\Omega_2 = \Omega_1 \quad \Delta S = 0$

过程不可逆 $\Omega_2 > \Omega_1 \quad \Delta S > 0$

$\Omega_2 < \Omega_1 \quad \Delta S < 0$ 不可能发生

熵增原理： 孤立系统中发生的过程，总是向熵增加的方向进行的，熵减少的方向是不可能发生的，$\Delta S \geq 0$

说明 1）可以作为热力学第二定律的数学表达式；

2）熵增原理表明：相对非平衡态来说，平衡态的熵具有极大值；

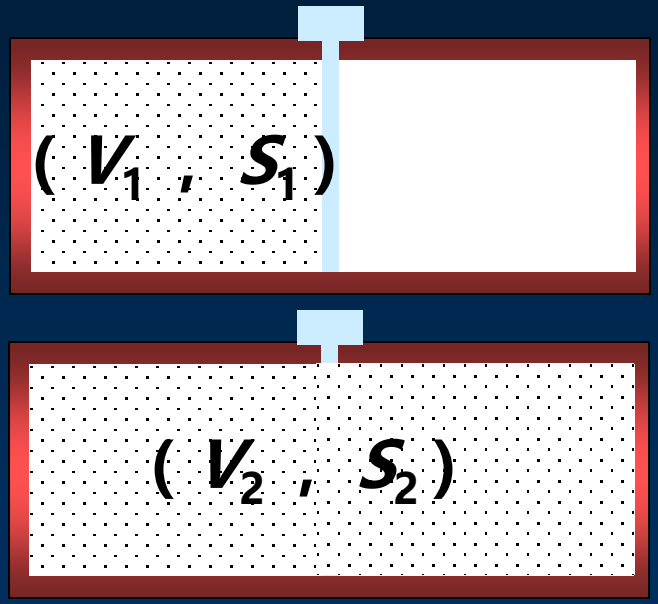
3）熵增原理只能应用于孤立系统，对于开放系统，熵是可以减少

例如，某溶液在冷却过程中的结晶现象。其内的分子从溶液中无序运动转变为晶体有规则排列，熵是减少的。

例1：用熵增原理说明理想气体的绝热自由膨胀是不可逆过程

解：设分子数为 N　将体积分割为大小相等的小体积 ΔV

$$V_1 = n_1 \Delta V \qquad V_2 = n_2 \Delta V$$



系统初、末态时的微观态数分别为

$$\Omega_1 = n_1^{\,N} \qquad \Omega_2 = n_2^{\,N}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = Nk \ln \frac{n_2}{n_1}$$

$$\because \frac{n_2}{n_1} = \frac{V_2}{V_1} \qquad \therefore \Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\because V_2 > V_1 \qquad \therefore \Delta S > 0 \quad \Rightarrow$$ **过程不可逆**

3. 熵的宏观表示

理想气体系统由状态 (T, V_1) 绝热膨胀到状态 (T, V_2)，

不论它经历的是什么过程，其熵增都为 $\Delta S = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$

可用一可逆等温过程实现，此过程吸热为 $Q_T = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\therefore \Delta S = \frac{Q_T}{T} \qquad \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$ ——条件为可逆过程

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

$$\Delta S = \int_{(1)}^{(2)} \mathrm{d}S = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

说明 (1)对于可逆过程可以直接使用上式计算熵变

(2)对于不可逆过程，计算熵变必须设计一条连接状态(1)与状态(2)的可逆过程。

例2： 理想气体的熵函数的宏观表达式

解： 设系统的初态为（p_0, V_0, T_0, S_0），末态为（p, V, T, S）

选任一**可逆过程**，则末始两状态的熵增量为

$$S - S_0 = \int_{(1)}^{(2)} \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \left(\frac{\nu C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{p}{T}\mathrm{d}V\right)$$

$$= \int_{T_0}^{T} \frac{\nu C_V}{T}\mathrm{d}T + \int_{V_0}^{V} \frac{\nu R}{V}\mathrm{d}V$$

$$S = S_0 + \nu\, C_V \ln\frac{T}{T_0} + \nu\, R \ln\frac{V}{V_0}$$

例3： 质量为 $0.4\mathrm{kg}$ 的铜块，温度为 $10^{\circ}C$，自 $100\mathrm{m}$ 高处落到温度为 $10^{\circ}C$ 的湖水中。试求铜块和湖水的总熵变化？

解： 铜块在自由落体过程中势能转变为动能 $\frac{1}{2}mv^2 = mgh$

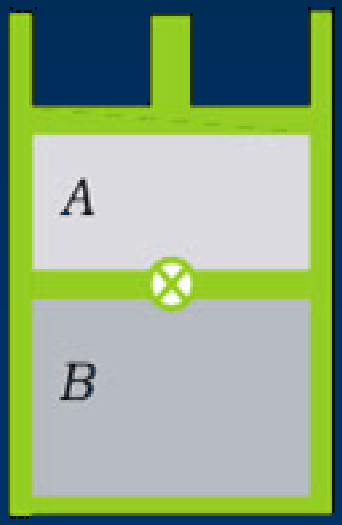
动能变成热量传给湖水 $Q = \frac{1}{2}mv^2 = mgh$

铜的状态参量V和T不变，熵变为 $\Delta S_{铜} = 0$

湖水的熵变为 $\Delta S_{湖} = \frac{Q}{T} = \frac{mgh}{T} = \frac{0.4\times 9.8\times 100}{273+10} = 1.38\ \mathrm{J/K}$

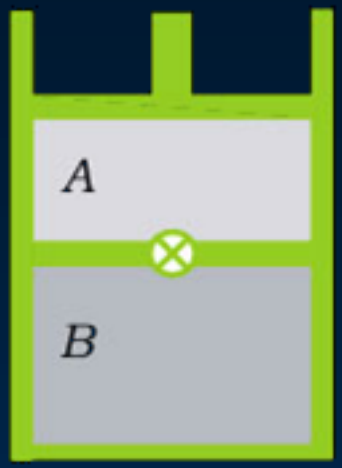
铜块和湖水的总熵变为 $\Delta S = \Delta S_{铜} + \Delta S_{湖} = 1.38\ \mathrm{J/K}$

例4： 有A、B两室，体积相同，外壁绝热，两室间有一导热隔板，板上有一阀门。开始时，阀门关闭。A装有1mol单原子理想气体，温度为T_1，压力与上方自由放置的活塞相平衡；B为真空。现微开阀门，气体逐渐进入B，A活塞随之下降，最后达到一平衡态。



解： 设初态时，*A*、*B* 两室的体积均为 *V*，*A* 室有

$$pV = RT_1$$



末态时，温度为 T_2，活塞下降，*A* 室体积为 V_A，*A* + *B* 室有

$$P(V_A + V) = RT_2$$

由热力学第一定律可知

$$p(V - V_A) = C_V(T_2 - T_1) \Rightarrow T_2 = \frac{7}{5}T_1$$

设计系统经历了一等压升温的可逆过程到达末态，则熵变为

$$\Delta S = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{5}{2}R\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{5}{2}R\ln\frac{7}{5} > 0$$