

**精**

赵凯华. 新概念物理教程—热学 (第二版). 高等教育出版社 (热学入门)

Callen. Thermodynamics and An Introduction To Thermostatistics (2nd ed). Wiley (热力学最佳)

**参**

秦允豪. 热学 (第三版). 高等教育出版社 (课外知识和思考题很好)

Greiner. Thermodynamics and Statistical Mechanics. Springer

└ 中译: 钟云霄等. 热力学与统计力学. 北京大学出版社 (一本极精的热力学 + 统计 + 量统教材...)

**符号约定**

$N$  为粒子数,  $n \equiv N/N_A$  为物质的量,  $M \equiv m/N_A$  为摩尔质量,  $\mu$  = 摩尔吉布斯,  $A$  指面积,  $x$  指系数  
小写  $u, s, v, h$  等表示除以了  $n$ , 小写  $c$  表示单位质量热容, 其它广延量用下标  $m$  表示每摩尔  
 $n_v \equiv n/V$  为数密度, 下标  $v$  表示单位体积,  $C_V$  表示定体热容

**相关笔记**

溶液见〈[化学](#)〉 气体微观 (分子动), 公设的微观解释见〈[统计](#)〉 固体微观见〈[固体](#)〉

液体微观 (表面效应), 强度量非空间均匀, 非平衡态 (输运) 见〈[流力](#)〉

## 系统

thermodynamic system

**热力学系统** 大数粒子组成的一团物质, 其性质能唯一且完备地被一组状态量描述 (状态不能依赖历史)

系统被有**限制**作用的**壁**与**外界**分开, 限制类型有: 对  $E$ : **绝热** / **导热**, 对  $V$ : **固定** / **活动**, 对  $n_i$ :

**不渗透** / **半透** / **渗透** 亦有 **不可限制变量** 无对应的墙壁 (如铁磁  $\vec{m}$ ) **热库** 提供无限恒温

**孤立系统** 系统与外界无任何相互作用,  $n, V, E$  守恒,  $E$  为总能量 (力学电学等都包括) **例** 杜瓦瓶

**封闭系统** 可交换能量, 不交换物质,  $n, V, T$  守恒 **例** 恒温器 **开放系统** 可交换热量和物质,  $\mu, V, T$  守恒

**均匀系统** 热力学性质相同, **不均匀系统** 的均匀区称为**相**  $\alpha, \beta, \dots$  共  $\varphi$  个, 分界面称为**相边界**

(不均匀系统的广延量由各单独相的相加而成) **单元系** 只含一种化学组份 **多元系** 将组元记为  $i=1 \sim k$

## 平衡

**公设** 系统经足够长时间会自动达到平衡态 **熵** (不确定这一点的话 (如宇宙) 不在此讨论)

**平衡态** 孤立系统的所有状态量不随时间变化的状态 (变化很慢也可) **例** 重力场中的大气

**稳恒态 / 定态** 系统各处宏观状态不随时间变化 (非孤立的话可存在热流粒子流, 非平衡态)

系统的状态可用**热力学位形空间**中的点来表示, 基本关系  $S=S(U, V, n_i)$  定义了空间中的一个超曲面, 曲面上每一点都是平衡态 (注意非负性,  $S(U)$  单值连续, 单调  $\frac{\partial S}{\partial U} \geq 0$ , 凸性  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$ )

[实际系统的状态变化过程是, 解除一下限制, 从一点消失, 然后在另一点出现]

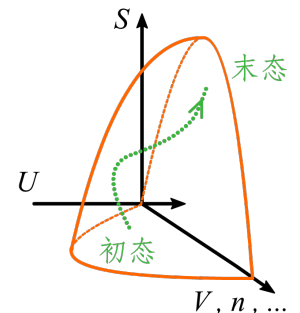
relaxation time

**弛豫时间** 平衡态系统受微扰后状态复原用时  $\tau$  (一般  $\tau_p < \tau_T < \tau_\mu$ )

**例** 不同气体混合, 分子质量接近的弛豫时间短 (因为碰撞能量交换效率更高)

**准静态过程**  $\Delta t \gg \tau$ , 从而可视系统连续地经过一系列平衡态

(热力学不研究具体时间, 只关注平衡态序列的路径)



## 状态

[热力学的工作是尽可能恰当地定义状态量来描述系统的宏观状态, 并把状态量和经验方程联系起来]

state quantity / thermodynamic coordinate

**状态量 / 热力学坐标** 描述系统某一宏观性质的参量, 要求宏观可控可测, 假定连续可微

(微观的性质, 如粒子的位置, 动量, 不属于状态量) (借助如何测量而唯象地定义, 微观解释见 **统计**)

[宏观测量在微观看来是极慢极粗的]  $\rightarrow$  状态量只在平衡态定义和测量 (局域平衡可局域地定义)

**例** 若速度不是麦克斯韦分布 (如不同温度的两个麦分布混合), 则不是平衡态, 没有温度的概念 **统计**

(实验上一般先假设热力学可以适用, 然后发现现象有偏差, 后才知是非平衡态, 如正氢和仲氢的发现)

extensive variable / additive state quantity

**广延量 / 可加量** 与粒子数或物质的量 (亦为广延量) 成正比 **例** 能量  $E$ , 体积  $V$ , 熵  $S$ , 质量, 电荷量

**强度量** 与物质的量无关, 不可加 **例** 压强  $p$ , 温度  $T$ , 密度, 折射率, 化学成分, 化学势  $\mu$  **化学**

**性质** 广延量除以广延量为强度量 (如每摩尔的, 单位体积的等)

homogeneous function of  $k$  order

将所有自变量放大  $x$  倍,  **$k$  次齐次函数**  $U(xN) = x^k U(N)$  **例** 广延量 1 级, 强度量 (广延作变量) 为 0 级

## 态函数

(类似用刚体代替所有原子, 电介质只用总偶极矩) 只需某几个状态量就足以确定系统的所有状态量  $\rightarrow$

state variable / independent parameter

thermodynamic degrees of freedom

**状态变量 / 独立变量** 如  $S, V, n, q, \dots$ , 独立变量个数称为**热力学自由度**  $r$ , 与系统交换能量类型有关

**状态函数** 状态变量的函数, 如  $U(S, V, n)$  **性质** 只与初末态有关, 与过程无关 (如功和热不是态函数)

[全微分的积分就与路径无关]  $\rightarrow U$  是态函数  $\Leftrightarrow U$  的变化可表示为全微分  $dU \Leftrightarrow \oint dU = 0$

## 温度

zeroth law of thermodynamics

**热力学第零定律** (Fowler 1939) A 与 C 热平衡, B 与 C 热平衡, 则 A 与 B 热平衡, 即使 A B 未**热接触**

(能传热)  $\rightarrow$  处于热平衡的系统有相同的强度量  $\rightarrow$  **温度** 微观粒子热运动的强弱, 强度量

**例** 对撞机温度  $4 \times 10^{12}$  K, 但粒子数很少, 故能量可承受 **例** 碳纳米管可能没有温度 (室温  $T_{\min} \approx 10$   $\mu$ m)

**组分温度** 对于平衡态的等离子体, 分别定义电子温度和离子温度 「因为质量相近的粒子碰撞才能有效交换能量, 而正离子质量是电子千倍」 (同一组分能很快热平衡, 而不同组分的温度可长期不同)

thermometer

**温度计** 某一小系统的热平衡态唯一地与某容易观察的状态量联系 (如体积或电阻), 则把它与待测体系

Celsius temperature scale

热平衡即可测出温度  $\rightarrow$  **摄氏温标** (1742) 1 atm 下水的冰点  $0^{\circ}\text{C}$  (三相点  $0.01^{\circ}\text{C}$ ), 汽化点  $100^{\circ}\text{C}$

Fahrenheit

**华氏温标** (1714)  $^{\circ}\text{F} = \frac{9}{5}^{\circ}\text{C} + 32$ ,  $0^{\circ}\text{F} \approx -17.8^{\circ}\text{C}$  约为盐水的冰点,  $100^{\circ}\text{F} \approx 37.8^{\circ}\text{C}$  为体温

Kelvin

kelvin

Rankine

理想气体正比  $\rightarrow$  **开氏温标** (1848)  $\text{K}(\text{开尔文}) = ^{\circ}\text{C} - 273.15$  **常用** 室温 300 K **兰氏温标**  $^{\circ}\text{R} = \frac{9}{5} \text{K}$

## 功

quasi-static work generalized force

外界对系统做的 **准静态功** = **广义力** (强度量)  $\times$  **广义位移** (广延量) (或理解为广义势  $\times$  广义流)

有机功, 化学能, 电功等  $dW = Fdx = -pdV + \mu dn + \varphi dq - \vec{E} \cdot d\vec{p} - \vec{B} \cdot d\vec{m} + \dots \rightarrow$  由力, 化, 电学研究剩下的内蕴的原子运动模式归为**热**  $\Delta Q$  ( $dQ$  的定积分)  $\rightarrow$  由热学研究

degradation of energy

「功: 集体, 有序, 宏观, 热: 统计分布于所有微观粒子」 **能量贬值** 功变热容易, 热变功受卡诺定理限制

## 热

calorimetry

**量热学** (Boerhaave 1732 不同物质混合后的温度实验)  $\rightarrow$  温度  $T$  (热的强度)  $\neq$  **热(量)**  $Q$  (热的数量)

caloric theory of heat

Calorie

**热质说** 热是一种物质, 由无质量, 相互排斥的粒子组成 **卡路里** 1 atm 下 1 g 纯水提升 1 K 所需热量

mechanical theory of heat

mechanical equivalent of heat

**热动说** 热是微观粒子的运动, 可由机械运动转化而来  $\rightarrow$  测定**热功当量** (迈耶 1842 焦耳 1843~1849)

Joule

imperfect differential

$1 \text{ cal} \approx 4.185 \text{ J}(\text{焦耳}) = \text{N} \cdot \text{m}$  「积分与路径有关」热不是态函数  $\rightarrow$  **不全微分**  $dQ = C dT$

heat capacity

specific heat

molar specific heat

**热容**  $C$ , 物质升/降 1 K 所需热量, 广延量 **比热(容)**  $c = C/m$  **摩尔比热**  $C_m = C/n$

(默认为  $25^{\circ}\text{C}$  单位  $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ) (固液测  $c_p$ )  $c_{\text{水}} \approx 4187$ ,  $c_{\text{海水}} \approx 3900$ ,  $c_{\text{冰}-10^{\circ}\text{C}} \approx 2220$ ,  $c_{\text{黄铜}} \approx 387$ ,  $c_{\text{汞}} \approx 138$

## 内能

fiducial state

internal energy

「能量差才有物理意义」取某**基准态**能量为零  $\rightarrow$  **内能**  $U$ , 相对于基准态的内蕴热能, 广延量

first law of thermodynamics

perpetual motion machine of the first kind

**热力学第一定律**  $\Delta U = \Delta Q_{\text{传入}} + \Delta W_{\text{对内}}$  (热功交换能量守恒)  $\Leftrightarrow$  不存在**第一类永动机** (凭空输出能量)

$\Leftrightarrow$  内能是态函数 (变化是全微分) 「否则不同路径能量有差别, 违反能量守恒」

$\rightarrow dU = dQ + dW$   $\xrightarrow{\text{仅准静态过程}} dU = dQ - pdV + \mu dn$  (其它能量形式下略)

**注** 因态函数与过程无关, 其改变量可构造任意连接初末态的过程来计算

## 熵

「可逆循环中热温比不变」 $\rightarrow$  **克劳修斯不等式** (1854)  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ , 可逆过程取等号  $\rightarrow$  存在态函数

$dS \equiv \frac{dQ}{T}$  J/K ( $T$  是积分因子 (常微)) **熵** (1865)  $S$ , 广延量  $\xrightarrow{\text{仅准静态过程}} dU = TdS - pdV + \mu dn$

**公设** 存在熵函数: 满足广延量,  $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} > 0$ ,  $S|_{T=0} = 0$  **例**  $S = x(nVU)^{1/3}$  合法 (常数  $x$  凑量纲)

second law of thermodynamics

「克劳修斯不等式是热二律的数学表述」 **热力学第二定律** 孤立系统达平衡态时, 熵为最大值

⇔ (克劳修斯 1850) 不可能把热量从低温物体传到高温物体, 而不引起其它变化

⇔ (开尔文 1851) 不可能从单一热源吸热全部变为有用功, 而不产生其它影响

⇔ 不存在 **第二类永动机** (热变功效率 100%)

## 可逆

reversible process

**可逆过程** 系统经某过程由状态 A 到了 B, 存在另一过程使系统和外界均完全复原  
dissipation

**耗散过程** 摩擦, 扩散, 能量贬值 → 可逆过程 ⇔ 理想的 **无耗散准静态过程**

可逆过程用  $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$  计算熵变 (算内能和焓变不要求可逆, 熵必须构造可逆)

[构造 ( $\int_{0(f任意)}^f + \int_f^0(f可逆)$ )  $\frac{dQ}{T} \leq 0$ ] 由熵变判断可逆:  $dS \geq \frac{dQ}{T}$

**例** 准静态等温膨胀  $\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_0} = \frac{\Delta Q}{T} > 0$ , 是可逆不等熵过程

**例** 准静态绝热膨胀  $dU = -p dV \rightarrow dS = 0$ , 是可逆过程 → 绝热的可逆过程 ⇔ **等熵过程** isentropic

**例** 理气绝热自由膨胀 (也是等温过程)  $dS = \frac{nR}{V} dV \rightarrow S = nR \ln \frac{V_f}{V_0}$ , 此过程  $dS > 0$  而  $dQ = 0$ , 不可逆

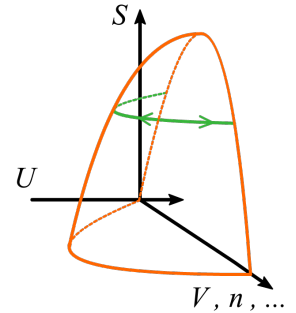
[绝热  $dQ = 0$ ] **熵增加原理** 孤立系统  $\Delta S \geq 0$  (非孤立则可以熵减)

**例** 两个系统之间在准静态地传递热量, 初温  $T_1, T_2$  末态  $T_f$ ,  $dS = C(T) dT/T$

能量守恒要求  $\Delta U = \int_{T_1}^{T_f} C_1 dT + \int_{T_2}^{T_f} C_2 dT = 0$ , 熵变  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_f} C_1/T_1 dT + \int_{T_2}^{T_f} C_2/T_2 dT$

若  $C(T)$  为常数, 有  $T_f = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$ ,  $\Delta S = C_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_2}$  (数学可证必有  $\Delta S \geq 0$ )

**结论** 热量自发地由高温体流向低温体, 高温体熵减, 代价是低温体熵更多地增



## 平衡条件

entropy maximum principle

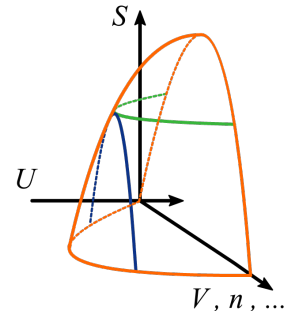
熵表象下有 **最大熵原理** 等内能等体过程, 平衡态的熵最大 →  $dS = 0$ ,  $d^2 S < 0$

energy minimum principle

⇔ 能表象下有 **最小能原理** 等熵等体过程, 平衡态内能最小 [等价性源于  $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$ ]

都可定出平衡态 (就像圆既是给定周长的最大面积, 也是给定面积的最小周长)

无论平衡态通过哪种过程建立, 两个原理都满足



**例** 将系统用固定导热墙分成两部分  $U_1 + U_2 = \text{常数}$ , 则  $S = S_1(U_1, V_1, \dots) + S_2(U_2, V_2, \dots)$

平衡时有  $dS = T_1^{-1} dU_1 + T_2^{-1} dU_2 = 0 \rightarrow T_1^{-1} = T_2^{-1}$  (写倒数是在熵表象)

(用能最小亦可推出平衡条件:  $S_1 + S_2 = \text{常数}$ , 平衡时  $dU = T_1 dS_1 + T_2 dS_2 = (T_1 - T_2) dS_1 = 0 \rightarrow T_1 = T_2$ )

**例** 将孤立系统分成两部分  $U_1 + U_2 = \text{常数}$ ,  $V_1 + V_2 = \text{常数}$ ,  $n_1 + n_2 = \text{常数}$ , 则平衡时 (若无相变)

$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 + \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dn_1 = 0 \rightarrow T_1 = T_2, p_1 = p_2, \mu_1 = \mu_2$

thermodynamic equilibrium

→ **热力学平衡** 热学平衡: 等温, 力学平衡: (若无外场) 等压 (不考虑整体机械运动),

化学平衡: 等化学势 (组份均匀, 无扩散)

## 稳定条件

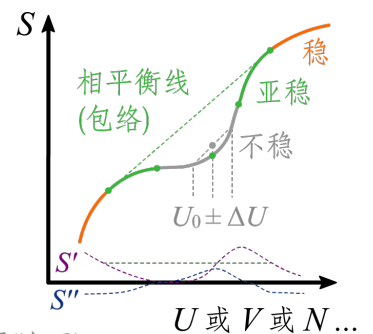
[两个全同子系统用墙隔离,  $S(U_0 \pm \Delta U) = S(U_0) \pm \frac{\partial S}{\partial U} \Delta U + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} (\Delta U)^2 + \dots$

要想总熵不增加  $S(U_0 + \Delta U) + S(U_0 - \Delta U) \leq 2S(U_0) \rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$

孤立系统平衡稳定性条件  $d^2 S < 0$  (否则去掉墙后两个系统自发分离, 即相变)

同时考虑  $\Delta U$  和  $\Delta V$  的条件是  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \leq 0$  (超曲面总在切平面以下)

能表象下均为大于  $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0$ , 勒让德变换后是广延量为大于, 强度量为小于  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,n} \geq 0, \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,n} \leq 0$





## 基本关系

fundamental relation

entropic fundamental relation

**基本关系 / 特性函数** 包含了全部热力学信息的状态函数, 1 次齐次函数, 如 **熵基本关系**  $S(U, V, n)$  和 **能基本关系**  $U(S, V, n)$  (若变换成  $U(S(T, V, n), T, V, n) = U(T, V, n)$  之类的, 不能包含全部信息, 不基本)

**能基本关系**  $U(S, V, n)$  (若变换成  $U(S(T, V, n), T, V, n) = U(T, V, n)$  之类的, 不能包含全部信息, 不基本)  $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n}$  为偏微分方程, 知道斜率不能定曲线, 差个常数 (用勒让德变换可避免损失) (热力学势)

fundamental equation

基本关系的全微分叫 **热力学基本方程**  $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn + \dots$ ,  $dU = T dS - p dV + \mu dn + \dots$

态函数对相应广延量的偏导数定义为各种强度量, 能独立变化的强度量的数目为  $r$

equations of state

**物态方程** 基本方程中强度量的具体表达式, 通常为多项式, 然后靠实验定系数, 0 次齐次函数

entropy representation

energy representation

物态方程共有  $r$  个: **熵表象**  $\frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, V, n)$  以及  $\frac{p}{T}$  和  $\frac{\mu}{T}$  **能表象**  $T = T(S, V, n)$  以及  $p$  和  $\mu$

**注** 做偏导前要先确定用熵表象还是能表象 (即确定哪些是独立变量) (注意  $\frac{1}{T}$  和  $T$  的自变量不一样)

[由强度量的齐次性, 可约掉变量  $n$ ]  $\rightarrow$  **摩尔物态方程**  $T = T(S/n, V/n, 1) = T(s, v)$  (方便推导用)

## 吉布斯关系

[常微] 欧拉方程  $U(xS, \dots) = xU(S, \dots)$  两边对  $x$  求导  $\frac{\partial U}{\partial(xS)} \frac{\partial(xS)}{\partial x} + \dots = U(S, \dots)$  代入  $x=1$

Euler relation

**欧拉关系**  $U = TS - pV + \sum \mu_i n_i$  [和  $dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dn_i$  对比]

Gibbs-Duhem relation

**吉布斯关系** 能表象  $0 = S dT - V dp + \sum n_i d\mu_i$  熵表象  $0 = U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right) - \sum n_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right)$

$r = k + 2$  个强度量  $T, p, \mu_i$  只有  $k + 1$  个独立 [  $\varphi$  个相, 各相的各强度量相等  $r' = (k + 1)\varphi - (k + 2)(\varphi - 1)$  ]

Gibbs phase rule

**吉布斯相律**  $k$  元  $\varphi$  相系的热力学自由度  $r' = k + 2 - \varphi \geq 0$  **例** 单元三相共存, 是一个点

[当所有  $r$  个物态方程都知道时, 代入欧拉关系可恢复基本关系]  $\rightarrow$  全部的物态方程才包含全部信息

**黑体辐射**  $U = \sigma VT^4$ ,  $p = \frac{U}{3V} \rightarrow$  物态  $\frac{1}{T} = \sigma^{\frac{1}{4}} \left(\frac{V}{U}\right)^{\frac{1}{4}}$ ,  $\frac{p}{T} = \frac{1}{3} \sigma^{\frac{1}{4}} \left(\frac{U}{V}\right)^{\frac{3}{4}}$  已完备  $\rightarrow S = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V = \frac{4}{3} \sigma^{\frac{1}{4}} U^{\frac{3}{4}} V^{\frac{1}{4}}$

由  $r - 1$  个物态方程可用吉布斯关系推出最后一个物态方程, 亦可恢复基本关系, 带一个未定的积分常数 (若运气好, 能用  $r - 1$  个摩尔物态方程写出全微分, 可直接积分得摩尔基本关系带一个常数)

**例** 由  $U = \frac{1}{2} pV$  和  $(xT)^4 = U^3 V^{-2} n^{-1}$  求基本关系 (自变量  $U, V, n$  较方便, 故选熵表象) 两个物态方程  $\frac{1}{T} = xu^{-\frac{3}{4}} v^{\frac{1}{2}}$ ,  $\frac{p}{T} = 2xu^{\frac{1}{4}} v^{-\frac{1}{2}}$ , 摩尔基本方程  $ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv = 4x d(u^{\frac{1}{4}} v^{\frac{1}{2}})$ , 得  $S = 4x U^{\frac{1}{4}} V^{\frac{1}{2}} n^{\frac{1}{4}} + S_0$

## 理想气体

Joule's law

绝热自由膨胀, 温度不变  $\rightarrow$  **焦耳定律** (1845) 理想气体内能与压强 (或体积) 无关  $U = U(T)$

monatomic

diatomic molecule

设  $U = xnRT$  **单原子** (尤其惰性)  $x = \frac{3}{2}$ , **双原子分子**  $10^3 \text{ K}$  以下  $x = \frac{5}{2}$ , 以上  $x = \frac{7}{2}$  (固体)

有  $\frac{1}{T} = xRu^{-1}$ , 另由  $pV = nRT$  得  $\frac{p}{T} = Rv^{-1}$ , 用吉布斯写第三个物态方程  $d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right) = u \left(-\frac{xR}{u^2}\right) du + v \left(-\frac{R}{v^2}\right) dv = -R \left(x \frac{du}{u} + \frac{dv}{v}\right)$ , 积分, 带未定常数  $\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -R \left(x \ln \frac{u}{u_0} + \ln \frac{v}{v_0}\right)$

代入欧拉  $S = \left(\frac{1}{T}\right) U + \left(\frac{p}{T}\right) V - \left(\frac{\mu}{T}\right) n = S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^x \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{n}{n_0}\right)^{-(x+1)}\right]$ ,  $S_0 = (x+1)nR - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 n$

用摩尔版来做更快  $ds = \frac{xR}{u} du + \frac{R}{v} dv \rightarrow s - s_0 = R \left(x \ln \frac{u}{u_0} + \ln \frac{v}{v_0}\right)$  (恰好能分开积, 非通用做法)

对于多组份, 一般以参数方程给出 (还需消掉  $T$ ) 第三项体现出不同气体合并 (但不混合) 时熵的广延性

$S = \sum S_{i0} + \left(\sum n_i a_i\right) R \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) + \sum n_i R \ln \left(\frac{V/n_i}{v_0}\right)$ ,  $U = \left(\sum n_i a_i\right) RT$

entropy of mixing

第三项还可写成  $nR \ln \left(\frac{V/n}{v_0}\right) - R \sum n_i \ln \left(\frac{n_i}{n}\right)$ , 其中最后一项称为 **混合熵** (统计)

Gibbs's theorem

**吉布斯定理** 两种气体分开体积均为  $V_0$ , 和两种气体均匀混合总体积为  $V_0$ , 这两种系统的熵相等

Boyle-Mariotte

**玻意耳定律** (1664,1676)  $pV = \text{常数}$  **查理定律** (1787) 恒体积时  $p = p_0(1 + \beta_V T)$ , 实验  $\beta_V = 1/273.15^\circ\text{C}$   
Gay-Lussac

**盖吕萨克定律** (1802) 恒压强时  $V = V_0(1 + \alpha_p T)$ , 实验  $\alpha_p = 1/273.15^\circ\text{C} \rightarrow$  开氏温标下  $\frac{pV}{T} = \text{常数}$

Avogadro-Ampere

**阿伏伽德罗定律** (1810) 恒温时  $pV \propto n$  「广延」 $\rightarrow$  **理想气体物态方程**  $pV = nRT = Nk_B T$  或  $p = n_v RT$   
standard condition ideal gas molar volume

**标准状况**  $T_0 = 273.15\text{ K}$ ,  $p_0 = 101325\text{ Pa}$ , **理想气体** 的 **摩尔体积**  $v = 22.4141\text{ L/mol}$   
universal gas constant Boltzmann constant

**普适气体常量**  $1\text{ mol}$  气体  $R \equiv \frac{p_0 v}{T_0} \approx 8.314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$  **玻耳兹曼常量**  $k_B \equiv \frac{R}{N_A} \approx 1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$

(若取  $k_B = 1$  则温度同能量量纲, 熵量纲  $1$ , 但正如力矩单位牛米而不用焦一样, 应用时还是区分开的好)  
ideal gas

**理想气体** 宏观: 稀薄极限 ( $p \rightarrow 0$ ), 满足焦耳定律, 理气方程, 分压定律

微观: 粒子大小  $\ll$  间距 (视为质点), 除碰撞瞬间无相互作用 (热 = 动能, 无势能), 碰撞完全弹性

Dalton

**道尔顿分压定律** 混合理气  $p = \sum p_i$  **分压**  $p_i = \frac{n_i}{V} RT$  ( $V$  指总体积) (理论概念, 实验不能直接观测)  
partial pressure

## 范氏气体

virial expansion / Onnes

the first virial coefficient

非理想气体用 **位力展开 / 昂内斯方程**  $pV = nRT(1 + n_v B(T) + n_v^2 C(T) + \dots)$ , **第一位力系数**  $B(T)$

「视其它分子为质点, 出现在排斥球表面即为碰撞,  $(2r)^3$ , 不可能撞背面, 有效排斥体积为半个球」

「考虑粒子间有吸引力 (容器壁吸引力对动量改变无贡献), 其它分子对一个分子  $\propto n_v$ , 总效应  $\propto n_v^2$ 」

粒子体积修正:  $b$  为分子固有体积的  $4N_A$  倍 **内压强** 修正: 实际撞壁压强比不考虑的理想气体小  $\Delta p \propto n_v^2$   
inner pressure van der Waals equation

**范德瓦耳斯方程** (1873)  $(p + an_v^2)(v - b) = RT$  「 $pV = \frac{nRT}{1 - n_v b} - an_v^2 V = n[RT(1 + n_v b + n_v^2 b^2 + \dots) - an_v]$ 」

相当于位力展开  $B(T) = b - \frac{a}{RT}$ ,  $C(T) = b^2$  **玻意耳温度**  $RT_B = a/b$  时  $B(T) = 0$ , 此时偏离最小

$a_{\text{水}} \approx 0.555\text{ Nm}^4/\text{mol}^2$ ,  $b_{\text{水}} \approx 30.5 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{mol}$

(范方程 2 个常数, 已经能较好地预测气液相变 (相变), 更精确的经验规律则要加更多的常数)

「范方程加一物态方程 (焦耳定律) 方可完全定义系统, 但不能直接用理气的, 不满足麦氏关系, 需略改」

「用范方程  $\frac{p}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T}$ , 要找的物态方程是  $\frac{1}{T} = f(u, v)$ , 这样才可做积分  $ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv$ , 要求

$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v} = \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{p}{T} \right)_v = \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T} \right)_v = -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left( \frac{1}{T} \right)_v \rightarrow \frac{\partial}{\partial (v^{-1})} \left( \frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial (u/a)} \left( \frac{1}{T} \right)_v$

即  $\frac{1}{T}$  须为  $v^{-1}$  和  $u/a$  的函数, 可取相加, 联想到理气  $\frac{1}{T} = \frac{xR}{u}$ 」 $\rightarrow$  范气的修改为  $\frac{1}{T} = \frac{xR}{u + a/v}$

将范方程写为物态方程的形式  $\frac{p}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{axR}{uv^2 + av}$ , 可得  $S = S_0 + nR \ln[(v-b)(u + a/v)^x]$

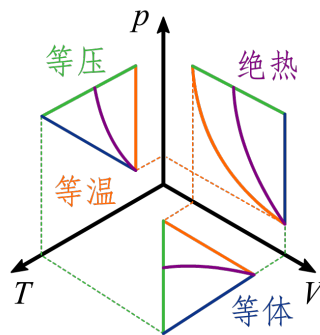
(和理气一样不满足能斯特定理, 说明方程在低温下不再有效)

## 多方过程

polytropic process

理想气体 **多方过程**  $pV^x = TV^{x-1} = p^{x-1} T^{-x} = \text{常数}$ , 记  $\Delta T = T_f - T_0$

过程	$c$	热容	$\Delta Q_{\text{传入}}$	$\Delta W_{\text{对内}}$	$\Delta U$	$\Delta S$
多方	$x$	$C_x = \frac{\gamma - x}{1 - x} C_V$	$C_x \Delta T$	$\frac{1}{x-1} (p_f V_f - p_0 V_0) = \frac{nR}{x-1} \Delta T$	$C_V \Delta T$	$C_x \ln \frac{T_f}{T_0}$
等压	0	$C_p = C_V + nR$	$C_p \Delta T$	$-p(V_f - V_0) = -nR \Delta T$	$C_V \Delta T$	$C_p \ln \frac{T_f}{T_0}$
等温	1	$\infty$	$-\Delta W$	$-nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_0} \right) = nRT \ln \left( \frac{p_f}{p_0} \right)$	0	$\Delta Q/T$
绝热	$\gamma > 1$	0	0	$\frac{1}{\gamma-1} (p_f V_f - p_0 V_0) = C_V \Delta T$	$C_V \Delta T$	0
等体	$\infty$	$C_V$	$C_V \Delta T$	0	$C_V \Delta T$	$C_V \ln \frac{T_f}{T_0}$



范德瓦尔斯气体:  $p \rightarrow p' = p + n_v^2 a$ ,  $V \rightarrow V' = V - Nb$ ,  $\gamma \rightarrow \gamma' = \frac{C_V + nR}{C_V}$ ,

除等压的  $\Delta W$  减去  $U_a \equiv n^2 a (V_f^{-1} - V_0^{-1})$  项, 所有的  $\Delta U$  减去  $U_a$  项, 等压的  $\Delta Q$  变成  $\int C_p dT$

$1 < x < \gamma \rightarrow$  **多方负热容** 热力学不稳定, 幼年恒星引力收缩边放热边升温, 可看作负热容, 靠此启动聚变

## 绝热过程

Mayer formula

[ $H = U + pV = U + nRT$ ] **迈耶公式**  $C_p - C_V = nR = Nk_B$

(默认为  $25^\circ\text{C}$  单位  $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ )  $c_{p\text{干燥空气}} \approx 1005$ ,  $c_{V\text{干燥空气}} \approx$

718,  $c_{p\text{水蒸气}100^\circ\text{C}} \approx 1842$ ,  $c_{V\text{水蒸气}100^\circ\text{C}} \approx 1381$

specific heat ratio

**比热容比**  $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} \rightarrow C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ ,  $C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma-1}$ ,  $U = \frac{nRT}{\gamma-1}$

Poisson formula

**泊松公式**  $pV^\gamma = \text{常数} \Leftrightarrow TV^{\gamma-1} = \text{常数} \Leftrightarrow p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = \text{常数}$

[斜率, 求导]  $k_{\text{绝热}} = \gamma k_{\text{等温}}$

稀薄气体比热与  $T, p$  无关 (一般分子自由度越多比热越高)

高压下比热会增加 [因为热还可储存在势能里]

**例** (Ruchhardt 1929) 实验测  $\gamma$ : 在密闭瓶口插一根玻璃管, 塞一个气密小球, 测小球振动频率  $\omega$

[空气导热差, 用绝热过程  $d(pV^\gamma) = V^\gamma dp + \gamma p V^{\gamma-1} dV = 0$ ,  $dV = A dx$ , 得  $dF = A dp = -\gamma p A^2 V^{-1} dx$ ]

**例** 等体等压升温(有粒子数泄漏) 过程  $\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta S < 0$

## 卡诺循环

**例** 设系统  $n$  和  $V$  恒定, 热容为  $C$ , 基本关系  $S = S_0 + C \ln U/U_0$ , 即  $U = CT$ , 现有两个这样的系统, 初温  $T_1, T_2$ , 若设计装置从它们中提取能量用于做功, 求最多能做多少功

设两系统末态温度均为  $T_f$  (不同的话可分别求极值)  $W = -\Delta U = C(T_1 + T_2 - 2T_f)$  故要让  $T_f$  尽量小

$\Delta S = C \ln \frac{T_f}{T_1} + C \ln \frac{T_f}{T_2} = 2C \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_1 T_2}} \geq 0$ , 故可逆过程时达最小  $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$

heat engine

**热机** 循环的工作物质, 从高温热源吸热, 向低温热源放热, 对外做功的机械装置

$p$ - $V$  图上顺时针闭合曲线为热机, 逆时针为制冷机, 面积为净功

Carnot cycle

**卡诺循环** (1824) 得  $\frac{Q_{\text{吸}}}{T_{\text{高}}} + \frac{Q_{\text{放}}}{T_{\text{低}}} = 0$  [任意循环可分割成卡诺循环]  $\rightarrow$  引入 **熵**

efficiency

**效率 / 性能** 想要的输出值除以所需的输入值 (不仅限于热力学)

**热机效率**  $\eta \equiv \frac{W}{Q_{\text{吸}}} = 1 - \left| \frac{Q_{\text{放}}}{Q_{\text{吸}}} \right|$ , 理想气体准静态卡诺循环  $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

**制冷系数**  $\varepsilon \equiv \frac{Q_{\text{吸}}}{W} = \frac{Q_{\text{吸}}}{Q_{\text{放}} - Q_{\text{吸}}}$ , 逆卡诺循环  $\varepsilon = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$

maximum work theorem

**卡诺定理 / 最大功定理** 工作于相同高低温热源间的热机, 可逆机的效率最高  $\rightarrow$  可逆热机效率都相等  
[假设存在效率更高的热机, 令这个热机的输出驱动另一个可逆制冷机, 则实现了热量由低温流到高温]

thermodynamic

**温度** 亦可用卡诺定理定义相对温度  $\rightarrow$  **热力学温标** (1954) 规定水三相点  $273.16 \text{ K}$ , 则和开氏一致

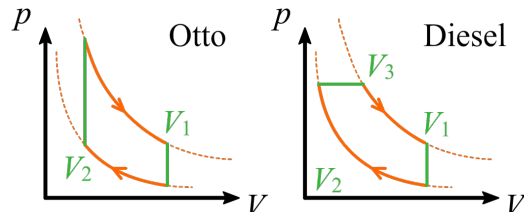
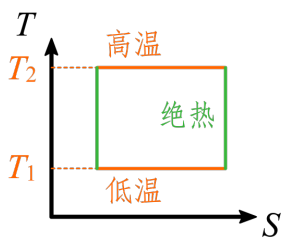
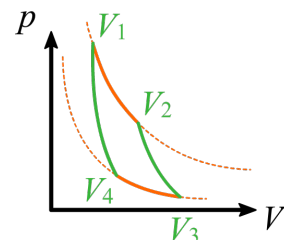
Otto

**奥托循环** (1876) 定体  $\eta = 1 - K^{1-\gamma}$ , 其中绝热压缩比  $K = V_1/V_2$

Diesel

**狄塞尔循环** (1892) 定压  $\eta = 1 - \frac{\rho^\gamma - 1}{\gamma(\rho - 1)K^{\gamma-1}}$ , 其中定压压缩比

$\rho = T_3/T_2 = V_3/V_2$



## 节流过程

throttling process

**节流过程** 绝热气缸中有一多孔塞, 用活塞将气体从左边推到右边

$[U_2 - U_1 = W_{\text{对左}} - W_{\text{右对外}} = p_1 V_1 - p_2 V_2]$   $H_1 = H_2$  等焓过程

节流是降压过程  $p_1 > p_2$ , 不可逆「非准静态过程」等焓线非节流过程曲线

(除两端点外, 中间过程不在相图上, 需做大量不同终点的实验描出来)

**焦汤系数**  $\alpha_H = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V}{C_p} (T \alpha_p - 1)$

Joule-Thomson

**焦耳汤姆孙效应** (1852) (常温常压下) 节流致冷: 氮, 氧, 空气

$\alpha_H > 0$ ,  $T_2 < T_1$ , 节流致温: 氢, 氦  $\alpha_H < 0$ ,  $T_2 > T_1$

「范气  $h = u + pv = (C_m V + R)T - \frac{a}{v} (2 - \frac{b}{v}) + bp + \text{常数}$

$\Delta T = -\frac{1}{C_V + R} \left[ \frac{2a}{v^2} \left( 1 - \frac{b}{v} \right) \Delta v + b \Delta p \right]$ , 第一项吸引力的贡献为正,

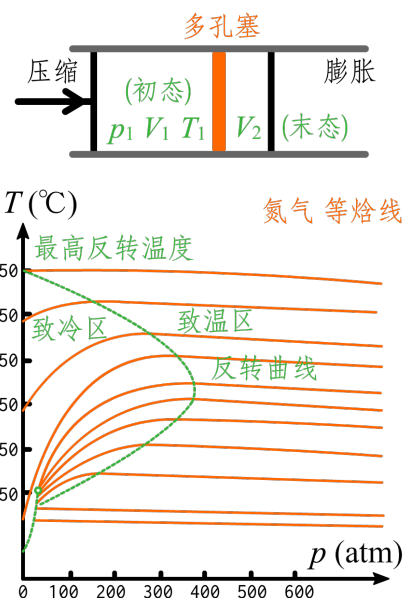
第二项排斥力贡献为负」理想气体  $\alpha_p = \frac{1}{T}$  无节流效应

Linde

**林德机** (1895) 空气液化 (1898 杜瓦液氢, 1908 昂内斯液氮)

(用压缩法液化气体的前提是  $T < T_c$ , 液氧和液氮即逐级预冷获得, 液氢采用绝热膨胀, 液氮必须还结合节流膨胀) ① 自由绝热膨胀 ② 可逆绝热膨胀 ③ 节流绝热膨胀

对于理想气体, ① ③ 不能致冷, 故预冷阶段只能用 ②, 但到了极低温下, ② 必须结合 ③ 才行





# 热力学势

[实验不好控制广延量, 好测强度量, 故我们要找强度量作独立变量的基本关系]

**勒让德变换** 可将  $U(S, V, n)$  中的  $S$  改写为  $T = (\frac{\partial U}{\partial S})_V$  而不损失信息 (微几)

(勒让德变换要求反函数存在  $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \neq 0$ , 对热力学势这等价于稳定性条件, 该条件只在相变临界点失效)  
free energy / Helmholtz potential

**自由能**  $F(T, V, n) \equiv U - TS = -pV + \mu n$ ,  $dF = -SdT - p dV + \mu dn \stackrel{\text{绝热}}{=} dW$  (就像等体  $dU = dQ$ )

**最小自由能原理** 等温等体过程, 平衡态自由能最小 (等温过程可能自发增加内能, 只要  $T dS > dU$ )

**性质** 理想气体的自由能等于单独的之和  $F(T, V, n_1, \dots) = \sum F(T, V, n_i)$  **注** 类似结论并不适用于其它势

**例** 先由  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$  解出  $S(T, V, n)$ , 代入  $F = U - TS$  即得  $F(T, V, n)$

[化学反应常在大气压下进行, 对  $V$  做变换改成  $-p$ ]  $\rightarrow$

enthalpy

**焓**  $H(S, p, n) \equiv U + pV = TS + \mu n$ ,  $dH = T dS + V dp + \mu dn \stackrel{\text{等压}}{=} dQ$

**最小焓原理** 等压绝热过程, 平衡态焓最小

[有的系统  $T$  和  $p$  都给定 (如电池中缓慢化学反应), 对  $S, V$  都做勒让德变换]  $\rightarrow$

Gibbs' potential / free enthalpy

**吉布斯函数**  $G(T, p, n) = U - TS + pV = \mu n$ ,  $dG = -SdT + V dp + \mu dn \stackrel{\text{等温等压}}{=} dQ$

**最小吉布斯原理** 等温等压过程, 平衡态吉布斯最小

[开放系统的  $T, \mu$  被外界大热源兼粒子源固定, 对  $S, n$  都做勒让德变换]  $\rightarrow$

grand (canonical) potential

**巨热力学势**  $\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu n = -pV$ ,  $d\Phi = -SdT - p dV - n d\mu$

若对所有变量都做勒让德变换  $\Psi(T, p, \mu) = U - TS + pV - \mu n$ , 由欧拉关系  $\Psi \equiv 0$  ( $T, p, \mu$  不可能都自由)

thermodynamic potential

平衡态时内能最小, 像力学中的势能一样, 故称  $U, F$  等为 **热力学势** (吉布斯 1875) (和广义势两回事)

Massieu function

从熵基本关系勒让德变换出来的叫 **马修函数** (1869) 以和热力学势区别, 常用于不可逆过程

## 方图

thermodynamic square

**热力学方图** (玻恩 1929) (中文口诀: 微分图广受好评)

**基本方程**  $dU = T dS - p dV$  (两侧是微分变量, 有箭头为负), 全都是加  $\mu dn$

[对于  $n$  的图,  $\mu$  类比  $-p$ , 所以箭头要反过来]

**热力学偏导数**  $(\frac{\partial U}{\partial S})_{V, n_i} \equiv T$ ,  $(\frac{\partial U}{\partial V})_{S, n_i} \equiv -p$  (偏导为直线对面, 顺箭头为正)

Maxwell relation

[偏导数次序可交换] **麦克斯韦关系**  $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = (\frac{\partial T}{\partial V})_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -(\frac{\partial p}{\partial S})_V$

(顺转或反转, 初末变量同箭头为正) 常用于把不好直接测量的量转化为好测的量

## 非基本关系

**例** 求  $U(T, V)$  [  $dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$  和  $dU = T dS - p dV = T [(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV] - p dV$

对比, 得] **定体热容**  $C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = T (\frac{\partial S}{\partial T})_V$  和  $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T (\frac{\partial p}{\partial T})_V - p \stackrel{\text{范气}}{=} an_v^2$  [偏范  $(\frac{\partial T}{\partial p})_V = \frac{v-b}{R}$ ]

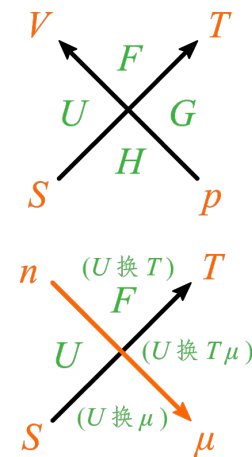
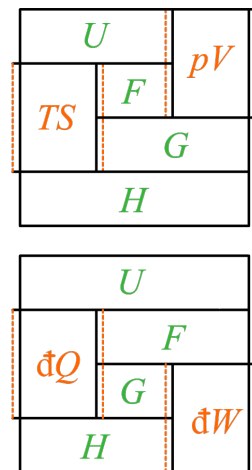
范气内能  $U(T, V) - U_0 = \int_{T_0}^T C_V(T) dT - an^2 (\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0})$ , 熵  $S(T, V) - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{C_V(T)}{T} dT + nR \ln (\frac{V - nb}{V_0 - nb})$

[  $C_V$  近似为常数] 理气  $S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} = C_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0}$

类似求  $H(T, p)$ , 可得 **定压热容**  $C_p \equiv (\frac{\partial H}{\partial T})_p = T (\frac{\partial S}{\partial T})_p$  和  $(\frac{\partial H}{\partial p})_T = -T (\frac{\partial V}{\partial T})_p + V$

[  $S(T, V(T, p)) = S(T, p) \rightarrow (\frac{\partial S}{\partial T})_p = (\frac{\partial S}{\partial T})_V + (\frac{\partial S}{\partial V})_T (\frac{\partial V}{\partial T})_p$  ]

$C_p - C_V = T (\frac{\partial p}{\partial T})_V (\frac{\partial V}{\partial T})_p \stackrel{\text{范气}}{=} T \frac{R}{v-b} \frac{nR}{RT/(v-b) - 2a(v-b)/v^3} = \frac{nR}{1 - 2a(v-b)^2/(RTv^3)}$



## 其它偏导数

isothermal compressibility

**等温压缩系数**  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  ( $\sim 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ )

coefficient of expansion

**等压体膨胀系数**  $\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  ( $\sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ )

**例** 定质量水的体积在  $4^\circ\text{C}$  极小, 此时  $\alpha_p = 0$  (水结冰时若被固定体积, 一点温变就能产生很大压强)

**相对压强系数**  $\beta_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  「循环偏导  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1$ 」  $\rightarrow \beta_V p = \frac{\alpha_p}{\kappa_T}$  ( $\sim 10^6 \text{ Pa/K}$ )

对于  $n$  固定的系统, 用  $\alpha_p, \kappa_T, C_p$  可表示出所有其它的二阶导数 (查表提供不同  $T, p$  下的这 3 个量)

adiabatic compressibility

**绝热压缩系数**  $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \rightarrow \gamma \equiv \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}} = \frac{\frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}}{\frac{\partial(T,p)}{\partial(S,p)}} = \frac{\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)}}{\frac{\partial(V,S)}{\partial(p,S)}} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \geq 1$  (微积分, 雅可比行列式)

**例** 对于多组分理想气体,  $C_V = \bar{x} k_B$ ,  $C_p = (\bar{x} + 1) k_B$ ,  $\alpha_p = T^{-1}$ ,  $\kappa_T = p^{-1}$ ,  $\kappa_S = \frac{\bar{x}}{\bar{x} + 1} \frac{1}{p}$  其中  $\bar{x} = \frac{\sum x_i N_i}{N}$

$$C_p - C_V = VT \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \geq 0, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial(V,T)}{\partial(p,T)} = -\frac{1}{V} \frac{\frac{\partial(V,T)}{\partial(p,S)}}{\frac{\partial(p,T)}{\partial(p,S)}} = -\frac{1}{V} \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p - \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S}{\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p} = \kappa_S + \frac{TV \alpha_p^2}{C_p}$$

**例** 根据那 3 个量关于  $T, p$  的函数写出  $V$  的表达式  $dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT = V(-\kappa_T dp + \alpha_p dT)$   
固体常取线性近似  $V(T, p)/V_0 = 1 + \alpha_p(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0) \rightarrow U - U_0 = C_V(T - T_0) + \frac{1}{2\kappa_T V_0}(V - V_0)^2$

稳定性条件 「 $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V = \left( \frac{\partial T^{-1}}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} \leq 0$ 」  $\rightarrow C_V \geq 0$

「 $\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = -\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} \geq 0$ 」  $\rightarrow \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0, C_p \geq C_V \geq 0$  (符合勒夏特列原理)

Nernst postulate

「 $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$  有限」 **能斯特公设** (1907) 等温熵变随绝对温度同趋于零  $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$

$\Leftrightarrow T=0$  时等温过程亦是绝热过程 ( $T=0$  等温线和  $S=0$  绝热线仅此一个交点)

「 $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0$ 」  $\alpha_p \rightarrow 0$ , 「 $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0$ 」  $\beta_V \rightarrow 0$ ,  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0$ ,  $C_v \rightarrow 0$

third law of thermodynamics

**热力学第三定律** (绝对零度不可达到原理) 不可能通过有限步骤使一个物体冷却到绝对零度

conventional entropy

零熵表述:  $T \rightarrow 0$  时同一物质在一切热力学平衡态有相同的熵  $S_0 \equiv 0 \rightarrow$  相对于  $S_0$  的熵为 **规定熵**

# 物态

Bose-Einstein Condensate supersolid superfluid superconduct solid liquid crystal liquid gas plasma  
(按温度) **玻爱凝聚态**, **超固态**, **超流**, **超导**, **固态**, **液晶**, **液态**, **气态**, **等离子体**,  
Quark Gluon Plasma metallic hydrogen electronic degenerate neutron degenerate blackhole  
**夸克胶子等离子体** ... (按高压) **金属氢**, **电子简并**, **中子简并**, **黑洞** ...  
vaporization condensation

分子因热运动逸出液体表面称为**蒸发** (只发生在液体表面, 可在任何温度), 反之称为**凝结**

[研究密闭的单一纯物质的热平衡性质] (若敞开在空气中, 水蒸气的分压不等于液面压强)

saturated vapor pressure

dew point

boiling point / steam point

**饱和蒸汽压** 气液共存时的蒸汽压  $p_r \approx n_v RT$  **露点** = **沸点 / 汽化点**  $p_r = p_{\text{外界}}$  时的温度 (随气压降低, 但不会低于三相点) 在沸点继续加热液体则发生**沸腾** 剧烈汽化现象 (可发生在液体表面和内部)

**过热液体** 缺乏汽化核,  $p_{\text{外界}} < p_r$  仍不沸腾 (气泡室) **过冷蒸气** 缺乏凝结核,  $p > p_r$  仍不凝结 (云室)

melting point freezing point / ice point

supercooled water

**熔点** = **凝固点 / 冰点** 固液共存温度 **过冷水** 纯水低于凝固点还不结冰, 遇到扰动则迅速结冰 (冻雨)

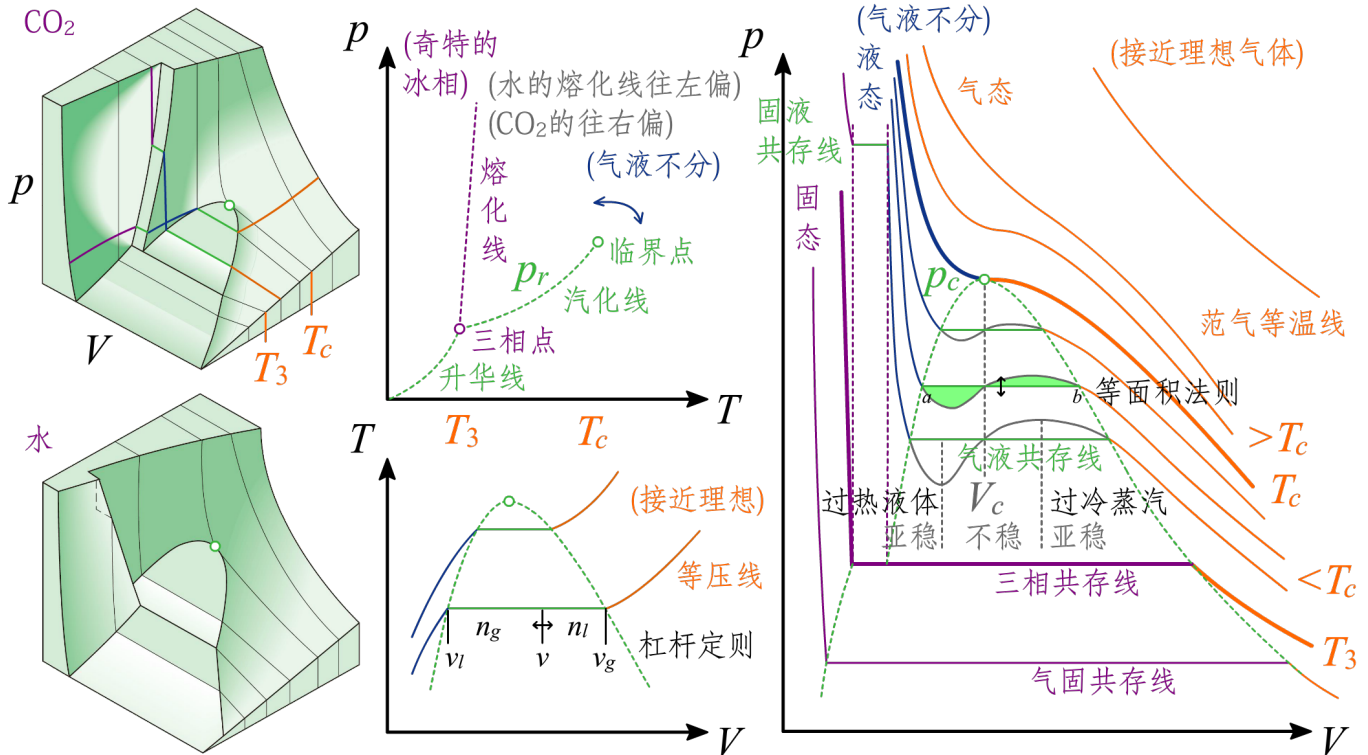
sublimation deposition

**升华点** = **凝华点** 气固直接转换,  $T, p$  须低于三相点, 所需焓为汽化热和熔化热之和

triple point

coexistence

**三相点** 气液固三相共存温度 (升华线, 熔化线, 汽化线交于一点)



phase transition

crossover

**相变** 外界条件不变时, 物质从一个相转变为另一个相的过程, 伴随某热力学性质突变, 否则为**过渡**

源于稳定性条件失效, 然后改正为线性  $[\kappa_T \geq 0 \rightarrow (\frac{\partial p}{\partial V})_T \leq 0]$

Maxwell construction

[ $\mu_a = f_a + p v_l = \mu_b = f_b + p v_g$ ,  $\int_a^b p dv \stackrel{\text{等温}}{=} f_a - f_b = p(v_g - v_l)$  曲线下面积等于矩形面积] **等面积构图法**

lever rule

**杠杆定则** 气液共存时, 气压为  $p_r$  不变, 故改变体积时, 气液的物质的量之比  $n_g : n_l = (v - v_l) : (v_g - v)$

## 一级相变

[共存线上  $\mu = g$  连续,  $v, s, u, f, h$  不连续, 熵的跃变导致潜热]

latent heat

heat of fusion

heat of vaporization

**潜热** (布莱克 1762) 相变时吸收/放出的热量  $L$ , 广延量 **熔化热** 冰  $\approx 334$  **汽化热** 水  $\approx 2256$  (kJ/kg)

[ $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$ ,  $d\mu = -s dT + v dp$ ,  $L_m \stackrel{\text{相变时等温}}{=} T(s_\beta - s_\alpha) \stackrel{h = Ts + \mu}{=} h_\beta - h_\alpha$ ] 故潜热又称**相变焓**

Clapeyron-Clausius

**克拉珀龙方程**  $\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(v_\beta - v_\alpha)}$  (两相平衡曲线斜率) [ $pv = RT$ ]  $\ln \frac{p_\beta}{p_\alpha} = \frac{L_m}{R} \left( \frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} \right)$

**例** 冰刀对冰面的压强会使冰融化而润滑 [冰较特殊, 在融化时体积收缩, 故熔点随压强增大而降低]

## 临界点

稳定的基本关系只和广延量平均值有关，不稳定的基本关系会敏感地受涨落影响 **例** 热力学势有两个极小，暂时呆在较高的极小是亚稳的，受涨落影响会落到更低的极小（但若中间势过高就过不去了，概率指数衰减）两边一样高时便是相变平衡

metastable equilibrium

spinodal decomposition

**亚稳态** 局域稳定，全局不稳定，可谨慎实现，易 **失稳分解**

critical point

fluid phase

**临界点** 以上，气液连续过渡，无法通过等温压缩液化气体 → 气液统称 **流体相**（存在临界点时并不总能区分两相，严格来说，仅当两相同时存在且彼此接触，即只在相平衡曲线上，才称两相）

「范气  $p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$ ，联立  $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$ ， $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$ 」

**临界体积**  $V_c = 3nb$  **临界温度**  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$  **临界压强**  $p_c = \frac{a}{27b^2}$  **临界系数**  $\frac{nRT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3}$

critical opalescence

**临界乳光** (Andrews 1869) 临界点附近，因热涨落而不断产生消灭小液滴，呈不透明乳白色 **「米氏散射」**

物质	$T_c$ (K)	$p_c$ (MPa)	$v_c$ (L/mol)	临界系数	熔点 (K)	沸点 (K)	$T_3$ (K)	$p_3$ (kPa)	$v_3$ (L/mol)
H <sub>2</sub> O	674.14	22.064	0.056	4.54	273.15	373.15	273.16	0.6	0.018
CO <sub>2</sub>	304.20	7.36	0.094	3.64	194.65	(标压下无)	216.6	510	0.042
O <sub>2</sub>	154.59	5.04	0.078	3.25	54.36	90.20	54.36	900	0.024
N <sub>2</sub>	126.2	3.398	0.090	3.43	63.15	77.35	63.15	12.53	0.017
He	5.195	0.227	0.058	3.20	(0.95)	4.2, 3.3	2.177	5.043	

## 连续相变

$n$ th order phase transition

continuous phase transition

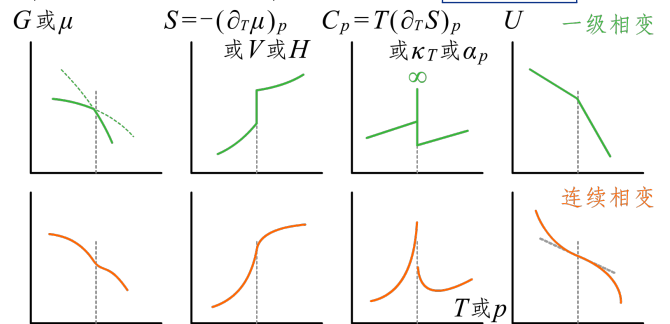
**$n$  级相变** 在相变点两相的化学势的  $0 \sim (n-1)$  阶偏导连续， $n$  阶偏导不连续， $n \geq 1$  统称 **连续相变**

**例** 气液相变是一级相变，但在临界点是连续相变

**临界指数** 在连续相变点领域，与  $\partial^2 \mu$  对应的热力学量（如  $C_p, \kappa_T, \chi_m$ ）的尖峰的（负）幂次

Ehrenfest's equation

「 $dV_1 = dV_2, dS_1 = dS_2$  展开」 **爱伦费斯特方程**  
 $\frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T2} - \kappa_{T1}} = \frac{C_{p2} - C_{p1}}{TV(\alpha_2 - \alpha_1)}$  （二级相变点斜率）



order parameter

假设存在某 **序参量**  $\phi$  描述物质有序程度， $\phi=1$  全对， $\phi=-1$  全错，均代表完全有序， $\phi=0$  完全无序

**控制参量**  $T=T_c$  时发生相变， $T>T_c$  时无序，各向对称， $\phi_{\min} \equiv 0$ ， $T<T_c$  时有序，不对称， $\phi_{\min}$  可正可负

Landau

**朗道连续相变理论** (1937) 假设临界点附近，热力学势  $G$  可按  $\phi$  展开  $G = G_0 + g_1\phi + g_2\phi^2 + \dots$ ，

又因  $\pm\phi$  在物理上等价，故没有奇次项，常数项不重要，保留到四次

$G = g_2\phi^2 + g_4\phi^4 \rightarrow g_2 > 0$  对称， $g_2 < 0$  破缺

$\frac{\partial G}{\partial \phi} = 2g_2\phi + 4g_4\phi^3 \rightarrow \phi_{\min} = \pm \sqrt{-\frac{g_2}{2g_4}}$  （破缺到哪边属偶然）

